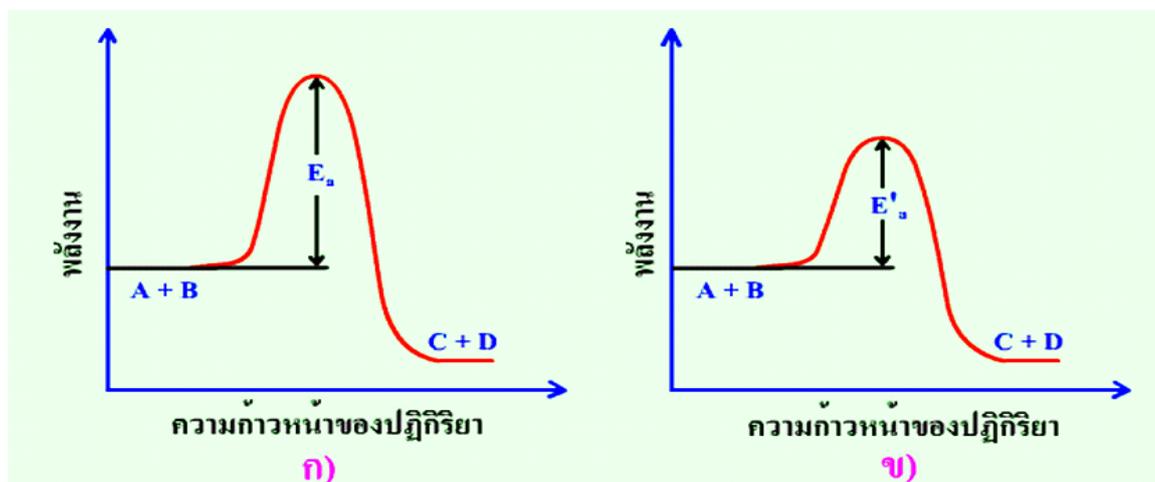


บทที่ 2

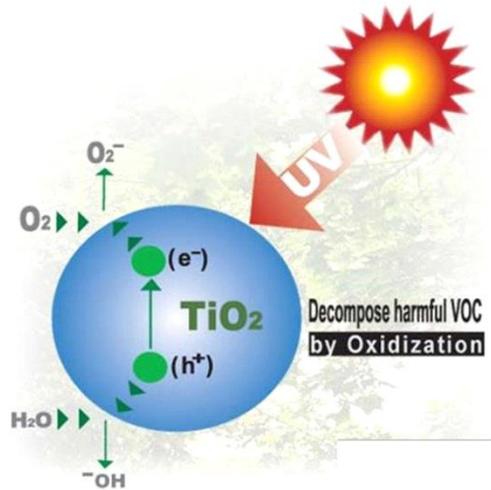
ทฤษฎี

2.1 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก [11-12]

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติกเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วมด้วย ซึ่งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบนี้เป็นแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) คือ การเร่งที่ผิวหน้าระหว่างสถานะที่ต่างกันของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งสถานะ โดยทั่วไป โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกดูดซับ (absorbed) ไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและ โมเลกุลที่ถูกดูดซับจะเริ่มทำปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.1 (ก) ซึ่งแสดงพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่าปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.1 (ข) โดยที่การลดพลังงานก่อกัมมันต์นี้จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น



รูปที่ 2.1 (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [11]



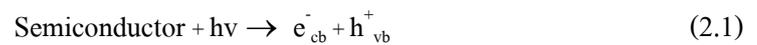
รูปที่ 2.2 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกบนตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ [11]

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกมีองค์ประกอบ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. พลังงานแสงซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน (Band Gap) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. น้ำ
4. ออกซิเจนหรือตัวออกซิแดนซ์ (Oxidants) อื่นๆ

จากรูปที่ 2.2 เมื่ออนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ (valence band) ไปยังคอนดักชันแบนด์ (Conduction band) ทำให้เกิดสถานะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์เรียกว่าโฮล (hole) เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ h^+_{vb} ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ e^-_{cb} โดยที่อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนย้ายจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor) ในสารละลายเรียกว่ารีดักชัน (reduction) หรืออิเล็กตรอนจากผู้ให้ (donor) ในสารละลายไปสู่โฮลในแถบวาเลนซ์เรียกว่าออกซิเดชัน (oxidation) ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์เป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี (strong oxidation) ซึ่งสามารถแสดงเป็นสมการทางเคมีได้ดังนี้

การกระตุ้น



การเกิดเรดิคัลจาก e^-/h^+



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-Hole Recombination)



โดย

h^+_{vb} คือ โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (Valence Band Hole)

e^-_{cb} คือ อิเล็กตรอน (Electron)

OH^{\cdot} คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical)

$\text{O}_2^{\cdot-}$ คือ ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide Radical)

OH_2^{\cdot} คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Perhydroxyl Radical)

H^{\cdot} คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen Radical)

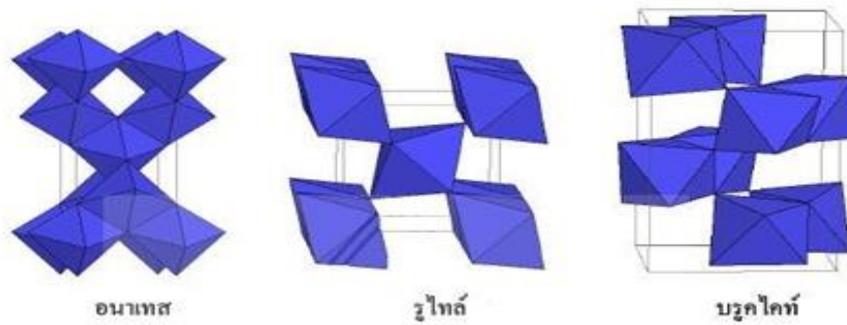
2.2 การประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตแคตตาไลติกร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา [12-14]

สารกึ่งตัวนำตามตารางที่ 2.1 ที่ใช้ในกระบวนการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม มักอยู่ในรูปออกไซด์ และซัลไฟด์ มีหลายชนิดเช่นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ทังสเตนออกไซด์ (WO₃) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) เป็นต้น ซึ่งรวมไปถึงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ซึ่งถูกพิสูจน์แล้วว่าเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม โดยมีข้อดีในการนำมาใช้ประโยชน์ คือ ประสิทธิภาพสูง มีความโปร่งแสง และมีพื้นที่ผิวหน้าสูง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกาะติดผิวมีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยา ไม่เกิดการกัดกร่อน และไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม นอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช่แสงร่วม) ได้ดีอีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Support) ซึ่งมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบตามธรรมชาตินี้มีโครงสร้างผลึก 3 ชนิดหลักคือ [12]

- อนาเทส (Anatase) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (Tetragonal)
- บรูคไคท์ (Brookite) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)
- รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (Tetragonal)

ตารางที่ 2.1 ช่องว่างพลังงาน (band gap) หรือค่าศักย์ไฟฟ้าของสารต่างๆ ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [13]

| Semiconductor | Band gap E _g (eV) |
|--------------------------------|------------------------------|
| CdS | 2.42 |
| ZnSe | 2.6 |
| AgBr | 2.8 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.1 |
| ZnO | 3.2 |
| AsCl | 3.2 |
| TiO ₂ | 3.2 |



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์ [13]

โครงสร้างผลึกอนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์ สามารถแสดงได้ในรูปของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกตะฮีดรอล (Octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีความแตกต่างกันเนื่องมาจากการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกันและจากรูปแบบการเรียงตัวของรูปทรงแปดด้าน โดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละรูปทรงแปดด้าน

ส่วนใหญ่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้ในการบำบัดเมื่อแบ่งตามลักษณะโครงสร้างแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบคืออนาเทส (anatase) และรูไทล์ (rutile) โดยมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.3 ชื่อทางการค้า ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide) หรือไทเทนิคแอนไฮไดรด์ (titanic anhydride) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ผลิตโดยบริษัทในประเทศเยอรมันนี่คือ degussa p-25 ซึ่งประกอบด้วยอนาเทส (anatase) 80 % และรูไทล์ (rutile) 20 % [13] และมีค่าระดับศักย์ไฟฟ้าของคอนดักชันแบนด์และวาเลนซ์แบนด์เท่ากับ -0.3 และ +2.9 V (pH 0) ตามลำดับ สามารถดูดซับแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำประมาณ 390 นาโนเมตร

โครงสร้างผลึกทั้งอนาเทสและรูไทล์นั้น เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก โครงสร้างผลึกอนาเทสมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ เพราะโครงสร้างผลึกรูไทล์มีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่ากว่าอนาเทส จึงทำให้อิเล็กตรอนของโครงสร้างผลึกรูไทล์ที่ถูกกระตุ้นไปยังชั้นคอนดักชันแบนด์กลับมารวมตัวกับโฮลที่ชั้นวาเลนซ์แบนด์ได้ง่ายและเร็วกว่า ทำให้มีเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทส อย่างไรก็ตาม โครงสร้างผลึกผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ (เช่น อนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) ถูกรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทส เพราะโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์มีค่าดัชนีการหักเหแสงและการกระจายแสงสูงกว่าโครงสร้างผลึกอนาเทสถึง 20% แต่ยังมีตัวแปรหลายอย่างที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิวการกระจายตัวของรูพรุนขนาดของอนุภาคผลึก และวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก จึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้น จะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดพร้อมกัน สามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าพลังงานแบนด์แกปของสารกึ่งตัวนำ ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้ นั้น ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพลังงานแบนด์แกปของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของคอนดักชันแบนด์ (Conduction band) จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกันระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของวาเลนซ์แบนด์ (Valence band) จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก โดยมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.11) ถึง (2.14) โดยแบ่งเป็น 7 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.4



เมื่อ

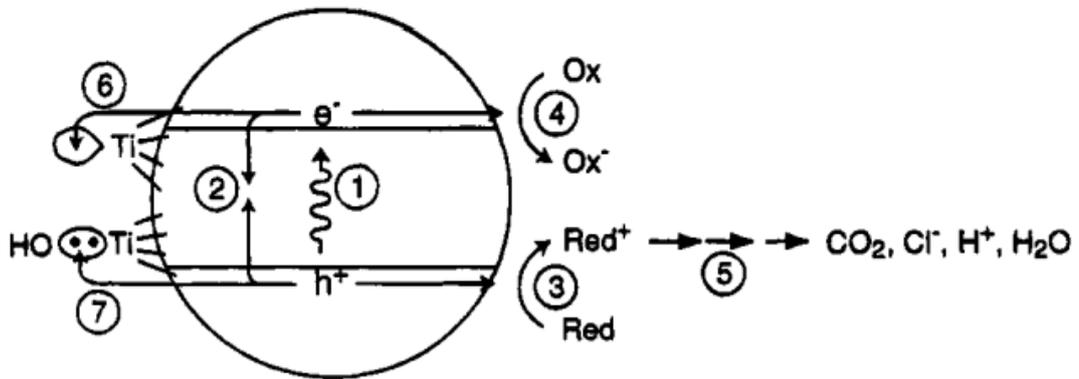
E = อนุภาคของแสง (photon)

h_{vb}^+ = โฮลที่วาเลนซ์แบนด์

e_{cb}^- = อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์

R = โมเลกุลของสารอินทรีย์

M = โลหะหนัก



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกในไทเทเนียมไดออกไซด์ [15]

1. ปฏิกิริยาคูดซับโฟตอน

เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์สัมผัสกับแสงจะเกิดการดูดซับโฟตอนไว้ที่ผิว ถ้าแสงมีความยาวคลื่นหรือมีพลังงานมากกว่าแถบพลังงาน 3.2 eV จะสามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากวาเลนซ์แบนด์ข้ามแถบพลังงานเกิดอิเล็กตรอนอิสระในคอนดักชันแบนด์ (e_{CB}) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นออร์บิทัลของ $Ti-3d$ และเกิดโฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (h_{VB}^+)

2. ปฏิกิริยารวมตัว (Recombination) ระหว่างอิเล็กตรอนอิสระกับโฮล

อิเล็กตรอนอิสระในคอนดักชันแบนด์และโฮลในวาเลนซ์แบนด์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงจึงมีโอกาสรวมตัวกัน

3. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

โฮลในวาเลนซ์แบนด์ที่ไม่ได้รวมตัวกับอิเล็กตรอนอิสระ มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงเนื่องจากโฮลสูญเสียอิเล็กตรอนไป จึงแย่งอิเล็กตรอนจากโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับบริเวณผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($OH\cdot$) เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ (Interfacial charge transfer)



4. ปฏิกิริยารีดักชัน

อิเล็กตรอนอิสระในวาเลนซ์แบนด์ที่ไม่ได้จับคู่กับโฮล เนื่องจากโฮลทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำ ในขั้นตอนที่ 3 ออกซิเจนที่ดูดซับบริเวณผิวไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมารับอิเล็กตรอน

เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ($O_2^{\cdot-}$) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงเช่นกัน โดยสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำ และเกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลขึ้นได้



5. ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือปฏิกิริยารีดักชันโดยซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล

ไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็น Oxidizing agent ที่รุนแรง สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่อยู่ใกล้ ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ หรือในกรณีของแอมโมเนียจะกลายเป็นแก๊สไนโตรเจน



6. ปฏิกิริยาการเกิดอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ (Surface trapped electron)

อิเล็กตรอนอิสระในคอนดักชันแบนด์บางส่วนที่ไม่ได้รวมตัวกับโฮลจะเคลื่อนตัวมาที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์

7. ปฏิกิริยาการเกิดโฮลที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ (Surface-trapped Valance Band hole)

โฮลที่ถูกจับไว้ที่ผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดสภาพการชอบน้ำเรียกว่า Photoinduced superhydrophilicity (PSH) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning)

2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก [5-6, 13, 16-18]

2.3.1 ค่าพีเอช (pH) [13]

ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกขึ้นอยู่กับค่าพีเอชในสารละลาย ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่าพีเอชมีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่อค่าพีเอชสูงหรือต่ำ โดยประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นบวกที่ค่าพีเอชต่ำและมีค่าเป็นลบเมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น เมื่อพีเอชมีค่าน้อยจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดีขึ้น เนื่องจาก

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติกจะให้ปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลมากขึ้น ซึ่งเป็นตัวออกซิเดชันที่รุนแรงและค่าพีเอชที่เปลี่ยนแปลงไป ทำให้ช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำประเภทโลหะออกไซด์ (metal oxide) เปลี่ยนแปลงได้ 0.059 mv/ph unit

2.3.2 ความเข้มข้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ [16]

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารละลายทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนแก่น้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลทำปฏิกิริยากำจัดสารปนเปื้อน และทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารอินทรีย์ในสารละลายยึดเกาะโดยการยึดเกาะของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ขึ้นอยู่กับปริมาณและขนาดของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงเป็นปัจจัยหนึ่งในปัจจัยการควบคุมการเกิดปฏิกิริยา แต่ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไปในสารละลายจะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกลดลงเนื่องจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะไปขัดขวางแสงที่ส่องไปยังสารละลาย ทำให้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคแสงและปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง ปริมาณไทเทเนียมที่ใช้ในการศึกษาเรื่องโฟโตออกซิเดชันโดยส่วนใหญ่มีความเข้มข้น 1-5 กรัม/ลิตร

2.3.3 อุณหภูมิ [17-18]

จากข้อมูลทางจลศาสตร์ อุณหภูมินับว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไป เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการของอาร์เรเนียสที่ (2.21-2.22)

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.21)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.22)$$

k = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา, min^{-1} (Reaction rate constant)

A = แฟกเตอร์ความถี่, min^{-1} (Frequency factor)

E_a = พลังงานกระตุ้น, J/mol (Activation energy)

R = ค่าคงที่ (8.314 J/mol.K)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์, K (Absolution temperature)

ถ้าเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรง และมีค่าความชันเท่ากับ $-E_a/R$ และมีจุดตัดแกน $\ln k$ ที่จุด $\ln k = \ln A$ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นตามไปด้วย

2.3.4 ปริมาณออกซิเจนละลาย (dissolved oxygen) [17]

โดยทั่วไปปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกใช้ออกซิเจนเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ทำให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ไอออน จากนั้นก็จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนต่อจนเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งเป็นตัวออกซิเดชันที่รุนแรง ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนมากขึ้น จึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นด้วย

2.3.5 ความเข้มของแสง (light intensity) [5 - 6]

เนื่องจากความเข้มของแสง (คือพลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาหรืออนุภาคแสง 1 โฟตอนที่มีความถี่ ν มีพลังงาน $E = h\nu$ คิดเป็น 1 ควอนตัม) ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรง ถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น E_f ดังนั้น

$$\text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบ} = \frac{\text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบ}}{\text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน}} \quad (2.23)$$

$$\text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบต่อ 1 วินาที} = \frac{\text{ความเข้มแสง}}{h\nu} \quad (2.24)$$

ซึ่งมีสมมุติฐานว่า 1 โฟตอนจะทำให้เกิด 1 โฟโตอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าจำนวนโฟโตอิเล็กตรอน \cong จำนวนโฟตอน \cong ความเข้มของแสง การที่จะกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เกิด e^-_{cb} และ h^+_{vb} ต้องใช้ความยาวคลื่นประมาณ 390 nm หรือต้องใช้พลังงานอย่างน้อย 3.2 eV และที่ระดับความเข้มแสงต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสง ระดับความเข้มแสงปานกลางอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสง และที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะคงที่เพราะถึงจุดจำกัดของการเคลื่อนย้ายมวล (Quantum efficiency of degradation = สัดส่วนจำนวนการสลายตัวโฟตอนที่ใช้)

2.3.6 ปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ในอากาศ [5 - 6]

น้ำเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโพลีในปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลซึ่งเป็น Oxidizing agent ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากำจัดสารอินทรีย์ แต่ปริมาณน้ำที่มากเกินไปในระบบอาจแย่งบริเวณพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่จะมาดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

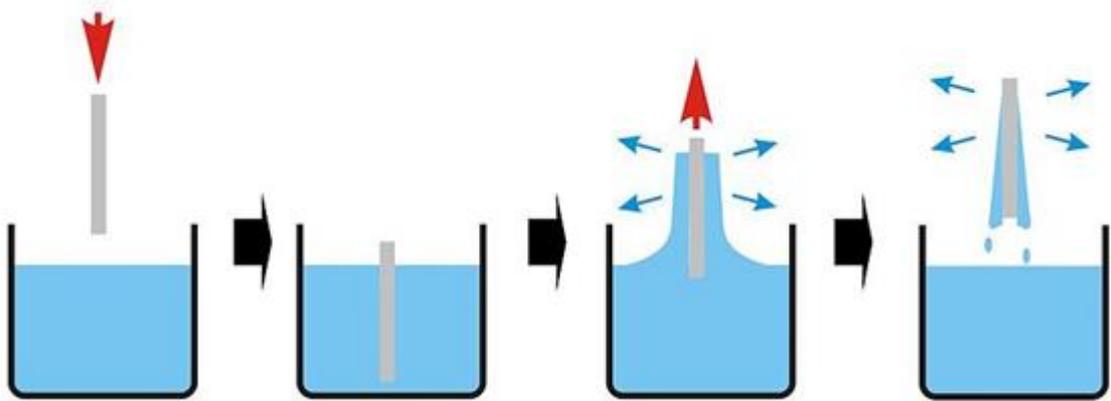
2.3.7 ความเร็วรอบใบพัด [19]

ความเร็วรอบใบพัดจะส่งผลต่อการแพร่ของสารอินทรีย์ที่จะมาดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความเร็วรอบของใบพัดควรมีค่ามากพอที่จะทำให้การไหลของแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบปั่นป่วน (Turbulence) เพื่อให้ฟิล์มในการไหลของแก๊สบาง ซึ่งเป็นการลดความต้านทานบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารอินทรีย์สัมผัสกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น สรุปคือ การเพิ่มความเร็วรอบของใบพัด จะทำให้มีการแพร่ของสารอินทรีย์มาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

2.4 การจุ่มเคลือบ (dip-coating) [8, 20-21]

วิธีการจุ่มเคลือบเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมในการเคลือบชิ้นงานเพื่อใช้ในงานวิจัย ผลจากการเคลือบโดยใช้วิธีนี้จะทำให้เกิดฟิล์มบางเคลือบที่ตัววัสดุ โดยการจุ่มเคลือบนั้นจะนำตัววัสดุที่ต้องการชุบจุ่มลงไปในส่วนเคลือบผิวที่ได้เตรียมไว้ ซึ่งมีการควบคุมความหนาในการชุบโดยการควบคุมความเร็วของการจุ่มตัววัสดุ ตามรูปที่ 2.5 โดยทั่วไปขั้นตอนการจุ่มเคลือบจะมีด้วยกัน 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การจุ่มวัสดุลงในสารเคลือบผิวโดยใช้ความเร็วคงที่จนท่วมพื้นผิวที่ต้องการ
2. เริ่มดึงวัสดุขึ้นด้วยความเร็วคงที่เพื่อควบคุมความหนาของพื้นผิว
3. ทำการระเหยตัวทำละลายออก



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบ [21]

2.5 แบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาในรูป Langmuir [22]

ปฏิกิริยาการสลายตัวของสารตั้งต้น A ไปเป็นผลิตภัณฑ์ P บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ โดยสาร A จะมาดูดซับบนตำแหน่งด้านว่องไว (θ) กลายเป็นสารมัธยันต์บนพื้นผิว (θ_A) และสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์ P โดยที่ผลิตภัณฑ์ P ไม่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ



ในกรณีนี้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะมีรูปแบบ

$$r_A = k\theta_A \quad (2.26)$$

ค่าของ θ_A จะหาได้จากสมการของ Langmuir ดังนี้

$$\theta_A = \frac{KC_A}{1+KC_A} \quad (2.27)$$

เมื่อ k คือค่าคงการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) และ K คือค่าคงที่ของการดูดซับของ A ดังนั้นเมื่อแทนค่า θ_A จากสมการที่ (2.27) ลงในสมการที่ (2.26) จะได้สมการที่ (2.28)

$$r_A = \frac{kKC_A}{1+KC_A} \quad (2.28)$$

โดยที่

r_A = อัตราการเกิดปฏิกิริยา

C_A = ความเข้มข้นแอมโมเนียที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

k = ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา

K = ค่าคงที่การดูดซับ

สมการที่ (2.28) เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้น A กับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีตามแบบจำลอง Langmuir ที่ความเข้มข้นต่ำ ค่า $KC_A \ll 1$ ดังนั้นสมการที่ (2.28) จะลดรูปได้ ดังสมการที่ (2.29)

$$r_A = kKC_A \quad (2.29)$$

ซึ่งจะเห็นว่าสมการที่ (2.29) เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังนั้นในช่วงความเข้มข้น C_A ต่ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารตั้งต้น A เพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่งค่า $KC_A \gg 1$ สมการที่ (2.29) จะลดรูปได้ ดังสมการที่ (2.30)

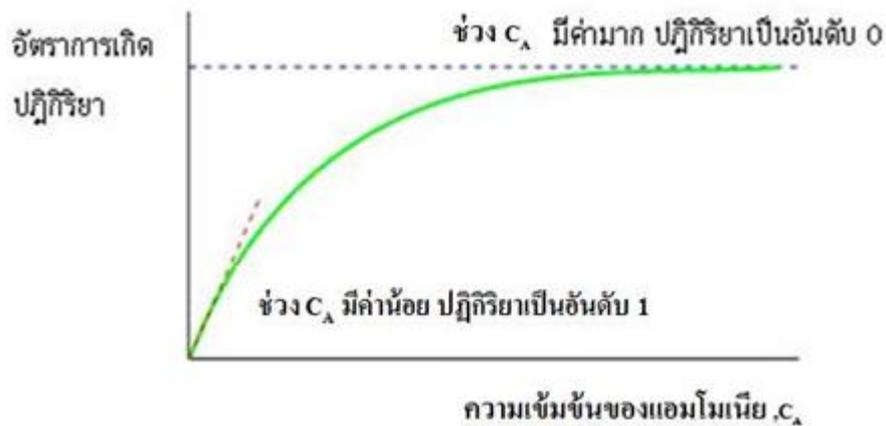
$$r_A = k \quad (2.30)$$

สมการที่ (2.30) เป็นปฏิกิริยาอันดับ 0 ซึ่งเป็นช่วงที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีสาร A ดูดซับเอาไว้จนอิ่มตัว การเพิ่มความเข้มข้นของสาร A จะไม่สามารถเพิ่มจำนวนสาร A ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวได้ อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ A เพิ่มขึ้นมีลักษณะดังรูปที่ 2.6

ที่ความเข้มข้นของ A ต่ำๆ จำนวนโมเลกุลของ A ที่อยู่บนพื้นผิวจะมีค่าน้อย ปฏิกิริยาจึงเกิดน้อย และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ A ให้สูงขึ้น จำนวนโมเลกุลของ A ที่อยู่บนพื้นผิวสูงตามไปด้วย แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีขีดจำกัด ซึ่งถูกกำหนดโดยปริมาณด้านว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ A จนด้านว่องไวทุกตำแหน่งดูดซับสาร A เอาไว้จนไม่มีตำแหน่งว่างเหลือแล้ว สาร A ที่เพิ่มเข้าไปเกินกว่านั้นจะไม่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

ในการคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) และค่าคงที่ของการดูดซับ (K) โดยจัดรูปสมการที่ (2.28) เป็นสมการเส้นตรง ดังสมการที่ (2.31)

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k} \quad (2.31)$$



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการผลิตปฏิกิริยา
ในสำหรับ Langmuir model ที่อุณหภูมิกคงที่ [17]

2.6 ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ [23]

นำค่าคงที่อัตราการผลิตปฏิกิริยาที่ได้จากหัวข้อที่ 4.4 แทนค่าในสมการที่ 2.28

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์นั้นจะสัมพันธ์กับอัตราการผลิตปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33)

$$\text{เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่อเนื่อง (CTSR): } V = \frac{F_{A0} x_A}{-r_A} \quad (2.32)$$

$$\text{เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (PFR): } V = \int \frac{F_{A0}}{-r_A} dx \quad (2.33)$$

จากสมการอัตราการผลิตปฏิกิริยาสามารถหาขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ได้โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำค่าคงที่อัตราการผลิตปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง มาหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาจากสมการที่ (2.28)

$$r_A = \frac{kKc_A}{1+Kc_A} \quad (2.28)$$

2. จากนั้นนำสมการอัตราการผลิตไฟฟ้าที่ได้จากสมการที่ (2.28) มาหาปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้สมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33)

จากความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยากับปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ สามารถหาพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาใหม่ได้จากสมการที่ (2.34) ส่วนปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ใหม่นั้น สามารถหาได้จะสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33)

$$\frac{S_1}{V_1} = \frac{S_2}{V_2} \quad (2.34)$$

S_1 = พื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์ในการทดลอง

S_2 = พื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์ใหม่

V_1 = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

V_2 = ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ใหม่

