การสังเคราะห์และการปรับปรุงสมบัติของซิงค์อลูมิเนทที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน

Synthesis and Property Enhancement of Zinc Aluminate Powder Prepared by Precipitation Method

วรารัตน์ สมรักษา

Wararat Somraksa

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Materials Science
Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การสังเคราะห์และการปรับปรุงสมบัติของซิงค์อลูมิเนทที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน
Synthesis and Property Enhancement of Zinc Aluminate Powder Prepared by Precipitation Method

วรารัตน์ สมรักษา
Wararat Somraksa

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Materials Science
Prince of Songkla University
2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการปรับปรุงสมบัติของซิงค์อลูมิเนทที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน
ผู้เขียน นางสาววรารัตน์ สมรักษา
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบูรณ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พชร ผลนาค)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรสุดา บ่มไล่)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบูรณ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งสาง)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบูรณ์)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ .....
(รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ .....
(วรารัตน์ สมรักษา)
นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....
(วรารัตน์ สมรักษา)
นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และการปรับปรุงสมบัติของซิงค์อลูมิเนทที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน
ผู้เขียน นางสาววรารัตน์ สมรักษา
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

$ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$, $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ถูกเตรียมด้วยวิธีการทางสารละลาย พฤติกรรมทางความร้อน โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสง ถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วย TGA, XRD, SEM และ UV-Vis spectrometer ตามลำดับ $ZnAl_2O_4$ แสดงโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ การเติม ZnO, $g\text{-}C_3N_4$ และ CeO_2 ไม่สามารถทำให้โครงสร้างผลึกของ $ZnAl_2O_4$ เปลี่ยนแปลง ตัวอย่างทั้งหมดแสดงการรวมกันของอนุภาคเป็นกลุ่ม ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้น ในขณะเดียวกันช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างลดลงเมื่อปริมาณ $g\text{-}C_3N_4$ และ CeO_2 เพิ่มขึ้น กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุดของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ภายใต้การฉายแสงยูวีและวิสิเบิลเมื่อเตรียมด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล ส่วน $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ $ZnAl_2O_4$, 10% และ 20% $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ มีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ 30% $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ มีกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุดภายใต้การฉายแสงวิสิเบิล นอกจากนี้ CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่เตรียมจากซีเรียมไนเตรทเข้มข้น 0.1 มิลลิโมล แสดงกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุดภายใต้การฉายแสงยูวี ในขณะที่กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลมีค่าใกล้เคียงกัน

Thesis Title Synthesis and property enhancement of zinc aluminate powder prepared by precipitation method
Author Miss Wararat Somraksa
Major Program Materials Science
Academic Year 2562

ABSTRACT

$ZnAl_2O_4$, ZnO/$ZnAl_2O_4$, g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ and CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ nanocomposites were prepared by solution method. The thermal behavior, structural, morphological and optical properties were investigated by TGA, XRD, SEM and UV-Vis spectrometer, respectively. $ZnAl_2O_4$ exhibited a cubic structure. The ZnO, g-C_3N_4 and CeO_2 loading contents did not deteriorate the crystal structure of $ZnAl_2O_4$. All samples displayed an agglomerated nanoparticles as a cluster. The optical band gap increased as a function of ZnO loading content whereas the optical band gap decreased as g-C_3N_4 and CeO_2 loading contents were increased. The highest photocatalytic activity of ZnO/$ZnAl_2O_4$ under UV and visible irradiation was obtained when 0.06 mol KOH was used. For g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$, the photocatalytic activity of $ZnAl_2O_4$, 10% and 20% g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ were the same whereas 30% g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ presented the highest photocatalytic activity under visible irradiation. In addition, CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ prepared from 0.1 mmol of $Ce(NO_3)_3$ showed the highest photocatalytic activity under UV irradiation while the photocatalytic activity under visible irradiation was similar.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความเมตตากรุณาและความช่วยเหลือจากบุคลากรหลายท่าน ทางผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบูรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักที่ให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ อย่างด้วยความเมตตาและเอาใจใส่แก่ผู้วิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์อย่างดี และได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้โอกาสสนับสนุนด้านการศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พชร ผลนาค และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรสุดา บ่มไล่ ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรหลักสูตรวิชาวัสดุศาสตร์ และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ในห้องปฏิบัติการ วท. 306 ทุกคนที่เป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ท้ายสุดนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนจบการศึกษา

วรารัตน์ สมรักษา

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(5)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
สารบัญภาพ	(10)
สารบัญแผนภาพ	(13)
สารบัญตาราง	(14)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	6
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	8
2.1 ปัญหาสีย้อมในอุตสาหกรรม	8
2.2 โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล	8
2.3 กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์	9
2.4 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)	10
2.5 องค์ประกอบและประเภทของสีย้อม	11
2.6 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process)	15
2.7 ความบกพร่องในผลึก	20
2.7.1 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution)	20
2.7.2 สารละลายของแข็งแบบแทรก (Interstitial solid solution)	20
2.8 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Imperfection หรือ defects)	21
2.8.1 ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defect)	21
2.8.2 ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defect หรือ dislocation)	22
2.8.3 ความไม่สมบูรณ์แบบผิวภายนอกและขอบเขตภายในของเกรน	23
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	26
3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์	26
3.1.1 สารเคมี	26
3.1.2 วัสดุอุปกรณ์	26

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง **หน้า**

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ 27
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย 27
3.2.1 การเตรียมผง $ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอน 27
3.2.2 การเตรียมผง $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต 28
3.2.3 การเตรียมผง CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต 29
3.2.4 การทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 31
3.3 เครื่องมือตรวจสอบลักษณะเฉพาะทางวัสดุ 32
3.3.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) 32
3.3.2 X-ray diffractometer (XRD) 32
3.3.3 Scanning electron microscopy (SEM) 33
3.3.4 Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) 33
3.3.5 UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis) 33
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปราย 35
4.1 สมบัติทางความร้อน 35
4.2 สมบัติของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 36
4.2.1 สมบัติทางโครงสร้าง 36
4.2.2 สมบัติทางแสง 38
4.2.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 40
4.3 สมบัติของ $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 44
4.3.1 สมบัติทางโครงสร้าง 44
4.3.2 สมบัติทางแสง 46
4.3.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 48
4.4 สมบัติของ CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 51
4.4.1 สมบัติทางโครงสร้าง 51
4.4.2 สมบัติทางแสง 55
4.4.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 57
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 61
5.1 สรุปผลการทดลอง 61
5.2 ข้อเสนอแนะ 62
บรรณานุกรม 63
ประวัติผู้เขียน 70

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	โครงสร้างสปิเนล	9
2.2	โครงสร้างในระนาบ 2 มิติ เพื่อสร้างเป็นแผ่นกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (ก) ไตร-เอส-ไตรอะซีน หรือ (ข) เอส-ไตรอะซีน	9
2.3	โครงสร้างของ Acid blue 45	12
2.4	โครงสร้างของ Direct orange 25	12
2.5	โครงสร้างของ Methylene blue	13
2.6	โครงสร้างของ Disperse red 220	13
2.7	โครงสร้างของ Reactive blue 109	14
2.8	โครงสร้างของ Tartrazine	14
2.9	โครงสร้างของ Indigo pigment blue 66	14
2.10	โครงสร้างของ Mordant black 1	15
2.11	โครงสร้างของ Sulfur black 1	15
2.12	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิสบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ	17
2.13	ตัวอย่างสารละลายของแข็ง	20
2.14	ตัวอย่างของความไม่สมบูรณ์แบบจุด	22
2.15	ความไม่สมบูรณ์แบบจุดในสารไอออนิก (ก) Schottky defect (ข) Frenkel defect	22
2.16	ประเภทของความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (ก) Edge dislocation (ข) Screw dislocation	23
2.17	ลักษณะการจัดเรียงตัวของ Twin boundaries	24
2.18	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างขอบเกรนมุมต่ำและขอบเกรนมุมสูง	24
2.19	การจัดเรียงลำดับของตัวอย่าง (ก) Perfect crystal (ข) Stacking fault	25
4.1	กราฟการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล	35
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล	36
4.3	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล	38

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

4.4 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล 39

4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล 40

4.6 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน 41

4.7 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 42

4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30% 44

4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30% 46

4.10 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30% 47

4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30% 48

4.12 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ กัน (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30% 49

4.13 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 50

4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.04 โมล (ง) 0.06 โมล (จ) 0.08 โมล (ฉ) 0.1 โมล 52

4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.04 โมล (ง) 0.06 โมล (จ) 0.08 โมล (ฉ) 0.1 โมล 54

4.16 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.04 โมล (ง) 0.06 โมล (จ) 0.08 โมล (ฉ) 0.1 โมล 55

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.04 โมล (ง) 0.06 โมล (จ) 0.08 โมล (ฉ) 0.1 โมล 56

4.18 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิตที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 โมล (ข) 0.02 โมล (ค) 0.04 โมล (ง) 0.06 โมล (จ) 0.08 โมล (ฉ) 0.1 โมล 57

4.19 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต 59

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่		หน้า
3.1	การเตรียม $ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอน	28
3.2	การเตรียม g-$C_3N_4/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต	29
3.3	การเตรียม CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต	30
3.4	การทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	31

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

4.1 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน 37
4.2 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ ที่ปริมาณการเติม g-C_3N_4 ต่างกัน 45
4.3 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน 53

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการปล่อยสีย้อมจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ กระดาษ และอุตสาหกรรมอื่น ๆ ส่งผลต่อแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งการบำบัดน้ำเสียสามารถทำได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ กายภาพ และเคมี แต่ประสิทธิภาพไม่สูงมาก เนื่องจากไม่สามารถทำลายโมเลกุลของสีย้อมได้และต้องบำบัดสารเคมีก่อนปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ [1] ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียโดยการสลายสารอินทรีย์ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงถูกนำมาใช้โดยการใช้สารกึ่งตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [2] ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) [3] และซิงค์อลูมิเนท ($ZnAl_2O_4$) [4] เป็นต้น เพื่อนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการบำบัดมลพิษต่าง ๆ หรือน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ปัจจุบันซิงค์อลูมิเนทได้รับความสนใจจากนักวิจัยในการพัฒนาและปรับปรุงคุณภาพให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง อีกทั้งซิงค์อลูมิเนทมีช่องว่างพลังงานกว้างประมาณ 3.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนและเคมีสูง มีสมบัติทางกลสูง ความเป็นกรดที่ผิวต่ำ และพื้นที่ผิวเฉพาะสูง [5, 6] ซิงค์อลูมิเนทสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น โซล-เจล ไฮโดรเทอร์มัล และการตกตะกอน เป็นต้น ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนมีข้อดีมากกว่าวิธีอื่น เนื่องจากผลิตภัณฑ์เตรียมได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ไม่ต้องใช้เครื่องมือราคาแพงและสารมีความบริสุทธิ์ [4]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการปรับปรุงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการคอมพอสิตด้วย ZnO, CeO_2 และ g-C_3N_4 ซึ่งการคอมพอสิตจะช่วยลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวีและวิสิเบิล

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียม $ZnAl_2O_4$, ZnO/$ZnAl_2O_4$, g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ด้วยวิธีการตกตะกอนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อม
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาค $ZnAl_2O_4$, ZnO/$ZnAl_2O_4$, g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต
3. เพื่อศึกษาผลของสมบัติทางกายภาพของอนุภาค $ZnAl_2O_4$, ZnO/$ZnAl_2O_4$, g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ต่อการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีและวิสิเบิล

1.3 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

R. Sharma และคณะ [7] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นอลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์และซิงค์อะซิเตท แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเกิดอนุภาคนาโนซิงค์อลูมิเนทที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การเกิดซิงค์อลูมิเนทและขนาดอนุภาคขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแคลไซน์ ซึ่งอุณหภูมิแคลไซน์ส่งผลต่อขนาดอนุภาค พื้นผิวจำเพาะ ปริมาณรูพรุน และสัณฐานวิทยา

S. Battiston และคณะ [8] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวตกตะกอน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง ได้โครงสร้างเป็นแบบลักษณะรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) ที่มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 25 นาโนเมตร เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนดีที่อุณหภูมิสูงทำให้ซิงค์อลูมิเนทสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำหรับปฏิกิริยาที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นกับความเข้มข้นของสีย้อมซึ่งประสิทธิภาพการสลายสูงสุดอยู่ที่ความเข้มข้น 80 มิลลิกรัมต่อลิตร การสลายตัวของสีย้อมภายใต้แสงอาทิตย์สามารถใช้บำบัดน้ำเสียได้

S. Sumathi และคณะ [4] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทและซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียม (Cerium; Ce) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิงค์ไนเตรท อลูมิเนียมไนเตรท และซีเรียมไนเตรท และสารละลายแอมโมเนียเป็นตัวตกตะกอน ปรับพีเอชเป็น 10.5 สารที่สังเคราะห์ได้มีแถบช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อความเข้มข้นของซีเรียมไอออนเพิ่มขึ้น ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการสลายตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของเมทิลีนบลูเมื่อเปรียบเทียบซิงค์อลูมิเนทภายใต้แสงยูวีและวิสิเบิล ในเวลา 30 นาที แสงยูวีสลายตัว 99.99 เปอร์เซ็นต์ การเจือซีเรียมเป็นการเพิ่มกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของซิงค์อลูมิเนทโดยการจับกับอิเล็กตรอนและยับยั้งการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล

A.G. Khaledi และคณะ [9] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทสปิเนลด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ซิงค์ไนเตรทและอลูมิเนียมไนเตรทเป็นสารตั้งต้น และศึกษาผลของตัวคีเลต (Chelating agents) เช่น ซูโครส (S) กรดซิตริก (CA) และไตรเอทาโนลามีน (TEA) ซึ่งมีอัตราส่วนน้ำหนักที่ต่างกันในโครงสร้างของซิงค์อลูมิเนท อัตราส่วนของน้ำหนักเป็น 1:4 (โลหะ:คีเลต) มีโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาที่ดีกว่าอัตราส่วนน้ำหนักอื่น ๆ (1:1 และ 1:2) ขนาดผลึกเพิ่มจาก 16 นาโนเมตร ของ ZAO(S) เป็น 26 นาโนเมตร ของ ZAO(TEA) พบว่าขนาดผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะและสัณฐานวิทยาขึ้นกับอัตราส่วนของคีเลต/โลหะ และชนิดของคีเลต

V.S. Kirankumar และคณะ [10] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทและซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยบิสมัท ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ใช้สารตั้งต้นเป็นซิงค์ไนเตรท บิสมัทไนเตรท และอลูมิเนียมไนเตรท แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ขนาดผลึกเฉลี่ยลดลง มี

ช่องว่างพลังงานต่ำ และทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเจือบิสมัทเพิ่มขึ้น การสลายสีย้อมเมทิลีน-บลูภายใต้แสงยูวีที่ดีที่สุดคือ 98.28 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้ $ZnAl_{1.9}Bi_{0.1}O_4$ เป็นตัวเร่ง เป็นเวลา 150 นาที การเปลี่ยนจาก 4-nitrophenol ไปเป็น 4-aminophenol ใช้เวลา 7 วินาที เมื่อใช้ซิงค์อลูมิเนทที่เจือบิสมัทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

V. Elakkiya และคณะ [11] สังเคราะห์นิกเกิลอลูมิเนทและนิกเกิลอลูมิเนทที่เจือด้วยแมกนีเซียม ซิงค์ และคอปเปอร์ ด้วยวิธีโซล-เจล ใช้สารตั้งต้นเป็นนิกเกิลไนเตรท อลูมิเนียมไน-เตรท และคอปเปอร์ไนเตรท แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีของนิกเกิลอลูมิเนทที่เจือด้วยแมกนีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด

E. L. Foletto และคณะ [12] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนท ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมไฮโดรเทอร์มัล และไมโครเวฟ-ไฮโดรเทอร์มัล ใช้สารตั้งต้นเป็นซิงค์ไนเตรทและอลูมิเนียมไนเตรท ขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง สารที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมมีกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าเนื่องจากมีขนาดรูพรุนที่ใหญ่ ดังนั้นซิงค์-อลูมิเนทสามารถนำมาใช้ในการกำจัดสีย้อมจากน้ำเสียภายใต้แสงแดดได้

Z. Zhu และคณะ [13] สังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซิลเวอร์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยมีซิงค์ไนเตรท อลูมิเนียมไนเตรท และซิลเวอร์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้น มี pH = 6 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ศึกษาการสลายตัวของโทลูอีนโดยใช้ซิงค์-อลูมิเนท ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซิลเวอร์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 ภายใต้แสงยูวี สารที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าปกติเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซิลเวอร์มีความสามารถในการสลายโทลูอีนได้สูงสุด

Z. Zhu และคณะ [6] สังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์คอมพอสิต ($g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$) ด้วยวิธีแคลไซน์แบบดั้งเดิม พบว่าการรวมกันของกราฟิติกคาร์บอน-ไนไตรด์กับซิงค์อลูมิเนทช่วยในการปรับปรุงกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เหมาะสมของคอมพอสิตอยู่ที่ 5% (wt%) ของซิงค์อลูมิเนท ประสิทธิภาพการสลายตัวของเมทิลออ-เรนจ์ (MO) เป็น 96 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 120 นาที ภายใต้แสงวิสิเบิล การเกิด heterojunction ระหว่างกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์และซิงค์อลูมิเนทสามารถแยกประจุของอิเล็กตรอนและโฮลได้ ทำให้สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของคอมพอสิตเพิ่มขึ้น

B. Zhu และคณะ [14] สังเคราะห์ซิลเวอร์ทังสเตตที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไน-ไตรด์ ($g\text{-}C_3N_4/Ag_2WO_4$) ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์เป็นตัวรองรับ และมีซิล-เวอร์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้น การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแสดงให้เห็นว่าซิลเวอร์ทังสเตตที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ดีกว่ากราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์และซิลเวอร์ทังสเตตที่บริสุทธิ์ การเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของซิลเวอร์ทังสเตตที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์สามารถอธิบายด้วยกลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบ Z-scheme กลไกนี้เกี่ยวข้องกับการแยก

ช่องว่างของการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลและความสามารถในการออกซิเดชันและรีดักชันของซิลเวอร์ทังสเตตที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์

X. Zhao และคณะ [15] สังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่เจือด้วยบิสมัททินออกไซด์คอมพอสิต ($Bi_2Sn_2O_7$/g-C_3N_4) ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิสูง การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวัดผลการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูและ Acid red 18 (AR 18) ภายใต้แสงวิสิเบิล ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่เจือด้วยบิสมัททินออกไซด์คอมพอสิตเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับการเร่งปฏิกิริยาด้วยสารที่บริสุทธิ์ นอกจากนี้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของเมทิลีนบลูและ AR 18 ดีที่สุดเมื่อเปอร์เซ็นต์ของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ในคอมพอสิตมีค่า 60 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีสามารถอธิบายในรูปแบบของการดูดกลืนแสงวิสิเบิลและการแยกกันของอิเล็กตรอนและโฮลที่เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับวิธีไฮโดรเทอร์มัลวิธีนี้มีการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงและเป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรม

S. C. Yan และคณะ [16] สังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (g-C_3N_4) จากเมลามีนโดยการให้ความร้อน กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์เปรียบเทียบกับกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่ปรับปรุงด้วยการเติมซิลเวอร์ (Ag) การเติมกรดแก่ (NO_3^-) สามารถเพิ่มอัตราการย่อยสลายของเมทิลออเรนจ์ในปฏิกิริยาได้ กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์มีประสิทธิภาพที่ดีในการย่อยสลายสารพิษอินทรีย์

J. Lang และคณะ [17] สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียม (Ce/ZnO) ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี ความเข้มข้นของซีเรียมมีผลต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยา สมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ และกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียม ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะมีความเป็นผลึกที่ดี ขนาดอนุภาคนาโนลดลงเมื่อความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของไอออน Ce-O-Zn อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียมมีช่องว่างพลังงานแคบทำให้กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ เมื่อย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสงยูวี ดังนั้นความเข้มข้นของสารเจือซีเรียมสูงขึ้นจะเพิ่มกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้สูงขึ้น

G. Xin และคณะ [18] สังเคราะห์กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (g-C_3N_4) ที่ 520 องศาเซลเซียส โดยการไพโรไลซิสของไซยานาไมด์ ไดไซยาโนกัวนิดีน และเมลามีน กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ g-C_3N_4 ถูกวัดด้วยการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู ผลของกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่สังเคราะห์ได้จากไดไซยาโนกัวนิดีนแสดงกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สูงกว่ากราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นอื่น ๆ

W. A. I. Tabaza และคณะ [19] สังเคราะห์แมกนีเซียมอลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียม ($Ce/MgAl_2O_4$) ด้วยวิธีการเผาไหม้อย่างง่าย ใช้โลหะไนเตรทเป็นสารตั้งต้นและใช้ยูเรียเป็นเชื้อเพลิงในเตาเผาก่อนให้ความร้อนที่ 520 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เตรียมถูกอบคืนตัว (Anneal) ในไฮโดรเจนเพื่อปรับปรุงสมบัติทางแสง เทคนิค XRD แสดงโครงสร้างสปิเนลและขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 25 นาโนเมตร เทคนิค PL ที่กระตุ้นความยาวคลื่นที่ 350 นาโนเมตร พบการเปล่งแสงสีเขียวที่ 500 นาโนเมตร และสารตัวอย่างเปล่งแสงมากที่สุดเมื่อเจือด้วยซีเรียม 0.75 โมลเปอร์เซ็นต์

L. Wang และคณะ [20] สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียม (Ce/ZnO) โดยใช้ซิงค์ไนเตรท ซีเรียมไนเตรท และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้น การเจือซีเรียมมีผลต่อขนาดสัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของตัวอย่าง ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมลดลงและพื้นที่ผิวเฉพาะเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ ขอบการดูดกลืนแสงของซิงค์ออก-ไซด์ที่เจือด้วยซีเรียม เลื่อนที่ไปทางแสงสีแดง (Red shift) นอกจากนี้ช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อปริมาณของซีเรียมเพิ่มขึ้น ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมแสดงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ และ 1 เปอร์เซ็นต์ ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมสามารถย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูดีที่สุดประมาณ 96.11 เปอร์เซ็นต์ หลังการฉายแสง 140 นาที

Z. Lv และคณะ [21] สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์ (CeO_2/ZnO) ด้วยวิธีการตกตะกอน กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงยูวีถูกศึกษาด้วยการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมออกไซด์สูงกว่าซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ และ 1 เปอร์เซ็นต์ ซิงค์ออกไซด์ที่เจือซีเรียมออกไซด์มีค่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ นอกจากนี้สารเติมแต่งที่ต่างกันและไฮดรอกซิลมีบทบาทที่สำคัญในกระบวนการย่อยสลายสีย้อม

R. Kumar และคณะ [22] สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมโดยใช้วิธีการเผาไหม้ ที่ความเข้มข้นของซีเรียมที่ต่างกัน (0.5 1.39 2.55 3.71 และ 4.14 เปอร์เซ็นต์) เมื่อถูกเจือในซิงค์ออกไซด์ การเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมมีความเป็นผลึกและสมบัติทางแสงดี นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมถูกนำมาใช้ในการย่อยสลายสีย้อม Direct red-23 (DR-23) จะเห็นได้ว่า อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยซีเรียมแสดงกิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและเปอร์เซ็นต์ในการย่อยสลายสีย้อมที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้นจนถึง 3.28 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้น การย่อยสลายสีย้อมลดลง ดังนั้นที่ความเข้มข้นของซีเรียมที่เหมาะสม (3.28 เปอร์เซ็นต์) จะแสดงการย่อยสลายสีย้อมประมาณ 99.5 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 70 นาที

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมอนุภาค $ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$, g-$C_3N_4/ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,$ZnO/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต โดยวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยเลือกใช้ $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ เป็นแหล่งสังกะสี $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ เป็นแหล่งอลูมิเนียม และ $Ce(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ เป็นแหล่งซีเรียม เมลามีนเป็นแหล่ง g-C_3N_4 ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน และน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

1. ศึกษาความเข้มข้นของตัวตกตะกอน

เนื่องจากความเข้มข้นของ KOH ส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคที่สังเคราะห์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาความเข้มข้นของ KOH ที่ 0.04 0.05 และ 0.06 โมล

2. ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน

ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง TGA ในช่วงอุณหภูมิ 50-1000 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3. ศึกษาเงื่อนไขสำหรับการเผาแคลไซน์

เนื่องจากอนุภาคที่เตรียมได้อาจจะมีสารอินทรีย์หรือสารอื่น ๆ ปนเปื้อนหรือมีโมเลกุลสารบางชนิดดูดซับผิวอนุภาค ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเผาสารที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อไล่สารเจือปนหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากสารตัวอย่าง และทำให้สารตัวอย่างที่ได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วย TGA

4. ศึกษาปริมาณของ g-C_3N_4 และความเข้มข้น $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$

เนื่องจากความเข้มข้นของซีเรียมและปริมาณสารส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานและสมบัติของอนุภาคที่สังเคราะห์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาปริมาณ g-C_3N_4 ที่ 0.1 0.2 และ0.3 กรัม (อัตราส่วน 10% 20% และ 30%) และความเข้มข้นของ $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ ที่ 0 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.1 มิลลิโมล

5. ศึกษาโครงสร้างและเฟส

เนื่องจากโครงสร้างผลึกและเฟสที่เกิดขึ้นมีผลต่อสมบัติที่ศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟสของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD

6. ศึกษาลักษณะทางสัณฐาน

เนื่องจากลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคส่งผลต่อสมบัติที่ศึกษาโดยตรง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาลักษณะทางสัณฐานและองค์ประกอบธาตุของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM

7. ศึกษาพฤติกรรมทางแสง

เนื่องจากสมบัติที่ศึกษาขึ้นกับขนาดช่องว่างพลังงาน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาพฤติกรรมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร และหาขนาดช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง

8. ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวี

ศึกษาประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมด้วยสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการสลายสีย้อมเมทีลีนบลูที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ โดยใช้สารตัวอย่างปริมาณ 150 มิลลิกรัม ในการสลายสีย้อม 150 มิลลิลิตร โดยจะทำการเก็บสารตัวอย่างในทุก ๆ 60 นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อติดตามผลการสลายสีย้อม

9. ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมภายใต้วิสิเบิล

ศึกษาประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมด้วยสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการสลายสีย้อมเมทีลีนบลูที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ โดยใช้สารตัวอย่างปริมาณ 150 มิลลิกรัม ในการสลายสีย้อม 150 มิลลิลิตร โดยจะทำการเก็บสารตัวอย่างในทุก ๆ 60 นาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อติดตามผลการสลายสีย้อม

10. วิเคราะห์และสรุปผล

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปัญหาสีย้อมในอุตสาหกรรม

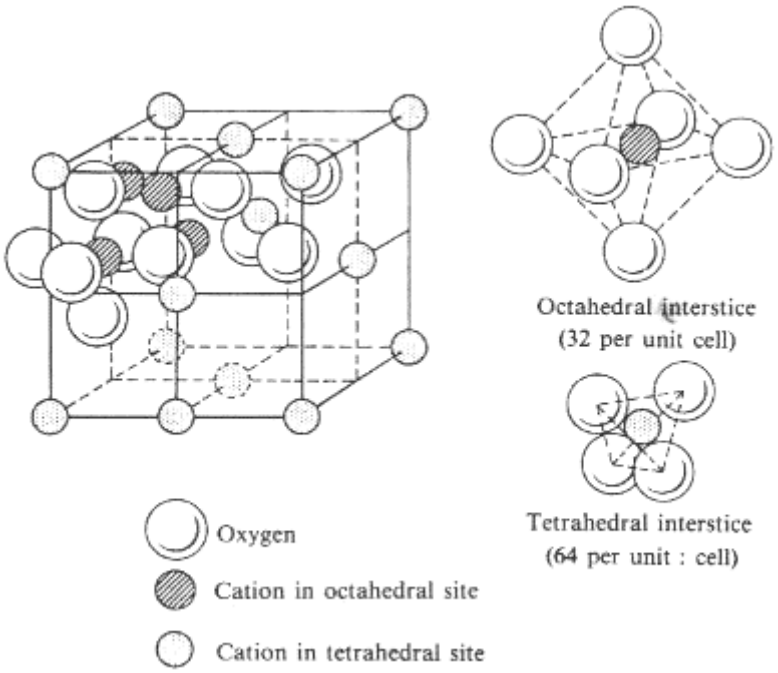
ปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะปัญหาด้านมลพิษทางน้ำที่เกิดจากอุตสาหกรรมเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะอุตสาหกรรมสิ่งทอซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการขยายตัวสูง และมีบทบาทสำคัญต่อเศรษฐกิจในแต่ละประเทศ กระบวนการย้อมผ้าเป็นกระบวนที่ใช้สารเคมีประเภทสีย้อมและใช้น้ำร่วมกับวัตถุดิบในทุกขั้นตอนการผลิต ส่งผลให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก โดยเฉพาะน้ำเสียที่มีลักษณะเป็นสี ถือเป็นมลพิษหลักของน้ำเสียที่เกิดจากโรงงานฟอกย้อมสิ่งทอทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพเนื่องจากมีสารก่อให้เกิดมะเร็ง นอกจากนี้การกำจัดสีย้อมยังคงเป็นปัญหาหลักของอุตสาหกรรมฟอกย้อมสิ่งทอและยากต่อการย่อยสลายโดยธรรมชาติ เนื่องจากสีย้อมเป็นสารคงตัวต่อความร้อน แสง และเป็นพิษต่อพืชและสัตว์น้ำ [23, 24]

ปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากน้ำเสียจากการฟอกสีย้อมในโรงงานอาจทำให้เกิดผลเสียต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ เนื่องจากอนุภาคของสีปิดบังแสงไม่ให้ส่องลงสู่แหล่งน้ำ ส่งผลให้พืชน้ำไม่สามารถสังเคราะห์แสงได้ เมื่อแหล่งน้ำขาดออกซิเจนจึงส่งผลในการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตในน้ำ ดังนั้นเพื่อลดปัญหาของน้ำเสียจาการฟอกสีย้อม จึงมีการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำ ซึ่งการบำบัดน้ำมีหลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ ซึ่งการบำบัดด้วยวิธีนี้มีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ค่าใช้จ่ายในการบำบัด และตะกอนที่เกิดขึ้นจากระบบบำบัด เป็นต้น [24, 25]

2.2 โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล

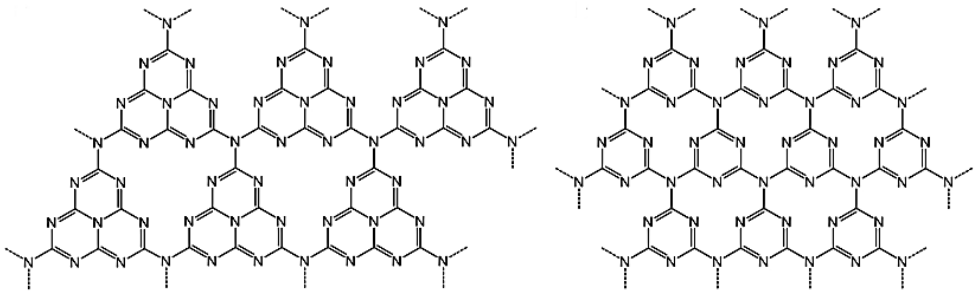
โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล (Spinel structure) เป็นโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่ง ประกอบไปด้วย 8 ยูนิตเซลล์ย่อย มีไอออนรวมทั้งหมด 56 ไอออนต่อยูนิตเซลล์ ไอออนลบของออกซิเจนจัดเรียงลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face Center Cubic, FCC) ส่วนไอออนบวกของโลหะจะแทรกอยู่ที่ว่างระหว่างออกซิเจน ซึ่งมีตำแหน่งการเชื่อมต่อของแกนผลึก (Crystallographic site) อยู่ 2 ประเภท คือ ตำแหน่งทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral site) นิยมเรียกว่าตำแหน่ง A และตำแหน่งทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral site) นิยมเรียกว่าตำแหน่ง B โดยไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์ 3+ ทั้งหมดบรรจุอยู่ที่ตำแหน่ง B จะจัดเป็นโครงสร้างแบบธรรมดา (Normal spinel) สารประกอบกลุ่มนี้ได้แก่ $CdFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ และ $ZnAl_2O_4$ เป็นต้น แต่หากไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์ 3+ กระจายอยู่ที่ตำแหน่ง A และ

ตำแหน่ง B เท่า ๆ กัน จัดเป็นโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปิเนล (Inverse spinel) สารประกอบกลุ่มนี้ ได้แก่ $ZnSnZnO_4$, $FeMgFeO_4$ และ $FeNiFeO_4$ และสารที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กชนิดเฟอร์ไรท์ [26, 27]



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างสปิเนล [26]

2.3 กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์



(ก) (ข)

ภาพที่ 2.2 โครงสร้างในระนาบ 2 มิติ เพื่อสร้างเป็นแผ่นกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (ก) ไตร-เอส-ไตรอะซีน หรือ (ข) เอส-ไตรอะซีน [28]

กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ (Graphitic carbon nitride, g-C_3N_4) เป็นของแข็งสีเหลืองและเตรียมได้ง่าย เป็นสารประกอบคาร์บอนไนไตรด์ชนิดหนึ่งที่ประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจนที่จัดเรียงตัวเป็นแผ่นและเรียงซ้อนกันคล้ายคาร์บอนกราไฟต์ โดยแต่ละแผ่น

จะมีการเชื่อมโยงกันของหน่วยเล็ก ๆ ดังภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์วัสดุกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้นต้นเมลามีน ไดไซยาโนกัวนิดีน ไซยานาไมด์ หรือปฏิกิริยาการให้ความร้อนแก่ยูเรีย [28] ซึ่งในปัจจุบันกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่ปราศจากโลหะมีแถบช่องว่างพลังงาน 2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ มีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีสูง ราคาถูก [29, 30] ไม่มีพิษและสามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงวิสิเบิลได้ดี [31] ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อสลายสีย้อมเมทิ-ลีนบลูได้

2.4 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

การตกตะกอนเป็นวิธีทางเคมีสารละลายนิยมใช้สำหรับการเตรียมตัวอย่างออกไซด์ของโลหะ เนื่องจากวิธีการตกตะกอนสามารถทำได้ง่าย อุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพง กระบวนการไม่ซับซ้อน และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณมาก การเตรียมออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีการตกตะกอนต้องอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะและไอออนไฮดรอกไซด์ดังนี้

$$MX + 2YOH \longrightarrow MO + Y^{+} + X^{-} + H_2O$$

เมื่อ M คือ โลหะที่ต้องการเตรียมเป็นออกไซด์ เช่น ไทเทเนียม ซิงค์ และดีบุก เป็นต้น

X คือ ไอออนร่วม เช่น อะซิเตต (CH_3COO^{-}) คลอไรด์ (Cl^{-}) และไนเตรท (NO_3^{-}) เป็นต้น

Y คือ โซเดียม (Na^{+}) แอมโมเนีย (NH_4^{+}) และลิเทียม (Li^{+}) เป็นต้น

กระบวนการตกตะกอนแตกต่างจากกระบวนการโซล-เจล โดยการตกตะกอนไม่เกิดในกระบวนการของการเกิดเจล อนุภาคที่เกิดจะแยกออกจากสารละลายเกิดเป็นเฟสของไฮดรอกไซด์ของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ ซึ่งกลไกการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกจะเกิดเช่นเดียวกับการเตรียมอนุภาคออกไซด์ของโลหะด้วยกระบวนการโซล-เจล แต่การโตของอนุภาคที่เกิดผ่านกระบวนการแพร่และสามารถเกิดผ่านกลไก Ostwals ripening ด้วย เมื่อระบบประกอบด้วยอนุภาคออกไซด์ของโลหะที่มีทั้งขนาดใหญ่และเล็กปนกัน อนุภาคขนาดเล็กสามารถละลายได้ดีกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องจากอิทธิพลของความโค้ง (Curvature) ที่สามารถละลายและรวมตัวกับอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้อนุภาคมีขนาดโตขึ้นและมีความเสถียรเพิ่มขึ้น โดยอนุภาคที่โตด้วยกลไก Ostwals ripening นี้มีโอกาสที่จะเกิดเป็นอนุภาคที่มีรูพรุนหรืออนุภาคที่มีเฟสเป็นผลึก การโตของอนุภาคด้วยกลไกนี้จะไม่เกิดขึ้น หากอนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 5 นาโนเมตร และนอกจากนี้อนุภาคจะโตได้ด้วยการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นอนุภาคขนาดเล็กจะรวมกลุ่มกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดพลังงานที่ผิวของระบบลง [32]

การตกตะกอนออกไซด์ของโลหะผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปเรียกว่า การตกตะกอร่วม (Co-precipitation) สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ดังนี้

1. การตกตะกอนร่วมแท้ (True co-precipitation) เป็นการตกตะกอนด้วยสารละลายสองชนิดขึ้นไป โดยการนำสารละลายของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดมาตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่เหมาะสม เช่น การเตรียมผงซิงค์อลูมิเนท (Zinc aluminate, $ZnAl_2O_4$) จากสารละลายผสมระหว่างซิงค์ไนเตรท ($Zn(NO_3)_2$) และอลูมิเนียมไนเตรท ($Al(NO_3)_3$) กับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังนี้

$$Zn^{2+} + 2Al^{3+} + 4OH^{-} \longrightarrow ZnAl_2O_4$$

2. การตกตะกอนร่วมจากการจับตัว (Coaggregation) เกิดขึ้นเมื่อสารละลายของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดเกิดการตกตะกอนกลายเป็นออกไซด์ของโลหะสองชนิด เช่น การตกตะกอนของซิงค์ออกไซด์และอลูมินา (Al_2O_3) จากสารละลายผสมระหว่างซิงค์คลอไรด์ และอลูมิเนียมคลอไรด์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น [32]

$$Zn^{2+} + 2Al^{3+} + 4OH^{-} \longrightarrow ZnO + Al_2O_3$$

2.5 องค์ประกอบและประเภทของสีย้อม

โครงสร้างของสีย้อมมีส่วนประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน ได้แก่ โครโมฟอร์ (Chromophore) และออกโซโครม (Auxochrome)

สารประกอบอินทรีย์สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงอัลตราไวโอเลต ถ้าสารอินทรีย์ใดมีส่วนของโครงสร้างที่ทำให้มองเห็นสี ซึ่งเรียกว่า โครโมฟอร์ จะสามารถดูดกลืนได้ทั้งในช่วงแสงยูวีและวิสิเบิล โครโมฟอร์ส่วนใหญ่เป็นพันธะไม่อิ่มตัว เช่น C=O, C=C, -N=N- และ $-NO_2$ เป็นต้น ส่วนหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ เช่น –OH, $-NH_2$ และ -Cl เป็นต้น ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้แต่ส่งเสริมอิทธิพลของโครโมฟอร์ เรียกว่า ออกโซโครม [33]

สีย้อมมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของกระบวนการย้อมและเส้นใยที่มีลักษณะแตกต่างกัน สีที่ปรากฏออกมาเกิดจากการเรียงตัวของอะตอมภายในโมเลกุลของสีย้อมเกิดเป็นโครโมฟอร์ [24] ซึ่งแบ่งออกเป็นดังนี้

1. โครโมฟอร์ที่มีหลายพันธะ แต่ไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น อัลคีน
2. โครโมฟอร์ที่มีหลายพันธะและมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น หมู่คาร์บอนิล
3. โครโมฟอร์ที่มีวงเบนซีน เช่น สารประกอบอโรมาติก

ถ้าโครโมฟอร์เกิดคอนจูเกต (Conjugated) กันเอง จะทำให้เกิดแถบการดูดกลืนแสงที่เลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่มากขึ้น [33]

ออกโซโครม มีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ ซึ่งอาจทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้นหรือลดลง หรือทำให้การดูดกลืนเพิ่มขึ้นหรือลดลงมี 4 แบบ คือ

1. Bathochromic (Red shift) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น (λ_{max} เพิ่ม)

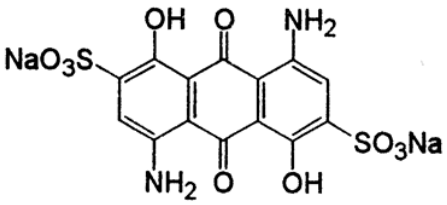
2. Hypsochromic (Blue shift) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้นลง (λ_{max} ลด)

3. Hyperchromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่การดูดกลืนแสงของสารเพิ่มขึ้น (ε_{max} เพิ่ม)

4. Hypochromic shift เป็นปรากฏการณ์ที่การดูดกลืนแสงของสารลดลง (ε_{max} ลด) [33]

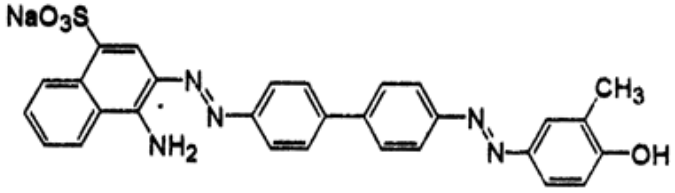
สีย้อมที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอทั่วไป แบ่งตามลักษณะโครงสร้างเคมี สมบัติและลักษณะการนำไปใช้งาน ได้ดังนี้

1. สีเอซิด (Acid dye) เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ มีลักษณะเป็นประจุลบ สามารถละลายน้ำได้ดี ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน นิยมใช้ย้อมเส้นใยโปรตีน ในน้ำย้อมที่มีสภาพเป็นเป็นกลางหรือกรดเจือจาง สีเอซิดบางตัวสามารถนำไปใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ป่านปอ ไหม ใยขนแกะ อะคลิริก และไนลอน เป็นต้น ตัวอย่างสีเอซิด เช่น Acid blue 45 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.3 [34, 35]



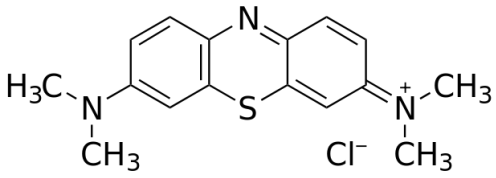
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของ Acid blue 45 [36]

2. สีไดเร็กท์ (Direct dye) หรือสีย้อมฝ้าย เป็นสีที่ย้อมได้ง่ายตัวหนึ่ง เป็นสารประกอบอะโซมีประจุเป็นลบ น้ำหนักโมเลกุลสูง และมีหมู่กรดซัลโฟนิคที่ทำให้สีสามารถละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส โดยโมเลกุลของสีจะจัดเรียงตัวแทรกระหว่างโมเลกุลเส้นใยและยึดจับด้วยพันธะไฮโดรเจน ตัวอย่างสีไดเร็กท์ เช่น Direct orange 25 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.4 [34-35, 37]



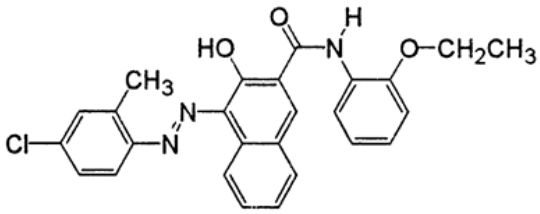
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของ Direct orange 25 [38]

3. สีเบสิก (Basic or cationic dye) สามารถละลายน้ำได้ มีประจุเป็นลบเมื่อแตกตัวในน้ำจะให้สีที่มีประจุเป็นบวก นิยมใช้ย้อมไนลอน เส้นใยโปรตีน และอะคริลิก ในขณะที่ย้อมโมเลกุลของสีส่วนของประจุที่เป็นลบจะจับกับโมเลกุลของเส้นใย สีที่ได้จะติดทน นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ตัวอย่างสีเบสิก เช่น Methylene blue 25 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.5 [34-35, 37]



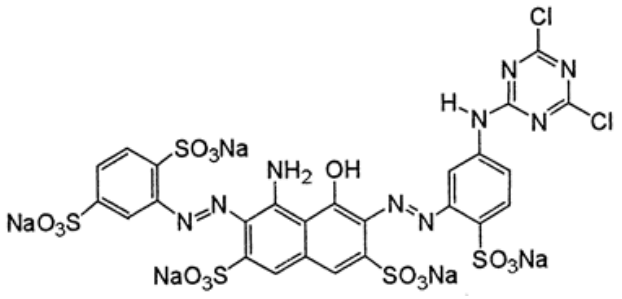
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของ Methylene blue [39]

4. สีดิสเพอร์ส (Disperse dye) ไม่สามารถละลายน้ำได้แต่มีการกระจายตัวดี สามารถย้อมอะคริลิก ไนลอน และเส้นใยพอลิเอสเตอร์ได้ดี การย้อมสีจะใช้ตัวพา (Carrier) เพื่อช่วยเร่งการดูดซึมของสีที่เข้าไปในเส้นใยโดยใช้ความดัน และอุณหภูมิสูง ตัวอย่างสีดิสเพอร์ส เช่น Disperse red 220 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.6 [34, 35]



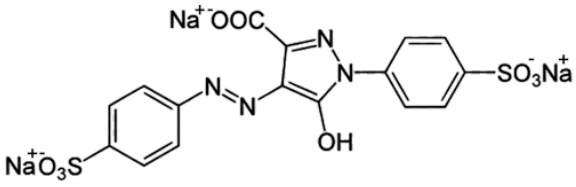
ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของ Disperse red 220 [40]

5. สีรีแอกทีฟ (Reactive dye) สามารถละลายน้ำได้ มีประจุเป็นลบ เมื่ออยู่ในน้ำจะมีสมบัติเป็นด่าง เหมาะสำหรับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดกับหมู่ไฮดรอก-ไซด์ของเซลลูโลสและเชื่อมด้วยพันธะโควาเลนต์ในสภาวะที่เป็นด่าง กลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีย้อมชนิดนี้แบ่งได้ 2 กลุ่ม คือ กลุ่มย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75 องศาเซลเซียส และกลุ่มย้อมติดที่อุณหภูมิปกติ ตัวอย่างสีรีแอกทีฟ เช่น Reactive blue 109 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.7 [34, 35]



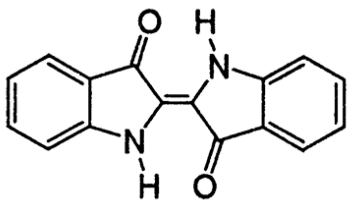
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของ Reactive blue 109 [41]

6. สีอะโซอิค (Azoic acid) ไม่สามารถละลายน้ำได้ สีจะเกิดเป็นเส้นใยได้ต้องย้อมด้วยสารประกอบฟีนอลที่สามารถละลายน้ำได้ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นสี (Coupling) หลังจากนั้นจึงย้อมทับด้วยสารไดอะโซคอมโพแนนท์จึงจะเกิดเป็นสีได้ ใช้ย้อมเส้นใยได้ทั้งไนลอน เซลลูโลส หรืออะซิเตท ตัวอย่างสีอะโซอิค เช่น Tartrazine ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.8 [34, 35]



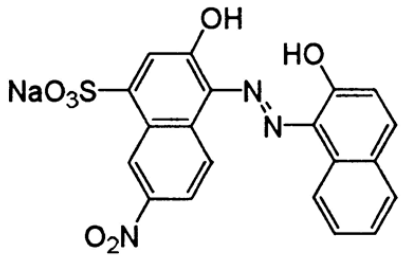
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของ Tartrazine [42]

7. สีแว็ต (Vat dye) ไม่สามารถละลายน้ำได้ เมื่อมีการย้อมสีต้องเตรียมน้ำย้อมให้สีชนิดนี้ละลายน้ำ โดยทำปฏิกิริยากับสารรีดิวซ์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ สีแว็ตจะถูกรีดิวส์กลายเป็นเกลือจึงจะซึมเข้าไปในเส้นใยได้ เมื่อนำผ้าไปตากในอากาศสีในเส้นใยจะถูกออกซิไดส์เป็นสีแว็ต มีส่วนประกอบทางเคมี 2 ชนิด คือ สีแอนราควินอยด์ (Antraquinoid) และสีอินดิโก (Indigoid) ตัวอย่างสีแว็ต เช่น Indigo pigment blue 66 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.9 [34]



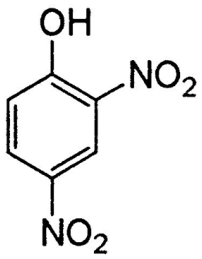
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของ Indigo pigment blue 66 [43]

8. สีมอร์แดนท์หรือโครม (Mordant or chrome dye) เป็นสีย้อมที่ใช้สารช่วยติดเพื่อให้สีติดบนเส้นใย สารที่ช่วยติดคือ สารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น เหล็ก ดีบุก อะลูมิเนียม และโครเมียม เป็นต้น สีชนิดนี้เป็นสีที่มีโมเลกุลใหญ่เกิดจากสีมอร์แดนท์หลายโมเลกุลจับกับโลหะและละลายน้ำได้ทำให้ย้อมสีได้ง่าย นิยมใช้ย้อมกับเส้นใยพอลิเอไมด์และเส้นใยโปรตีน ตัวอย่างสีมอร์แดนท์ เช่น Mordant black 1 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.10 [34]



ภาพที่ 2.10 โครงสร้างของ Mordant black 1 [44]

9. สีซัลเฟอร์ (Sulfer dye) เป็นสีที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เมื่อทำการย้อมต้องรีดิวซ์สีเพื่อให้โมเลกุลอยู่ในสภาพที่ละลายน้ำได้ นิยมนำไปใช้ในการย้อมฝ้าย ตัวอย่างสีซัลเฟอร์ เช่น Sulfur black 1 ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.11 [34]



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างของ Sulfur black 1 [45]

2.6 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งต้องใช้แสงเข้าร่วมในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งต้องดูดกลืนแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสามารถสรุปได้ 5 ขั้นตอน คือ

1. สารกึ่งตัวนำดูดกลืนแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้เกิดการสร้างคู่อิเล็กตรอนและโฮล (e^--h^+) ขึ้นโดยที่อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่แถบการนำและโฮลอยู่ที่แถบวาเลนซ์

2. คู่อิเล็กตรอนและโฮลถูกนำไปสู่ตำแหน่งที่เหมาะสมที่ผิวเนื่องจากพลังงานที่ได้รับ

3. คู่อิเล็กตรอนและโฮลบางส่วนกลับมารวมกันใหม่อีกครั้ง (Recombination)

4. คู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ผิวจับกับโมเลกุลที่เข้ามาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน-ปฏิกิริยารีดักชัน

ผลิตภัณฑ์ใหม่ที่ได้ช่วยในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหรือเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [46]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการกระตุ้นด้วยแสงซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลซิส ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นต้องมีองค์ประกอบดังนี้

1. ตัวเร่ง เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

2. พลังงานแสง ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง

3. น้ำ

4. ออกซิเจนหรือตัวออกซิแดนท์ (Oxidants) อื่น ๆ

การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถจำแนกได้ 2 ประเภท โดยอาศัยสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นเกณฑ์ ดังนี้

1. การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous photocatalysis) เป็นปฏิกิริยาต่างสถานะกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ของเหลวกับของแข็ง โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง

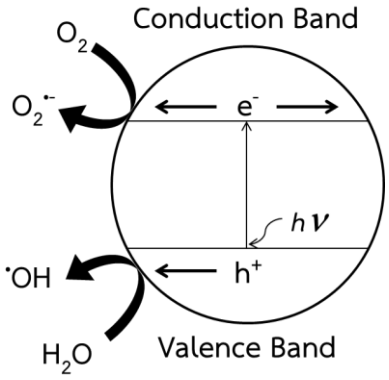
2. การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous photocatalysis) เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน [47]

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่

1. โลหะตัวนำ (Transition metal) เช่น ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) และโครเมียม (Cr) เป็นต้น

2. สารกึ่งตัวนำ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แคดเมียม-ซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์อลูมิเนท ($ZnAl_2O_4$) เป็นต้น

กลไกปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Mechanism of photocatalysis reaction) ที่ใช้ในการบำบัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ มีกลไกดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ [47]

เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากการฉายแสง อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ โดยจะเกิดช่องว่างหรือโฮลในแถบวาเลนซ์ โดยอิเล็กตรอนและโฮลจะเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นซุปเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล (Superoxide anion radical, $^{\bullet}O_2^-$)

$$\text{ตัวเร่งปฏิกิริยา} + \text{แสง} \longrightarrow e^- + h^+ \qquad (2.1)$$

บริเวณที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีโฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion, OH^-) และน้ำ ทำให้เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical, $OH^{\bullet}$) ส่วนที่บริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนอยู่บนผิวของสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็นเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl radical, $^{\bullet}OH_2$) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2)

การเกิดเรดิคัล จาก e^-/h^+

$$h^+ + OH^- \longrightarrow OH^{\bullet} \qquad (2.2)$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow OH^{\bullet} + H^+ \qquad (2.3)$$

$$e^- + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^- \qquad (2.4)$$

$$2H^+ + {}^{\bullet}O \longrightarrow {}^{\bullet}OH_2 \qquad (2.5)$$

$$2H_2O + {}^{\bullet}O_2^- \longrightarrow 2H_2O_2 \qquad (2.6)$$

$$H_2O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH_2 + H^+ + e^- \qquad (2.7)$$

$$H^+ + e^- \longrightarrow H^{\bullet} \qquad (2.8)$$

โดยที่ h^+ คือ โฮล

e^- คือ อิเล็กตรอน

$OH^{\bullet}$ คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล

$^{\bullet}O_2^-$ คือ ซุปเปอร์ออกไซด์แอนไอออนเรดิคัล

$^{\bullet}OH_2$ คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล

$H^{\bullet}$ คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen radical)

ในขณะที่สภาวะการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โปรตอนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำจะเข้ามารับอิเล็กตรอนแทน ทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัลและไฮดรอกซิลเรดิคัลซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์หลักในปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา รองจาก F^- (Fluoride ion) แต่สูงกว่า Cl^- (Chloride ion) และสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด [47]

ประสิทธิภาพของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขึ้นกับปัจจัยภายนอกและภายในต่าง ๆ กล่าวคือ ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปัจจัยภายนอก (Extrinsic parameter) เช่น การควบคุมสภาวะต่าง ๆ ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น ความเข้มแสง (Light intensity) ความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ค่าพี-เอช (pH) ของสารละลาย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading) อุณหภูมิ (Temperature) เป็นต้น ในส่วนของปัจจัยภายใน (Intrinsic parameter) และลักษณะทางกายภาพและเคมีจะเกี่ยวข้องกับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยปัจจัยภายนอกและภายในสามารถอธิบายได้ดังนี้ [48]

ปัจจัยภายนอก (Extrinsic parameter) ได้แก่

1. ความเข้มแสง (Light intensity) และความยาวคลื่นแสง (Wavelength) ที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล ความเข้มแสงที่เหมาะสมในการกระตุ้นอาจอยู่ในช่องอัลตราไวโอเลตหรือช่วงแสงที่มองเห็น (Visible) ขึ้นกับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. อุณหภูมิของปฏิกิริยา (Reaction temperature) อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดในอัตราที่ต่ำหากอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงหรือต่ำเกินไป เนื่องจากอัตราการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล จะเกิดได้อย่างรวดเร็วกลายเป็นความร้อนและการดูดซับ (Adsorption) บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

3. ค่าพี-เอชของสารละลาย (pH solution) มีผลต่อการเปลี่ยนค่าประจุบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งค่าประจุบนพื้นผิวมีผลต่อการดูดซับสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ค่าพี-เอช ที่เปลี่ยนแปลงไปสามารถเพิ่มหรือลดปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนที่พื้นผิวซึ่งมีผลต่อการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล

นอกจากนี้ค่าพี-เอช ยังมีอิทธิพลต่อค่าความเสถียรในการกระจายตัวของสารละลายผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบอินทรีย์ (Dispersion stability)

4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst loading) หากมีมากเกินไปจะทำให้แสงที่ส่องผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากมีความทึบแสงมากทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงลดลง [48]

ปัจจัยภายใน (Intrinsic parameter) ได้แก่

นอกจากโครงสร้างของซิงค์อลูมิเนทที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแล้วขนาดอนุภาค (Particle size) และพื้นที่ผิว (Surface area) เป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มความสามารถการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยซิงค์อลูมิเนทที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวมาก ซึ่งเป็นข้อดีในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากสารประกอบอินทรีย์ที่เป็นมลพิษทางน้ำจะสามารถดูดซับบริเวณพื้นผิวของซิงค์อลูมิเนทได้ในปริมาณมากทำให้เกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีกว่าซิงค์อลูมิเนทที่มีพื้นที่ผิวต่ำ

นอกจากปัจจัยภายนอกและภายในที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแล้วยังสามารถพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์อลูมิเนทโดยวิธีการต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เช่น การเจือด้วยโลหะและอโลหะ และการทำเป็นคอมพอสิตกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น (Composite semiconductors) สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. การเจือด้วยโลหะและอโลหะ โลหะที่นำมาเจือเพื่อการปรับปรุงแต่งพื้นผิวสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มโลหะแทรนซิชัน ได้แก่ เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) และวาเนเดียม (V) เป็นต้น และกลุ่มธาตุอโลหะ ได้แก่ ไนโตรเจน (N) และฟอสฟอรัส (P) เป็นต้น

จุดประสงค์สำหรับการเจือด้วยโลหะแทรนซิชันและกลุ่มธาตุอโลหะเพื่อสามารถกระตุ้นในช่วงวิสิเบิล (Visible light) ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 400-800 นาโนเมตร เพื่อประหยัดพลังงาน เนื่องจากแสงดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลกมากกว่าครึ่งเป็นแสงที่อยู่ในช่วงวิสิเบิล ไอออนของธาตุโลหะและอโลหะสามารถช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนในโครงสร้างซิงค์อลูมิเนท ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีประสิทธิภาพสูงขึ้น อีกทั้งยังสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ [48]

การเจือด้วยธาตุโลหะและอโลหะมีข้อดี คือ สามารถรับและให้อิเล็กตรอนได้ดี ซึ่งขึ้นกับชนิดของธาตุที่เจือเข้าไปว่าเป็นชนิดเอ็น (n-type) หรือชนิดพี (p-type) ธาตุที่เป็นโลหะและอโลหะสามารถสร้างชั้นระดับพลังงานย่อยระหว่างแถบวาเลนซ์ที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังชั้นระดับพลังงานย่อย เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงก่อนที่จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ส่งผลให้การใช้พลังงานในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำลดลง

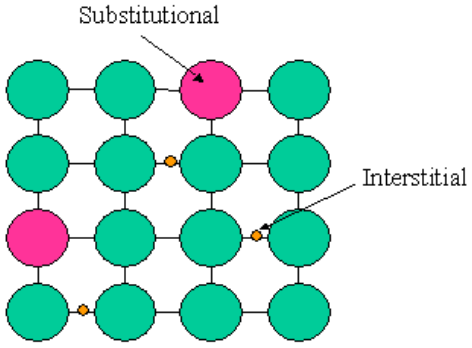
2. การทำเป็นคอมพอสิตกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น แบบการเชื่อมต่อ (Coupled semiconductors) ข้อดีของคอมพอสิต คือ สามารถแยกอิเล็กตรอนและโฮลได้ เนื่องจากความแตกต่างของแถบช่องว่างพลังงานทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีขึ้น [48]

2.7 ความบกพร่องในผลึก

การแทนที่ของอะตอมอาจทำให้เกิดสารละลายของแข็ง โดยสารละลายของแข็งหมายถึงการใส่อะตอมของธาตุหนึ่งลงไปในอีกธาตุหนึ่ง หรืออาจมองได้ว่าเป็นการใส่อะตอมของตัวถูกละลายยังมีลักษณะเกิดหรือมีโครงสร้างที่ไม่เปลี่ยนแปลง สำหรับชนิดของสารละลายของแข็งสามารถแยกได้เป็น 2 แบบ คือ

2.7.1 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution)

สารละลายของแข็งแบบแทนที่เกิดจากอะตอมของธาตุสองชนิด คือ อะตอมของตัวถูกละลาย สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลายในโครงสร้างผลึกได้ [49] ดังแสดงในภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 ตัวอย่างสารละลายของแข็ง [50]

2.7.2 สารละลายของแข็งแบบแทรก (Interstitial solid solution)

สารละลายของแข็งแบบแทรก จะเป็นสารละลายที่มีลักษณะที่ตัวถูกละลายเข้าไปแทรกตัวในช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลาย ดังแสดงในภาพที่ 2.13 ซึ่งช่องว่างนี้เรียกว่า ซอก (Interstice) โดยสารละลายของแข็งแบบแทรกนี้จะเกิดได้ดี หากอะตอมของตัวทำละลายมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของตัวถูกละลาย

การละลายในกรณีสารละลายของแข็งนี้ถูกควบคุมด้วยปัจจัยเหล่านี้ [49] คือ

1. ขนาดอะตอม อะตอมของตัวถูกละลายจะสามารถละลายในตัวทำละลายได้ เมื่อรัศมีของอะตอมทั้งสองชนิดแตกต่างกันไม่เกิน 15% เพราะถ้ารัศมีของอะตอมทั้งสองต่างกันมากกว่า 15% จะทำให้ผลึกบิดเบี้ยวมากจนเกิดเฟสใหม่ขึ้น และเพื่อเป็นการลดความเครียดในผลึกด้วย

2. โครงสร้างผลึก ตัวถูกละลายจะละลายในตัวทำละลายได้ก็ต่อเมื่อโลหะทั้งสองชนิดมีโครงสร้างผลึกเหมือนกัน

3. อิเล็กโตรเนกาทิวิตี (Electronegativity) ถ้าวัสดุชนิดหนึ่งเป็นอิเล็กโตรโพสิทีฟและอีกชนิดเป็นอิเล็กโตรเนกาทีฟจะมีโอกาสเกิดเป็นสารประกอบมากกว่าเกิดสารละลายของแข็ง

4. วาเลนซ์ (Valence) ถ้าปัจจัยอื่น ๆ เหมือนกันหมด ตัวถูกละลายที่มีค่าวาเลนซีสูงกว่าจะละลายได้มากกว่า [51]

2.8 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Imperfection หรือ defects)

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกหรือตำหนิของผลึกหมายถึงความผิดปกติของผลึกอาจมีหนึ่งมิติหรือมากว่าหนึ่งมิติก็ได้ โดยมีขนาดระดับเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอม ตำหนิในผลึกแบ่งออกตามลักษณะทางเรขาคณิตและขนาดสามารถแบ่งออกได้ดังนี้ [52]

2.8.1 ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defect)

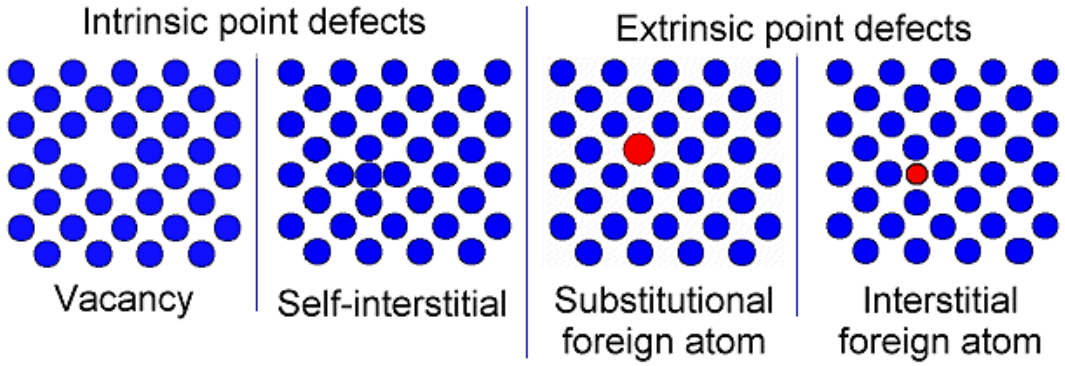
1. ช่องว่าง (Vacancy) เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของเมทริกซ์หายไป (ซึ่งอะตอมของเมทริกซ์ควรจะมีในผลึกที่สมบูรณ์) จึงทำให้เกิดช่องว่างขึ้น มักเกิดขึ้นในขณะที่ผลึกกำลังโตหรือเกิดขึ้นเนื่องจากการสั่นสะเทือนของอะตอมเมื่อโลหะถูกทำให้ร้อนขึ้น

2. แทนที่ (Substitutional impurity) อะตอมของวัสดุอื่นเข้ามาแทนที่อะตอมของวัสดุหลัก โดยอะตอมทั้งสองต้องมีขนาดใกล้เคียงกัน หรือมีตำแหน่งบนตารางธาตุใกล้กัน

3. แทรกด้วยตัวเอง (Self-interstitial) อะตอมของวัสดุหลักแทรกตัวระหว่างอะตอมของวัสดุหลักเอง ซึ่งจัดเรียงตัวอยู่ในสภาพปกติ หรืออนุภาคที่แท้จริงอาจอยู่ผิดที่ทำให้อนุภาคที่อยู่รอบเกิดการบิดเบี้ยวและสมบัติทางเคมียังคงเหมือนเดิม

4. แทรกด้วยธาตุอื่น (Interstitial impurity) อะตอมของวัสดุอื่นซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอะตอมของวัสดุหลักเข้ามาแทรกตัวระหว่างอะตอมของวัสดุหลัก [53]

การแทนที่และการแทรกตัวของอะตอม เกิดขึ้นได้ระหว่างการหลอมเหลวของโลหะโดยอาจเกิดจากการเจือปนโดยไม่ตั้งใจหรือตั้งใจเจือปนเพื่อปรับปรุงสมบัติของโลหะ ในขณะที่ช่องว่างในผลึกและการแทรกตัวของอะตอมตัวเอง อาจเกิดขึ้นจากการหลอมเหลวที่ไม่สมบูรณ์ การเย็นตัวที่ไม่สม่ำเสมอ หรือการรับภาระทางกลของโลหะภายหลังแข็งตัวอย่างสมบูรณ์แล้ว [53] ความไม่สมบูรณ์แบบจุดแสดงดังภาพที่ 2.14

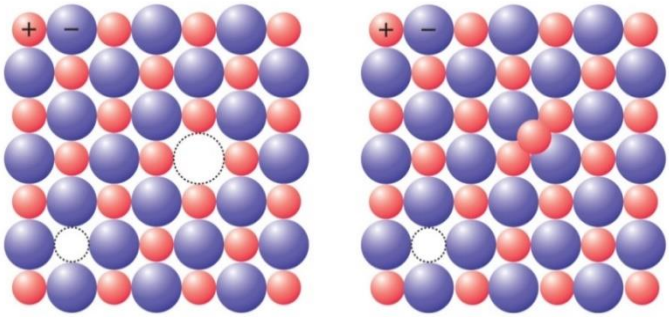


ภาพที่ 2.14 ตัวอย่างของความไม่สมบูรณ์แบบจุด [54]

ความไม่สมบูรณ์แบบจุดในสารไอออนิกมีดังนี้

1. Defect แบบ Schottky เกิดช่องว่างโดยมีไอออนหรืออะตอมเคลื่อนย้ายไปที่ Interstitial position ซึ่งจะเกิดกับเกลือที่มีไอออนลบที่มีขนาดใหญ่และไอออนบวกขนาดเล็ก

2. Defect แบบ Frenkel มีช่องว่างในแลตทิซ ความหนาแน่นน้อยลง อะตอมหรือไอออนจะหายไปจากตำแหน่งในผลึกไอออนิก จะเกิดขึ้นโดยการรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า [55] ความไม่สมบูรณ์แบบจุดในสารไอออนิกแสดงดังภาพที่ 2.15



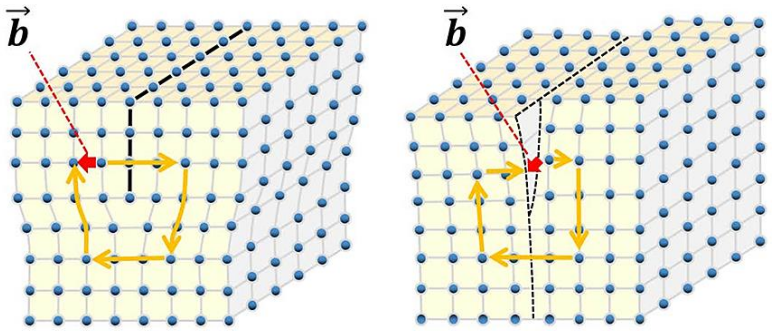
(ก) (ข)

ภาพที่ 2.15 ความไม่สมบูรณ์แบบจุดในสารไอออนิก (ก) Schottky defect (ข) Frenkel defect [56]

2.8.2 ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defect หรือ dislocation)

1. แบบขอบ (Edge dislocation) เกิดจากระนาบหรือแถวของอะตอมมากกว่าปกติเข้ามาในผลึกทำให้เกิดแรงและความไม่สมดุลขึ้น และเกิดการบิดเบี้ยวภายในผลึก แสดงดังภาพที่ 2.16 (ก)

2. แบบเกลียว (Screw dislocation) มีลักษณะเป็นแถวหรือระนาบของอะตอมที่อยู่ผิดสภาพ โดยมีรูปร่างคล้ายเกลียวแทนที่จะเป็นระนาบซึ่งขนานกัน [53] แสดงดังภาพที่ 2.16 (ข)



(ก) (ข)

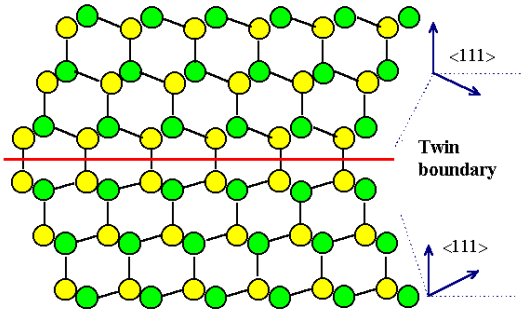
ภาพที่ 2.16 ประเภทของความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (ก) Edge dislocation (ข) Screw dislocation [57]

จากภาพที่ 2.16 แสดงโครงสร้างผลึกที่ได้รับแรงอัดด้านบนของระนาบซึ่งมีระนาบส่วนเกินอยู่และด้านตรงข้ามจะได้รับแรงดึง ส่วน Screw dislocation ไม่มีแรงดึงหรือแรงอัดแต่มีเฉพาะแรงเฉือน [53]

2.8.3 ความไม่สมบูรณ์แบบผิวภายนอกและขอบเขตภายในของเกรน

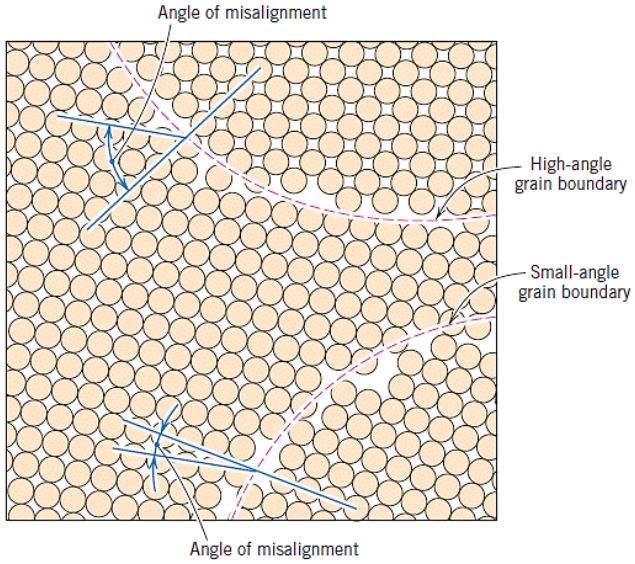
ความไม่สมบูรณ์แบบนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของระนาบอะตอมที่รวมตัวกันอยู่ข้างขอบเกรน การเปลี่ยนแปลงอาจเป็นการจัดเรียงตัวหรือการจัดลำดับของระนาบที่รวมตัวกันอยู่ซึ่งความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีหลายชนิดดังนี้

1. ขอบเกรน (Grain boundaries) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่ผิวหน้า สามารถแบ่งผลึกที่มีการจัดเรียงตัวในทิศต่างกันออกเป็นหลาย ๆ เกรน อะตอมที่ขอบของทั้งสองเกรนมีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีอะตอมล้อมรอบอย่างไม่สมบูรณ์ ความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีการจัดเรียงตัวแตกต่างกัน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน มีลักษณะคล้ายกับเป็นเงาของอีกส่วนหนึ่ง (เมื่อดูจากกระจก) เรียกว่า Twin boundaries [58] ดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ Twin boundaries [59]

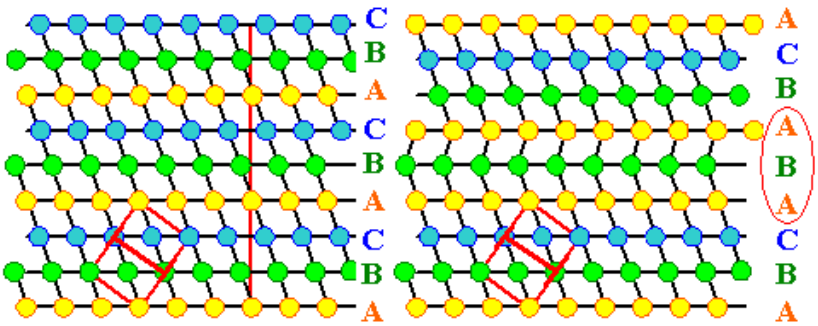
ในกรณีการเรียงตัวของขอบเกรนที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งอยู่ภายในเกรนที่มีการเรียงตัวผิดไปจากเกรนด้านข้างเพียงเล็กน้อย จะเรียกว่า ขอบเกรนมุมต่ำ (Low-angle grain boundary) สำหรับลักษณะผลึกภายในเกรนมีการเรียงตัวผิดไปจากเกรนด้านข้างมากจะเรียกว่า ขอบเกรนมุมสูง (High-angle grain boundary) [49] แสดงดังภาพที่ 2.18



ภาพที่ 2.18 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างขอบเกรนมุมต่ำและขอบเกรนมุมสูง [60]

2. Stacking fault เป็นความไม่สมบูรณ์แบบผิวที่มาจากระนาบของอะตอม มีระนาบหนึ่งที่ไม่เรียงลำดับเหมือนกับระนาบอื่น ในขณะที่โครงสร้างผลึกด้านใดด้านหนึ่งของระนาบอื่นนั้นสมบูรณ์ เช่น การเรียงลำดับในผลึก FCC มีลักษณะเป็น ABCABCABCABC... หากเกิด stacking fault จะกลายเป็น ABCABABCAABC... การเกิดของตัวอย่างขึ้นอยู่กับระนาบ A ที่ถัดจากระนาบที่ 2 B และอาจเป็นบริเวณที่มีการเรียงลำดับในผลึก HCP ปะปนในผลึก FCC ซึ่งอาจเกิดใน

ระหว่างที่ผลึกกำลังโต และอาจเนื่องจากการแบ่งแยกของ Partial dislocation สองส่วน [58] แสดงดังภาพที่ 2.19



(ก) (ข)

ภาพที่ 2.19 การจัดเรียงลำดับของตัวอย่าง (ก) Perfect crystal (ข) Stacking fault [61]

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือวิเคราะห์

3.1.1 สารเคมี

1. ซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรต (Zinc nitrate tetrahydrate, $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, Emsure®, Germany)
2. อลูมิเนียมไนเตรทโนนาไฮเดรต (Aluminum nitrate nonahydrate, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, Sigma-Aldrich, Germany)
3. ซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Cerium(III) nitrate hexahydrate, $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, Sigma-Aldrich, Germany)
4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH, Emsure®, Germany)
5. เมลามีน (Melamine, $C_3H_6N_6$, Sigma-Aldrich, Germany)
6. เมทานอล (Methanol, CH_3OH, RCI Labscan, Thailand)
7. พอลิเอธิลีนไกลคอล 600 (Polyethylene glycol, PEG 600, Sigma-Aldrich, Germany)
8. เมทิลีนบลู (Methylene blue, MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$, Emsure®, Germany)

3.1.2 วัสดุอุปกรณ์

1. บีกเกอร์
2. กระบอกตวง
3. ขวดวัดปริมาตร
4. บิวเรตต์
5. ช้อนตักสาร
6. แท่งแก้วคน
7. เครื่องกวนสาร
8. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
9. เครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง
10. อะลูมิเนียมฟอยด์
11. พาราฟิล์ม

12. เทอร์โมมิเตอร์
13. กรวยกรองและกระดาษกรอง
14. ตู้อบสาร
15. กระดาษลิตมัส
16. โกร่งบดสาร
17. หลอดทดลอง

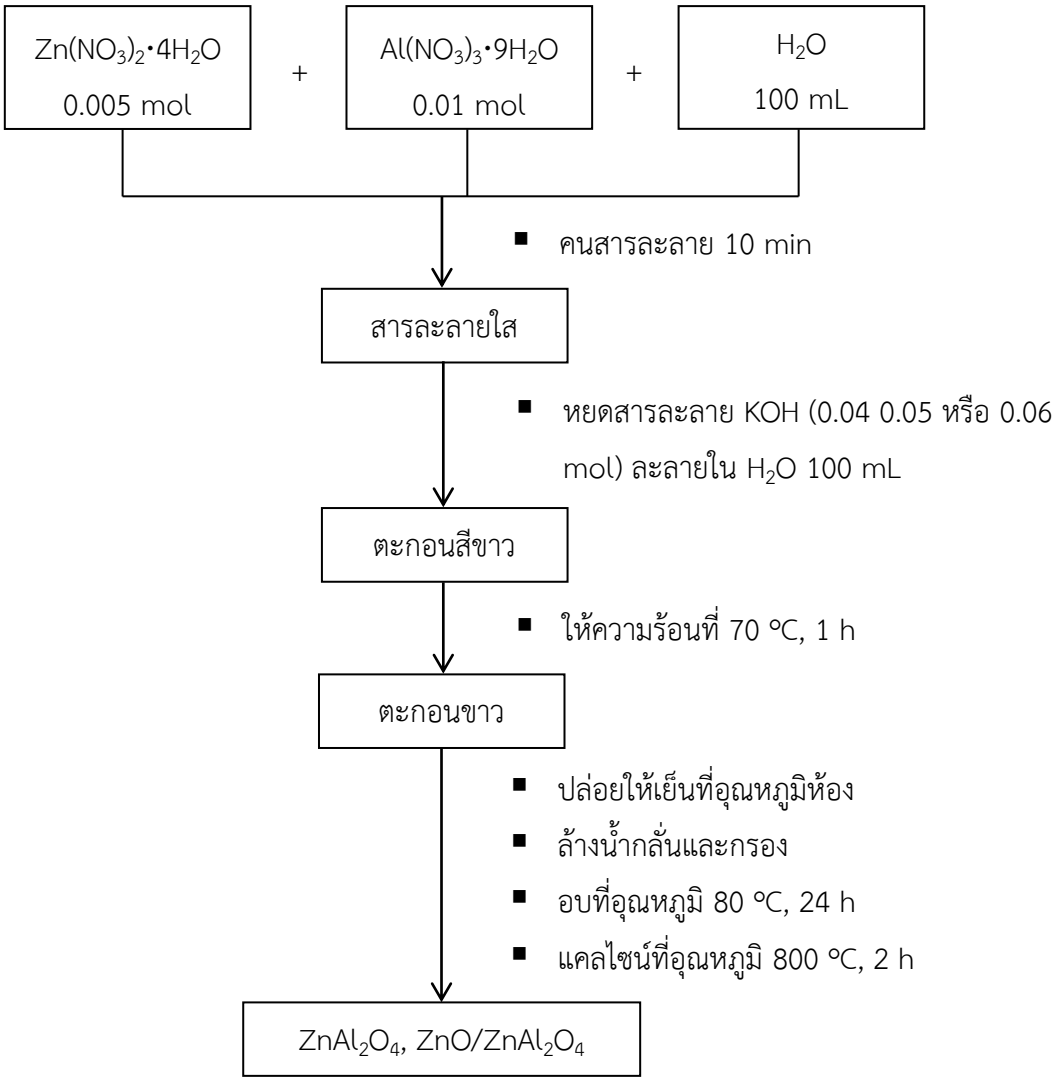
3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA7, Perkin Elmer)
2. เครื่อง X-ray diffractometer (X'Pert MPD, Philps)
3. เครื่อง Scanning electron microscope (Quanta 400, FEI)
4. เครื่อง Diffuse reflectance spectroscopy (UV-2450, Shimadzu)
5. เครื่อง UV–Vis Spectrophotometer (Lambda 25, Perkin Elmer)

3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมผง $ZnO/ZnAl_2O_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอน

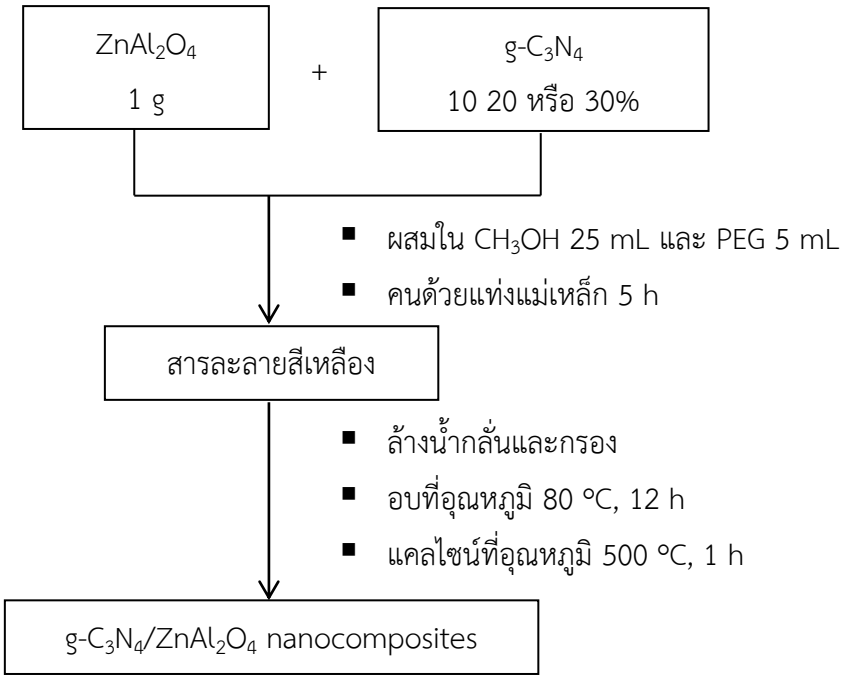
นำซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรต (Zinc nitrate tetrahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 0.005 โมล ผสมกับอลูมิเนียมไนเตรทโนนาไฮเดรต (Aluminum nitrate nonahydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.01 โมล ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร คนจนสารละลายใสและเติมโพแทสเซียมไฮดรอก-ไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) 0.04 0.05 หรือ 0.06 โมล ที่ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ทีละหยด คนสารละลายตลอดเวลาและให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง และกรอง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาบดให้ละเอียด และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ $ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.1



แผนภาพที่ 3.1 การเตรียม $ZnAl_2O_4$, $ZnO/ZnAl_2O_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอน

3.2.2 การเตรียมผง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต

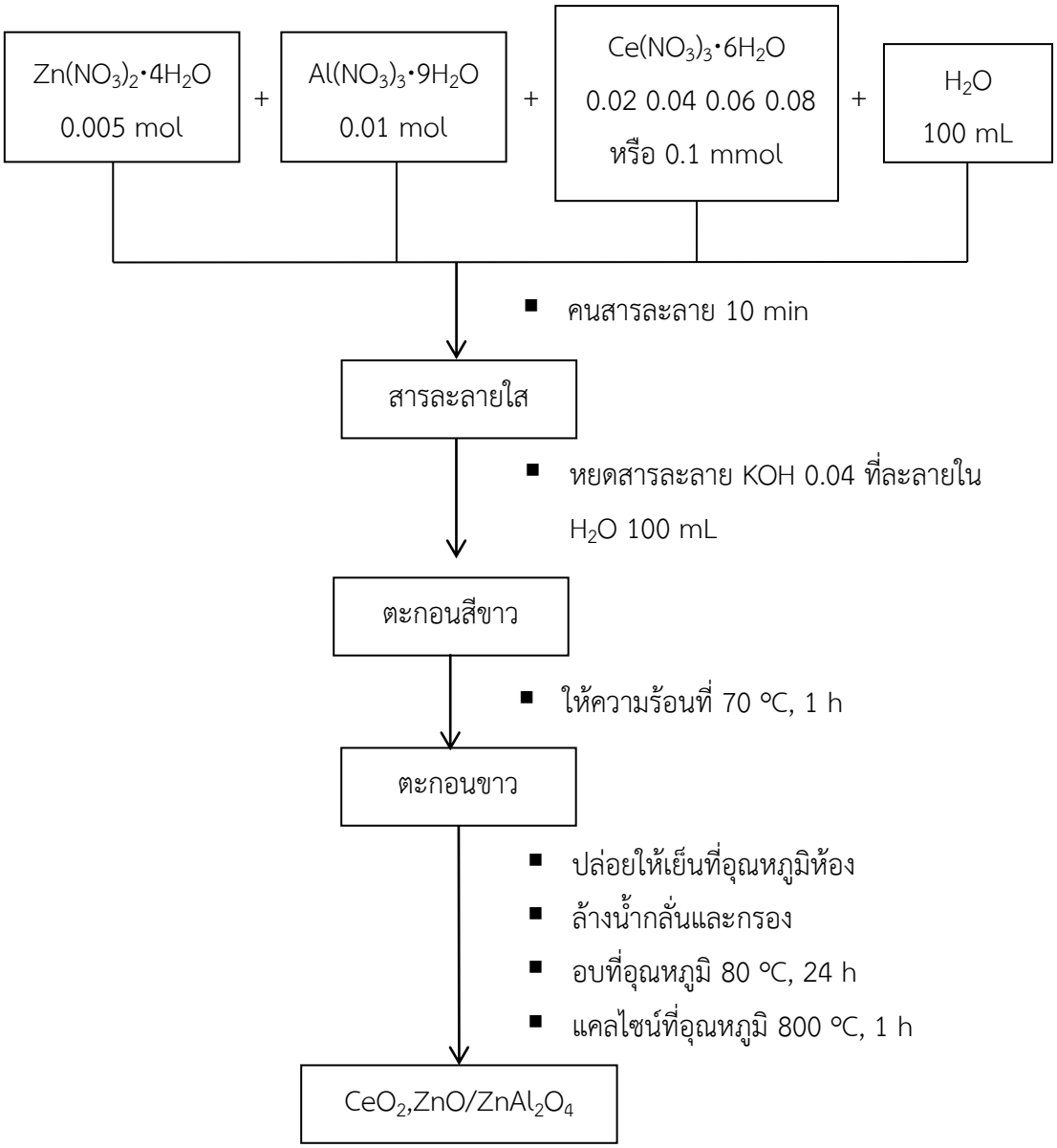
นำผง $ZnAl_2O_4$ 1 กรัม ผสมกับ g-C_3N_4 (เมลามีน (Melamine, $C_3H_6N_6$) 2 กรัม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง) ในอัตราส่วน 10 20 หรือ 30 เปอร์เซ็นต์ ลงในเมทานอล (Methanol, CH_3OH) 25 มิลลิลิตร และพอลิเอธิลีนไกลคอล (Polyethyleneglycol, PEG) 5 มิลลิลิตร คนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้ว นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง และกรอง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.2



แผนภาพที่ 3.2 การเตรียม g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต

3.2.3 การเตรียมผง CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต

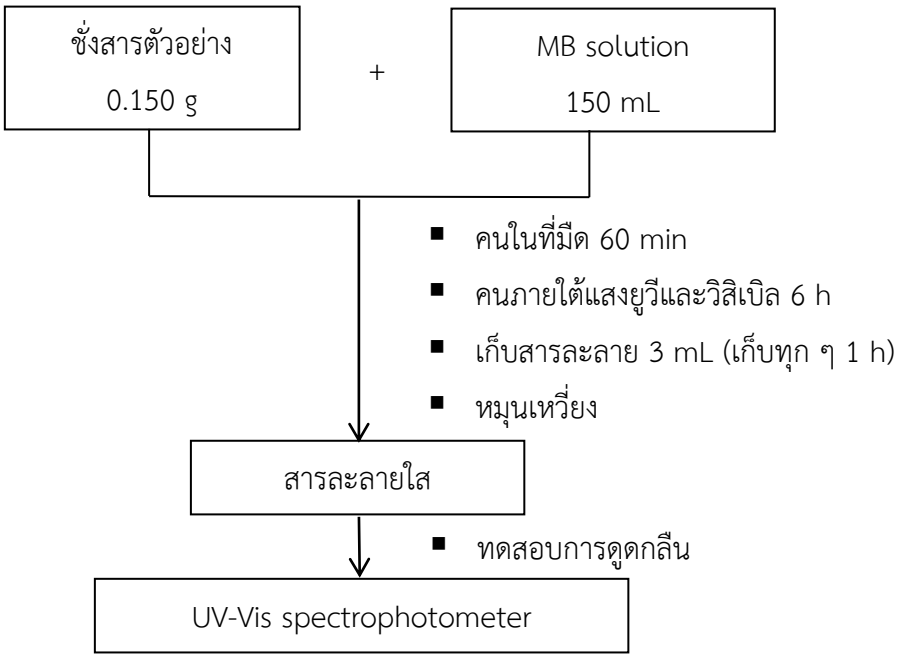
นำซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรต (Zinc nitrate tetrahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 0.005 โมล ผสมกับอลูมิเนียมไนเตรทโนนาไฮเดรต (Aluminum nitrate nonahydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.01 โมล และซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Cerium(III) nitrate hexahydrate, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 0.02 0.04 0.06 0.08 หรือ 0.1 มิลลิโมล ผสมในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร คนจนสารละลายใส และเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) 0.04 โมล ที่ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ทีละหยด คนตลอดเวลาและให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง และกรอง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาบดให้ละเอียด และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.3



แผนภาพที่ 3.3 การเตรียม CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ นาโนคอมพอสิต

3.2.4 การทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เตรียมสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู (MB) ความเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์ หลังจากนั้นเจือจางสารละลายสีย้อมให้มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ชั่งสารตัวอย่าง ๆ ละ 0.150 กรัม นำสารตัวอย่างที่ชั่งแล้วผสมกับสารละลายสีย้อมที่เจือจาง 150 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร คนในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที เพื่อปรับสมดุลการดูดซับระหว่างสารละลายสีย้อมและสารตัวอย่าง หลังจากครบกำหนดเวลาให้หยุดคนสารละลายประมาณ 3 นาที และดูดสารละลายประมาณ 3 มิลลิลิตร เพื่อนำไปหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที แล้วเก็บสารละลายส่วนใส จากนั้นคนสารละลายภายใต้การฉายแสงยูวีและวิสิเบิลเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยเก็บสารละลายทุก ๆ 1 ชั่วโมง และนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer แล้วบันทึกผลเพื่อศึกษาการสลายตัวของเมทิลีนบลูเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในแผนภาพที่ 3.4



แผนภาพที่ 3.4 การทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

3.3 เครื่องมือตรวจสอบลักษณะเฉพาะทางวัสดุ

3.3.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)

การวิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน (TGA, TGA7, Perkin Elmer) โดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยที่สารตัวอย่างจะอยู่ภายในเตาที่ควบคุมบรรยากาศและอุณหภูมิ บรรยากาศภายในเตาจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น ออกซิเจน หรืออากาศ เป็นต้น น้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารตัวอย่างนั้น ๆ และน้ำหนักที่สูญเสียเกิดจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ

3.3.2 X-ray diffractometer (XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD, X'Pert MPD, Philps) ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบผงและฟิล์มบาง ซึ่งผลการวิเคราะห์จะให้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกและระนาบผลึกของสารตัวอย่าง และคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่เฟสโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer) ดังสมการที่ (3.1) [62]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (3.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่น (CuK_α = 0.15406 นาโนเมตร)

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่ง (เรเดียน)

θ คือ มุมแบรกก์ (องศา)

จากข้อมูลการวิเคราะห์ซิงค์อลูมิเนทด้วย XRD สามารถนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณค่าคงที่แลตทิซได้ดังสมการที่ (3.2) [63]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

hkl คือ ดัชนีมิลเลอร์

a และ c คือ ค่าคงที่แลตทิซ

3.3.3 Scanning electron microscopy (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Quanta 400, FEI) ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่างในระดับจุลภาค โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายสูงถึง 100,000 เท่า และภาพที่ได้มีลักษณะ 3 มิติ และมีความชัดสูง ขึ้นอยู่กับลักษณะตัวอย่างตั้งแต่ 3-100 นาโนเมตร

3.3.4 Diffuse reflectance spectroscopy (DRS)

เทคนิค DRS (UV-2450, Shimadzu) ใช้วิเคราะห์การดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์ โดยใช้แบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$) เป็นตัวอ้างอิงมาตรฐาน และคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยอาศัยความสัมพันธ์ของ Tauc ดังแสดงในสมการที่ (3.3) [20]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (3.3)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์

ν คือ ความถี่ของโฟตอน

A คือ ค่าคงตัวขึ้นกับวัสดุ

E_g คือ ช่องว่างพลังงาน

โดย α สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.4) [64]

$$\alpha = \frac{A}{\text{Thickness}} \qquad (3.4)$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

3.3.5 UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis)

เครื่อง UV-Vis spectrophotometer (Lambda 25, Perkin Elmer) ใช้ศึกษาความเข้มแสงที่ความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน และวัดการสลายตัวของเมทิลีนบลูโดยดูค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของเมทิลีนบลูโดยใช้สูตรดังสมการ (3.5) [22, 64]

$$\text{การสลายตัว (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \qquad (3.5)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น

C_t คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ

A_0 คือ การดูดกลืนแสงเริ่มต้น

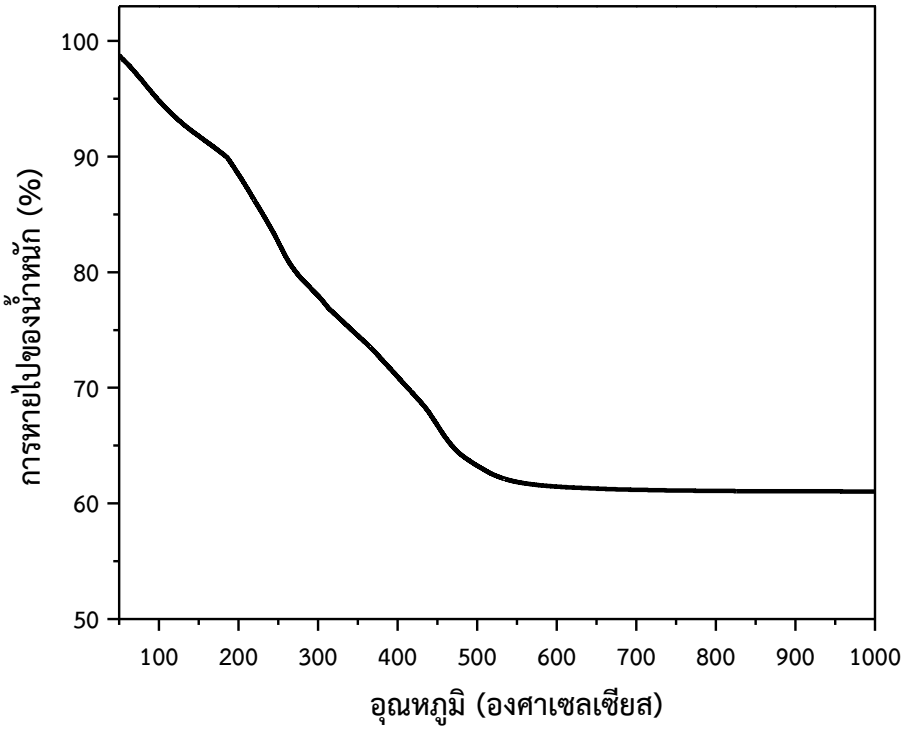
A_t คือ การดูดกลืนแสง ณ เวลาทดสอบ

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปราย

4.1 สมบัติทางความร้อน

การศึกษากระบวนการสลายตัวทางความร้อนของสารตัวอย่างสามารถอาศัยเทคนิค TGA ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่าง ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ความเข้มข้น 0.04 โมล ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1000 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 4.1



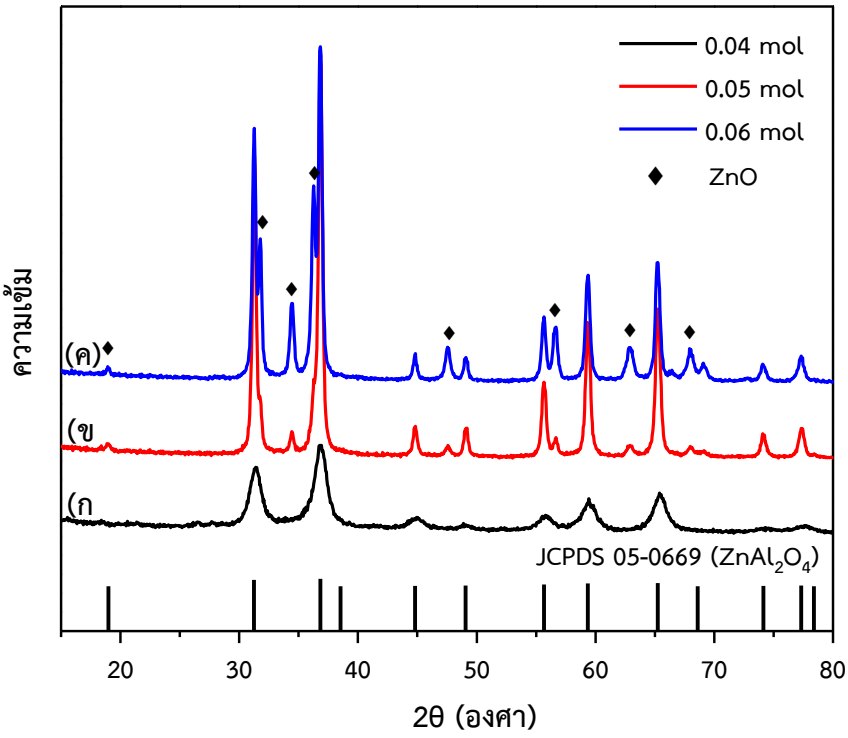
ภาพที่ 4.1 กราฟการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล

จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ปริมาณ 0.04 โมล พบว่าสารตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักใน 3 ช่วง ได้แก่ ช่วงแรก สูญเสียน้ำหนักประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์ ระหว่างอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลน้ำ ช่วงที่สอง สูญเสียน้ำหนักประมาณ 28 เปอร์เซ็นต์ ระหว่างอุณหภูมิ 185 ถึง 500 องศาเซลเซียส เกิดจากการสูญเสียโครงสร้างของน้ำในระหว่างชั้นของซิงค์อลูมิเนท และช่วงที่สาม สูญเสียน้ำหนักประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ ระหว่างอุณหภูมิ 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส เกิดจากการสลายตัวของไนเตรท [5, 63-64] และจากภาพที่ 4.1 พบว่า น้ำหนักคงที่หลังอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป ดังนั้นในการทดสอบขั้นต่อไป สารตัวอย่างจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.2 สมบัติของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต

4.2.1 สมบัติทางโครงสร้าง

เมื่อนำสารตัวอย่าง ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ความเข้มข้น 0.04 0.05 และ 0.06 โมล และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มาทดสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 0.05 และ 0.06 โมล ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบว่าสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล แสดงเฟส $ZnAl_2O_4$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (Cubic) ที่มีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) และ (533) สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 ในขณะที่สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล แสดงเฟส $ZnAl_2O_4$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) และ (533) สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 และเฟส ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (Hexagonal wurtzite) มีพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (202) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 ดังนั้นจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า $ZnAl_2O_4$

บริสุทธิ์ จะเกิดขึ้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ (0.04 โมล) และ ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิตเกิดขึ้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้นสูง ๆ (0.05 และ 0.06 โมล) และปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้น ซึ่งการเกิดเฟส ZnO เนื่องจากที่ความเข้มข้นของสารละลาย KOH สูง ๆ ทำให้เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง ZnO และ $ZnAl_2O_4$

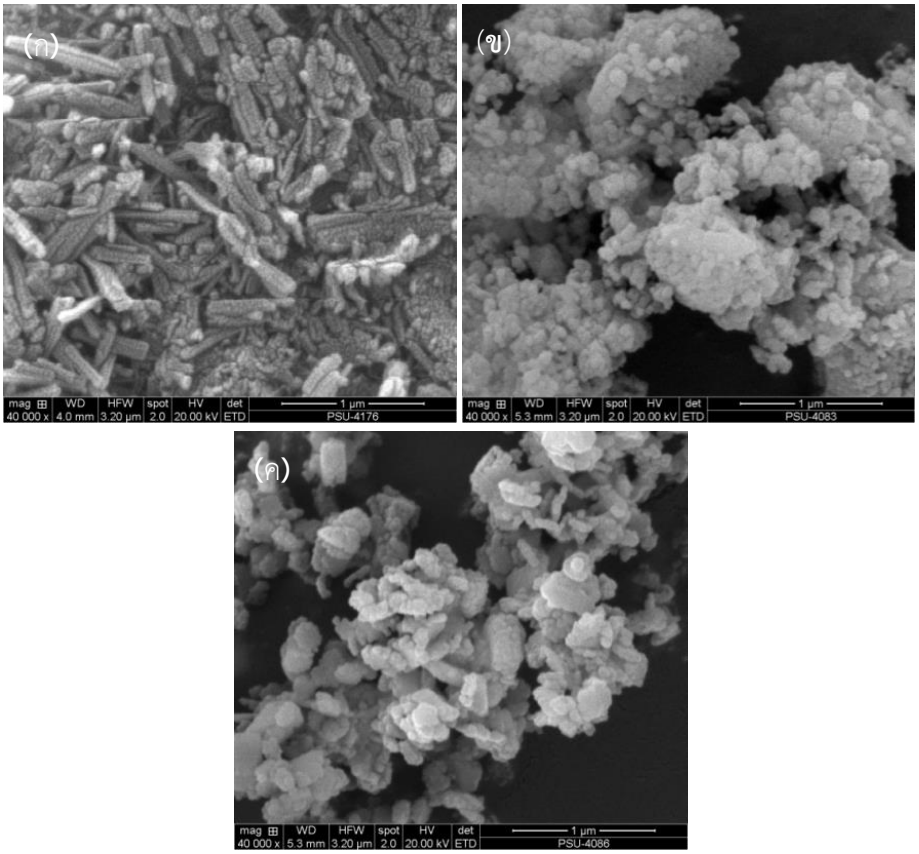
นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูปแบบการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างพบว่าพีคการเลี้ยวเบนของ ZnO และ $ZnAl_2O_4$ มีความเข้มเพิ่มขึ้น เมื่อสารละลาย KOH เข้มข้นเพิ่มขึ้น หาขนาดผลึกของ $ZnAl_2O_4$ ด้วยสมการเชอร์เรอร์จากสมการที่ (3.1) และค่าคงที่แลตทิซจากสมการที่ (3.2)

ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า ขนาดผลึกของ $ZnAl_2O_4$ ในระบบ ZnO/$ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล มีขนาดโตกว่า $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล เนื่องจาก $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล มีค่า pH ที่สูงกว่า $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล ปริมาณซิงค์ไอออนในสารละลายมีปริมาณเพิ่มขึ้นและสามารถแพร่ไปยังผิวของ $ZnAl_2O_4$ ได้เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดผลึกโตขึ้น [65] และค่าคงที่แลตทิซมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้น เนื่องจากซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) มีรัศมีไอออนขนาด 0.074 นาโนเมตร (74 pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) ที่รัศมีไอออนขนาด 0.053 นาโนเมตร (53 pm) ทำให้ซิงค์ไอออนเกิดเป็นเฟสที่สองของ ZnO [66]

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน

KOH (โมล)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	ค่าช่องว่างพลังงาน (eV)
0.04	14.07	8.06	3.14
0.05	27.58	8.09	3.21
0.06	33.17	8.09	3.23

นอกจากนี้เมื่อนำสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ 0.04 0.05 และ 0.06 โมล มาศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.3

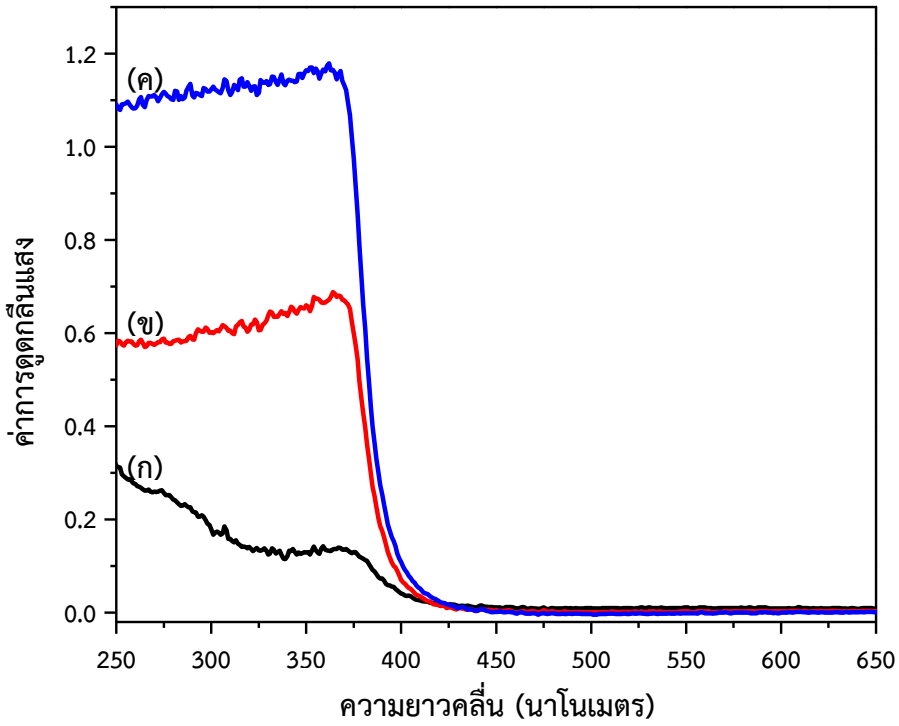


ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล ดังแสดงในภาพที่ 4.3 อนุภาค $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล (ภาพที่ 4.3 (ก)) พบว่าสารตัวอย่างมีลักษณะโครงสร้างเป็นแท่ง เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคทรงกลม แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย KOH เป็น 0.05 และ 0.06 โมล (ภาพที่ 4.3 (ข) และ (ค)) พบว่าสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมเกาะกลุ่มกันและมีโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ

4.2.2 สมบัติทางแสง

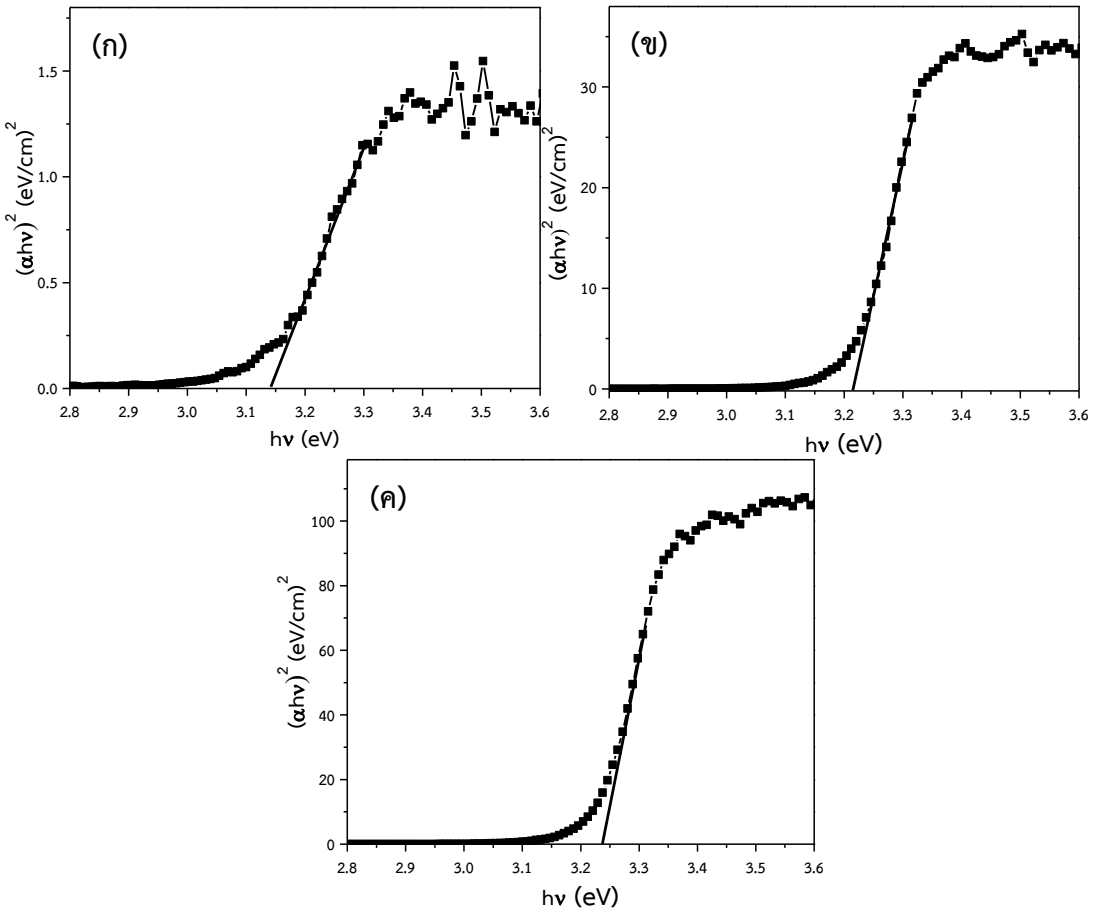
สารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อนำมาทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.4 พบว่าสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล (ภาพที่ 4.4 (ก)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสั้นกว่า 400 นาโนเมตร ในขณะที่ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล (ภาพที่ 4.4 (ข) และ (ค)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร เล็กน้อย โดยขอบการดูดกลืนแสงจะเคลื่อนไปด้านความยาวคลื่นที่ยาวกว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เข้มข้นสูงขึ้นหรือปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาการดูดกลืนแสงพบว่า $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH สูงขึ้น หรือเมื่อปริมาณของ ZnO เพิ่มขึ้น เนื่องจาก ZnO สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้ดี [67]

จากผลการทดลองการดูดกลืนแสงในภาพที่ 4.4 สามารถหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างโดยอาศัยโมเดลของ Tauc ดังแสดงในสมการที่ (3.3) เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.5 และตารางที่ 4.1 พบว่า ช่องว่างพลังงานของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต กว้างกว่าช่องว่างพลังงานของ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ และเมื่อปริมาณของ ZnO เพิ่มขึ้นส่งผลให้ช่องว่างพลังงานของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เพิ่มขึ้น เนื่องจากช่องว่างออกซิเจนในแลตทิซลดลง ดังนั้นเมื่อปริมาณช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นส่งผลให้สารตัวอย่างมีช่องว่างพลังงานแคบลง เนื่องจากการสร้างชั้นพลังงานภายในแถบต้องห้าม (forbidden band) [67, 68]

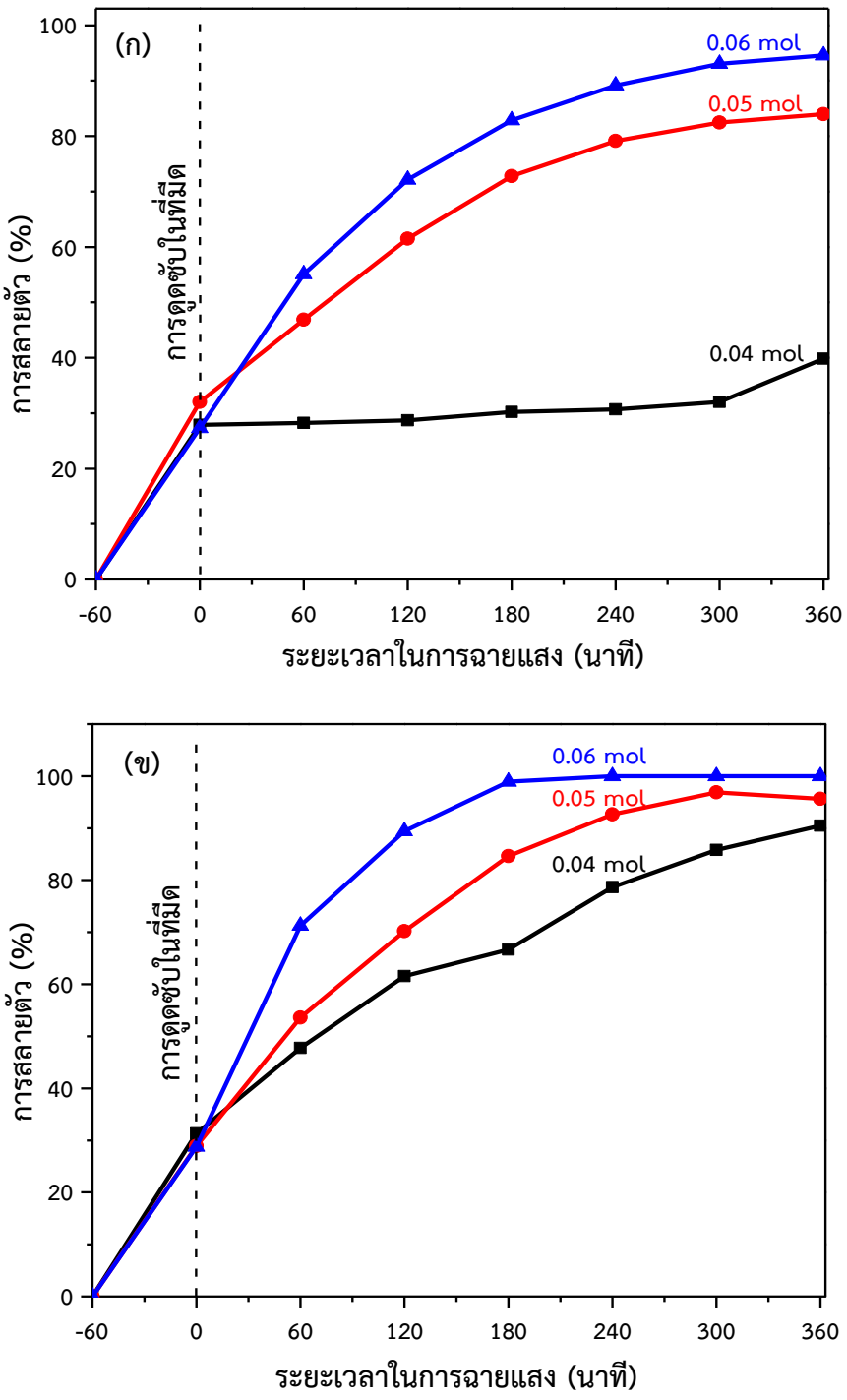


ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ดังภาพที่ 4.5 โดยค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างหาได้จากการลากเส้นตรงตัดแกน $y = 0$ หรือ $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ซึ่งจุดตัดแกน x คือ ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง สำหรับค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.1

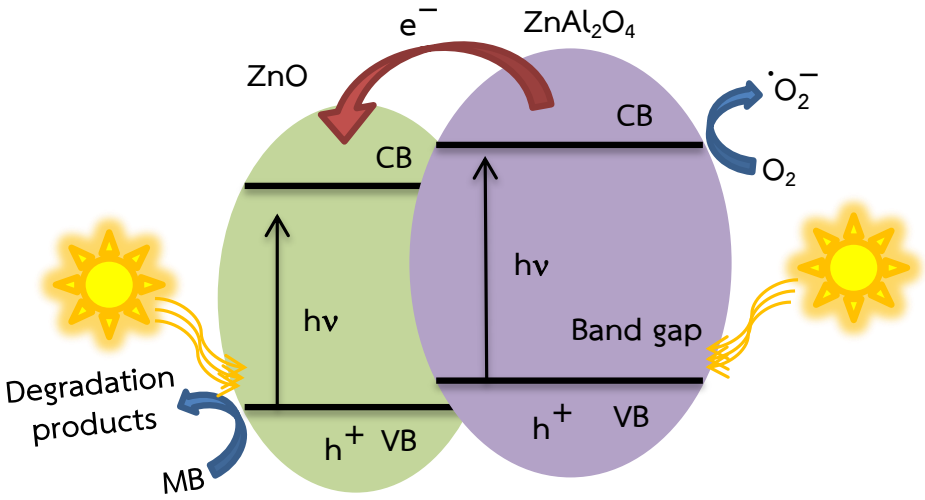
4.2.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงยูวีและวิสิเบิลเป็นเวลา 360 นาที ได้ผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่างกัน

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.6 พบว่า สารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มขึ้นเมื่อฉายแสงยูวีและวิสิเบิลนานขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาฉายแสงนานขึ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์สามารถถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำได้อย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้เมทิลีนบลูถูกสลายได้เพิ่มขึ้น [69] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH พบว่า $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ความเข้มข้นสูงกว่าสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงกว่าทั้งภายใต้การฉายแสงยูวีและวิสิเบิล เนื่องจากสารตัวอย่างมี ZnO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นไปยังผิวของ ZnO เกิดการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง และทำให้ช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นอีกด้วย [67]



ภาพที่ 4.7 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต [6]

กลไกการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงได้ดังภาพที่ 4.7 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวีและวิสิเบิล อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำทำให้เกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ของ $ZnAl_2O_4$ และ ZnO จากนั้นอิเล็กตรอนของ $ZnAl_2O_4$ เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ ZnO ต่อมาอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล ($\dot{O}_2^-$) และออกซิเจนรับอิเล็กตรอนมากลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์-ออกไซด์ (H_2O_2) จากนั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ($\dot{O}H$) ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิไดซ์ ในขณะเดียวกันโฮลจากแถบวาเลนซ์ของ ZnO ทำปฏิกิริยากับเมทิลีนบลู เกิดการย่อยสลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

กลไกการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง $ZnO/ZnAl_2O_4$ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา สามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้ [70, 71]

$$ZnO/ZnAl_2O_4 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB} \quad (4.4)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4.5)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (4.6)$$

$$2e^- + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (4.7)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (4.8)$$

$${}^{\bullet}OH + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.9)$$

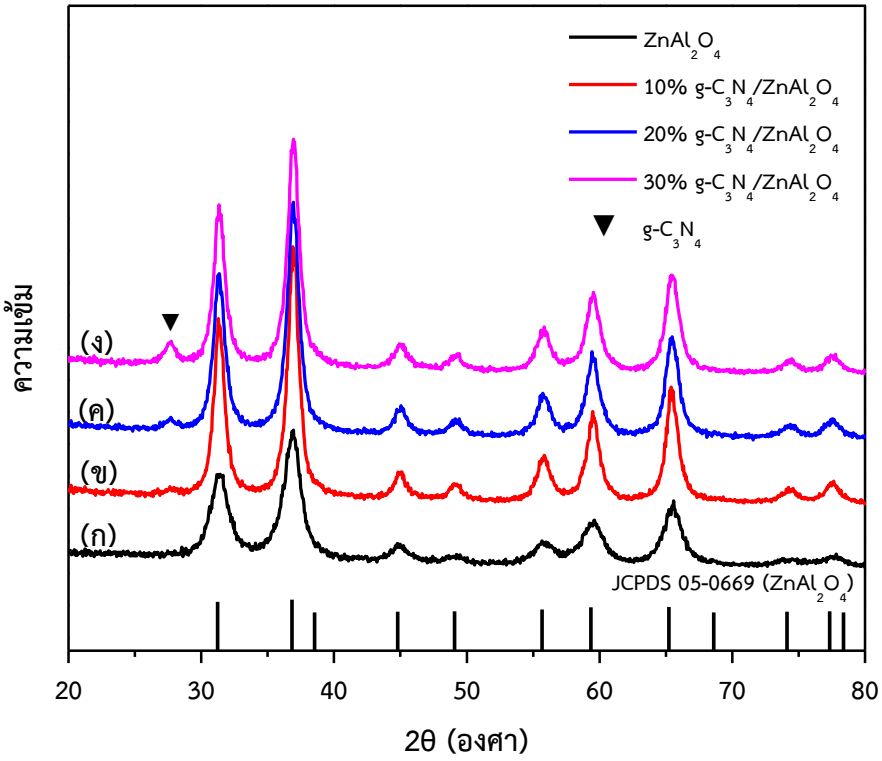
$${}^{\bullet}O_2^- + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.10)$$

กลไกดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลน้อยลง เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของตัวเร่งอีกตัวได้จึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูสูงขึ้น หรืออีกเหตุผลหนึ่งที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูให้สูงขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ คือ ขนาดช่องว่างพลังงาน ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล มีค่าช่องว่างพลังงานกว้างที่สุดจึงทำให้อัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้น้อยลง [67]

4.3 สมบัติของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต

4.3.1 สมบัติทางโครงสร้าง

เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่เติม g-C_3N_4 ปริมาณต่างกัน (g-C_3N_4 = 10%, 20% และ 30%) ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทดสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้ผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 4.8



ภาพที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30%

การศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ (g-C_3N_4 = 10 20 และ 30%) ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.8 พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟส 2 แบบ คือ เฟสสปิเนล $ZnAl_2O_4$ มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีพีคการเลี้ยวเบนในระนาบ (200) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) และ (533) สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 และเฟส g-C_3N_4 มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลที่มีพีคการเลี้ยวเบนระนาบ (002) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 87-1526 นอกจากนี้ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่นในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเติม g-C_3N_4 ปริมาณเพิ่มขึ้น จะปรากฏพีคของ g-C_3N_4 และมีความเข้มของพีคที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณการเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น

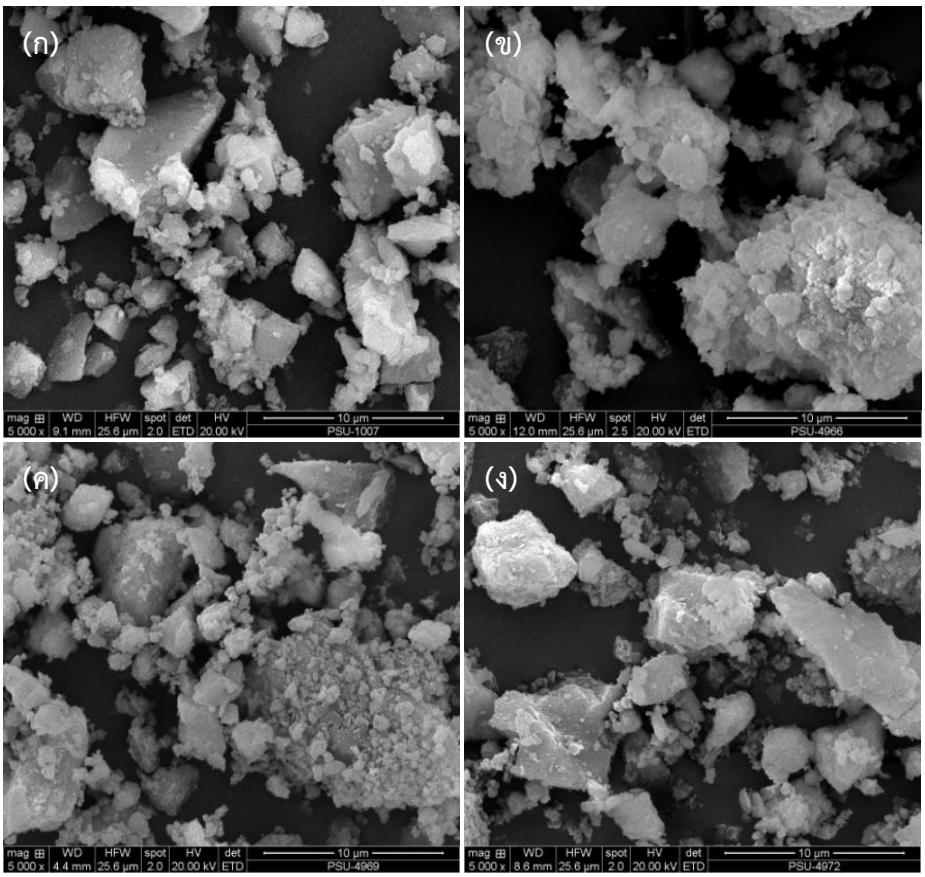
นอกจากนี้ขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์จากสมการที่ (3.1) และแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2 ซึ่งพบว่า ขนาดผลึกโตขึ้นเล็กน้อยเมื่อเติม g-C_3N_4 และขนาดผลึกของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต มีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเผาในครั้งที่สองของ ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต

ค่าคงที่แลตทิซสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2) และแสดงผลการคำนวณในตารางที่ 4.2 ซึ่งพบว่า ค่าคงที่แลตทิซของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต มีค่ามากกว่าค่าคงที่แลต-ทิซของ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ โดยค่าคงที่แลตทิซของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต มีค่าเท่ากันทุก ๆ ปริมาณของ g-C_3N_4 ในการทดลองนี้ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงค่าคงที่แลตทิซมากกว่า $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ เนื่องจากในการเตรียม g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ถูกเผาครั้งที่สองที่ 500 องศาเซลเซียส ในขณะที่ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ ไม่ถูกเผาครั้งที่สอง ซึ่งส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกที่โตขึ้น

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ ที่ปริมาณการเติม g-C_3N_4 ต่างกัน

ปริมาณ g-C_3N_4 (%)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	ช่องว่างพลังงาน (eV)
0	12.26	8.01	3.10
10%	14.99	8.08	2.84
20%	14.74	8.08	2.82
30%	14.71	8.08	2.80

นอกจากนี้เมื่อนำสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิตทั้งหมด มาศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.9

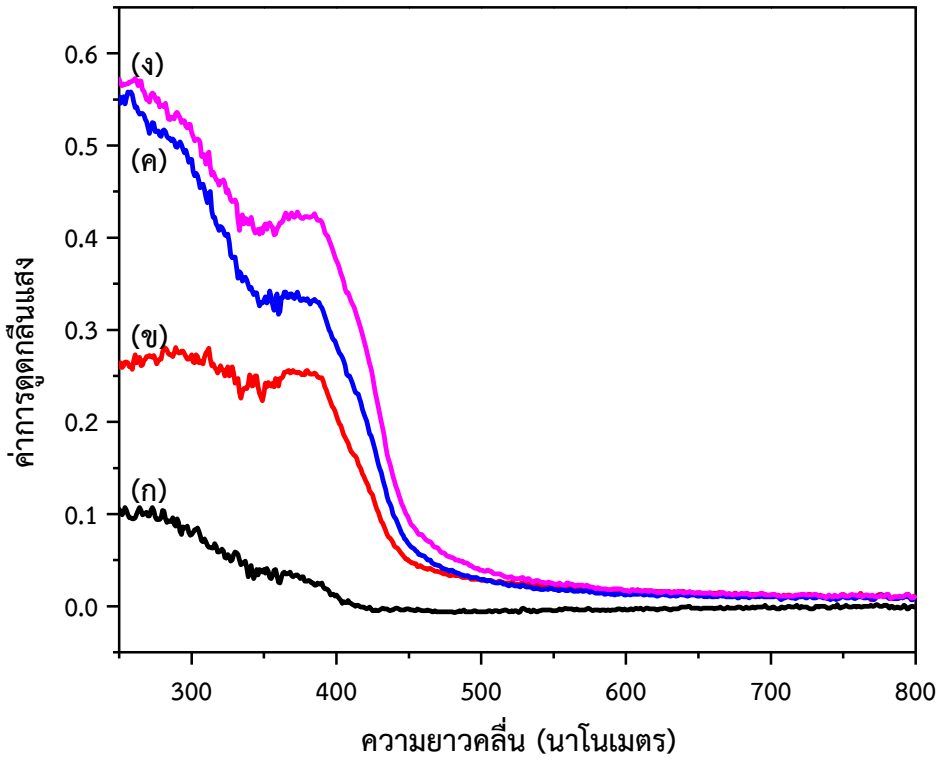


ภาพที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30%

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต (g-C_3N_4 = 10 20 และ 30%) ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.9 พบว่าอนุภาค $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ (ภาพที่ 4.9 (ก)) เกิดการเกาะกันของกลุ่มอนุภาคเพื่อลดพลังงานพื้นผิว และเมื่อปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น ทำให้สัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต (g-C_3N_4 = 10 20 และ 30%) มีลักษณะคล้ายทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (ภาพที่ 4.9 (ข)-(ง))

4.3.2 สมบัติทางแสง

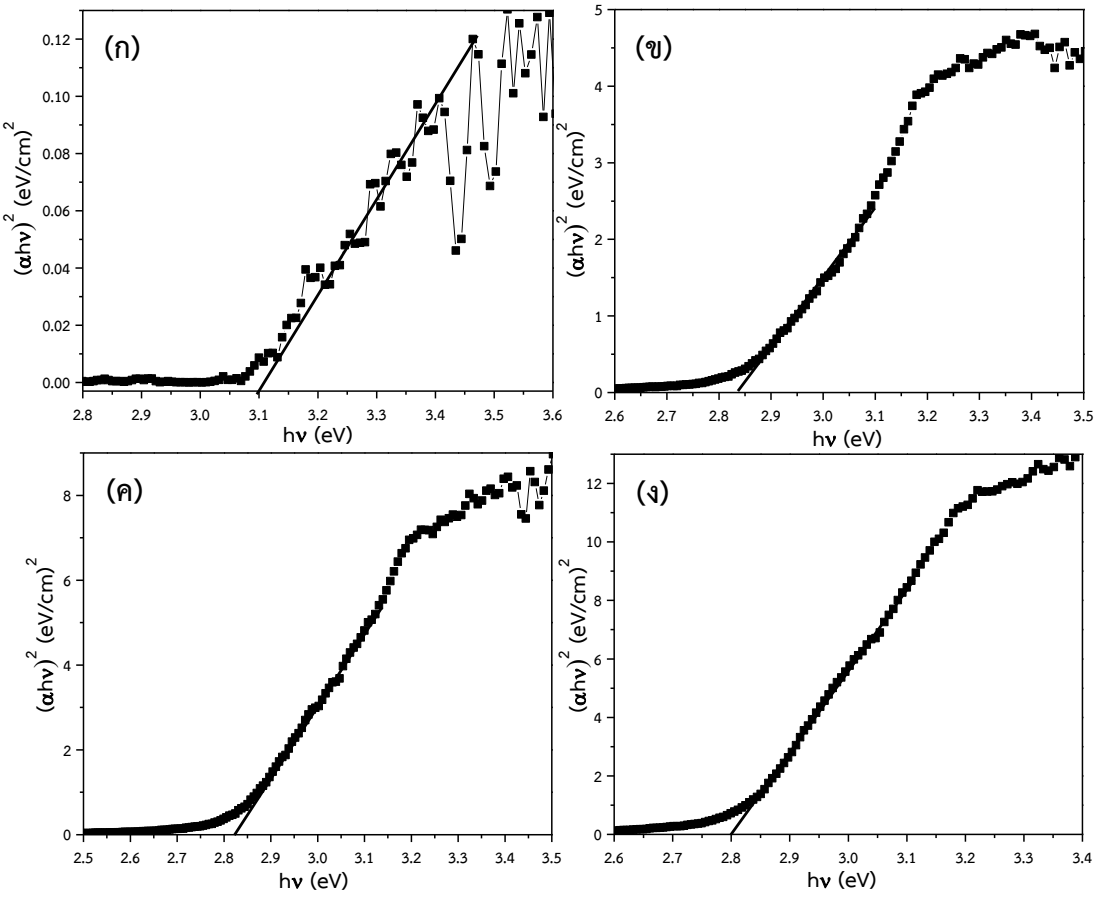
เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ ที่เติม g-C_3N_4 ปริมาณต่างกัน (g-C_3N_4 = 10 20 และ 30%) ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30%

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.10 พบว่าสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ (ภาพที่ 4.10 (ก)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร เล็กน้อย ในขณะที่ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต (ภาพที่ 4.10 (ข-ง)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร โดยขอบการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปด้านความยาวคลื่นที่ยาวกว่าหรือพลังงานน้อยกว่าเมื่อปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่า g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต สามารถดูดกลืนแสงได้เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น เนื่องจาก g-C_3N_4 มีความเสถียรสูงสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ดี [31, 72]

จากผลการทดลองการดูดกลืนแสงในภาพที่ 4.10 สามารถหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างโดยอาศัยโมเดลของ Tauc ดังแสดงในสมการที่ (3.3) และเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.11 และตารางที่ 4.2 พบว่า ช่องว่างพลังงานของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แคบกว่าช่องว่างพลังงานของ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ และปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ลดลง เนื่องจากตำหนิหรือข้อบกพร่องภายในสารตัวอย่าง ก่อให้เกิด band tail energy ระหว่างแถบต้องห้ามของสารตัวอย่าง [64]

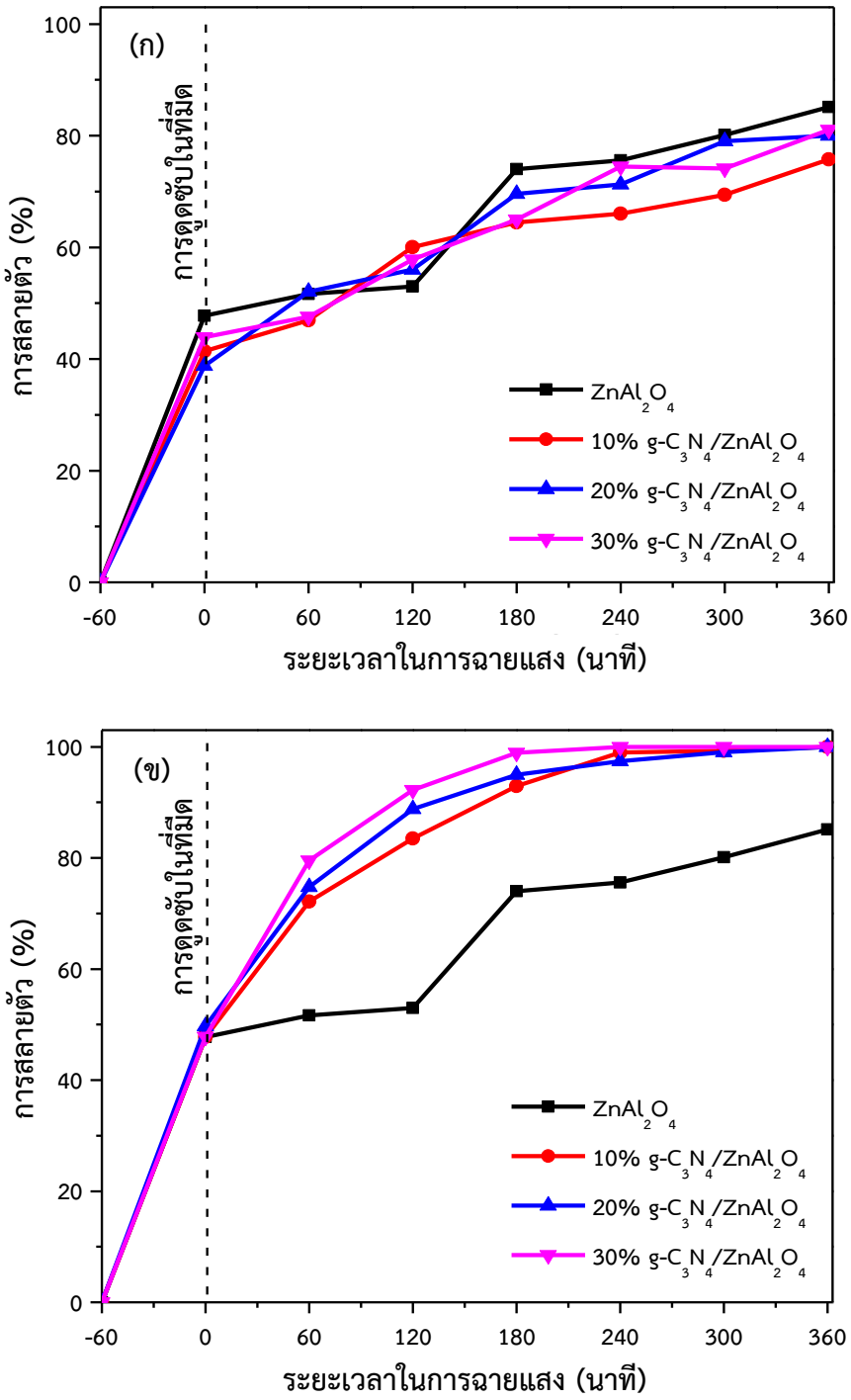


ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30%

ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ แสดงดังภาพที่ 4.11 โดยค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างหาได้จากการลากเส้นตรงตัดแกน y = 0 หรือ $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ซึ่งจุดตัดแกน x คือ ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง สำหรับค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.2

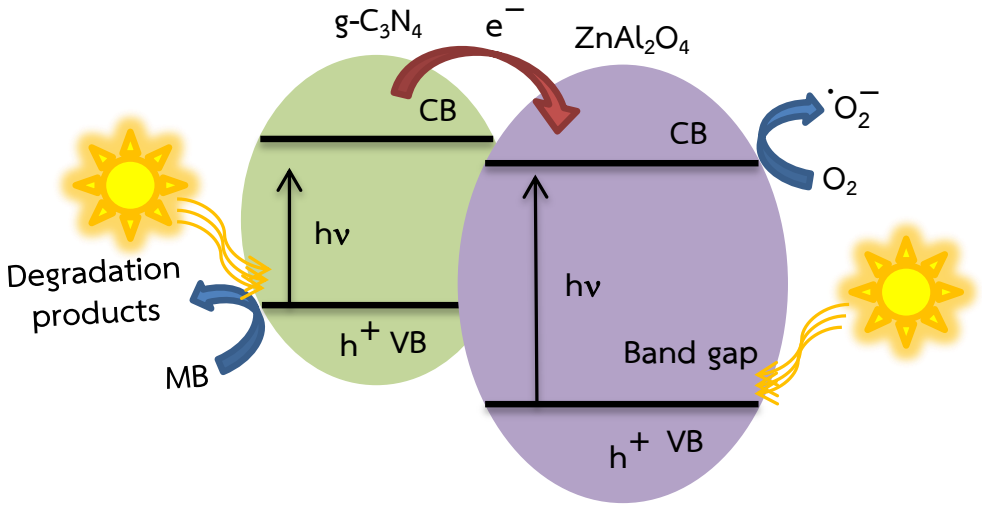
4.3.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ปริมาณสารเติมต่างกัน (g-C_3N_4 = 10 20 และ 30%) ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer จากการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงยูวีและวิสิเบิลเป็นเวลา 360 นาที ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อเติม g-C_3N_4 ปริมาณต่าง ๆ กัน (ก) 0% (ข) 10% (ค) 20% และ (ง) 30%

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.12 พบว่าสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการฉายแสงยูวีและวิสิเบิลนานขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการฉายแสงนานขึ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำได้อย่างต่อเนื่องส่งผลให้เมทิลีนบลูถูกสลายได้สูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอิทธิพลของปริมาณสารเติม g-C_3N_4 พบว่า g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่เติม g-C_3N_4 30 เปอร์เซ็นต์ สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงที่สุดทั้งภายใต้แสงยูวีและวิสิเบิล เนื่องจากสารตัวอย่างที่มีปริมาณสารเติม g-C_3N_4 เพิ่มขึ้น เกิดช่องว่างพลังงานที่แคบลงส่งผลให้อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นเพิ่มขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูนที่ปริมาณสารเติม g-C_3N_4 สูง ๆ ดีขึ้น



ภาพที่ 4.13 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต [13]

กลไกการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงได้ดังภาพที่ 4.13 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวีและวิสิเบิล อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำทำให้เกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ของ $ZnAl_2O_4$ และ g-C_3N_4 จากนั้นอิเล็กตรอนของ g-C_3N_4 เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ $ZnAl_2O_4$ ต่อมาอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล และออกซิเจนรับอิเล็กตรอนมากลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิไดซ์ ในขณะเดียวกันโฮลจากแถบวาเลนซ์ของ g-C_3N_4 ทำปฏิกิริยากับเมทิลีนบลู เกิดการย่อยสลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

กลไกการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้ [70, 71]

$$g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB} \quad (4.11)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4.12)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (4.13)$$

$$2e^- + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (4.14)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (4.15)$$

$${}^{\bullet}OH + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.16)$$

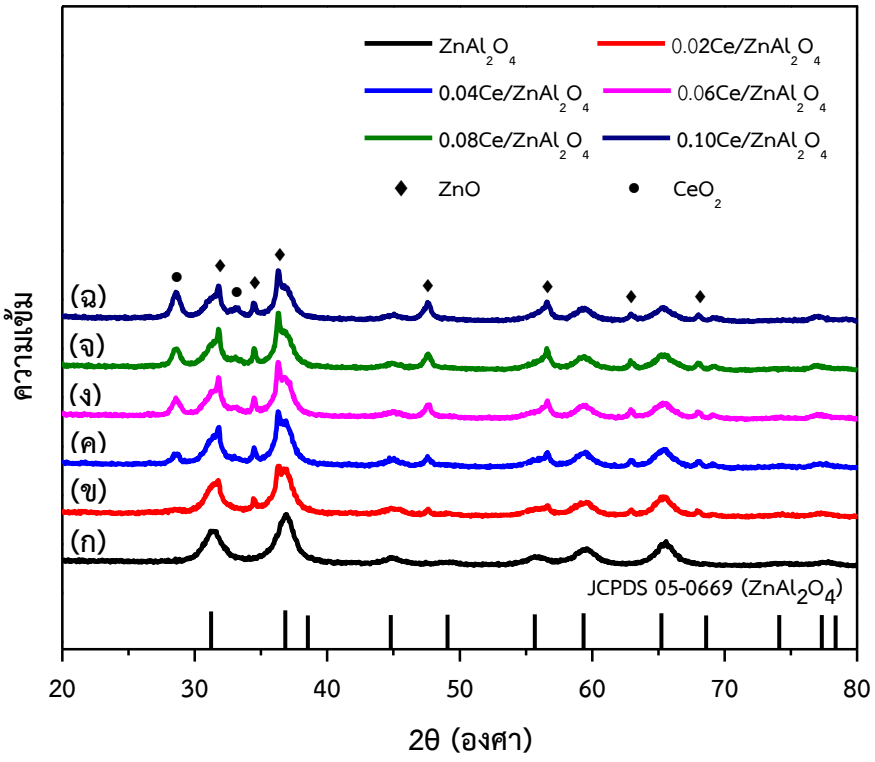
$${}^{\bullet}O_2^- + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.17)$$

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา g-C_3N_4/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ เมื่อมีการเติม g-C_3N_4 ทำให้ค่าช่องว่างพลังงานลดลงเนื่องจากการมีค่าช่องว่างพลังงานที่แคบลงจะมีความว่องไวมากในปฏิกิริยาส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูสูงขึ้นทำให้จำนวนของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นเพิ่มขึ้น จะส่งผลต่อการเกิดไฮดรอกซิลเรดิคอลในปริมาณมากทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นด้วย [73]

4.4 สมบัติของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต

4.4.1 สมบัติทางโครงสร้าง

เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่เติมความเข้มข้นของซีเรียมต่างกัน (Ce = 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.1 มิลลิโมล) ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 มิลลิโมล (ข) 0.02 มิลลิโมล (ค) 0.04 มิลลิโมล (ง) 0.06 มิลลิโมล (จ) 0.08 มิลลิโมล (ฉ) 0.1 มิลลิโมล

การศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ (Ce = 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.1 มิลลิโมล) ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.14 พบว่าสารตัวอย่างแสดงเฟส 3 แบบ คือ เฟสสปิเนล $ZnAl_2O_4$ มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีพีคการเลี้ยวเบนในระนาบ (200) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) และ (533) สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 เฟส ZnO มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ที่มีพีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (202) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 และเฟส CeO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีพีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) และ (200) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 34-0394 และไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนอื่นในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังนั้นจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ จะเกิดขึ้นเมื่อซีเรียมมีความเข้มข้นต่ำ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เกิดขึ้นเมื่อซีเรียมมีความเข้มข้นสูงขึ้น (0.02 0.04 0.06 0.08 หรือ 0.1 มิลลิโมล) และความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้น ก่อให้เกิดเฟส ZnO และ CeO_2 เนื่องจากที่ความเข้มข้นของซีเรียมสูงทำให้เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่าง $ZnAl_2O_4$, ZnO และ CeO_2

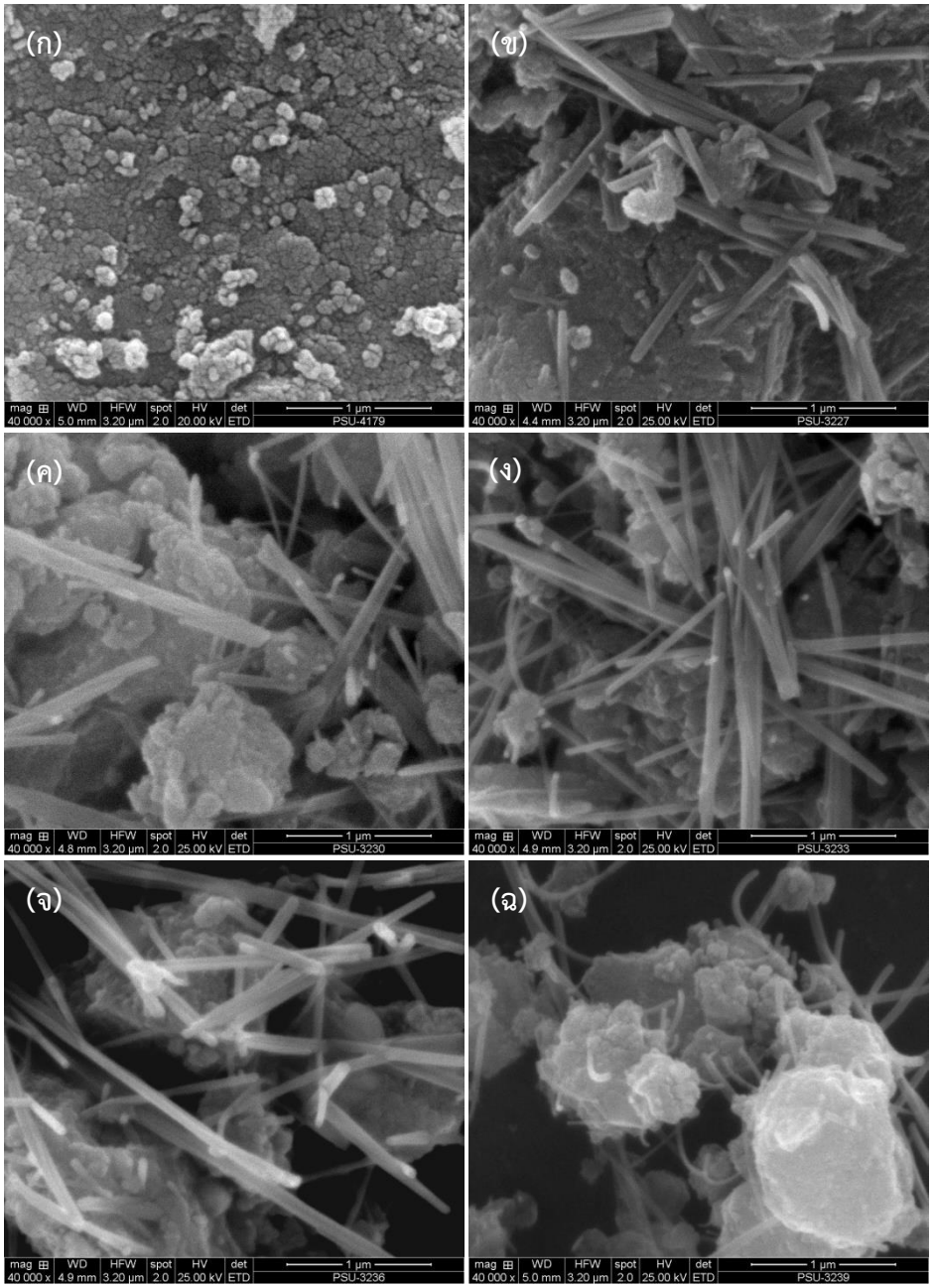
นอกจากนี้ขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์จากสมการที่ (3.1) และแสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า ขนาดผลึกของ $ZnAl_2O_4$ ที่ความเข้มข้นซีเรียมเพิ่มขึ้นมีขนาดโตกว่า $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ ที่ความเข้มข้นซีเรียม 0.02 และ 0.04 มิลลิโมล มีขนาดผลึกโตเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นซีเรียม 0.06 0.08 และ 0.1 มิลลิโมล ขนาดผลึกลดลง อาจเนื่องจากการเกิด Ce-O-Zn ที่ผิวของซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียมซึ่งสามารถยับยั้งการโตของผลึกได้ [69]

ค่าคงที่แลตทิซสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2) และแสดงผลการคำนวณในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่า ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียมเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ เนื่องจากซีเรียมไอออน (Ce^{3+}) มีรัศมีไอออนขนาด 0.102 นาโนเมตร (102 pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ที่รัศมีไอออนขนาด 0.074 นาโนเมตร (74 pm) เป็นไปได้ยากที่ซีเรียมไอออนจะแทนที่ลงในซิงค์ไอออน เนื่องจากกฎของ Hume-Rothery ระบุว่าการแทนที่ของสารละลายของแข็งจะต้องมีรัศมีไอออนต่างกันไม่เกิน 15% ดังนั้นซีเรียมไอออนจึงเกิดการแทรกที่ในตำแหน่งของซิงค์ไอออนในซิงค์อลูมิเนท [51] และการลดลงของแลตทิซเป็นผลมาจากการเกิดเฟสที่สองของ CeO_2 และ ZnO [69]

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน

Ce (mmol)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	ช่องว่างพลังงาน (eV)
0	12.19	8.01	3.20
0.02	26.16	7.96	3.19
0.04	35.97	7.96	3.19
0.06	30.01	7.96	3.18
0.08	21.49	7.95	3.18
0.10	23.79	7.96	3.18

นอกจากนี้เมื่อนำสารตัวอย่าง CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิตทั้งหมด มาศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดลองดังภาพที่ 4.15

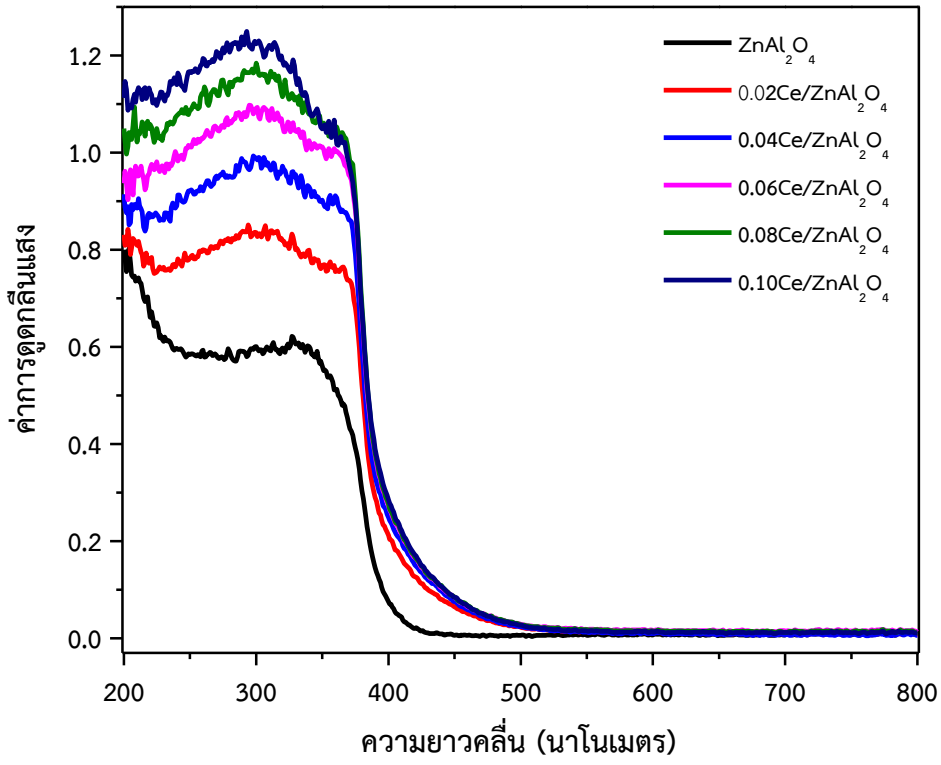


ภาพที่ 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 มิลลิโมล (ข) 0.02 มิลลิโมล (ค) 0.04 มิลลิโมล (ง) 0.06 มิลลิโมล (จ) 0.08 มิลลิโมล (ฉ) 0.1 มิลลิโมล

การศึกษาทางสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต (Ce = 0.02 0.04 0.06 0.08 หรือ 0.1 มิลลิโมล) ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.15 พบว่าอนุภาค $ZnAl_2O_4$ ที่บริสุทธิ์ (ภาพที่ 4. 15 (ก)) มีโครงสร้างคล้ายฟองน้ำเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคทรงกลม อนุภาคของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต มีโครงสร้างแบบแท่งและคล้ายฟองน้ำที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคทรงกลม (ภาพที่ 4.15 (ข)-(ฉ))

4.4.2 สมบัติทางแสง

เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (Ce = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 หรือ 0.1 มิลลิโมล) ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำมาทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.16

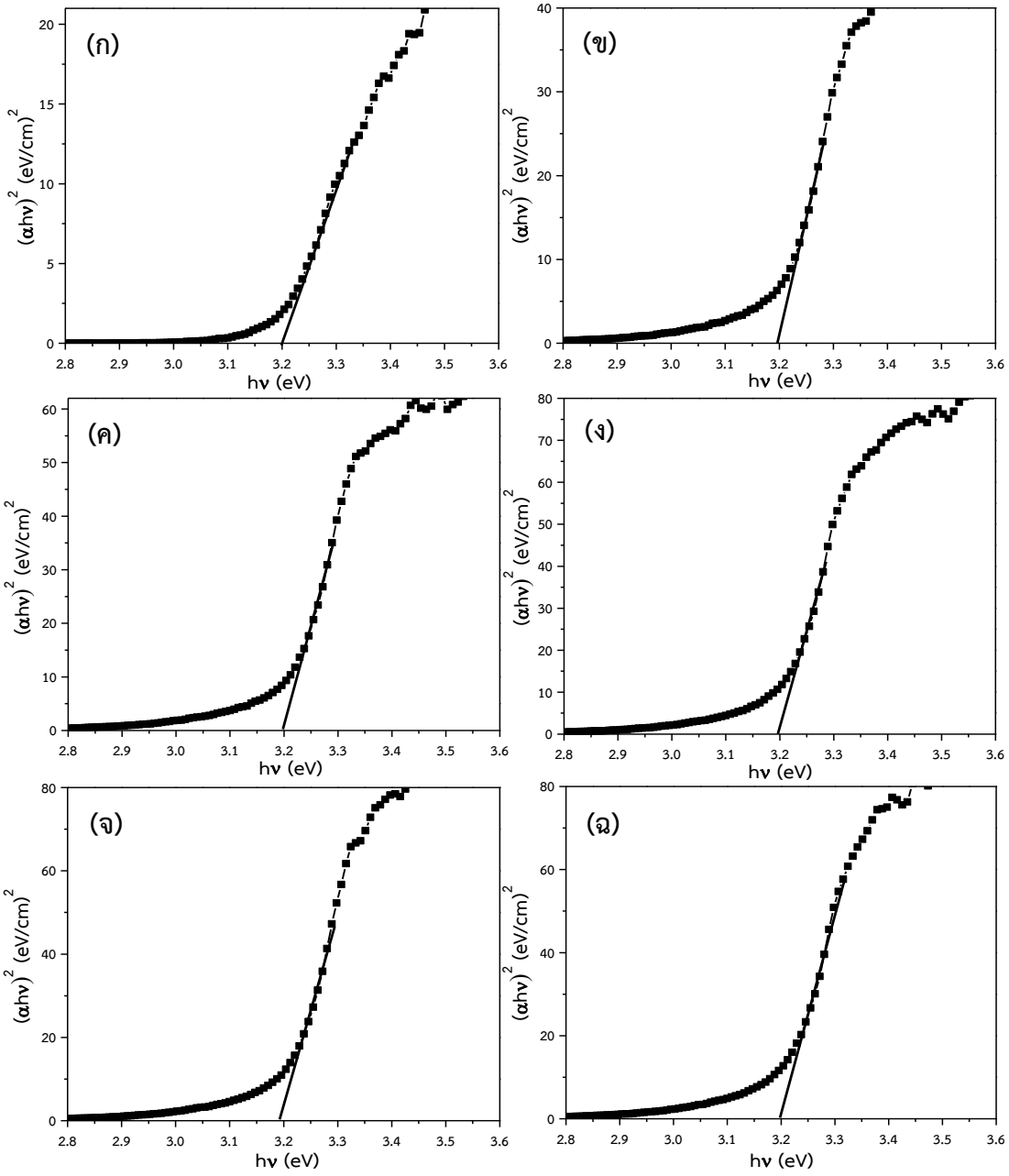


ภาพที่ 4.16 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 มิลลิโมล (ข) 0.02 มิลลิโมล (ค) 0.04 มิลลิโมล (ง) 0.06 มิลลิโมล (จ) 0.08 มิลลิโมล (ฉ) 0.1 มิลลิโมล

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.16 พบว่าสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสั้นกว่า 400 นาโนเมตร ในขณะที่ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร โดยขอบการดูดกลืนแสงจะเคลื่อนไปด้านความยาวคลื่นที่ยาวกว่าหรือพลังงานน้อยกว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองการดูดกลืนแสงในภาพที่ 4.16 สามารถหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างโดยอาศัยสมการของ Tauc ดังแสดงในสมการที่ (3.3) และเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.17 และตารางที่ 4.3 พบว่า ช่องว่างพลังงานของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แคบกว่าช่องว่างพลังงานของ $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ และปริมาณความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้ช่องว่างพลังงานของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ลดลงเล็กน้อยอาจเนื่องมาจากซีเรียมไอออนอยู่บริเวณขอบเกรนทำให้ชั้นพลังงานภายในแถบต้องห้ามเกิดช่องว่างของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอน

ในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำที่มีพลังงานโฟตอนต่ำทำให้เกิดช่องว่างพลังงานแคบลง [74]

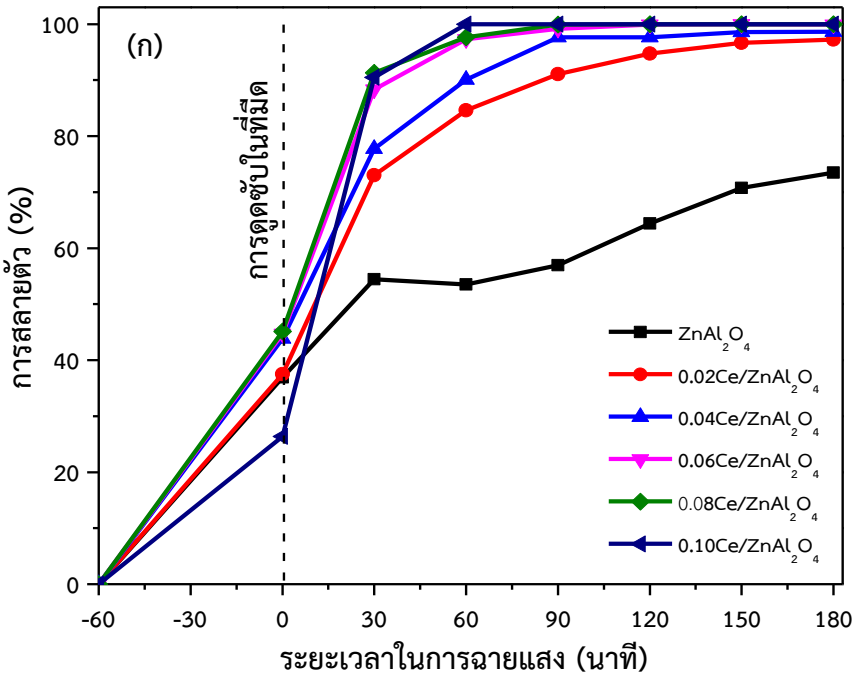


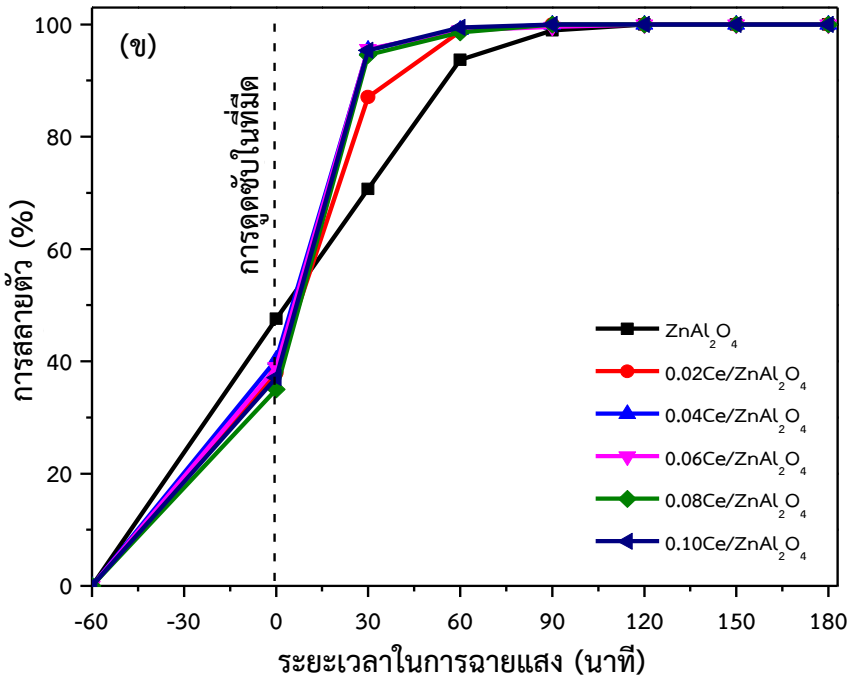
ภาพที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 มิลลิโมล (ข) 0.02 มิลลิโมล (ค) 0.04 มิลลิโมล (ง) 0.06 มิลลิโมล (จ) 0.08 มิลลิโมล (ฉ) 0.1 มิลลิโมล

ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ แสดงดังภาพที่ 4.17 โดยค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างหาได้จากการลากเส้นตรงตัดแกน y = 0 หรือ $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ซึ่งจุดตัดแกน x คือ ค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง สำหรับค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.3

4.4.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

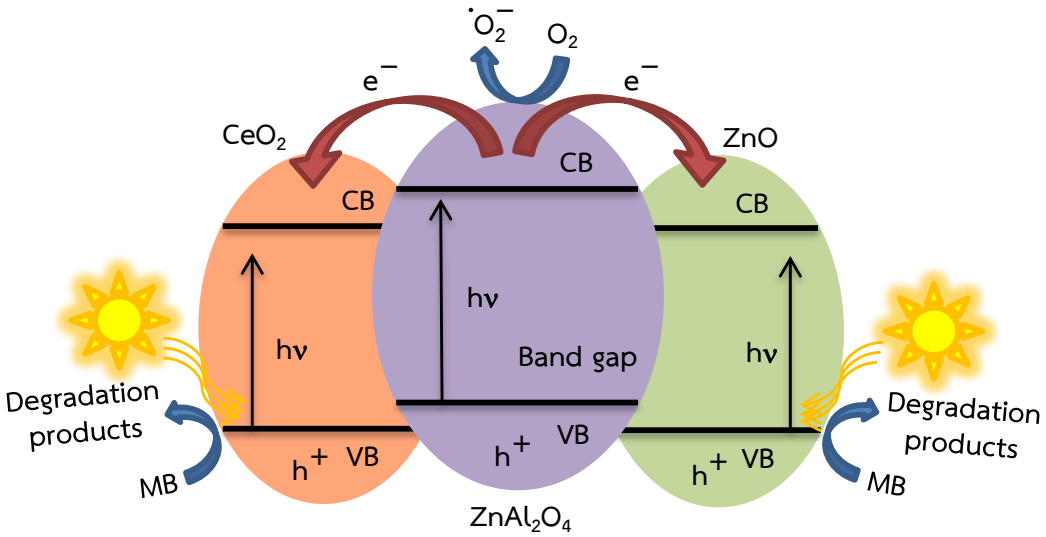
เมื่อนำสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ซึ่งผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer จากการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงยูวีและวิสิเบิลเป็นเวลา 180 นาที ดังแสดงในภาพที่ 4.18





ภาพที่ 4.18 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉาย (ก) แสงยูวี และ (ข) แสงวิสิเบิล ของสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นซีเรียมต่างกัน (ก) 0 มิลลิโมล (ข) 0.02 มิลลิโมล (ค) 0.04 มิลลิโมล (ง) 0.06 มิลลิโมล (จ) 0.08 มิลลิโมล (ฉ) 0.1 มิลลิโมล

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.18 พบว่า สารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มขึ้นเมื่อฉายแสงยูวีและวิสิเบิลในเวลาที่นานขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความเข้มข้นของซีเรียมพบว่า CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นสูงกว่าสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าทั้งภายใต้แสงยูวีและวิสิเบิล สารตัวอย่างมีปริมาณความเข้มข้นของซีเรียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มขึ้นและยังมีค่าช่องว่างพลังงานที่แคบลงอีกด้วย [73]



ภาพที่ 4.19 กลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต [9, 13]

กลไกการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงได้ดังภาพที่ 4.19 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับพลังงานกระตุ้นจากแสงยูวีและวิสิเบิล อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปยังแถบการนำทำให้เกิดโฮลที่แถบวาเลนซ์ของ $ZnAl_2O_4$, CeO_2 และ ZnO จากนั้นอิเล็กตรอนของ $ZnAl_2O_4$ เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ CeO_2 และ ZnO ต่อมาอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน ซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนมาทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอล และออกซิเจนรับอิเล็กตรอนมากลายเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์รับอิเล็กตรอนและกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอล ซึ่งเป็นอนุมูลอิสระหรือตัวออกซิไดซ์ ในขณะเดียวกันโฮลจากแถบวาเลนซ์ของ CeO_2 และ ZnO ทำปฏิกิริยากับเมทิลีนบลู เกิดการย่อยสลายจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

กลไกการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้ [70, 71]]

$$CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4 + h\nu \rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB} \quad (4.18)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4.19)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (4.20)$$

$$2e^- + O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (4.21)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- + O_2 \quad (4.22)$$

$${}^{\bullet}OH + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.23)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + MB \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (4.24)$$

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CeO_2,ZnO/$ZnAl_2O_4$ คอมพอสิตเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ การเจือซีเรียมสามารถยับยั้งการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเพิ่มขึ้นหรือเมื่อมีการเจือซีเรียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าช่องว่างพลังงานลดลง เมื่อค่าช่องว่างพลังงานลดลงทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไปยังแถบการนำเพิ่มขึ้นเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการเกิดไฮดรอกซิล-เรดิคอลในปริมาณมากซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูอีกด้วย [20, 73]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์อลูมิเนท ($ZnAl_2O_4$) ซิงค์อลูมิเนทที่ความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่างกัน ($ZnO/ZnAl_2O_4$) ซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์ ($g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$) และซิงค์อลูมิเนทที่เจือด้วยซีเรียม ($CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4$) เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนเนื่องจากสามารถทำได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการไม่ซับซ้อน และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณมาก

2. สารตัวอย่างที่สังเคราะห์เมื่อนำมาทดสอบด้วยเทคนิค TGA XRD และ SEM พบว่าสารตัวอย่างถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สารตัวอย่างแสดงเฟส $ZnAl_2O_4$ และ CeO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และเฟส ZnO และ $g\text{-}C_3N_4$ มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล-เวิร์ทไซต์ พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS และไม่มีพีคการเลี้ยวเบนอื่น จากภาพ SEM ของแต่ละสารตัวอย่างจะมีอนุภาคทรงกลมที่เกาะกลุ่มกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิว

3. สารตัวอย่างที่สังเคราะห์นำมาทดสอบสมบัติทางแสง พบว่า $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสั้นกว่า 400 นาโนเมตร ในขณะที่ $ZnO/ZnAl_2O_4$, $gC_3N_4/ZnAl_2O_4$ และ $CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร ค่าช่องว่างพลังงาน $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่ลดลง $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ และ $CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต เมื่อความเข้มข้นของสารเติม $g\text{-}C_3N_4$ และซีเรียมเพิ่มขึ้น ตามลำดับ ทำให้ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นและเกิดการสร้างชั้นพลังงานภายในแถบต้องห้ามส่งผลให้ช่องว่างพลังงานลดลง

4. จากการทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของสารตัวอย่าง $ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่สารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล สารตัวอย่าง $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่เติม $g\text{-}C_3N_4$ 30 เปอร์เซ็นต์ และสารตัวอย่าง $CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ที่ความเข้มข้นของซีเรียม 0.10 มิลลิโมล มีประสิทธิภาพดีที่สุด ซึ่ง $ZnO/ZnAl_2O_4$ และ $g\text{-}C_3N_4/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ใช้เวลาในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู 360 นาที และ $CeO_2,ZnO/ZnAl_2O_4$ คอมพอสิต ใช้เวลา 180 นาที

5. สารตัวอย่างทุกตัวเป็นวัสดุคอมพอสิตทำให้สารตัวอย่างมีการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลช้าลงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีการอื่นเพื่อเปรียบเทียบสมบัติของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน

2. ควรมีการศึกษาการย่อยสลายสีย้อมอื่น ๆ เพื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

3. ควรมีการศึกษาสภาพแวดล้อมจริงเพื่อนำไปใช้จริง

บรรณานุกรม

[1] สิทธิกร จรจะนะ, การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของวัสดุผสม สารประกอบเงิน-บิสมัทโมลิบเดตและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2559.

[2] วิชุดา หล้าโฉม และ ปวีณา เหลากูล, การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของ ZnO แบบทรงกลมกลวงเจือด้วยเหล็กโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล, วารสารวิทยาศาสตร์ มศว ปีที่ 34 ฉบับที่ 2 ธันวาคม (2561) หน้า 47-64.

[3] Imen Tbessi, Mónica Benito, Elies Molins, Jordi LIorca, Azza Touati, Sami Sayadi, Wahiba Najjar, Effect of Ce and Mn co-doping on photocatalytic performance of sol-gel TiO_2, Solid State Sciences 88 (2019) 20–28.

[4] Shanmugam Sumathi, A. Kavipriy, Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate, Solid State Sciences 65 (2017) 52-60.

[5] Li ZHANG, Jian-hui YAN, Min-jie ZHOU, Yan-ping YU, Ye LIU, You-nian LIU, Photocatalytic degradation and inactivation of Escherichia coli by $ZnO/ZnAl_2O_4$ with heteronanostructures, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 24 (2014) 743−749.

[6] Zengwei Zhu, Zuoshan Wang, Junwei Di, Yumei Long, Weifeng Li, Enhanced visible-light photocatalytic properties of g-C_3N_4 by coupling with $ZnAl_2O_4$, Catalysis Communications 86 (2016) 86–90.

[7] Ravi Kant Sharma, Ranjana Ghose, Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel powder by sol–gel method, Ceramics International 40 (2014) 3209–3214.

[8] Suellen Battiston, Caroline Rigo, Eric da Cruz Severo, Marcio Antonio Mazutti, Raquel Cristine Kuhn, André Gündel, Edson Luiz Foletto, Synthesis of Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) Spinel and Its Application as Photocatalyst, Materials Research 17 (2014) 734-738.

[9] A.G. Khaledi, Shahrara Afshar, Hamideh Samari Jahromi, Improving $ZnAl_2O_4$ structure by using chelating agents, Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 855-862.

[10] Venkat Savunthari Kirankumar, Shanmugam Sumathi, Catalytic activity of bismuth doped zinc aluminate nanoparticles towards environmental remediation, Materials Research Bulletin 93 (2017) 74–82.

[11] V. Elakkiya, Yash Agarwal, Shanmugam Sumathi, Photocatalytic activity of divalent ion (copper, zinc and magnesium) doped $NiAl_2O_4$, Solid State Sciences 82 (2018) 92–98.

[12] Edson Luiz Foletto, Suellen Battiston, Jana Marimon Simões, Mariana Moro Bassaco, Letícia Severo Fagundes Pereira, Érico Marlonde Moraes Flores, Edson Irineu Müller, Synthesis of ZnAl2O4 nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process, Microporous and Mesoporous Materials 163 (2012) 29-33.

[13] Zhengru Zhu, Qidong Zhao, Xinyong Li, Hong Li, Moses Tade and Shaomin Liu, Photocatalytic performances and activities in Ag-doped $ZnAl_2O_4$ nanorods studied by FTIR spectroscopy, Catalysis Science & Technology 3 (2013) 788-796.

[14] Bicheng Zhu, Pengfei Xia, Yao Li, Wingkei Ho, Jiaguo Yu, Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C_3N_4/Ag_2WO_4 photocatalyst, Applied Surface Science (2016).

[15] Xiaojuan Zhao, Jiajie Yu, Hongda Cui, Tianhe Wang, Preparation of direct Z-scheme $Bi_2Sn_2O_7$/g-C_3N_4 composite with enhanced photocatalytic performance, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 335 (2017) 130–139.

[16] Shicheng Yan, Zhaosheng Li and Z. G. Zou, Photodegradation performance of g-C_3N_4 fabricated by directly heating melamine, Langmuir 2009, 25 (17), 10397-10401.

[17] Jihui Lang, Jiaying Wang, Qi Zhang, Xiuyan Li, Qiang Han, Maobin Wei, Yingrui Sui, Dandan Wang, Jinghai Yang, Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles, Ceramics International 42 (2016) 14175–14181.

[18] Gang Xin and Yali Meng, Pyrolysis synthesized g-C_3N_4 for photocatalytic degradation of methylene blue, Journal of Chemistry (2013).

[19] W.A.I. Tabaza, H.C. Swart, R.E. Kroon, Luminescence of Ce doped $MgAl_2O_4$ prepared by the combustion method, Physica B 439 (2014) 109–114.

[20] Lei Wang, Zhiyue Ji, Jiaojiao Lin, Ping Li, Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method, Materials Science in Semiconductor Processing 71 (2017) 401–408.

[21] Zijian Lv, Qin Zhong, Man Ou, Utilizing peroxide as precursor for the synthesis of CeO_2/ZnOcomposite oxide with enhanced photocatalytic activity, Applied Surface Science 376 (2016) 91–96.

[22] R. Kumar, Ahmad Umar, G. Kumar, M. S .Akhtar, Yao Wang, S. H. Kim, Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye, Ceramics International 41 (2015) 7773–7782.

[23] รวินิภา ศรีมูล, การบำบัดสีย้อมในน้ำเสียด้วยกระบวนการดูดซับ, วารสารวิทยาศาสตร์ มข. ปีที่ 44 เล่มที่ 3 หน้า 419-434.

[24] นิตยา ผาสุขพันธุ์. (2558). การบำบัดสีย้อมผ้าจากน้ำเสีย โรงงานฟอกย้อมสิ่งทอด้วยจุลินทรีย์. วารสารสิ่งแวดล้อม ปีที่ 19 (ฉบับที่ 1) หน้า 17-24.

[25] “วิธีบำบัดน้ำเสียจากการฟอกย้อม” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://otop.dss.go.th/index.php/en/2014-10-09-08-12-02/2014-10-09-08-12-02/101-2016-11-15-07-10-54 (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[26] “โครงสร้างผลึกแบบสปิเนล” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://doi.nrct.go.th/ListDoi/Download/256044/ef73e0bbb78a9155f6ab795b69f6d56b? (สืบค้น 6 เมษายน 2561).

[27] วิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล, นาโนสปิเนลเฟอร์ไรต์ (Nano Spinel Ferrites), วารสารฟิสิกส์ไทย ปีที่ 33 (2016) หน้า 7-10.

[28]“กราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://lcac.sci.ku.ac.th/joomlaCMS/index.php/th/eng/52-graphitic-carbon-nitride-2 (สืบค้น 2มิถุนายน 2562).

[29] Devthade Vidyasagar, Sachin G. Ghugal, Suresh S. Umare & Murali Banavoth, Extended π-conjugative n-p type homostructural graphitic carbon nitride for photodegradation and charge-storage applications, Scientific Reports 9 (2019) 7186.

[30] “Graphitic carbon nitride” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://schneppgroup.wordpress.com/research/susnano/gcn/ (สืบค้น 14 กันยายน 2562).

[31] Yalin Yang, Baodong Mao, Guan Gong, DiLi, Yanhong Liu, Weijing Cao, Lei Xing, Jun Zeng, Weidong Shi, Shouqi Yuan, In-situ growth of Zn–$AgIn_5S_8$ quantum dots on g-C_3N_4 towards 0D/2D heterostructured photocatalysts with enhanced hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 15882-15891.

[32] สุเมธา สุวรรณบูรณ์. การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์; โรงพิมพ์ดิจิตอล, 2555, หน้า 63-65.

[33] “การดูดกลืนแสงของสารประกอบอินทรีย์” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page3_3.html (สืบค้น 7 กันยายน 2562).

[34] “ประเภทของสีย้อม” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.tpa.or.th/writer/read_this_book_topic.php?pageid=6&bookID=370&read=true&count=true (สืบค้น 17 กันยายน 2562).

[35] “สารเคมีในอุตสาหกรรมสีย้อม” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://comptox.sci.ku.ac.th/dyes.php (สืบค้น 17 กันยายน 2562).

[36] “Acid blue 45” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-blue-45.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[37] “การย้อม” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.ttcexpert.com/lesson3.html ที่มาจากหนังสือกระบวนการทางเคมีสิ่งทอ ผศ.ดร.อภิชาติ สนธิสมบัติ (สืบค้น 17 กันยายน 2562).

[38] “Direct orange 25” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-orange-25.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[39] “Methylene blue” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://cameo.mfa.org/wiki/CI_52015,_Methylene_Blue,_Basic_Blue_9,_LC (สืบค้น 18/09/2562).

[40] “Disperse red 220” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-red-220.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[41] “Reactive blue 109” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-109.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[42] “Tartrazine” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.chm.bris.ac.uk/motm/tartrazine/tartrazineh.htm (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[43] “Indigo pigment blue 66” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.dyestuffintermediates.com/pigment-dye/pigment-blue-66.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[44] “Mordant black 1” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/mordant-dyes/mordant-black-1.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[45] “Sulfur black 1” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.worlddyevariety.com/sulphur-dyes/sulphur-black-1.html (สืบค้น 18 กันยายน 2562).

[46] “กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://ethesisarchive.library.tu.ac.th/thesis/2015/TU_2015_5609033526_3641_2677.pdf (สืบค้น 30 กันยายน 2561).

[47] “กระบวนการ Photocatalytic” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqr.pdf (สืบค้น 30 กันยายน 2561).

[48] “ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www/.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/269_25-30.pdf (สืบค้น 30 กันยายน 2561).

[49] “ความบกพร่องในผลึก” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.academia.edu/22830933/Chapter_2_Crystal_Defects (สืบค้น 12 กันยายน 2562).

[50] “Solid Solution Strengthening” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://textbooks.elsevier.com/manualsprotectedtextbooks/9780750663809/Static/alloys/alloys2a.htm (สืบค้น 1 ตุลาคม 2562).

[51] วิลเลียมส์ ดี, คาลิสเตอร์. เจ อาร์. แปลจาก Materials science and engineering an introduction (วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน) แปลโดย สุวันชัย พงษ์สุ-กิจวัฒน์ และคณะ. กรุงเทพ : ท้อป, 2548, หน้า 60-61.

[52] วิลเลียมส์ ดี, คาลิสเตอร์. เจ อาร์. แปลจาก Materials science and engineering an introduction (วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน) แปลโดย สุวันชัย พงษ์สุ-กิจวัฒน์ และคณะ. กรุงเทพ : ท้อป, 2548, หน้า 58.

[53] “Substitutional impurity” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.chaosuan.me.engr.tu.ac.th/chaosuan2/Handouts_ME414_files/lecture-2.pdf (12 กันยายน 2562).

[54] “Point defectsc” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_5/backbone/r5_2_1.html (สืบค้น 11 กันยายน 2562).

[55] “ความไม่สมบูรณ์ของผลึก” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://ces.wu.ac.th/news/08/n23378.pdf (สืบค้น 11 กันยายน 2562).

[56] “Defects in Crystals” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/12%3A_Solids/12.4%3A_Defects_in_Crystals (สืบค้น 11 กันยายน 2562).

[57] “Edge dislocation and screw dislocation” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=dislocation (สืบค้น 11 กันยายน 2562).

[58] “ความไม่สมบูรณ์ของผลึก” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: http://www.rmutphysics.com/charud/PDF-learning/2/material/IE2302_CH4.pdf (สืบค้น 8 กันยายน 2562).

[59] “Twin boundaries” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/backbone/r7_1_1.html (สืบค้น 12 กันยายน 2562).

[60] “Dislocations and grain boundaries” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.ttu.ee/public/s/Sustainable_Energetics/materials/Engineering_for_Natural_Scientist_/L7_Strengthening_131.pdf (สืบค้น 12 กันยายน 2562).

[61] “Stacking Faults” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_5/backbone/r5_3_3.html (สืบค้น 12 กันยายน 2562).

[62] Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk and Phuwadol Bangrak, The Improvement of the Band Gap Energy and Antibacterial Activities of CeO_2/ZnO Nanocomposites Prepared by High Energy Ball Milling, Chiang Mai Journal of Science 45 (2018) 1129-1137.

[63] Manju Kurian, Christy Kunjachan, Investigation of size dependency on lattice strain of nanoceria particles synthesised by wet chemical methods, International Nano Letters 4 (2014) 73–80.

[64] Sarunya Klubnuan, Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk, Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, Optical Materials 53 (2016) 134–141.

[65] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh, Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder, Ceramics International 26 (2000) 351-357.

[66] A. Elhalil, R. Elmoubarki, A. Machrouhi, M. Sadiq, M. Abdennouri, S. Qourzal, N. Barka, Photocatalytic degradation of caffeine by ZnO-$ZnAl_2O_4$ nanoparticles derived from LDH structure, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 3719-3726.

[67] วรารัตน์ สมรักษา, พงศธร อมรพิทักษ์สุข และ สุเมธา สุวรรณบูรณ์, อิทธิพลของความเข้มข้นของ KOH ต่อการเกิดเฟสคอมพอสิท ZnO/$ZnAl_2O_4$ และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง,

วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 24 (ฉบับที่ 3) กันยายน–ธันวาคม พ.ศ. 2562 หน้า 1071-1084.

[68] Ahmed Saeed Hassanien, Alaa Ahmed Saad Akl, Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films, Superlattices and Microstructures 89 (2016) 153-169.

[69] Sumetha Suwanboon, Pongsaton Amornpitoksuk, Apinya Sukolrat, Nantakan Muensit, Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method, Ceramics International 39 (2013) 2811-2819.

[70] Mozhgan Shahmirzaee, Mahdi Shafiee Afarani, Amir Masoud Arabi, Ahmad Iran Nejhad, In situ crystallization of $ZnAl_2O_4$/ZnO nanocomposite on alumina granule for photocatalytic purification of wastewater, Research on Chemical Intermediates 43 (2017) 321–340.

[71] Mitra Mousavi, Aziz Habibi-Yangjeh, Ternary g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag_3VO_4 nanocomposites: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants, Materials Chemistry and Physics (2015) 1-10.

[72] Wei Liu, Mingliang Wang, Chunxiang Xu , Shifu Chen, Facile synthesis of g-C_3N_4/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties, Chemical Engineering Journal 209 (2012) 386–393.

[73] วัชรพล นันทอุปการ และ ณัฐญา คุ้มทรัพย์, ผลของระยะเวลาการใช้คลื่นอัลตร้าโซนิคต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงชนิดไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน, วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 23 (ฉบับที่ 2) พฤษภาคม–สิงหาคม พ.ศ. 2561.

[74] Mohammad Mansoob Khan, Sajid Ali Ansari, Debabrata Pradhan, Do Hung Han, Jintae Lee and Moo Hwan Cho, Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO_2 Nanostructures for Visible Light Activities, Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 9754–9763.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล วรารัตน์ สมรักษา
รหัสประจำตัวนักศึกษา 6010220052
วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์ (วท.บ.) (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2559

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

2561 ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

วรารัตน์ สมรักษา, พงศธร อมรพิทักษ์สุข และ สุเมธา สุวรรณบูรณ์, อิทธิพลของความเข้มข้นของ KOH ต่อการเกิดเฟสคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 24 (ฉบับที่ 3) กันยายน – ธันวาคม พ.ศ. 2562 หน้า 1071-1084