

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

วรรณกรรมและเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับการหาลักษณะเฉพาะของซีเรียม โมลิบเดต ที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะมีส่วนเนื้อหาที่เกี่ยวกับกระบวนการโฟโตคะตะลิส (photocatalyst), การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, วิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลเป็นต้น

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การที่สารที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีให้เร็วขึ้น ซึ่งในปี พ.ศ. 2437 ออสทวอลด์ (Ostwald) ได้ให้คำจำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า “เป็นสารที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ซ้ำแล้วซ้ำอีก” [16] โดยลักษณะสมบัติที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา คือการมีพื้นที่ผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาได้มาก ซึ่งส่งผลให้อนุภาคนาโนหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี

2.1.1 กระบวนการโฟโตคะตะลิส [17]

กระบวนการโฟโตคะตะลิส เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์ในด้านการบำบัดทั้งน้ำและอากาศให้บริสุทธิ์ มีการศึกษาและวิจัยในเรื่องนี้กันอย่างกว้างขวางทั่วโลกตลอดระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา หลักการเบื้องต้นของกระบวนการ โฟโตคะตะลิสเป็นกระบวนการที่ปฏิกิริยาเคมีนั้นถูกเร่งอัตราในการเกิดปฏิกิริยาด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยานั้นๆ ในขณะที่กระบวนการโฟโตคะตะลิส เป็นกระบวนการที่มีการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยฉายแสงไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยานั้นๆเกิดได้เร็วขึ้น โดยพื้นฐานของกระบวนการ โฟโตคะตะลิสนั้นมาจากกระบวนการ โฟโตคะตะไลซิสเป็นหลักซึ่งโดยทั่วไปแล้วกระบวนการโฟโตคะตะลิสสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภทคือ

2.1.1.1 ปฏิกิริยาโฮโมจีเนียสคะตะไลซิส (Homogeneous Catalysis)

ปฏิกิริยาโฮโมจีเนียสคะตะไลซิส เป็นปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยารวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกัน เช่น ของเหลวกับของเหลว เป็นต้น

2.1.1.2 ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคะตะไลซิส (Heterogeneous Catalysis)

ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสคะตะลิสหรือปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

เป็นปฏิกิริยาที่สารปนเปื้อนที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยานั้นอยู่ต่างสถานะกับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ของเหลวกับของแข็งซึ่งโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งซึ่งแบ่งได้สองประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ ซึ่งจะมีความแตกต่างกันในส่วนของกาเกิดอิเล็กตรอนในการทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่ต้องกำจัด โดยรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสจะละเอียดได้เป็น 3 ส่วนคือ การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ โดยมีรายละเอียดในแต่ละส่วนดังนี้

1) การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสจะละเอียดได้เป็น 3 ส่วนคือ การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ โดยมีรายละเอียดในแต่ละส่วนดังนี้

ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสจะละเอียดได้เป็น 3 ส่วนคือ การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ โดยมีรายละเอียดในแต่ละส่วนดังนี้

ปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสจะละเอียดได้เป็น 3 ส่วนคือ การดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ โดยมีรายละเอียดในแต่ละส่วนดังนี้

2) การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน โดยของแข็งซึ่งแบ่งเป็นตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนนี้ถูกแบ่งเป็นสามกลุ่มตามลักษณะของการนำไฟฟ้า โดยสารตัวนำที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเป็นกลุ่มโลหะที่มีค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity, σ) มากกว่า 10^4 S/m ในขณะที่ฉนวนซึ่งนำไฟฟ้าได้ไม่ดีมีค่าการนำไฟฟ้าน้อยกว่า 10^{-8} S/m ซึ่งสารกึ่งตัวนำจะมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างค่าทั้งสอง สารกึ่งตัวนำมีลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแถบ (band structure) ประกอบด้วยวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band) ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุเต็ม และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) ที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย โดยที่แถบทั้งสองแยกห่างกันด้วยช่องว่างแถบพลังงานหรือแบนด์แก๊ป (band gap) เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานที่มากพอ อิเล็กตรอน (e^-) ในชั้นวาเลนซ์แบนด์จะถูกกระตุ้นและข้ามผ่าน

ช่องว่างพลังงานไปยังชั้นคอนดักชันแบนด์ และพร้อมที่จะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำนั้น โดยสามารถถูกถ่ายเทไปให้กับสารอื่นที่มีศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่จะมารับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ในขณะที่ในชั้นวาเลนซ์แบนด์นั้น เมื่ออิเล็กตรอนได้ถูกกระตุ้นไปสู่ชั้นคอนดักชันแบนด์แล้ว จะเกิดช่องว่างอิเล็กตรอนขึ้น ซึ่งเรียกว่า โฮล (h^+) ซึ่งช่องว่างของอิเล็กตรอนนี้จะสามารถรับอิเล็กตรอนจากสารอื่นๆ ที่มีศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมได้เช่นกัน ศักย์รีดอกซ์ (redox potential) ของคู่อิเล็กตรอนกับโฮล ที่เกิดขึ้นดังกล่าวจะถูกกำหนดโดยตำแหน่งที่แน่นอนของขอบล่างสุดของวาเลนซ์แบนด์ และขอบบนสุดของคอนดักชันแบนด์

การถ่ายเทอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นที่ระหว่างผิวหน้าของอนุภาคของอนุภาคสารกึ่งตัวนำกับสารเคมี หรือ โมเลกุลตัวทำละลายที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นที่พื้นผิวอนุภาคของแข็งได้ ซึ่งเป็นไปตามหลักของเทอร์โมไดนามิกส์ กล่าวคือ สารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวอนุภาคที่มีศักย์ไฟฟ้ามีรีดอกซ์ไปในทางบวกมากกว่าคอนดักชันแบนด์จะสามารถถูกรีดิวซ์ และสารที่ถูกดูดซับบนผิวของอนุภาคที่มีศักย์ออกซิไดซ์เป็นบวกน้อยกว่าวาเลนซ์แบนด์จะสามารถถูกออกซิไดซ์

ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันด้วยอิเล็กตรอนกับโฮลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานั้นได้รับพลังงานที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม ปฏิกิริยาในลักษณะนี้จึงเรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิส โดยอิเล็กตรอนที่มาจากการได้รับพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ e_{CB}^- ส่วนหนึ่งจะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อิเล็กตรอนในส่วนนี้จะเรียกเป็น e_{TR}^- หรือเรียกว่าอิเล็กตรอนที่ถูกกักขังบนพื้นผิว (trap) ซึ่งอิเล็กตรอนในส่วนนี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสรีดักชัน (photocatalytic reduction) ขึ้นที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ ในขณะที่อิเล็กตรอนที่เกิดในก้อนมวล (bulk) ของตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มายังพื้นผิวแล้วนั้น ถ้าอัตราการเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นช้ากว่าอัตราในการเกิดการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลที่เรียกว่า การรวมตัวกัน (recombination) อิเล็กตรอนนั้นจะไม่สามารถเคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่จะไปเติมลงในโฮลที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์ และไม่เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเช่นกันกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปสู่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (e_{TR}^-) แต่ไม่มีการรับหรือถ่ายอิเล็กตรอนออกจากพื้นผิว ทำให้เกิดการรวมตัวกับโฮลอีกครั้ง ซึ่งการเกิดการรวมตัวกันนี้จะปลดปล่อยความร้อนออกมา ในขณะที่เดียวกัน โฮลหรือช่องว่างของอิเล็กตรอนที่อยู่ในวาเลนซ์แบนด์นั้น สามารถรับอิเล็กตรอนจากสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จะเรียกว่า h_{TR}^+ ซึ่งจะรับอิเล็กตรอนและทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสออกซิเดชัน (photocatalytic oxidation)

3) การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนพื้นผิวของโลหะ

ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะได้เริ่มมีการนำมาใช้การบำบัดและกำจัด

ด้วยกลไกรีดอกซ์ในลักษณะของปฏิกิริยาเฮเทอโรจีเนียสโฟโตคะตะลิส โลหะในกลุ่มนี้ ได้แก่ เหล็กซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง ซึ่งส่วนมากเป็นอนุภาคนาโนไอรอน ซึ่งมีขนาดเล็กมากพื้นที่ผิวสูง โดยปฏิกิริยาการถ่ายอิเล็กตรอนเกิดขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนนั้นๆ

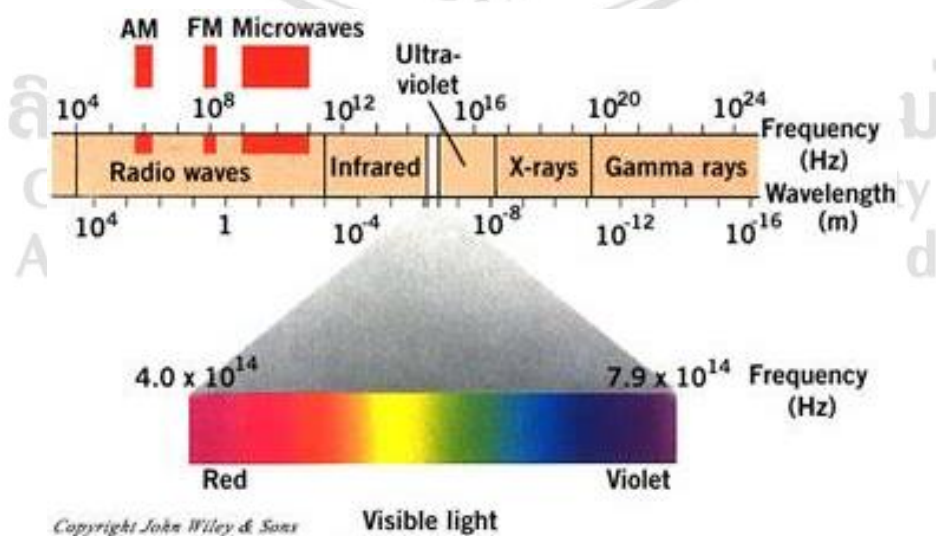
จากลักษณะโครงสร้างชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนไอรอนซึ่งเป็นโลหะนั้นแตกต่างไปจากลักษณะโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ แถบของวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ของโลหะจะเหลื่อมกัน ทำให้อิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนจากโลหะนั้นสามารถถ่ายเทไปสู่ตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอนได้ง่ายโดยไม่ต้องใช้พลังงานจากแหล่งภายนอกเหมือนในกรณีของสารกึ่งตัวนำ

2.1.2 พลังงานแสง

การฉายแสงในกระบวนการโฟโตคะตะลิส นั้น เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) มากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้ เรียกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้ [2,18]

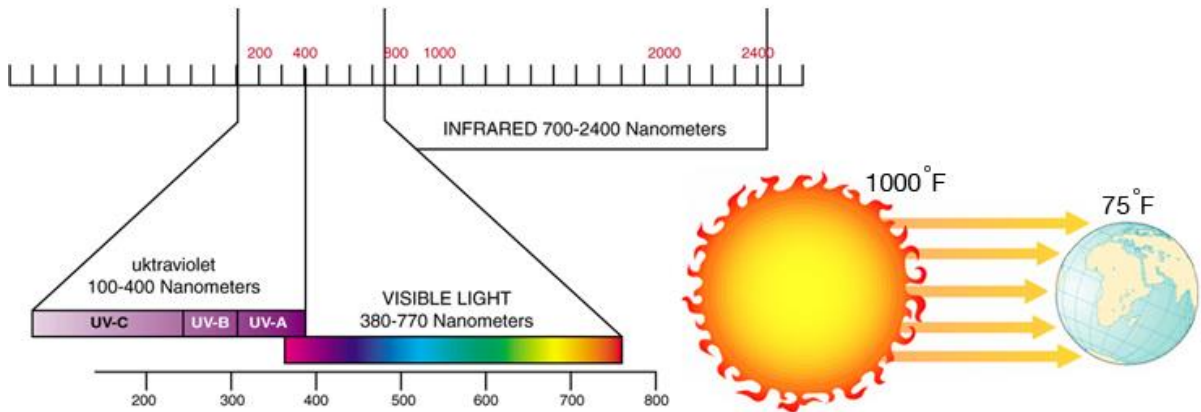
$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (2.1)$$

- เมื่อ E คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy), จูล
- h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} , จูล-วินาที
- ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹
- λ คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร
- c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 2.997×10^8 , เมตร/วินาที



รูปที่ 2.1 สเปกตรัมของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [19]

รูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นและพลังงาน โดยพลังงานของแสงเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นลดลง



รูปที่ 2.2 สเปกตรัมของรังสียูวี [20]

รูปที่ 2.2 แสดงสเปกตรัมของรังสียูวี ซึ่งเป็นที่สนใจในกระบวนการโฟโตคะตะลิส ระยะสเปกตรัมของแสงจะประกอบด้วย 3 ช่วงใหญ่ คือ

- ช่วงที่มีความยาว 100-400 นาโนเมตร จะเป็นช่วงของรังสียูวี
- ช่วงที่มีความยาว 380-770 นาโนเมตร เป็นช่วงของรังสีของแสงสว่าง ซึ่งดวงตาของมนุษย์สามารถมองเห็นได้
- ช่วงที่มีความยาวคลื่น 700-2400 นาโนเมตร เป็นต้นไป จะเป็นช่วงของรังสีอินฟราเรด

ดังนั้นความร้อนที่เราได้รับจากดวงอาทิตย์ ใน 100 % จะประกอบไปด้วย รังสียูวี 3% รังสีแสงสว่าง 44% รังสีอินฟราเรด 53% [20] ซึ่งในส่วนของรังสียูวีนี้ แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงเช่นกัน คือ

- 1) คลื่นยาว (Long Wave UV, UV-A) อยู่ในช่วง 400 – 320 นาโนเมตร
- 2) คลื่นกลาง (Middle Wave UV, UV-B) อยู่ในช่วง 320 – 280 นาโนเมตร
- 3) คลื่นสั้น (Short Wave UV, UV-C) อยู่ในช่วง 280 – 200 นาโนเมตร ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 200 นาโนเมตร มีความสำคัญน้อยมาก เพราะรังสีอยู่ในช่วง Vacuum UV ซึ่งจะถูกลดทอนในอากาศจนหมดในช่วงระยะทางสั้นๆ ที่แสงเดินทาง แสงอาทิตย์มีช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมาก ความเข้มของแสงยูวีและแสงขาวที่ส่องลงมายังพื้นผิวโลกจะถูกทำให้ลดลงอย่างมากในชั้นบรรยากาศจากการถูกลดทอนและการกระเจิงของแสง ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 320 นาโนเมตร ความเข้มของแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการถูกลดทอนโดยโอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ (สูงจากพื้นผิวโลกในช่วงประมาณ 10 – 35 ไมล์) และที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 288 นาโนเมตร มีรังสีที่แผ่มาถึงพื้นโลกน้อย ดังนั้นแสงอัลตราไวโอเล็ต ที่ส่องมายังพื้นโลกจึงมีขีดจำกัด [2]

2.1.2.1 ปฏิกริยาระหว่างแสงและของแข็ง

เมื่อแสงผ่านตัวกลางหนึ่งไปสู่อีกตัวกลางหนึ่ง เช่น จากอากาศไปในเนื้อของแข็ง จะมีหลายปรากฏการณ์เกิดขึ้น แสงบางส่วนอาจส่องผ่านเนื้อของแข็งนั้นไป ในขณะที่บางส่วนถูกดูดซับเอาไว้ และบางส่วนสะท้อนไปที่พื้นที่ผิวระหว่างตัวกลางทั้งสอง ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ (I_0) จะต้องเท่ากับผลบวกของความเข้มของแสงที่ส่องผ่าน (I_T) ถูกดูดซับ (I_A) และสะท้อนออก (I_R) ดังสมการ 2.2

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.2)$$

ความเข้มของแสงมีหน่วยเป็น วัตต์ต่อตารางเมตร หมายถึง ค่าพลังงานแสงต่อหนึ่งหน่วยเวลาในหนึ่งหน่วยพื้นที่ตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนตัว

สมการที่ 2.2 อาจเขียนได้อีกแบบหนึ่งคือ

$$T + A + R = 1 \quad (2.3)$$

โดยที่ T คือ สภาพส่องผ่าน (transmittivity) เท่ากับ (I_T/I_0) A คือ สภาพดูดซับ (absorptivity) เท่ากับ (I_A/I_0) และ R คือ สภาพสะท้อน (reflectivity) เท่ากับ (I_R/I_0) คืออัตราส่วนของแสงที่ส่องผ่าน ถูกดูดซับและสะท้อนโดยวัสดุ ผลบวกของค่าทั้งสามเท่ากับหนึ่ง

วัสดุที่ปล่อยให้แสงส่องผ่านได้เป็นปริมาณมากมีการดูดซับและสะท้อนออกเป็นปริมาณน้อยเรียกว่า วัสดุโปร่งใส (transparent) ซึ่งสามารถมองเห็นวัตถุประเภทนี้ได้ วัสดุโปร่งแสง (translucent) เป็นวัสดุที่ให้แสงส่องผ่านได้ แต่เกิดการกระจายตัวของแสงในเนื้อวัสดุ ทำให้ไม่สามารถเห็นวัตถุที่อยู่ข้างหลังประเภทนี้อย่างชัดเจน สำหรับวัสดุที่ไม่ยอมให้แสงส่องผ่านเลยคือวัสดุทึบแสง (opaque) ตัวอย่างเช่น โลหะเป็นวัสดุทึบแสง แสงขาวไม่สามารถส่องผ่านได้ แสงทั้งหมดถูกดูดซับและหรือสะท้อนออก ในทางตรงกันข้าม วัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้าสามารถทำให้โปร่งใสได้ ส่วนวัสดุกึ่งตัวนำนั้นมีทั้งแบบที่โปร่งแสงและทึบแสง [21]

2.1.3 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

2.1.3.1 บำบัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

Arnanpapha Chuensab [22] ได้ทำการบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสโดยใช้ทั้งสแตนไดรออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีแอนโนไดเซชัน ซึ่งก่อให้เกิดชั้นออกไซด์บนพื้นผิวของวัสดุปลูกทั้งสแตนในสารละลายกัดกร่อน เมื่อถูกพิจารณาพบว่าทั้งสแตนไดรออกไซด์ มีศักยภาพในการย่อยสลายก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ถึง 45 % เมื่อใช้แสงยูวีเอ และ 31% เมื่อใช้แสงวิลลิเบล

2.1.3.2 ย่อยสลายสารอินทรีย์

Jayapalan saranya และคณะ [23] ในปี ค.ศ. 2014 รายงานการใส่ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิส ภายใต้แสงยูวีและแสงวิสิเบิล โดยใช้ โคบอลต์ออกไซด์เจือด้วยซีเรียมออกไซด์ ในการย่อยสลายสารอินทรีย์เมทิลีนบลู พบว่า โคบอลต์เจือด้วยซีเรียมออกไซด์ จำนวน 6 โมลเปอร์เซ็นต์ มีการย่อยสลายสารอินทรีย์เมทิลีนบลู ภายใต้แสงยูวี ได้ 98 เปอร์เซ็นต์ และภายใต้แสงวิสิเบิล ได้ 89 เปอร์เซ็นต์

Fei Long และคณะ [24] ในปี ค.ศ. 2014 ได้ทำการใส่ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสภายใต้แสงวิสิเบิล ในการย่อยสลายสารอินทรีย์เมทิลีนบลู โดยใช้สารประกอบโคบอลต์เจือในเหล็กซัลไฟด์ ที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล พบว่า ในระยะเวลา 210 นาที สารประกอบดังกล่าว มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ได้ 48.9 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งประสิทธิภาพที่ได้มากกว่า การย่อยสลายสารอินทรีย์ของสารเหล็กซัลไฟด์แบบบริสุทธิ์ถึง 36.5 เปอร์เซ็นต์

Anukorn Phuruangrat และคณะ [25] ในปี ค.ศ. 2013 ได้รายงานการใส่ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิส ภายใต้แสงยูวี โดยทำการสังเคราะห์สารแอนติโมนี เจือซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีอัลตราโซนิค พบว่า เมื่อระยะเวลา 300 นาที มีการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ 56, 90, 95 เปอร์เซ็นต์ ในการเจือแอนติโมนีในซิงค์ออกไซด์ 0, 1, 3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

2.2 การสังเคราะห์สารโดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล [26]

การสังเคราะห์สารโดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลเป็นการสังเคราะห์ที่ประยุกต์ใช้ระหว่างคลื่นไมโครเวฟและกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยวิธีนี้ปัจจุบันนิยมสังเคราะห์กันอย่างแพร่หลาย เพราะมีข้อดีในเรื่องการประหยัดเวลา ลดพลังงาน สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถควบคุมปัจจัยพารามิเตอร์ได้ อีกทั้งได้สารที่บริสุทธิ์อีกด้วย

2.2.1 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาในตัวกลางที่มีน้ำ ณ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 25 °C และความดันสูงกว่า 0.1 MPa หรือ 1 atm และทำให้มีเฟสเดียว (single phase) หรือเฟสที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันตกตะกอนแยกออกจากสารละลาย ทั้งนี้การสังเคราะห์อาจเกิดขึ้น ณ ความดันที่สอดคล้องกันกับความดันไออิ่มตัวของสารละลายที่อุณหภูมิและองค์ประกอบของสารละลายในสถานะไฮโดรเทอร์มอลนี้ก็ได้ การสังเคราะห์วัสดุโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอาจมีอุณหภูมิและความดันสูงถึง 1000 °C และ 500 MPa ตามลำดับ แต่ในทางการค้ามักเลือกการสังเคราะห์ในสภาวะปานกลาง คือ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 °C และความดันต่ำกว่าประมาณ 50 MPa การสังเคราะห์ในสภาวะอุณหภูมิสูงและความดันที่สูง มักมีปัญหาในเรื่องของการกัดกร่อนและความแข็งแรงของวัสดุที่ใช้ทำอุปกรณ์เพื่อใช้สังเคราะห์สารโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่เรียกว่า ออโตคลอว์ (autoclave) หรือ บอมบ์ (bomb)



รูปที่ 2.3 บอมบ์หรือออตเคลฟใส่สารในการสังเคราะห์วิธีไฮโดรเทอร์มอล

ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อาจมีการปรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ทั้งทางเคมีและฟิสิกส์ให้มีความเหมาะสมได้ ทำให้การสังเคราะห์วัสดุโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่มีความสลับซับซ้อน เนื่องจากมีพารามิเตอร์ต่างๆจำนวนมากที่มีบทบาทต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล พารามิเตอร์เหล่านี้ได้ควบคุมให้ปฏิกิริยาคำเนินไปโดยได้ผลผลิตเกิดขึ้นจริง แต่ยังคงไม่สามารถแก้ปัญหาจนเป็นที่น่าพอใจได้

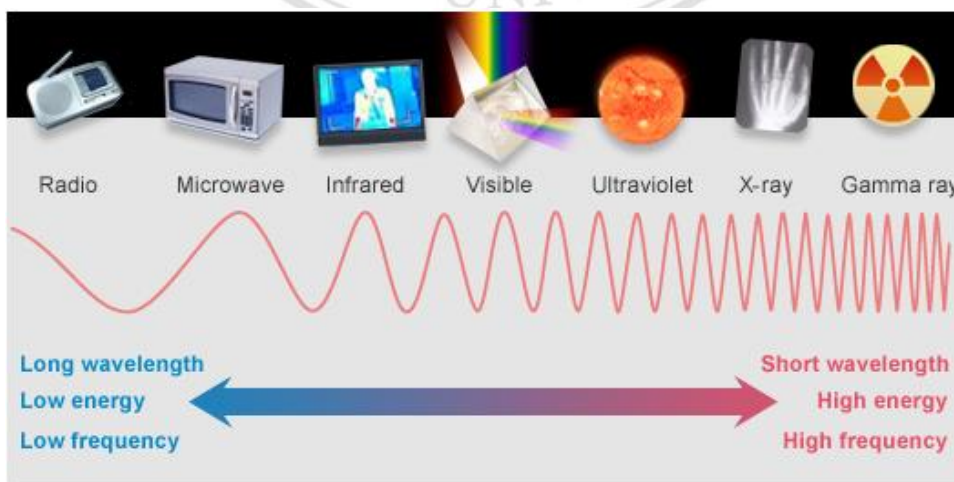
อุณหภูมิเป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ควบคุมอัตราการเกิดผลผลิต รวมทั้งควบคุมเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) ของผลผลิตเฟสต่างๆ ถ้าใช้ความดันสูงเกินไปจะทำให้ผลึกมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น ในการสังเคราะห์วัสดุที่อุณหภูมิต่ำภายใต้ความดันสูง อาจเลือกการสังเคราะห์วัสดุโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้ความดันสูงนี้ก็ได้ เวลาในการสังเคราะห์เป็นอีกพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญ การสังเคราะห์เฟสที่เสถียรแบบจลนพลศาสตร์ (kinetics) มักเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น แต่เฟสที่เสถียรแบบอุณหพลศาสตร์มักเกิดขึ้นในช่วงเวลาการสังเคราะห์ที่นาน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันขณะสังเคราะห์ ทำให้การละลายและการตกผลึกของเฟสที่มีอยู่ก่อนแล้วเกิดขึ้นได้อีก นอกจากนี้ยังอาจควบคุมเฟสต่างๆ โดยการพาความร้อนในตัวกลางและมีการรวมตัวกันของวัสดุเกิดขึ้น เช่น ผลึกขนาดใหญ่ เฟสของผลึกนาโนหรือเฟสที่เป็นแก้ว

การสังเคราะห์วัสดุโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีข้อดีกว่าการสังเคราะห์โดยวิธีอื่นๆมาก กล่าวคือ วัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้อาจมีลักษณะเป็นผง เส้นใย ผลึกเดี่ยว วัสดุที่เป็นก้อนใหญ่ รวมทั้งวัสดุเคลือบบนโลหะ พอลิเมอร์และเซรามิก สำหรับวัสดุที่เป็นผงมักใช้เวลาสั้นมาก ใช้พลังงานน้อย อาจไม่จำเป็นต้องมีขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง การผสมและการบด หรือถ้ามีก็อาจลดขั้นตอนเหล่านี้ให้เหลือน้อยที่สุด ในการตกตะกอนของผลึกออกจากสารละลายเป็นกระบวนการที่ควบคุมโดยอัตราการเกิดเป็นนิวเคลียส

การเจริญเติบโตและการบ่มหรือทำให้ได้อายุ (aging) ซึ่งสะท้อนถึงขนาดและลักษณะรูปร่างของอนุภาค ผลึกรวมทั้งระดับการเกาะรวมกันเป็นก้อนใหญ่ ทั้งนี้การสังเคราะห์วัสดุโดยวิธีอื่นๆ หลายวิธีไม่สามารถควบคุมได้ การลดหรือกำจัดการเกาะรวมกันเป็นก้อนใหญ่ อาจใช้วัสดุตั้งต้นที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งนำไปสู่การได้ผลผลิตที่มีสมบัติที่ดีที่สุดและให้ผลผลิตในการสังเคราะห์แต่ละครั้งที่เหมือนกัน เนื่องจากได้มีการควบคุมโครงสร้างที่ดี โดยเฉพาะการควบคุมโครงสร้างที่มีความแม่นยำเป็นสิ่งที่สำคัญมาก เช่น อนุภาคผลึกซึ่งมีรูปร่างที่สัมพันธ์กับทิศทางของผลึก เช่น เส้นใย แผ่น คิวบิก (cubic) อาจมีการหันเหทิศทางให้มีสมบัติคล้ายกับผลึกเดี่ยวได้ เช่น วัสดุผสมพอลิเมอร์กับเซรามิก หรือวัสดุผสมเซรามิกกับเซรามิก ที่มีสมบัติแตกต่างกันในทิศทางที่ต่างกัน นอกจากนี้การสังเคราะห์ผงวัสดุโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลยังทำให้ได้ผลผลิตที่มีความบริสุทธิ์มากกว่าวัสดุตั้งต้นที่ใช้อีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดผลึกโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีความบริสุทธิ์เองได้ โดยในระหว่างการเติบโตผลึกมักมีแนวโน้มในการปฏิเสธสิ่งเจือปนที่อยู่รอบๆ จึงเป็นการกำจัดสิ่งเจือปนออกจากระบบผลึกโดยไม่ต้องรอเพื่อไปถูกกำจัดในขั้นตอนอื่นๆ เช่น การเผาที่อุณหภูมิสูง

2.2.2 คลื่นไมโครเวฟ [10]

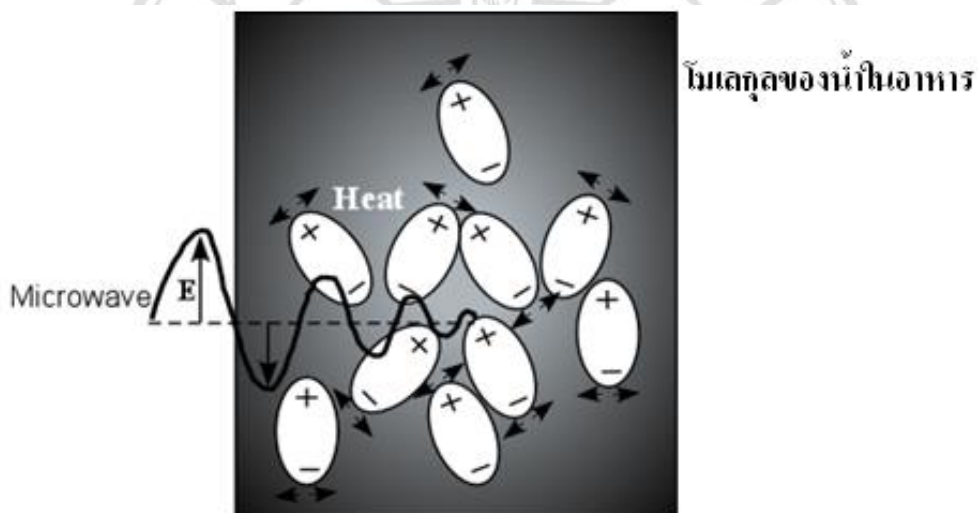
คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งซึ่งมีความยาวคลื่นระหว่าง 1 มิลลิเมตรถึง 1 เมตรดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยเมื่อนำคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทุกชนิดมาเรียงกันตามความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน จะได้แผนภาพที่เรียกว่าสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic spectrum) โดยคลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ระหว่างคลื่นวิทยุ และคลื่นอินฟราเรด คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นและความถี่ที่เหมาะสม สำหรับใช้ในกระบวนการเกี่ยวกับอาหาร เช่นการต้ม การนึ่ง การอุ่น และการทำแห้ง



รูปที่ 2.4 คลื่นไมโครเวฟในสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [27]

คลื่นไมโครเวฟถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้สำหรับเรดาร์ในสมัยสงครามโลกครั้งที่สอง เนื่องจากมันจะสะท้อนได้ดีที่ผิวของโลหะประกอบกับคลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่ในอากาศด้วยความเร็วเท่ากับแสง ดังนั้นเรดาร์จึงเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงมากในการตรวจจับเครื่องบินของฝ่ายศัตรู สำหรับการนำ

คลื่นไมโครเวฟไปใช้ในการให้ความร้อนกับอาหารเพื่อการทำให้อุ่น หรือการทำแห้งนั้น สามารถทำได้ เนื่องจากเมื่อคลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่เข้าไปในวัสดุต่างๆที่ประกอบด้วยโมเลกุลที่มีความเป็นขั้ว หรือ โมเลกุลที่ประจุบวกและประจุลบมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ โมเลกุลเหล่านั้นจะมีการเคลื่อนที่เนื่องจากแรงกระทำจากสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ การที่คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นที่มีความถี่สูง ซึ่งความถี่ของคลื่นไมโครเวฟสำหรับใช้ในกระบวนการให้ความร้อนอาหารจะเท่ากับ 2.45 GHz ดังนั้นสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟจะมีการสลับขั้ว 2,450 ล้านครั้งต่อวินาที เมื่อโมเลกุลของน้ำซึ่งเป็นโมเลกุลมีขั้วที่มีจำนวนมากที่สุดในอาหารอยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ มันจะพยายามหมุนตามการสลับขั้วของสนามไฟฟ้า ก็จะทำให้เกิดการชนกันระหว่างโมเลกุลหรือเกิดแรงเสียดทานภายในโมเลกุลของน้ำ การชนกันดังกล่าวจะทำให้เกิดเป็นความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว ปรากฏการณ์การเกิดความร้อนดังกล่าวเหมือนกันกับการเกิดความร้อนเมื่อนำเอากิ่งไม้แห้งสองอันมาถูกัน รูปที่ 2.5 แสดงการตอบสนองของโมเลกุลน้ำเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟ



รูปที่ 2.5 แบบจำลองการดูดคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนขึ้นของวัสดุไดอิเล็กทริก

กระบวนการที่ทำให้เกิดความร้อนขึ้นภายในวัสดุเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟเรียกว่า ไดอิเล็กทริกฮีตติ้ง (Dielectric Heating) ซึ่งทำให้พลังงานของคลื่นไมโครเวฟซึ่งอยู่ในรูปของสนามไฟฟ้า เปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนภายในวัสดุได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูง ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการนำเทคโนโลยีไมโครเวฟมาใช้มากมาย เช่น การอบแห้ง การฆ่าเชื้อโรค การเร่งปฏิกิริยาเคมี การกำจัดสารพิษ และการกำเนิดพลาสมา เป็นต้น [10]

2.2.3 เตาอบไมโครเวฟ

เตาอบไมโครเวฟใช้คลื่นความถี่สูง จะแตกต่างจากเตาหุงต้มอาหารชนิดที่ใช้แก๊สหรือใช้ไฟฟ้า ซึ่งจะเปลี่ยนพลังงานเชื้อเพลิงหรือพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานความร้อนนี้จึงถ่ายเทสู่อาหารต่อไป ส่วนเตาอบไมโครเวฟจะสร้างคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ของคลื่นสูงกว่าความถี่

ของคลื่นวิทยุธรรมชาติมาก คือประมาณใกล้เคียงกับความถี่ของคลื่นแสง คลื่นไมโครเวฟจะกระตุ้นโมเลกุลของอาหารให้มีการเคลื่อนไหวได้ด้วยอำนาจแม่เหล็กทำให้อาหารร้อนขึ้นได้เร็วกว่าเมื่อใช้เตาอบธรรมดา [28]

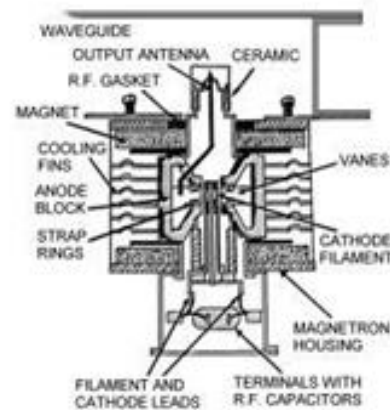


รูปที่ 2.6 เตาอบไมโครเวฟ [29,30]

เตาอบไมโครเวฟอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ในการให้ความร้อนกับอาหารสามารถผลิตได้ด้วยอุปกรณ์ที่เรียกว่า แมกนีตรอน (magnetron) ซึ่งจะเป็นส่วนประกอบสำคัญของเตาไมโครเวฟ



(ก)



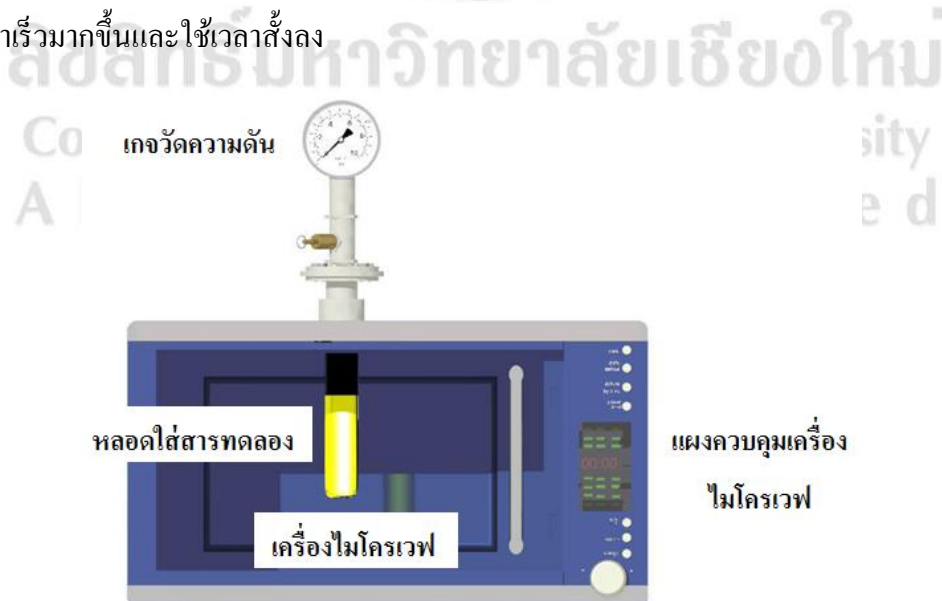
(ข)

รูปที่ 2.7 ก. แมกนีตรอน ข. ส่วนประกอบของแมกนีตรอน [10]

แมกนีตรอน เป็นอุปกรณ์ที่ให้กำเนิดคลื่นไมโครเวฟที่มีความถี่ 2.45 GHz มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งประกอบด้วยไส้หลอด (filament) คาโทด (cathode) ซึ่งเป็นขั้วใดขั้วหนึ่งของไส้หลอด และถูกบรรจุอยู่ในช่องสุญญากาศซึ่งส่วนของผนังรอบๆจะทำหน้าที่เป็นขั้วแอนอด (anode) ในการทำงานของแมกนีตรอนนั้นแมกนีตรอนจะถูกจ่ายด้วยไฟฟ้ากระแสสลับแรงดันต่ำประมาณ 3-4 โวลต์ กระแส 10 แอมแปร์ที่ไส้หลอด ซึ่งจะทำให้ไส้หลอดร้อนและปล่อยอิเล็กตรอนออกมา และเมื่อจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงมากกว่า 4,000 โวลต์ไปที่ขั้วใดขั้วหนึ่งของไส้หลอดซึ่งทำหน้าที่เป็นคาโทดเทียบกับขั้วแอนอด ก็จะทำให้อิเล็กตรอนถูกบังคับให้เคลื่อนที่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กถาวร ซึ่งจะทำให้แมกนีตรอนสามารถปล่อยคลื่นไมโครเวฟออกมาได้ โดยที่ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟจะถูกกำหนดด้วยโครงสร้างภายในช่องสุญญากาศระหว่างขั้วคาโทดกับขั้วแอนอดให้เท่ากับ 2.45 GHz [10]

2.2.4 ไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล/โซลโวเทอร์มอล [26]

การสังเคราะห์สาร โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล/โซลโวเทอร์มอล (microwave-solvothermal hydrothermal process) มีความแตกต่างจากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แบบดั้งเดิม กล่าวคือการสังเคราะห์สาร โดยวิธีดั้งเดิม เป็นการให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า โดยพลังงานความร้อนที่ให้แก่สารละลายส่วนใหญ่เกิดจากการนำ (conduction) เนื่องจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (temperature gradient) ระหว่างลวดความร้อนและระบบสารละลาย ทำให้ความร้อนแพร่ (diffuse) ไปยังระบบสารละลายได้ สำหรับการสังเคราะห์สารโดยกระบวนการไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล/โซลโวเทอร์มอล เป็นการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟโดยการแผ่รังสี (radiation) เนื่องจากไมโครเวฟมีอำนาจทะลุทะลวงผ่านภาชนะที่ใช้ทำบอมบ์ซึ่งมีสมบัติโปร่งใสต่อไมโครเวฟ ไปยังสารละลายที่ประกอบด้วยสารไดอิเล็กทริก (dielectric materials) ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ (300 MHz-300GHz) ทำให้อนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าของระบบสารละลายสั่นและมีความร้อนเกิดขึ้น ที่เรียกว่า ไดอิเล็กทริกฮีตติ้ง (dielectric heating) กล่าวคือ ถ้าระบบสารละลายมีอย่างน้อยหนึ่งองค์ประกอบที่มีอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ ย่อมทำให้ระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้นในอัตราที่เร็วกว่าการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมมาก แหล่งพลังงานไมโครเวฟมิได้สัมผัสกับระบบสารละลาย ทำให้การกระจายตัวของผลผลิตแตกต่างไปจากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม นอกจากนี้องค์ประกอบต่างๆ ในระบบสารละลายย่อมมีอันตรกิริยากับไมโครเวฟต่างกัน จึงอาจเลือกตัวทำปฏิกิริยาที่มีอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ตามความเหมาะสม เพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้ความดันที่สูงขึ้นได้ รวมทั้งอาจเพิ่มอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลายอินทรีย์ให้สูงกว่าจุดเดือดของตัวทำละลายนี้ที่เกิดจากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (T_{cb}) ได้ เช่น เอทานอล (C_2H_5OH) มี T_{cb} เท่ากับ $79\text{ }^{\circ}C$ เมื่อให้ความร้อนแก่สารนี้ในภาชนะปิดด้วยไมโครเวฟทำให้มีอุณหภูมิสูงถึง $164\text{ }^{\circ}C$ และมีความดันสูงถึง 12 atm ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมากขึ้นได้ การสังเคราะห์สารโดยใช้ไมโครเวฟทำให้ได้ผลผลิตที่มีความหนาแน่นสูงกว่า การสังเคราะห์โดยวิธีดั้งเดิม ช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม รวมทั้งทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมากขึ้นและใช้เวลาสั้นลง



รูปที่ 2.8 ภาพจำลองเครื่องมือไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล

2.3 สารประกอบซีเรียมโมลิบเดต (Cerium molybdate)

2.3.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารซีเรียมโมลิบเดต (Cerium molybdate; $Ce_2(MoO_4)_3$)

ซีเรียมโมลิบเดต (Cerium molybdate) หรือซีเรียมโมลิบเดตออกไซด์ (Cerium molybdate oxide) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีความสำคัญ ซึ่งซีเรียมโมลิบเดตมีลักษณะทางกายภาพ คือ เป็นอนุภาคของแข็ง สีเหลือง มีระบบผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งมีรายงานการนำซีเรียมโมลิบเดตไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ คือ ด้านการป้องกันการกัดกร่อนในเหล็กอลูมิเนียม [11,12] , สี (paints) [13] , พลาสติก, เซรามิก [11,12] อีกทั้งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [14] และในปี ค.ศ. 2012 ได้มีทีมนักวิจัยได้ทำการเตรียมซีเรียมโมลิบเดตใช้ในการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย (Antibacterial) อีโคไล (Escherichia Coli bacterial) อีกด้วย [15]



รูปที่ 2.9 ผงซีเรียมโมลิบเดต


2.3.2 องค์ประกอบของสารซีเรียมโมลิบเดต

ซีเรียมโมลิบเดต ประกอบด้วยธาตุทางเคมีที่สำคัญ คือ ซีเรียม (Ce: Cerium) ที่เป็นไอออนบวก (cation) กับสารประกอบโมลิบเดต ($A_xO_y^{z-}$: Molybdate) ที่เป็นไอออนลบ (anions) [11]

ซีเรียม (cerium, Ce) เป็นธาตุทางเคมีจัดอยู่ในกลุ่มของธาตุแลนทาไนด์ (lanthanide) หรือ หมู่ธาตุ rare earths ในตารางธาตุซีเรียมอยู่หมู่ 3 คาบ 6 บล็อก f มีเลขอะตอม (atomic number) เท่ากับ 58 มีมวลอะตอม (atomic weight) อยู่ที่ 140.116 กรัมต่อโมล มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุคือ 2,8,18,19,9,2 หรือ $[Xe] 4f^2 5d^1 6s^2$ มีรัศมีอะตอมเท่ากับ 182.5 pm และรัศมีวาเลนซ์เท่ากับ 235 pm ซึ่งซีเรียมจัดว่าเป็นธาตุโลหะที่หายากมากที่สุดชนิดหนึ่ง ซีเรียมสมบัติทางกายภาพคือ เป็นของแข็ง มีน้ำหนักเบา สีขาวเงิน ซีเรียมมีจุดเดือดอยู่ที่ $3443\text{ }^{\circ}\text{C}$ จุดหลอมเหลว $795\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีความหนาแน่นอยู่ที่ 6.770 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [31,32]

โมลิบดีนัม (Molybdenum, Mo) เป็นธาตุทางเคมีอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ในตารางธาตุ โมลิบดีนัมอยู่หมู่ 6 คาบ 5 บล็อก d มีเลขอะตอมเท่ากับ 42 มวลอะตอมเท่ากับ 95.94 กรัมต่อโมล มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนคือ 2,8,18,13,1 หรือ [Kr] 4d⁵ 5s¹ รัศมีอะตอม 190 pm รัศมีโควาเลนต์ 145 pm สมบัติทางกายภาพของโมลิบดีนัมคือ เป็นของแข็งมาก ลักษณะสีเทาหม่นวาว โมลิบดีนัมจัดอยู่ในกลุ่มของธาตุที่มีจุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง ซึ่งจุดเดือดอยู่ที่ 4,639 °C และจุดหลอมเหลวเท่ากับ 2,623 °C คุณสมบัติของโมลิบดีนัมคือ เมื่อผสมโมลิบดีนัมลงไปเหล็ก จะทำให้เหล็กมีความแข็งเพิ่มขึ้น [31,33]

ตารางที่ 1 คุณสมบัติบางชนิดของซีเรียมโมลิบเดต [31,34]

ธาตุหลักของสาร	
สูตรเคมี	Ce ₂ (MoO ₄) ₃
IUPAC Name	Cerium (3 ⁺) ; dioxide (dioxo) molybdenum
มวลโมเลกุล	760.05
สี	เหลือง
จุดหลอมเหลว	973 °C
จุดเดือด	1727 °C
ระบบผลึก	เตตระตะ โคนอล

2.3.3 ตัวอย่างการสังเคราะห์สารประกอบซีเรียมโมลิบเดต

I.A. Kartsonakis และคณะ [35] ในปี 2011 ได้ทำการเตรียมซีเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการโซเจล (sol-gel) เพื่อศึกษาพัฒนาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการกัดกร่อนของอลูมิเนียมอัลลอย AA2024-T3 โดยเมื่อเตรียมสารซีเรียมโมลิบเดตโดยวิธีโซเจลแล้วนำมาทดสอบกับอลูมิเนียมอัลลอย AA2024-T3 ทำการเคลือบโดยกระบวนการเคลือบแบบจุ่ม (dip-coating process) ซึ่งซีเรียมโมลิบเดตที่ได้มีสมบัติในการป้องกันการกัดกร่อนได้ดี จึงนำซีเรียมโมลิบเดตไปใช้เป็นตัวผสมในสีเคลือบอลูมิเนียมอัลลอยชนิดนี้

Mingyan Dong และคณะ [14] ในปี 2011 ได้ทำการเตรียมซีเรียมโมลิบเดตโดยวิธีการจะเตรียมในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 10 ชั่วโมง เพื่อนำไป

ทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงและการดูดกลืน (adsorption) โดยทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์กับสีย้อม (dyes) คือ Cationic red X-GTL, Congo red, Methylene blue, Acid blue 80, และ Methyl orange โดยผลการทดสอบพบว่าซีเรียม โมลิบเดตที่ทำการสังเคราะห์ได้มีสมบัติในการตอบสนองการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสงกับสีย้อมชนิด Congo red ภายใต้แสงยูวี (visible light) ดีที่สุดสำหรับสมบัติในด้านการดูดกลืน จะตอบสนองกับสีย้อมชนิด Cationic red X-GTL และ Methylene blue

I. A. Kartsonakis และคณะ [15] โดยในปี 2012 ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์ซีเรียม โมลิบเดตในรูปแบบของลูกกลมนาโน (nanosphere) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 175 ± 15 และ 221 ± 10 นาโนเมตร สังเคราะห์โดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (emulsion polymerization) และ วิธีโซลเจล (sol-gel) เพื่อนำไปศึกษาการเร่งปฏิกิริยาค้ำแสง ซึ่งศึกษาเกี่ยวกับสาร เหล็ก-ไทเทเนียม ออกไซด์ (TiFe) ในการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย (Antibacterial) ชนิดอีโคไล (E.coli :Escherichia coli) โดยผลการทดลองพบว่า สารทั้งสองมีการตอบสนองได้ดีภายใต้การเปล่งแสง (illumination) ของแสงสีน้ำเงิน-ดำ และยังทดสอบในการเพาะเลี้ยงเชื้ออีโคไล พบว่ามีการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียชนิดอีโคไลได้

Taher Yousefi และคณะ [36] ในปี 2012 ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์สารซีเรียม โมลิบเดตในระดับนาโน ที่มีขนาดอยู่ที่ 40 นาโนเมตร โดยใช้สารตั้งต้นคือ ซีเรียม ไตรคลอไรด์ (cerium (III) chloride) และ แอมโมเนียม โมลิบเดต (ammonium molybdate) โดยการสังเคราะห์ได้มีการปรับค่าความแตกต่างของค่าพีเอช เพื่อศึกษาผลของการดูดซับรังสีนิวไคลด์ (radionuclide adsorption) โดยผลการทดสอบพบว่า ค่าพีเอชที่เหมาะสมที่สุดคือ ค่าพีเอชที่อยู่ในช่วง 6.5-7 เพราะช่วงนี้จะมีการแลกเปลี่ยนประจุไอออนภายในสารได้ดี ทำให้ตอบสนองการดูดซับรังสีได้ดี

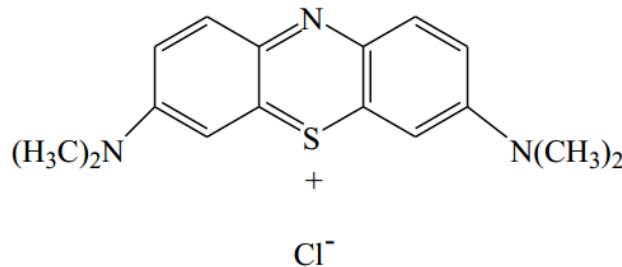
2.4 สารเคมีอินทรีย์และสีย้อม (dye)

สารเคมีอินทรีย์เป็นสารเคมีที่ประกอบด้วยธาตุพื้นฐาน คือ คาร์บอนและไฮโดรเจน จึงมักนิยมเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า สารไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) นอกจากนี้มีธาตุอื่นๆ ร่วมด้วย ได้แก่ ออกซิเจน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และกลุ่มฮาโลเจน สารอินทรีย์มักมีโครงสร้างแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนเอง หรือคาร์บอนกับธาตุอื่น โดยสารอินทรีย์เป็นสารเคมีที่มีหลากหลายชนิดทั้งที่เกิดเองในธรรมชาติและถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้งานสารอินทรีย์หลายชนิดนั้น เมื่อมีการใช้งานเสร็จสิ้นหรือหมดอายุแล้วจะกลายเป็นสิ่งปนเปื้อนที่ทำให้เกิดมลพิษและมีความเป็นอันตรายในตัวสารเคมี ซึ่งต้องมีการบำบัดและกำจัดที่เหมาะสมด้วยวิธีการที่ถูกต้องสารอินทรีย์เมื่อมีการทำปฏิกิริยา (ไม่ว่าจะเป็นทางกายภาพหรือเคมี) จะเปลี่ยนสถานะได้ง่าย หากนำวิธีการบำบัดและกำจัดสารเหล่านี้ที่ไม่เหมาะสมมาใช้งาน จะทำให้สารอินทรีย์สามารถย้ายจากตัวกลางสิ่งแวดล้อมหนึ่งไปยังอีกตัวกลางหนึ่งได้โดยง่าย และเกิดการย้ายแหล่งมลพิษไปโดยไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์เหล่านี้ให้หมดไปได้จริง [17]

สีย้อม (dye) คือ สารอินทรีย์สังเคราะห์ที่ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตของโรงงานอุตสาหกรรมสารเคมีที่เกี่ยวข้องกับสี รวมทั้งกระบวนการผลิตสีย้อม โดยกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมได้จำแนกสีย้อมตามวิธีใช้เป็น 11 ประเภท ซึ่งสีย้อมแต่ละประเภทจะมีสูตร โครงสร้างเคมี สมบัติสีย้อม ตลอดจนวิธีใช้ต่างกันและจากกระบวนการผลิต พบว่า ประมาณ 10-15 เปอร์เซ็นต์ ของสีย้อมจะถูกปล่อยไปสู่สิ่งแวดล้อม ในระหว่างกระบวนการย้อมสีสารตั้งต้นต่างๆ เช่น เส้นใยสิ่งทอที่ได้จากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์พลาสติก หนัง กระดาษ น้ำมันถ่านหิน ยี๊ฟุ้ง และที่สำคัญคือ อาหารและเครื่องสำอาง สีย้อมบางชนิดพร้อมว่าเป็นสารพิษ หรือสารก่อมะเร็ง เป็นต้นเหตุของโรคมะเร็ง และเมื่อได้รับสะสมเป็นเวลานานจะก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ดังนั้น โรงงานอุตสาหกรรมสีย้อมจึงควรมีข้อมูลเกี่ยวกับการใช้สารเคมี, การปฏิบัติตัวเพื่อให้เกิดความปลอดภัยจากสารเคมี และแนวทางการกำจัดสารเคมีเหล่านี้อย่างถูกต้องและไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [37]

2.4.1 เมทิลีนบลู (methylene blue) [38]

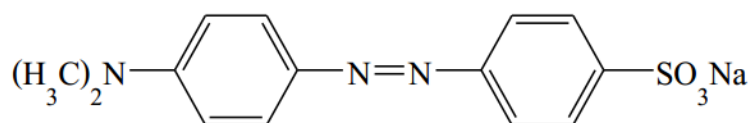
เมทิลีนบลูเป็นสีย้อมประเภทดิสเพิร์ท (Disperse dyes) มีสูตร โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.10 เมทิลีนบลู มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงสีเขียวเข้ม ละลายได้ดีในน้ำและละลายได้เล็กน้อยในแอลกอฮอล์เมื่อละลายน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม เมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์ที่มีการนำไปใช้ประโยชน์ในหลายๆด้าน เช่น ใช้เป็นสีย้อม ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ใช้เป็นยารักษาโรคในมนุษย์ และยารักษาโรคในปลา เป็นต้น



รูปที่ 2.10 โครงสร้างทางเคมีของเมทิลีนบลู

2.4.2 เมทิลออเรนจ์ (methyl orange)

เมทิลออเรนจ์เป็นสีย้อมประเภทรีแอคทีฟ (Reactive dyes) มีสูตร โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.11 เมทิลออเรนจ์มีลักษณะเป็นผลึกสีส้มละลายน้ำใช้เป็นอินดิเคเตอร์ มีช่วงการเปลี่ยนสีในสารละลายที่มี pH 3-4 เมื่ออยู่ในสารละลายที่มี pH ต่ำกว่า 3 จะมีสีแดงและสูงกว่า 4 จะมีสีเหลือง



รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของเมทิลออเรนจ์