

บทที่ 4

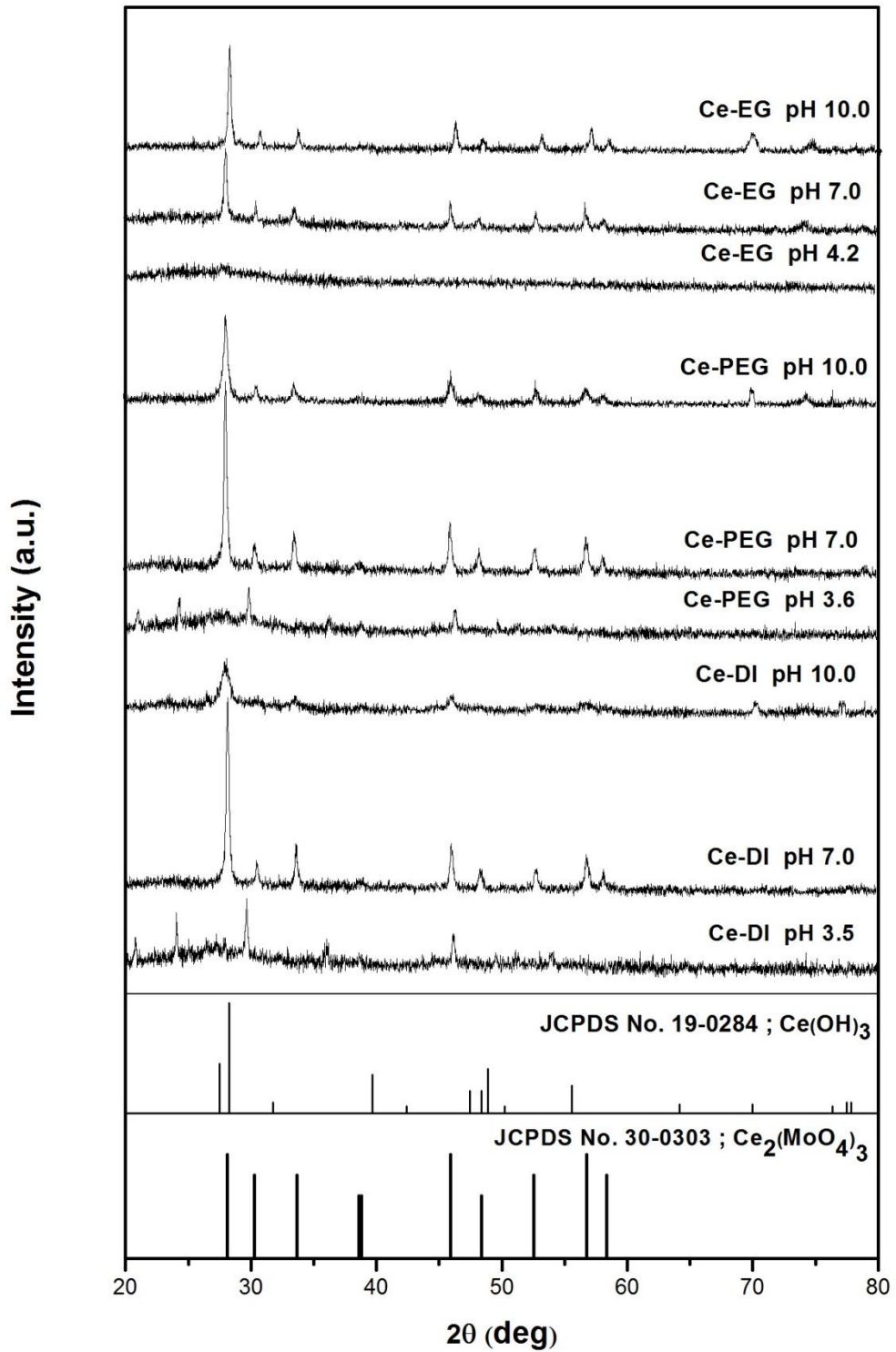
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการทำวิจัยในการหาลักษณะเฉพาะของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลได้มีการวิเคราะห์ทั้งทางสมบัติทางกายภาพและทางเคมี เพื่อไปศึกษาวิเคราะห์, รายงานผล และนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

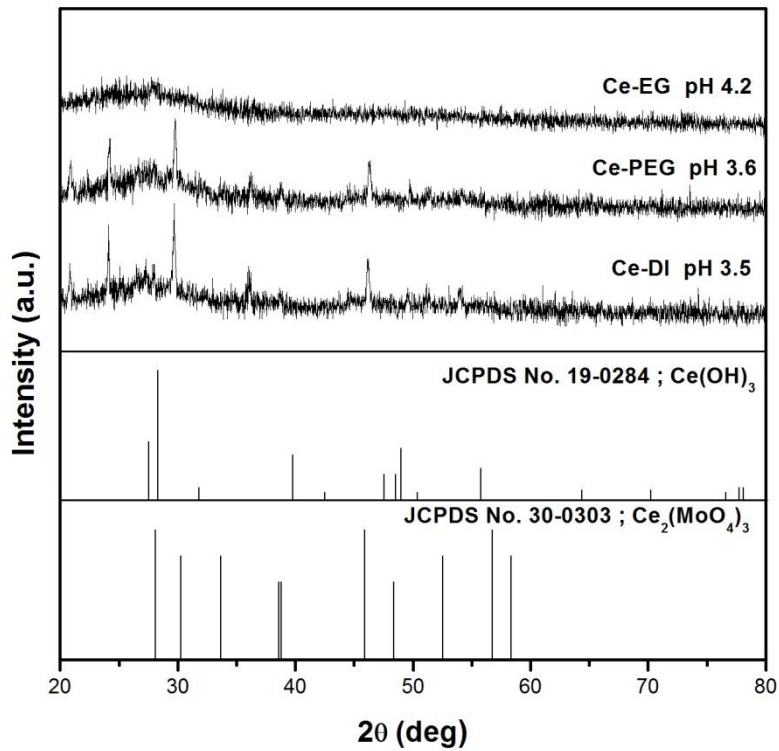
4.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่มุม 2θ ระหว่าง $20-80^\circ$ ดังรูปที่ 4.1 ของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ด้วยกำลัง 270 วัตต์ เป็นระยะเวลา 30 นาที ที่ละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายที่แตกต่างกันได้แก่ น้ำปราศจากไอออน, พอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG) และ เอทิลีน ไกลคอล (EG) ที่ pH ดั้งเดิม และมีการปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ให้มีค่า pH เท่ากับ 7.0 และ 10.0

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



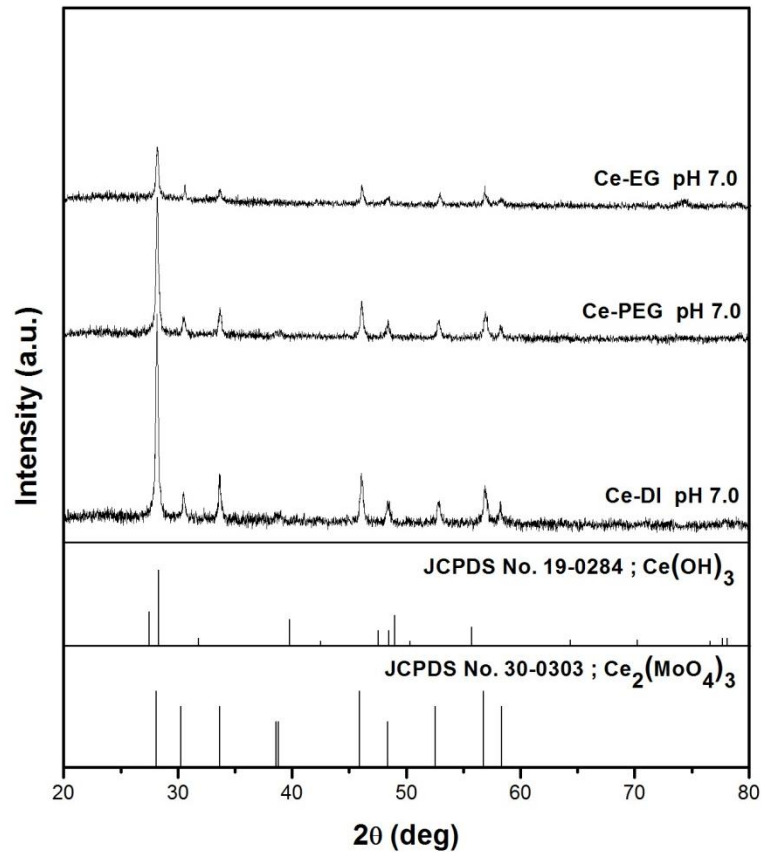
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ XRD ของซีเรียม โมลิบเดตในตัวทำละลายแตกต่างกันที่ไม่ได้ปรับค่า pH และปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์



รูปที่ 4.2 ผล XRD ของซีเรียม โมลิบเดตในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยไม่ได้ปรับค่า pH

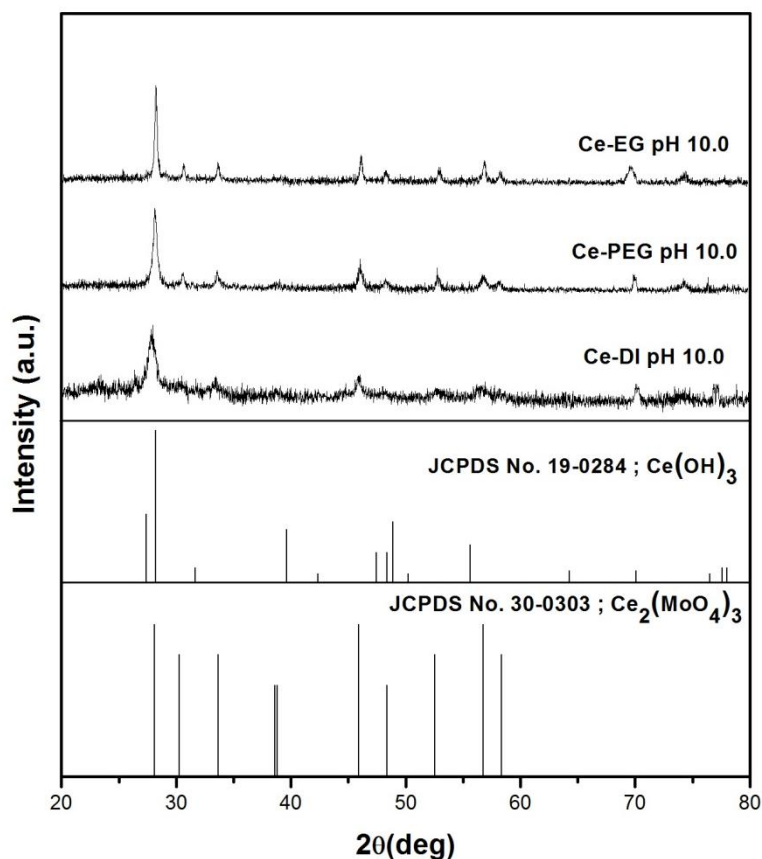
โดยผลการวิเคราะห์พบว่าสารที่ไม่ได้ปรับค่า pH ทั้งสามตัวอย่าง ได้แก่ Ce-DI pH 3.5, Ce-PEG pH 3.6 และ Ce-EG pH 4.2 ไม่สามารถระบุหมายเลข JCPDS file No. ที่แน่ชัดได้ สาร Ce-EG pH 4.2 ไม่มีพิกที่ปรากฏเด่นชัด ปรากฏเพียงแต่ฐานของพิก เนื่องจากสารไม่มีความเป็นผลึก เกิดจากสารมีโครงสร้างอสัณฐาน สำหรับสาร Ce-DI pH 3.5 และ Ce-PEG pH 3.6 มีพิกที่ปรากฏเด่นชัดอยู่ 4 พิก คือ ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ $20.8^\circ, 24.1^\circ, 29.7^\circ, 46.1^\circ$ ตามลำดับ พิกที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 46.1° มีเพียงพิกเดียวที่ตรงกับพิกหลักของ JCPDS file No. 30-0303 [44] ซึ่งก็ไม่สามารถยืนยันเฟสอื่นๆ ได้ อีกทั้งความเข้มของพิกมีค่าต่ำอีกด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 4.3 ผล XRD ของซีเรียม โมลิบเดตในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน และปรับค่า pH เท่ากับ 7.0

เมื่อมีการปรับค่า pH ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้เป็นกลางเท่ากับ 7.0 พบว่าสารทั้งสามตัวอย่าง (Ce-DI pH 7.0, Ce-PEG pH 7.0 และ Ce-EG pH 7.0) ปรากฏพีคที่ชัดเจนมากขึ้นได้แก่ ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ $28.1^\circ, 30.2^\circ, 33.5^\circ, 45.9^\circ, 48.4^\circ, 52.4^\circ, 56.7^\circ, 58.3^\circ$ ซึ่งเทียบกับไฟล์ JCPDS จะตรงกับ JCPDS file No. 30-0303 ($\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$) [44] สำหรับความเป็นผลึกของสารที่มีการปรับ pH เท่ากับ 7.0 นี้ สารที่ละลายในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน (Ce-DI pH 7.0) จะมีความเป็นผลึกมากที่สุด รองลงมาคือ ในตัวทำละลายพอลิเอทิลีนไกลคอล (Ce-PEG pH 7.0) และ เอทิลีนไกลคอล (Ce-EG pH 7.0) ตามลำดับ โดยวิเคราะห์จากค่าความเข้มหรือความสูงของแต่ละพีค ซึ่งพีคที่ปรากฏนั้นมีลักษณะค่อนข้างแคบ เนื่องจากว่ามีความเป็นผลึกดีแต่อนุภาคค่อนข้างใหญ่



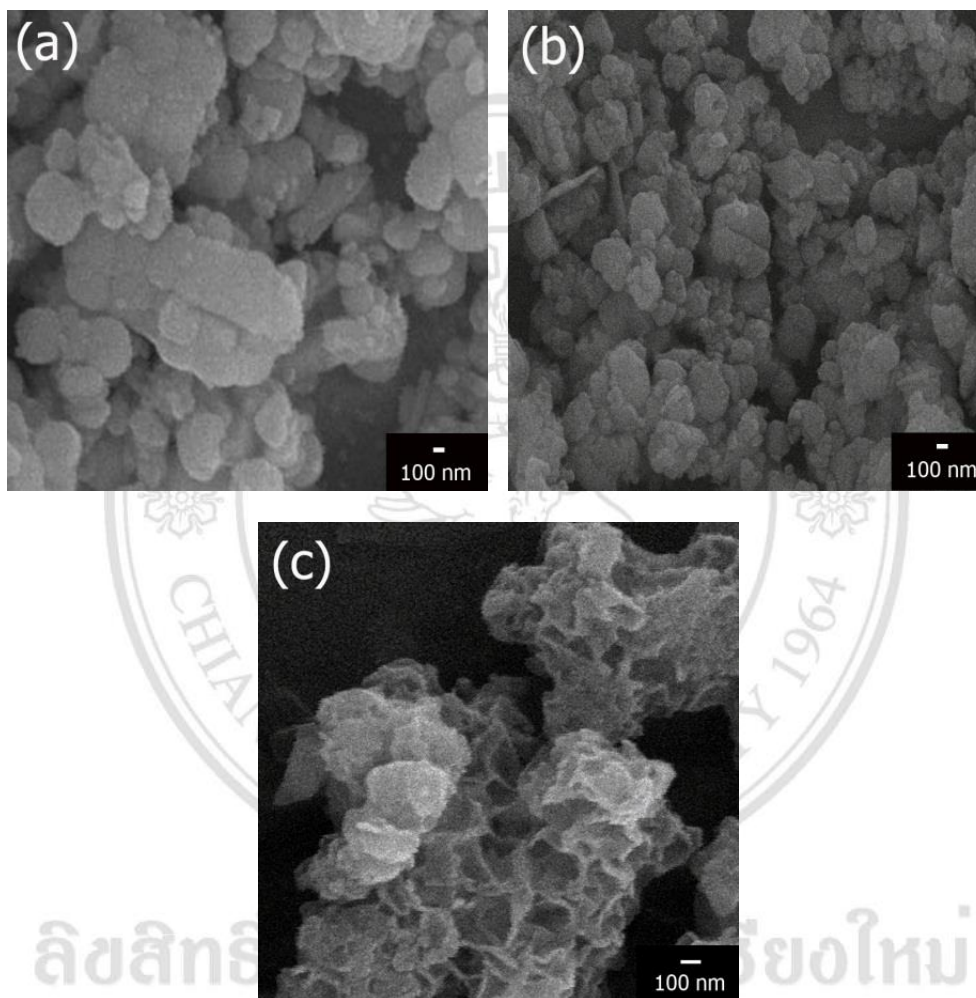
รูปที่ 4.4 ผล XRD ของซีเรียม โมลิบเดตในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน และปรับค่า pH เท่ากับ 10.0

สำหรับสารที่ทำการปรับค่า pH เท่ากับ 10.0 พบว่า สารทั้งสามตัวอย่าง (Ce-DI pH 10.0, Ce-PEG pH 10.0 และ Ce-EG pH 10.0) ปรากฏพิกทั้งสามตัวอย่างมีพิกที่ตำแหน่งมุม 2θ เช่นเดียวกับที่ปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 แต่ปรากฏพิกที่เพิ่มมาที่ตำแหน่ง มุม 2θ ที่ 70.0°, 76.4°, 78.0° ซึ่งสารทั้งสามตัวอย่างนี้เทียบได้ตรงกับไฟล์ JCPDS file No. 30-0303 [44] และ JCPDS file No. 19-0284 (Ce(OH)₃; Cerium Hydroxide)[44] สำหรับความเป็นผลึกจะมีความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าการปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 โดยลักษณะของพิกจะมีความเข้มที่ต่ำและฐานของพิกค่อนข้างกว้าง เนื่องจากความเป็นผลึกของสารมีน้อย เนื่องจากสารมีโครงสร้างออสถุณฐานปนอยู่ด้วย ส่วนฐานของพิก Ce-DI pH 10.0 และ Ce-PEG pH 10.0 ที่ค่อนข้างกว้างนั้นเนื่องจากซีเรียม โมลิบเดตที่เตรียมได้อาจมีอนุภาคนาขนาดเล็ก

สรุปผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีเรียม โมลิบเดตโดยวิธี ไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ที่กำลัง ไมโครเวฟ 270 วัตต์ ระยะเวลา 30 นาที และมีการปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ได้เฟสของซีเรียม โมลิบเดตที่ได้เฟสที่บริสุทธิ์ ตรงกับไฟล์ JCPDS file No. 30-0303 [44]

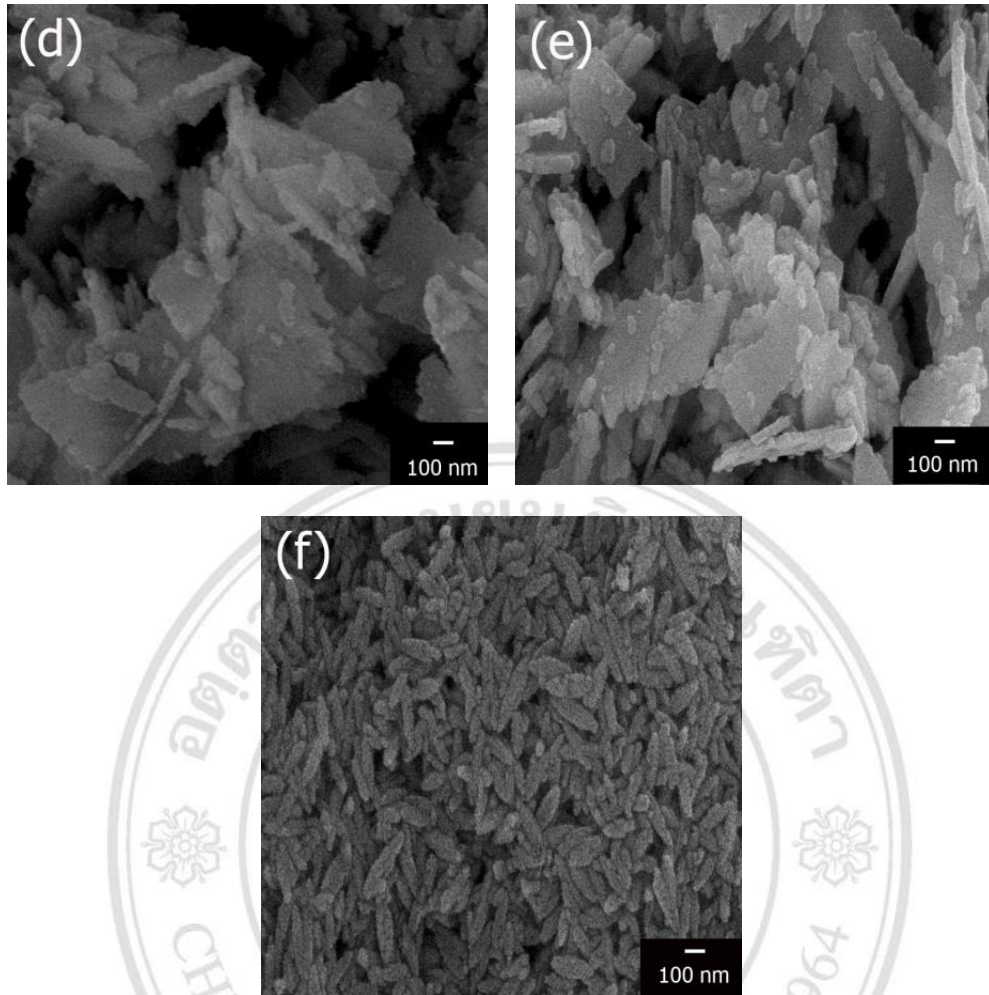
4.2 ผลการตรวจสอบและวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า โดยนำสารซีเรียมโมลิบเดตที่ทำการสังเคราะห์ทั้งหมด 9 ตัวอย่าง นำมาวิเคราะห์เพื่อคุณลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค รูปร่าง ลักษณะการจัดเรียงตัว และขนาดของอนุภาค



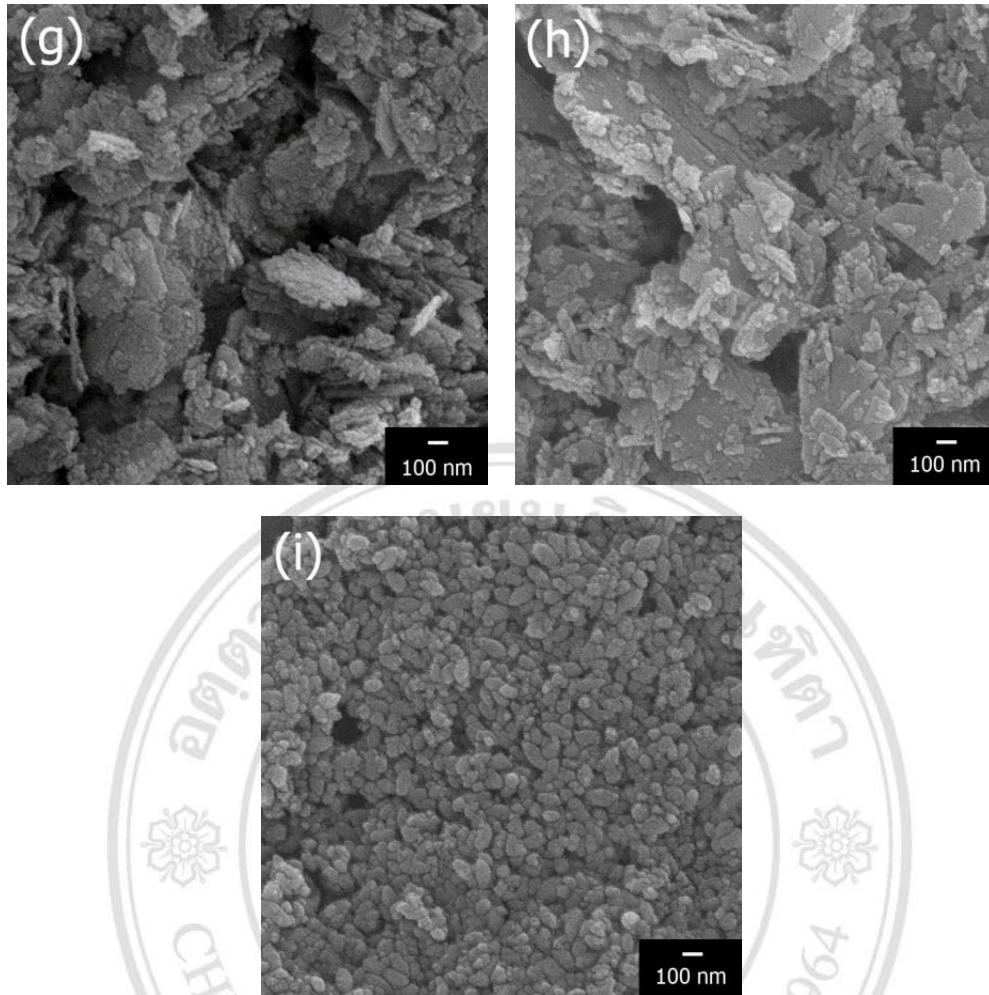
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของ (a) Ce-DI pH 3.5, (b) Ce-PEG pH 3.6 และ (c) Ce-EG pH 4.2

จากรูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคสารซีเรียมโมลิบเดตที่ไม่ได้มีการปรับค่า pH หรือที่ pH ดังเดิม จะมีรูปร่างไม่แน่นอน อนุภาคของสารตัวอย่าง Ce-DI pH 3.5 และ Ce-PEG pH 3.6 มีทั้งอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ค้างมนและแบบเหลี่ยม บางอนุภาคก็มีรูปร่างไม่แน่นอน มีการจัดเรียงตัวเป็นลักษณะแบบสุ่มไม่เป็นระเบียบ เกาะติดเป็นกลุ่มก้อนบ้างเล็กน้อย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 250-400 นาโนเมตร แต่อนุภาคสาร Ce-EG pH 4.2 อนุภาคเกาะติดกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ โดยอนุภาคที่เกาะติดเป็นกลุ่มก้อนเกิดจากการเกาะกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็ก อนุภาคมีลักษณะเป็นเหลี่ยมหลายรูปแบบ



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของ (d) Ce-DI pH 7.0, (e) Ce-PEG pH 7.0 และ (f) Ce-EG pH 7.0

ภาพ SEM จากรูปที่ 4.6 ของสารซีเรียมโมลิบเดตที่ทำการปรับค่า pH เป็นกลางเท่ากับ 7.0 พบว่าอนุภาคของสารตัวอย่าง Ce-DI pH 7.0 และ Ce-PEG pH 7.0 มีลักษณะเป็นแผ่นใหญ่ขึ้นจากเดิมที่ไม่ได้ปรับค่า pH มีลักษณะเป็นเหลี่ยมหลายรูปแบบ อนุภาคมีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กซ้อนทับกันอย่างไม่เป็นระเบียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 250-600 นาโนเมตร สำหรับสารตัวอย่าง Ce-EG pH 7.0 มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงรียาว คล้ายเมล็ดข้าว จัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 200 นาโนเมตร

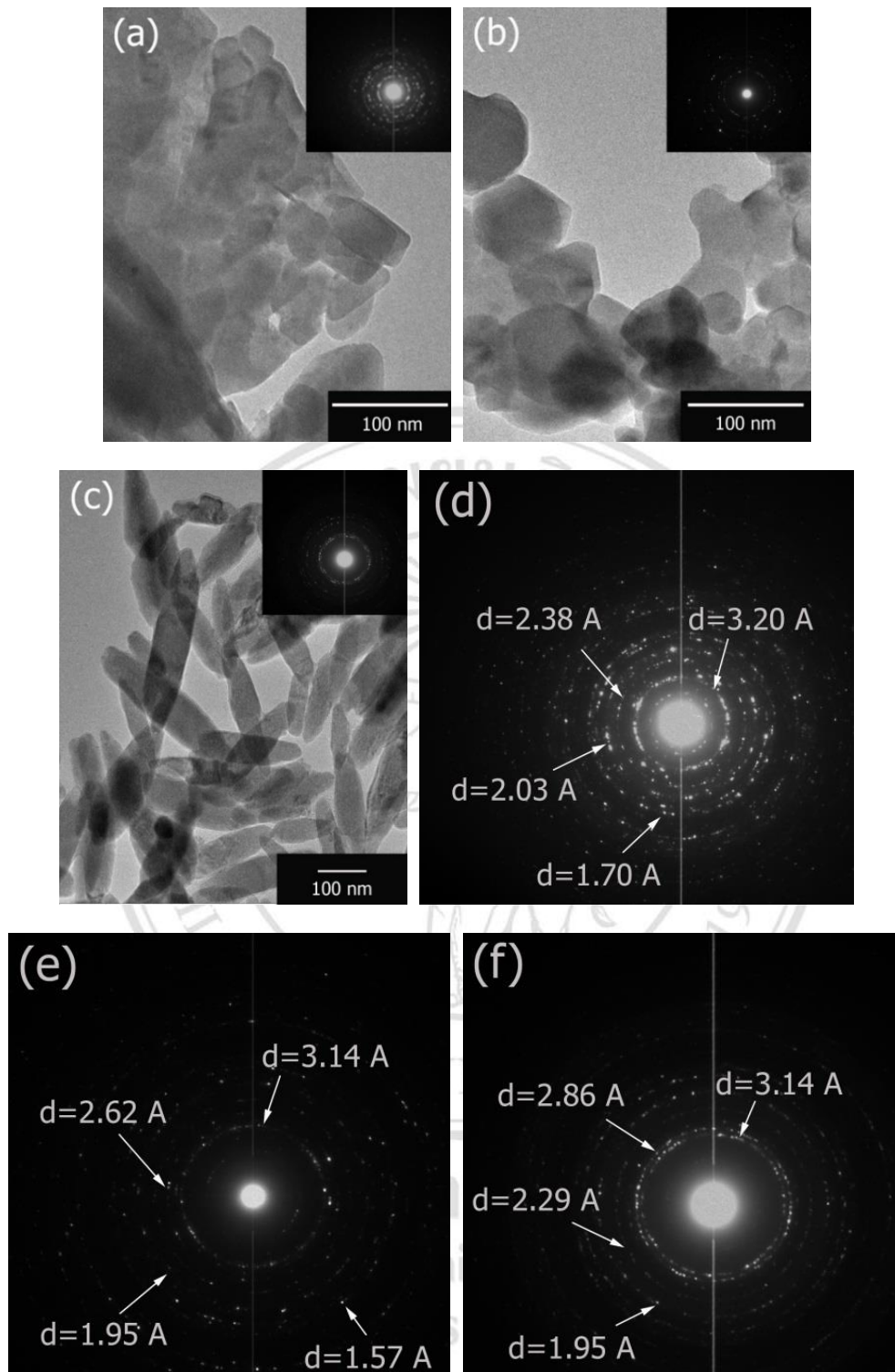


รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของ (g) Ce-DI pH 10.0, (h) Ce-PEG pH 10.0 และ (i) Ce-EG pH 10.0

ภาพ SEM จากรูปที่ 4.7 ของสารซีเรียมโมลิบเดตที่ทำการปรับค่า pH เป็นเบส เท่ากับ 10.0 พบว่าอนุภาคของสาร Ce-DI pH 10.0 และ Ce-PEG pH 10.0 ยังคงมีลักษณะเป็นแผ่นเหมือนกับ pH 7.0 อนุภาคปะปนมีทั้งขนาดใหญ่และเล็กเกาะตัวกันเป็นแผ่นๆ เรียงตัวแบบสุ่มไม่เป็นระเบียบ แต่สำหรับสารตัวอย่าง Ce-EG pH 10.0 จะมีรูปร่างอนุภาคเป็นทรงกลมโค้งมน มีการเกาะกลุ่มกันบ้างเล็กน้อย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 100 นาโนเมตร

4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะผลึกและระนาบแลตทิซของสารประกอบซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (SAED) ของสารซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ที่กำลังไมโครเวฟ 270 วัตต์ ระยะเวลา 30 นาที ที่ละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM และ SAED ของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธี

ไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (a,d) Ce-DI pH 7.0 , (b,e) Ce-PEG pH 7.0 และ (c,f) Ce-EG pH 7.0

ผลจากการวิเคราะห์ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคซีเรียม โมลิบเดตที่ละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยเลือกสารเฉพาะที่ได้เฟสซีเรียม โมลิบเดตที่บริสุทธิ์ จากผลการวิเคราะห์ XRD ได้แก่ Ce-DI pH 7.0 , Ce-PEG pH 7.0 และ Ce-EG pH 7.0 โดยรูปที่ 4.8 (a) Ce-DI pH 7.0 พบว่าอนุภาคซีเรียม โมลิบเดตมีลักษณะรูปร่างเป็นแผ่นหลายเหลี่ยมซ้อนทับกัน มีขนาดอนุภาคประมาณ 80 นาโนเมตร, รูปที่ 4.8 (b) Ce-PEG pH 7.0 อนุภาคซีเรียม โมลิบเดตมีลักษณะรูปร่างคล้ายแผ่นกลม มน และมีแผ่นรูปร่างเหลี่ยมที่ไม่แน่นอน

ซ้อนทับกันภายในอนุภาค ขนาดอนุภาคประมาณ 90 นาโนเมตร สำหรับ Ce-EG pH 7.0 รูปที่ 4.8 (c) พบว่าอนุภาคซีเรียม โมลิบเดตที่ได้มีอนุภาคลักษณะรูปร่างเป็นทรงรีรีเวียยาว มีความยาวประมาณ 200-400 นาโนเมตร อนุภาคมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ มีการซ้อนทับกันบ้างเล็กน้อยภายในอนุภาค

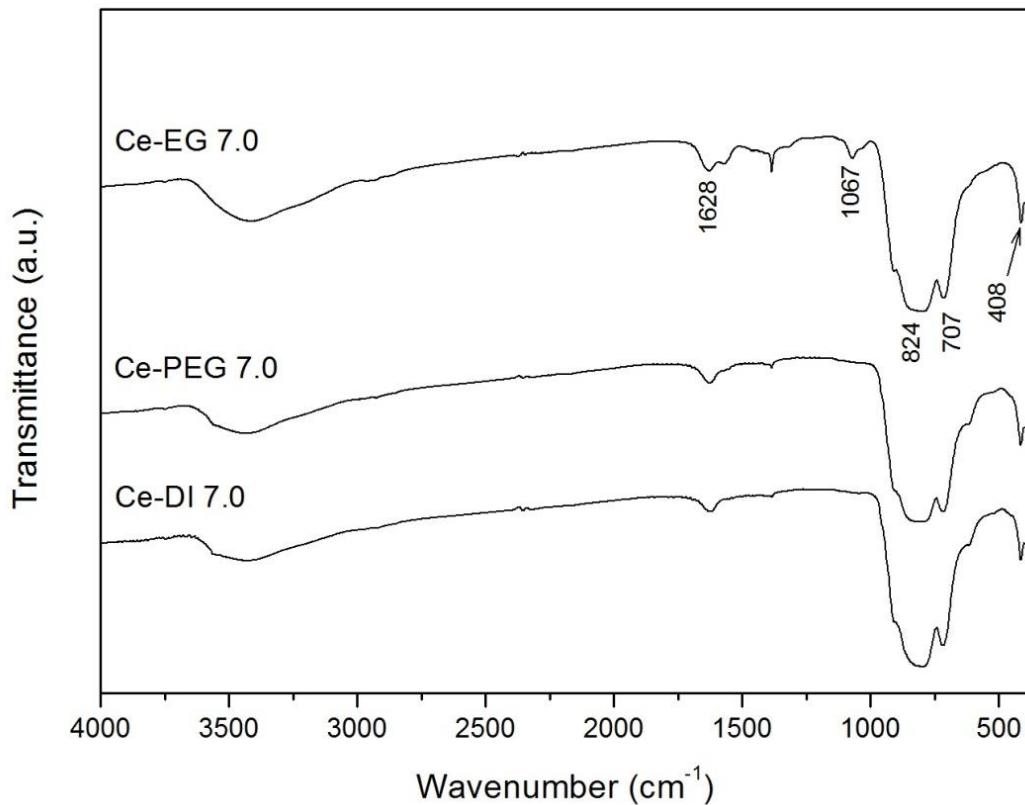
สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ หรือ SAED patterns ของซีเรียม โมลิบเดต ที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล มีรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน แบบรูปวงแหวน (ring pattern) ซ้อนทับกัน โดยมีจุดศูนย์กลางร่วมกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.8 d-f แต่ละวงก็จะเกิดจากการเลี้ยวเบนจากระนาบแลตทิซ d_{hkl} หนึ่งๆซึ่งมีความสัมพันธ์กับรัศมีวงกลมนั้นๆ ซึ่งลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนสามารถสร้างได้จากการวาดวงกลมตัดผ่านจุดเลี้ยวเบนต่างๆซ้อนๆกัน โดยมีจุดศูนย์กลางร่วมกัน คำนวณค่าระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ d_{hkl} ตามความยาวอ้างอิง และเทียบจากระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ d_{hkl} จากไฟล์ JCPDS file No. 30-0303[44] เพื่อยืนยันข้อมูลเฟสที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ d-spacing ของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่มีการปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน และค่า ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ d-spacing ของซีเรียม โมลิบเดตจากไฟล์ JCPDS no. 30-0303 [44]

ตัวทำละลาย	ค่า d-spacing ของซีเรียม โมลิบเดตที่ทำการสังเคราะห์ (อังสตรอม)	ค่า d-spacing ของซีเรียม โมลิบเดตจากไฟล์ JCPDS no 30-0303 (อังสตรอม)
น้ำปราศจากไอออน	3.20	3.17000
	2.38	2.33000
	2.03	1.97500
	1.70	1.74000
พอลิเอทิลีน ไกลคอล	3.14	3.17000
	2.62	2.66000
	1.95	1.97500
	1.57	1.58000
เอทิลีน ไกลคอล	3.14	3.17000
	2.86	2.95000
	2.29	2.32000
	1.95	1.97500

4.4 การตรวจสอบการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารซีเรียมโมลิบเดตที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด

ผลการวิเคราะห์การส่องผ่านรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่มีการปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกันด้วยเครื่องมือ Fourier transform infrared spectroscopy แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่นกับค่าการส่องผ่านของรังสีอยู่ในช่วงอินฟราเรด



รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

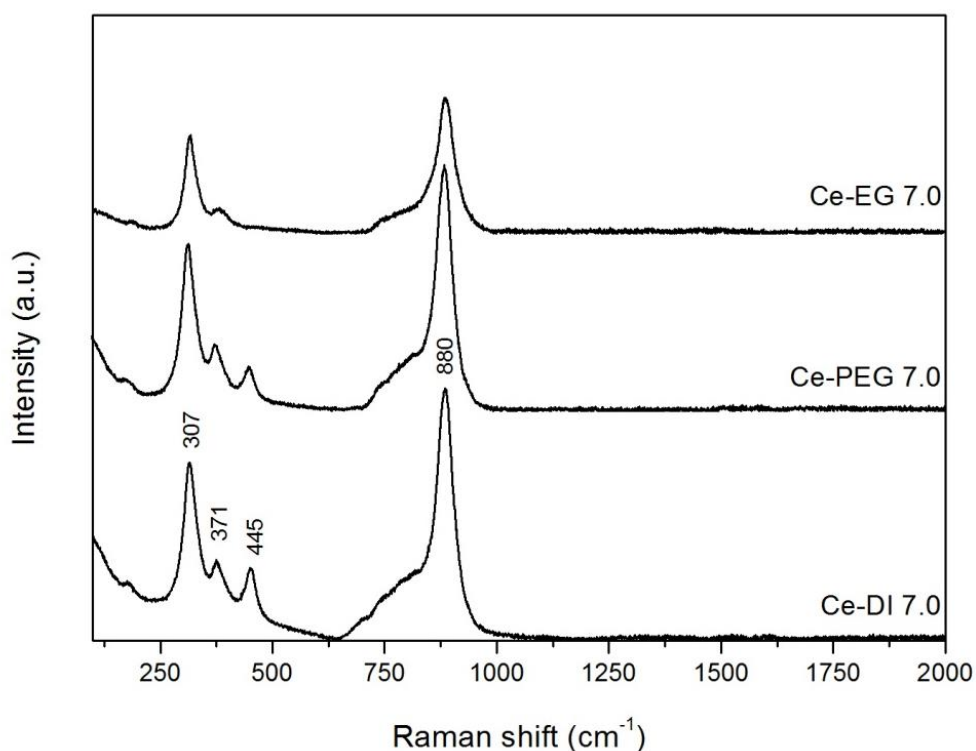
ผลการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกตรัมของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่มีเลขคลื่นอยู่ในช่วง 4000-400 cm⁻¹ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 จะพบว่าที่เลขคลื่น 3200-3630 cm⁻¹ มีลักษณะพีคที่กว้าง ที่เลขคลื่นนี้แสดงถึงการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิลและพันธะไฮโดรเจน (O-H) แบบ stretching, ที่เลขคลื่น 1628 cm⁻¹ พบพีคของกลุ่มไฮดรอกซิล (O-H) แบบ bending ของน้ำในโครงสร้างผลึก ที่เลขคลื่น 1067 cm⁻¹ จะเป็นพีคของ M-O-H แบบ bending ซึ่งแสดงถึงการสั่นของ Ce-O-H mode, ที่เลขคลื่น 550-900 cm⁻¹ เป็นลักษณะพีคที่กว้าง ชัดเจน ซึ่งเป็นพีคที่เป็นการสั่นของกลุ่มโมลิบเดตไอออน พีคเล็กๆที่ตำแหน่งสุดท้ายตรงกับเลขคลื่น 408 cm⁻¹ ซึ่งเป็นตำแหน่งของพีคโลหะกับออกซิเจนในโมลิบเดตไอออน (Molybdate ions) [14,36,45-48]

สรุปผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่มีการปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 แสดงให้เห็นว่าภายในโมเลกุลของซีเรียม โมลิบ

ตรวจพบกลุ่มโมเลกุลของน้ำ (H_2O), กลุ่มไฮดรอกซิล ($-OH$), โมลิบเดตไอออน และ การยึดเหนี่ยวของพันธะ Ce-O-H

4.5 การตรวจสอบการสั่นของโมเลกุลภายในสารซีเรียมโมลิบเดตด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล ที่ปรับค่า pH เท่ากับ 7.0 ละลายในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยมีการวิเคราะห์ที่ตำแหน่ง Raman shift ที่ $200-2000\text{ cm}^{-1}$ โดยผลจะเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift กับ Intensity



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์จากเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.10 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์จากเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของซีเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน พบว่าสารตัวอย่าง Ce-DI pH 7.0 และ Ce-PEG pH 7.0 มีลักษณะตำแหน่งพีกขึ้นที่ตำแหน่ง Raman shift เดียวกัน ได้แก่ ตำแหน่ง $880, 445, 371$ และ 307 cm^{-1} แต่สารตัวอย่าง Ce-EG pH 7.0 ไม่ปรากฏพีก Raman shift ที่ตำแหน่ง 445 cm^{-1} ขึ้น โดยพีกที่สูงสุดตรงกับ Raman shift ที่ตำแหน่ง 880 cm^{-1} เป็นผลมาจากการสั่นโฟนอน เนื่องจากการสั่นแบบยึดมีสมมาตรของโมเลกุล MoO_4 , พีกที่ตำแหน่ง Raman shift ที่ 307 cm^{-1} เป็นผลมาจากการสั่นแบบงอมมีสมมาตรของโมเลกุล MoO_4 , พีกที่ตำแหน่ง Raman shift ที่ 371 cm^{-1} เป็นผลมาจากการสั่น F_{2g} แบบงอมมีสมมาตรและ พีกที่ตำแหน่ง Raman shift ที่ 445 cm^{-1} เป็นผลมาจากการสั่นแบบยึดในโมเลกุลของ MoO_4 [48,49]

4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงโดยใช้เครื่องมืออัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

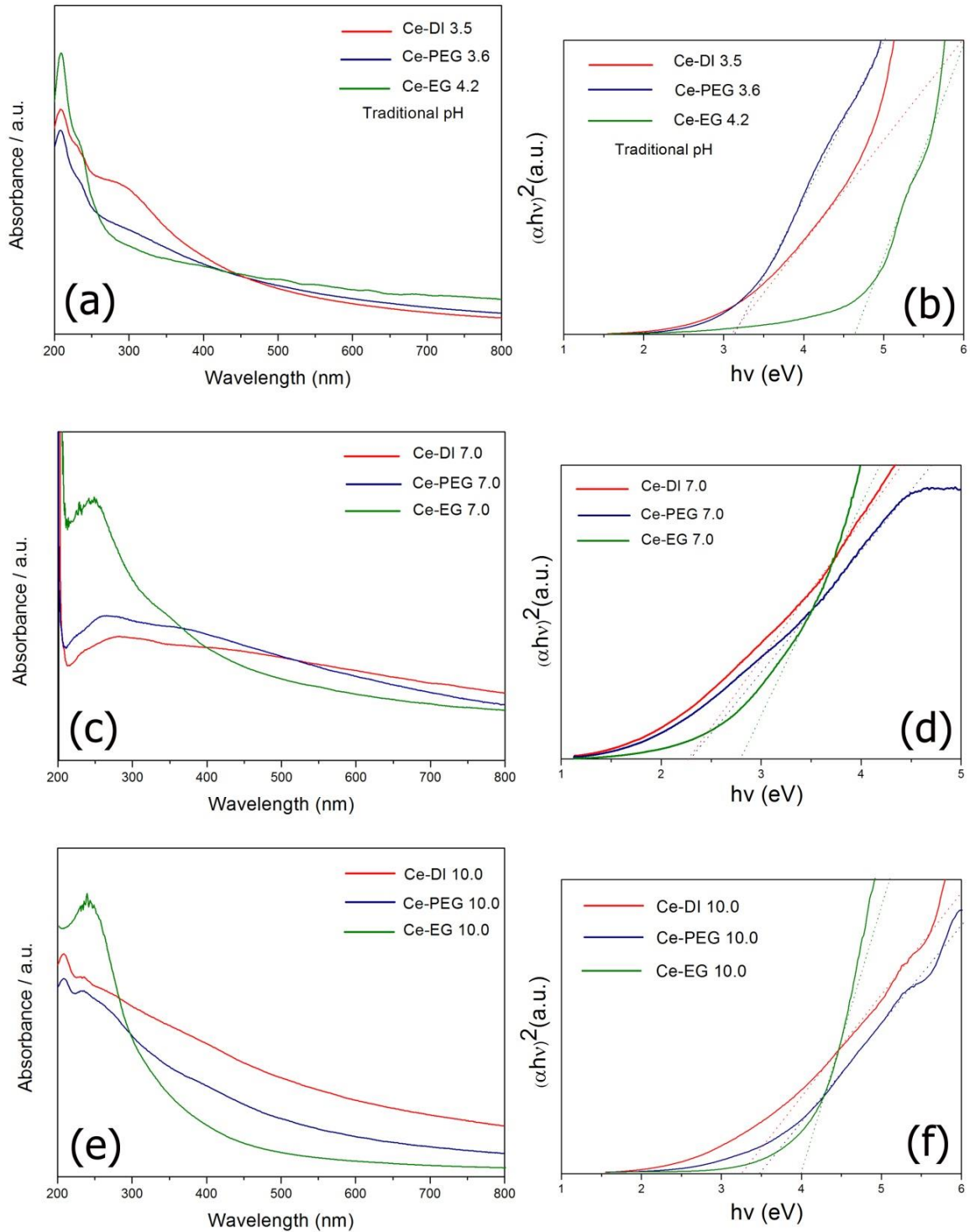
ผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยจะแสดงผลเป็นกราฟยูวีวิสิเบิล สเปกตรัม และเมื่อนำข้อมูลดิบที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมืออัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปีมาแทนค่าในสมการที่ 4.1 เพื่อหาค่าแถบพลังงาน (energy band gap : E_g) จากการลากเส้นตัดกับกราฟแกน x ดังรูปที่ 4.11

$$\alpha_{hv} = (hv - E_g)^n$$

สมการที่ 4.1

- α คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)
- h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ 6.63×10^{-34} J-s
- ν คือ Photon frequency
- E_g คือ Photonic energy band gap
- n คือ ค่าพารามิเตอร์จากประเภทของ electronic transitions: $n = 1/2, 2, 3/2$ หรือ 3 คือ direct-allowed, indirect-allowed, direct-forbidden และ indirect-forbidden transitions ตามลำดับ [50, 51]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 4.11 กราฟยูวีวิสิเบิล สเปกตรัมและค่าแถบพลังงานของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธี ไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดย (a), (c), (e) คือ ยูวีวิสิเบิลสเปกตรัม (b), (d), (f) คือ กราฟแสดงค่าแถบพลังงาน

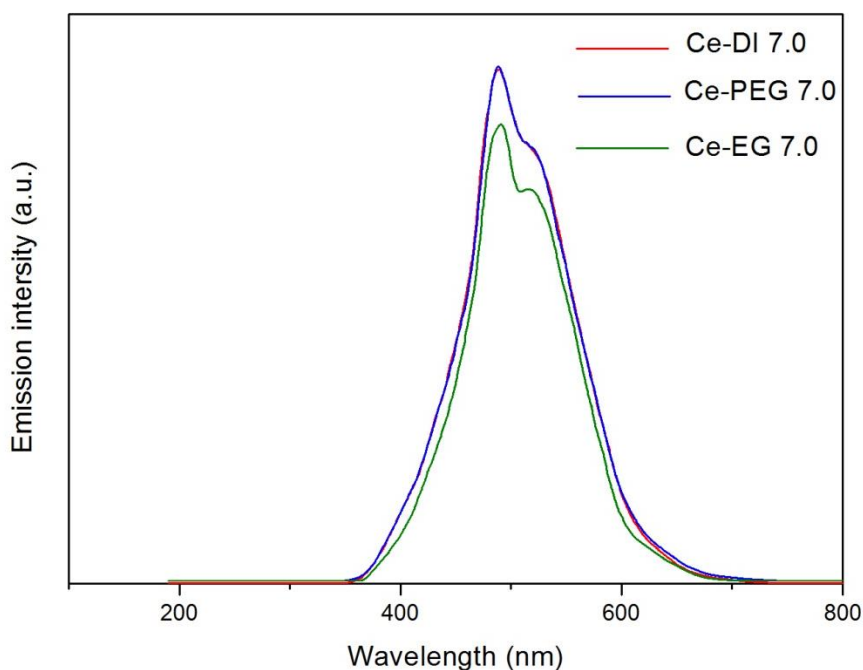
กราฟผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและแถบพลังงานของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธี ไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลในตัวทำละลายที่แตกต่างกันที่ pH ดังเดิม, pH เท่ากับ 7.0 และ pH เท่ากับ 10.0 ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ดังแสดงในรูป 4.11 โดยรูป 4.11 (a) พบว่าที่ pH ดังเดิมคือ Ce-DI 3.5, Ce-PEG 3.6 และ Ce-EG 4.2 มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-300 นาโนเมตร รูป

4.11 (c) ที่ pH เท่ากับ 7.0 คือ Ce-DI 7.0 , Ce-PEG 7.0 และ Ce-EG 7.0 มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 230-340 นาโนเมตร 4.11 (e) ที่ pH เท่ากับ 10.0 คือ Ce-DI 10.0 , Ce-PEG 10.0 และ Ce-EG 10.0 มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-280 นาโนเมตร

สำหรับค่าแถบพลังงาน (Energy band gap) หรือค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน โดยค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน เป็นตัวแบ่งความแตกต่างระหว่างสภาพความเป็นฉนวนไฟฟ้าและการเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ คือวัสดุฉนวนจะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ที่กว้างส่วนวัสดุกึ่งตัวนำจะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบ โดยรูปที่ 4.11 (b) แสดงค่าแถบพลังงานของซีเรียม โมลิบเดตที่ pH ดั้งเดิมคือ Ce-DI 3.5 , Ce-PEG 3.6 และ Ce-EG 4.2 พบว่ามีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 3.12, 3.12 และ 4.64 eV ตามลำดับ ซีเรียม โมลิบเดตที่ pH เท่ากับ 7.0 แสดงในรูปที่ 4.11 (d) คือ Ce-DI 7.0 , Ce-PEG 7.0 และ Ce-EG 7.0 พบว่ามีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 2.30, 2.30 และ 2.80 eVตามลำดับ และซีเรียม โมลิบเดตที่ pH เท่ากับ 10.0 แสดงในรูปที่ 4.11 (f) คือ Ce-DI 10.0 , Ce-PEG 10.0 และ Ce-EG 10.0 พบว่ามีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 3.26, 3.47 และ 4.00 eV ตามลำดับ จะเห็นว่า ซีเรียม โมลิบเดตที่ pH เท่ากับ 7.0 มีค่าแถบพลังงานที่น้อยที่สุดที่ 2.30 eV คือ Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 แสดงว่า มีสมบัติการเป็นวัสดุกึ่งตัวนำดีที่สุด เพราะค่าแถบพลังงานมีค่าน้อย การที่แถบพลังงานที่แคบหรืออยู่ใกล้กับระดับพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ การที่อิเล็กตรอนจะเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนจะต้องกระโดดข้ามช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน ไปยังระดับชั้นพลังงานต่ำสุดในแถบการนำที่ยังว่างอยู่ การกระโดดนี้เกิดขึ้นได้หากมีการกระตุ้นด้วยพลังงานที่มีค่าเท่ากับความแตกต่างของค่าพลังงานของระดับอิเล็กตรอนอยู่และระดับที่อิเล็กตรอนจะกระโดดข้ามไป ซึ่งประมาณเท่ากับค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนไปอยู่ในแถบการนำขึ้นอยู่กับความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน และอุณหภูมิ ยิ่งค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสูง ความเป็นไปได้ที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นและมีพลังงานเพียงพอที่จะไปอยู่ในแถบการนำก็จะน้อยลง ทำให้อิเล็กตรอนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ในปริมาณน้อย อีกนัยหนึ่งคือ ยิ่งช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้าง ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าก็จะยิ่งต่ำ [21]

4.7 ผลการตรวจสอบการวิเคราะห์พฤติกรรมการเปล่งแสงด้วยเครื่องมือลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเปล่งแสงของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยจะแสดงผลเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (wavelength) กับความเข้มแสงที่เปล่งออกมา (emission intensity)

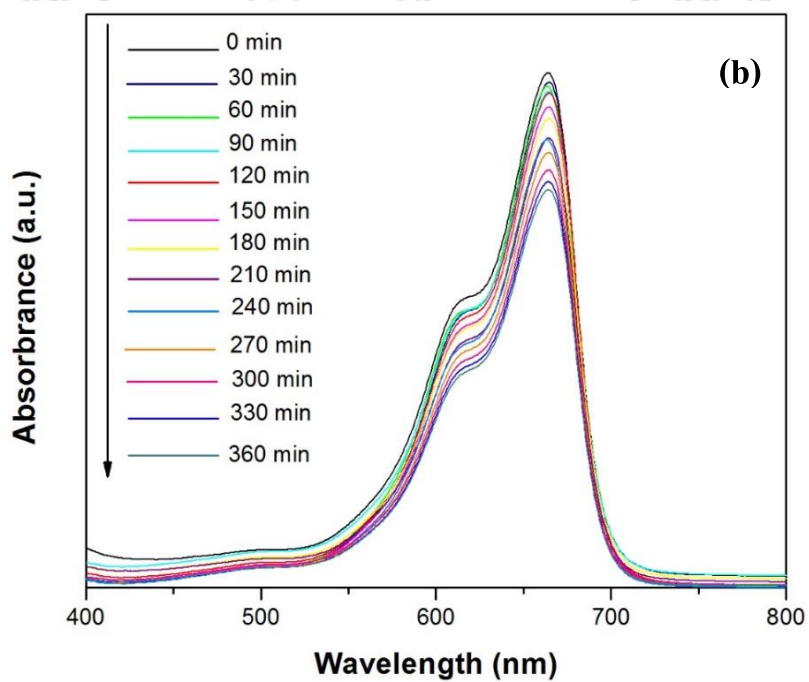
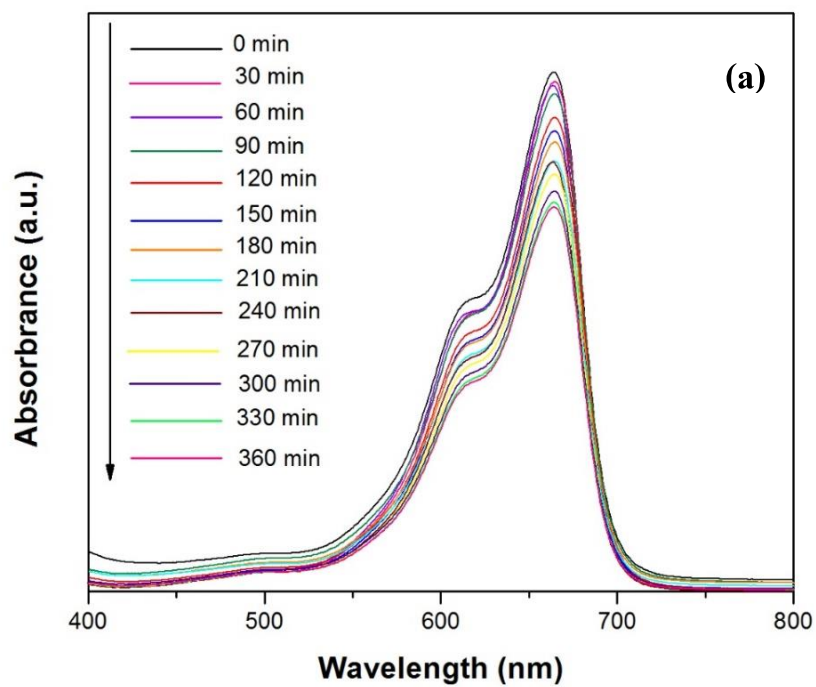


รูปที่ 4.12 โฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัมของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟ ไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน

ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเปล่งแสงของซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ pH เท่ากับ 7.0 ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ด้วยเครื่องลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโคปี รุ่น LS 50 โดยใช้ค่า excitation spectra ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 345 นาโนเมตร เช่นเดียวกับการทดลองของ Jayapalan Saranya, Kugalar Shanmugam Ranjith และคณะ [23] โดยผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าลักษณะพีคปรากฏขึ้นเป็นพีคที่สูงและฐานพีคกว้างโดยมีความยาวคลื่นในช่วง 370-700 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการกระตุ้นระดับพลังงานจาก Ce 4f เป็น O 2p level (valance band) [23,52] ในจุดความเข้มพีคที่สูงที่สุดทั้งสามตัวอย่าง อยู่ที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 488 นาโนเมตรซึ่งเป็นความยาวคลื่นของแสงสีน้ำเงิน แต่ตัวอย่างสาร Ce-EG 7.0 จะมีค่าความเข้มแสงที่ต่ำกว่าสาร Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 คาดว่า ความเข้มผลึกจะส่งผลต่อค่าความเข้มแสง เนื่องจากผลวิเคราะห์ XRD สาร Ce-EG 7.0 มีความเป็นผลึกที่น้อยที่สุด

4.8 ผลการนำซีเรียมโมลิบเดตไปประยุกต์ใช้งานในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนิน

เมื่อทำการสังเคราะห์สารเป็นที่เรียบร้อยแล้วจึงนำสารซีเรียม โมลิบเดตที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลไปประยุกต์ใช้งานในด้านเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนิน โดยได้เลือกสารตัวอย่างจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่มีเฟสตรงกับสารซีเรียม โมลิบเดต ($Ce_2(MoO_4)_3$) JCPDS file no. 30-0303 คือ Ce-DI pH 7.0 และ Ce-PEG pH 7.0 นำไปย่อยสลายสารเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ทดลองภายในตู้ที่บแสงที่ใช้เพียงแสงวิสิเบิล เก็บตัวอย่างทุกๆ 30 นาที



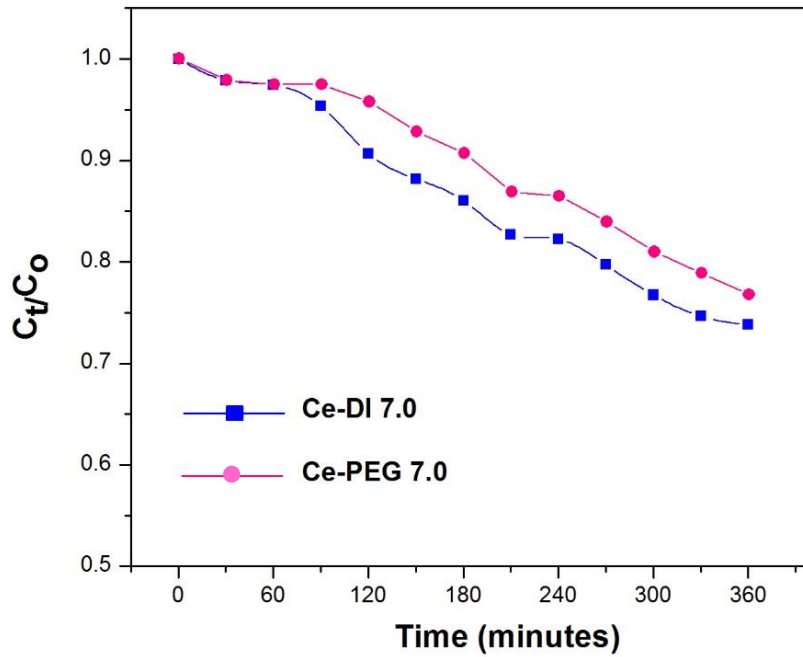
รูปที่ 4.13 กราฟยูวีวิสิเบิลสเปกตรัมในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ที่ถูกทำให้สลายตัวโดยใช้สาร (a) Ce-DI 7.0 และ (b) Ce-PEG 7.0 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การกระทำด้วยแสงวิสิเบิล

ตารางที่ 4 ค่าการดูดกลืนแสง และค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ (decolorization efficiency) ในการย่อยสลายเมทิลีนบลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

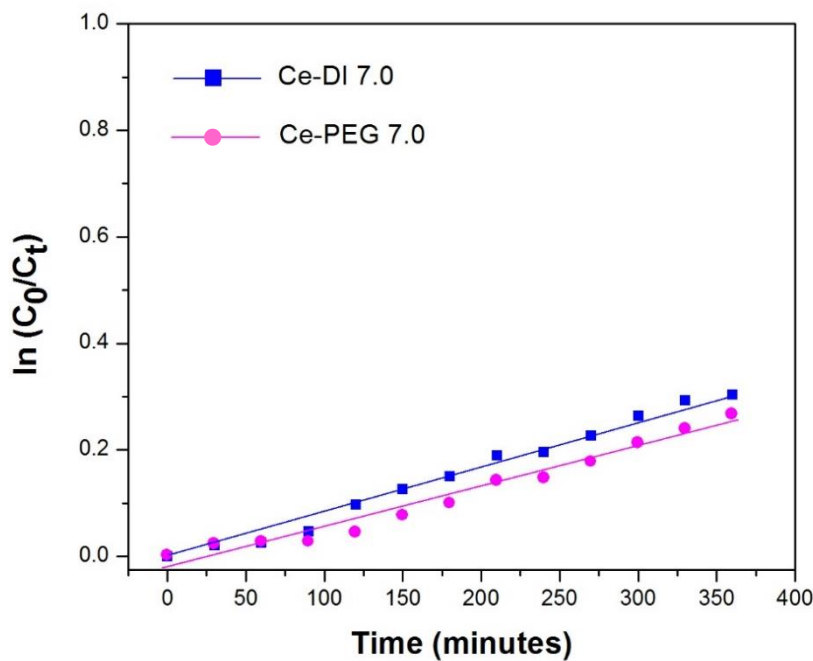
จำนวน ครั้ง	เวลา (นาที)	C_t		ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายสาร เมทิลีนบล (%)	
		Ce-DI 7.0	Ce-PEG 7.0	Ce-DI 7.0	Ce-PEG 7.0
0	0	0.9023	0.9023	0	0
1	30	0.8832	0.8832	2.1168	2.1168
2	60	0.8794	0.8794	2.5379	2.5379
3	90	0.8604	0.8794	4.6436	2.5379
4	120	0.8184	0.8642	9.2984	4.2225
5	150	0.7956	0.9375	11.8253	7.1816
6	180	0.7765	0.8184	13.9421	9.2984
7	210	0.7460	0.7841	17.3223	13.0998
8	240	0.7422	0.7803	17.7435	13.5210
9	270	0.7193	0.7574	20.2815	16.0589
10	300	0.6926	0.7307	23.2406	19.0180
11	330	0.6736	0.7117	25.3463	21.1237
12	360	0.6659	0.6926	26.1997	23.2406

$$\text{Decolorization efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1) [43]$$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



รูปที่ 4.14 กราฟการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นระยะเวลา 360 นาที



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลา ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นระยะเวลา 30 นาที

กราฟที่ 4.13 ผลจากการนำซีเรียม โมลิบเดตไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในการย่อยสารอินทรีย์ เมทิลีนบลู ที่มีความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ เก็บตัวอย่างนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิล สเปกโทรสโกปี ทุกๆ 30 นาที เป็นระยะเวลา 360 นาที พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ผ่านการย่อยสลายด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะมีกราฟที่จุดสูงสุดที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร เมื่อเวลาผ่านไปเรื่อยๆ ตำแหน่งค่าการดูดกลืนแสงจะลดลงแปรผันตรงกับเวลาที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ

จากตารางที่ 4 ตารางค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ผ่านการย่อยสลายด้วยแสงและเปอร์เซ็นต์ค่าจากการคำนวณสมการที่ 3.1 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายของเมทิลีนบลู (decolorization efficiency) ที่ใช้สารตัวอย่างคือ Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยค่า C_0 คือค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น หรือที่เวลา 0 นาที ของการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี, C_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาต่างๆจนถึง 360 นาที จะพบว่า เมื่อเวลาผ่านไปเรื่อยๆ ประสิทธิภาพในการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ โดยมีค่าประสิทธิภาพในการย่อยสลายของเมทิลีนบลูที่เวลาสุดท้าย 360 นาที อยู่ที่ 26.1997 % และ 23.2406 % สำหรับ Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้ดังกล่าวยังถือว่าน้อยมาก เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองของนักวิจัยอื่นๆ ที่ทดลองใช้ซีเรียม โมลิบเดตมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเหมือนกัน

กราฟที่ 4.14 กราฟการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ภายใต้แสงวิสิเบิล เป็นระยะเวลา 360 นาที จากกราฟพบว่า Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย เมทิลีนบลูที่ต่ำ แต่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาสองตัวนี้ พบว่า Ce-DI 7.0 มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด จาก Langmuir-Hinshelwood (L-H) Kinetic ที่แสดงผลการลดประสิทธิภาพของสารละลายเมทิลีนบลู และกราฟผลจากสมการ pseudo-first-order kinetic คือ $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app,t}$ [51] ดังแสดงรูปที่ 4.15 ค่า C_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู C_t คือ ค่าการดูดกลืนแสงความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา และค่า $K_{app,t}$ คือ ค่าคงที่ สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟ $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ กับเวลา พบว่า ค่าการลดลงของความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของสาร Ce-DI 7.0 และ Ce-PEG 7.0 อยู่ที่ 7.7528×10^{-4} ต่อนาที และ 8.5538×10^{-4} ต่อนาที ตามลำดับ หากค่าการลดลงของความเข้มข้นของสารมีค่ามาก การเกิดปฏิกิริยาจะสูง ดังจะเห็นได้ว่าสาร Ce-DI 7.0 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด