

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 สารเคมี

- 1) ทินคลอไรด์ ไดไฮเดรต (Stannous Chloride Dihydrate,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ความบริสุทธิ์ 98%, บริษัท Fluka Chemika ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 2) ไทโออะเซตามิด (Thioacetamide,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), ความบริสุทธิ์ 99%, บริษัท APS Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 3) บิสมัทไนเตรท เพนตะไฮเดรต (Bismuth Nitrate Pentahydrate,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ความบริสุทธิ์ 98%, บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 4) โพแทสเซียมไอโอไดด์ (Potassium Iodide, KI), ความบริสุทธิ์ 99%, บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 5) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH), ความบริสุทธิ์ 99%, บริษัท Merck ประเทศเยอรมนี
- 6) กรดไนตริก (Nitric Acid,  $\text{HNO}_3$ ), ความบริสุทธิ์ 65%, บริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
- 7) เอทานอล (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), ความบริสุทธิ์ 95%
- 8) พาราเบนโซควิโนน (Para-benzoquinone,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , p-BQ), ความบริสุทธิ์ 98%, บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 9) แอมโมเนียมออกซาเลต (Ammonium Oxalate,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , AO), ความบริสุทธิ์ 99%, บริษัท Merck Millipore ประเทศเยอรมนี
- 10) เทอร์เชียรีบิวทานอล (Tert-butanol,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ , t-BuOH), ความบริสุทธิ์ 99.92 %, บริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 11) กรดเทรฟทาลิก (Terephthalic Acid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , TA), ความบริสุทธิ์ 97 %, บริษัท BDH Chemicals ประเทศอังกฤษ

- 12) เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange,  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , MO), บริษัท Fluka Chemika ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
- 13) เมทิลีนบลู (Methylene Blue,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , MB), บริษัท Riedel-de Haen ประเทศ เยอรมนี
- 14) โรดามีนบี (Rhodamine B,  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , RhB), ความบริสุทธิ์ 95%, บริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 15) ฟีนอล (Phenol,  $C_6H_5OH$ , PH), ความบริสุทธิ์ 99.99%, บริษัท Fisher Scientific ประเทศ อังกฤษ
- 16) โซเดียมซัลเฟต (Sodium Sulphate,  $Na_2SO_4$ ), ความบริสุทธิ์ 99%, บริษัท Loba Chemie ประเทศอินเดีย

## 2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

- 1) เครื่องแก้ว ได้แก่ บีกเกอร์, ขวดวัดปริมาตร, ปิเปตแบบใช้ดวง และหลอดหยด
- 2) เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Magnetic Stirrer with Heating), รุ่น C-MAG HS 7, บริษัท IKA
- 3) ตู้อบ (Oven), รุ่น VOS-300 SD, บริษัท Eyela
- 4) ตู้อบลมร้อน (Drying and Heating Chamber), รุ่น FD 23, บริษัท Binder
- 5) เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (Centrifuge), รุ่น Universal 320, บริษัท Hettich
- 6) เครื่องวัดความเป็นกรดเบส (pH Meter), รุ่น PC 5500, บริษัท Eutech
- 7) โกร่งบดสาร (Mortar and Pestle)
- 8) หลอดไฟฮาโลเจน (Halogen Lamp) 12 โวลต์ ขนาด 50 วัตต์, บริษัท Philips
- 9) หลอดไฟแอลอีดีแสงสีน้ำเงิน (Blue LED) ขนาด 50 วัตต์
- 10) เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometers, XRD), รุ่น X' Pert, บริษัท Panalytical
- 11) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM), รุ่น S-4700, บริษัท Hitachi
- 12) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmittance Electron Microscope, TEM), รุ่น JEM-2010, บริษัท Jeol
- 13) เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer), รุ่น TriStar II 3020, บริษัท Micromeritics

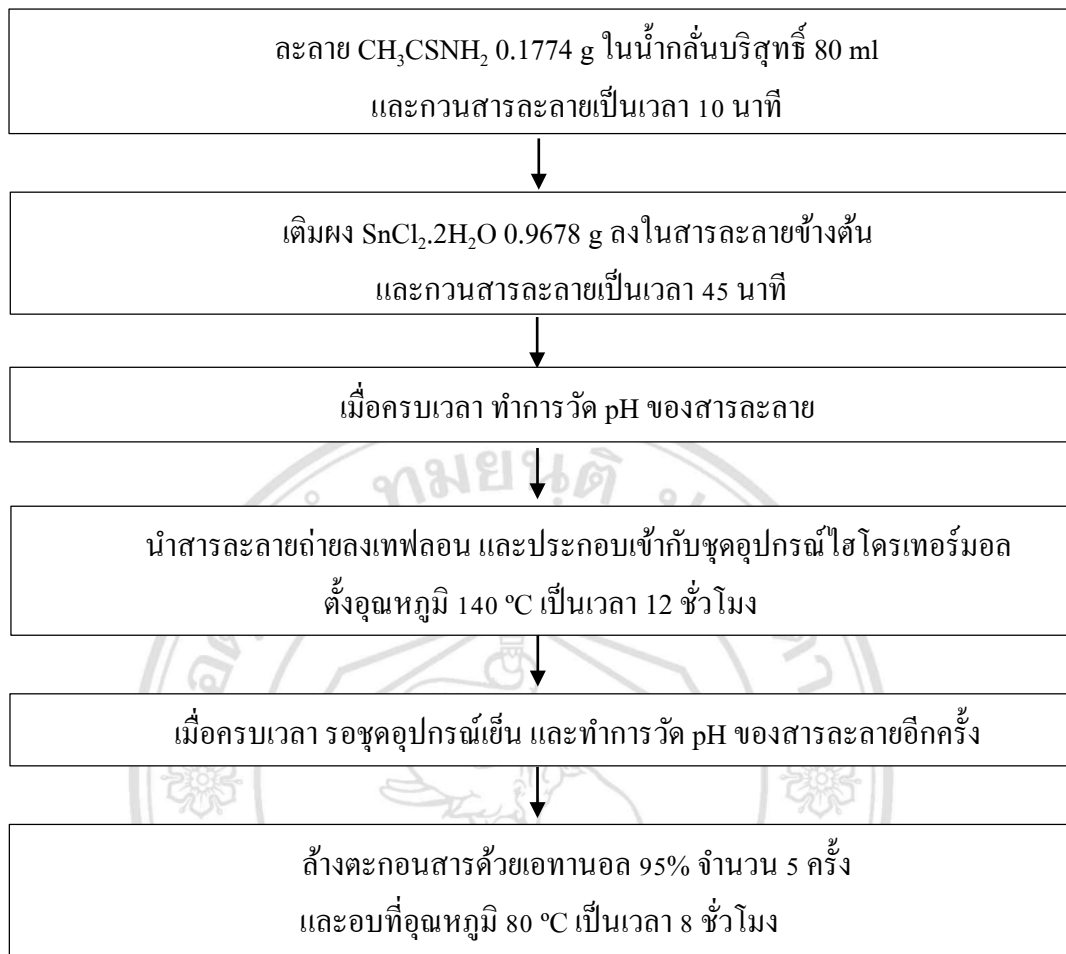
- 14) เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible Spectrophotometer, UV-vis) รุ่น UV-1800, บริษัท Shimadzu
- 15) เครื่องวัดค่าการสะท้อนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-visible Diffuse Reflectance Spectrophotometer, UV-vis DRS), รุ่น UV-3101, บริษัท Shimadzu
- 16) เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), รุ่น Axis Ultra DLD บริษัท Kratos
- 17) เครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer), รุ่น FluoroMax-4, บริษัท Horiba
- 18) เครื่องอ่านปฏิกิริยาบนไมโครเพลท (Microplate Reader), รุ่น Synergy H 4, บริษัท Biotek
- 19) เครื่องวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Analyzer), บริษัท EDAQ

### 2.3 กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ SnS ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ดังรูปที่ 2.1 นอกจากนี้ยังทำการสังเคราะห์ BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆด้วยวิธีตกตะกอนโดยปริมาณของ SnS ที่ใช้สรุปไว้ดังตารางที่ 2.1 กระบวนการสังเคราะห์ BiOI และสารคอมโพสิตสามารถสรุปได้ดังรูปที่ 2.2

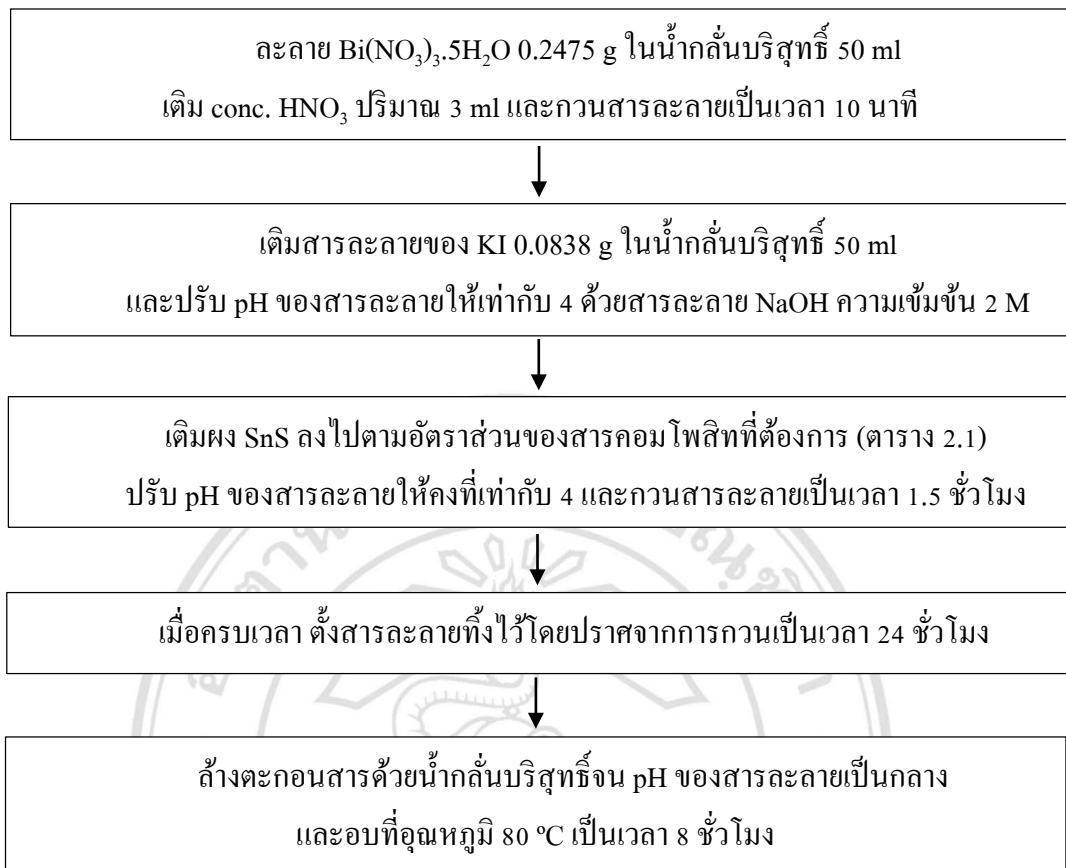
ตารางที่ 2.1 ปริมาณของ SnS ที่ใช้ในการสังเคราะห์สารคอมโพสิต SnS/BiOI ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	ปริมาณของ SnS (กรัม)
BiOI	0
5%SnS/BiOI	0.0040
10%SnS/BiOI	0.0084
20%SnS/BiOI	0.0188
30%SnS/BiOI	0.0323

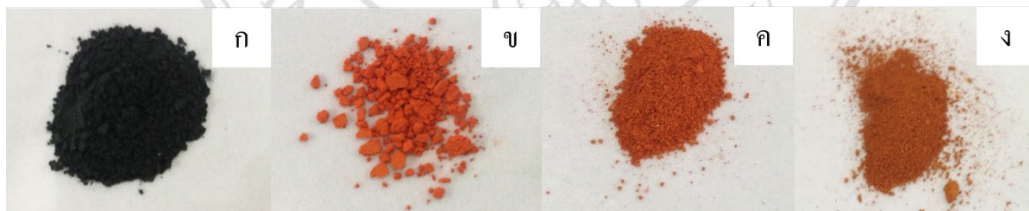


รูปที่ 2.1 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์ SnS

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูปที่ 2.2 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์ BiOI และสารคอมโพสิต SnS/BiOI



รูปที่ 2.3 ผงตัวเร่งปฏิกิริยา SnS (ก) BiOI (ข) 10%SnS/BiOI (ค) และ 20%SnS/BiOI (ง) ที่สังเคราะห์ได้

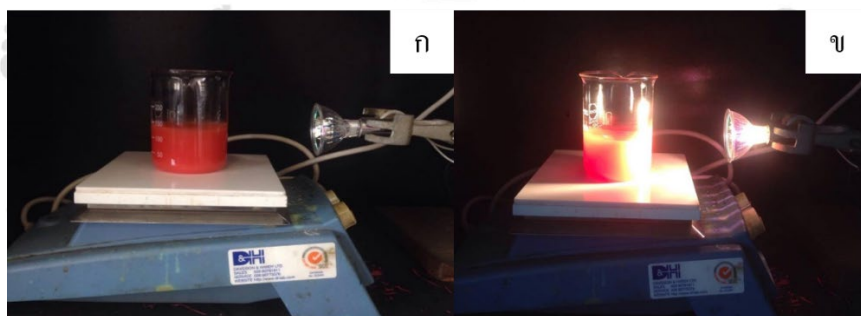
รูปที่ 2.3 แสดงตัวอย่างผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัย โดย SnS มีลักษณะเป็นผงสีดำ (รูปที่ 2.3(ก)) BiOI มีลักษณะเป็นผงสีแดงอิฐ (รูปที่ 2.3(ข)) และสารคอมโพสิตมีลักษณะเป็นผงสีแดงอิฐเช่นเดียวกับ BiOI เนื่องจากมีปริมาณของ BiOI มากกว่า SnS และเมื่อปริมาณของ SnS ในสารคอมโพสิตเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สีของสารคอมโพสิตมีความเข้มข้น (รูปที่ 2.3(ค-ง)) ซึ่งยืนยันเบื้องต้นได้ว่าสารคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้มีอัตราส่วนโดยโมลต่างกัน

## 2.4 กระบวนการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่สังเคราะห์ได้

### 2.4.1 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์

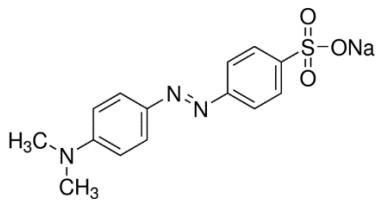
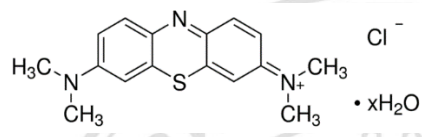
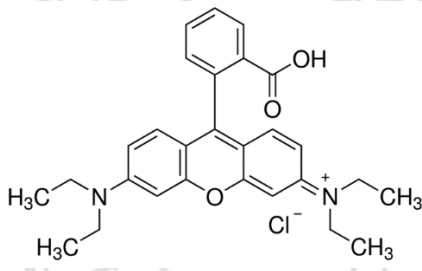
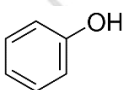
ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสง (Photocatalytic Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงที่สังเคราะห์ได้ถูกทดสอบผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ปนเปื้อนภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ MO, MB, RhB และ PH ที่มีสูตรโครงสร้าง คุณสมบัติ และความเข้มข้นดังตารางที่ 2.2 เป็นตัวแทนของสารอินทรีย์ปนเปื้อน โดยกระบวนการทดสอบสามารถทำได้ดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลอง 100 ml
- 2) เติมผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 g ลงไปในสารละลายข้อ 1 และนำไปโซนิคเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย
- 3) ตั้งสารละลายในกล่องดำสำหรับทดสอบ (Black Box) และกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องตลอดการทดสอบ
- 4) ทำการทดสอบในสภาวะไร้แสง (รูปที่ 2.4(ก)) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และฉายแสงวิสิเบิล (รูปที่ 2.4(ข)) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยให้ระยะห่างจากหลอดไฟถึงสารละลายเท่ากับ 8 cm และเก็บสารตัวอย่างทุก 15 นาที และทุก 30 นาทีหลังฉายไฟไปแล้ว 1 ชั่วโมง จะได้ตัวอย่างที่เวลา -60, -45, -30, -15, 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที
- 5) นำสารตัวอย่างที่เก็บได้มาปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ส่วนของเหลวที่ได้จะถูกเก็บในคิวเวทเพื่อทำการทดสอบความสามารถในการดูดกลืนแสงโดยเทคนิค UV-vis ต่อไป



รูปที่ 2.4 เครื่องทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำแสงในสภาวะไร้แสง(ก) และฉายแสง(ข)

ตารางที่ 2.2 โครงสร้าง คุณสมบัติ และความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการทดสอบ [78–81]

สารอินทรีย์	โครงสร้าง	คุณสมบัติ	ความเข้มข้นที่ใช้
MO		Anionic dye $\lambda_{\text{max}}$ : 465 nm	$2 \times 10^{-5}$ M
MB		Cationic dye $\lambda_{\text{max}}$ : 664 nm	$2 \times 10^{-5}$ M
RhB		Cationic dye $\lambda_{\text{max}}$ : 554 nm	$1 \times 10^{-5}$ M
PH		Phenolic compound $\lambda_{\text{max}}$ : 209, 269 nm	$1 \times 10^{-4}$ M

#### 2.4.2 การทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำยแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบหาแอกทีฟสปีชีส์หลัก (Main Active Specie) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงผ่านปฏิกิริยาการย่อยสลาย MO โดยการเติมตัวดักจับแอกทีฟสปีชีส์ (Radical Scavenger) ได้แก่ p-BQ, AO และ t-BuOH เป็นตัวดักจับซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล (Superoxide Radical,  $O_2^{\cdot-}$ ) โฮล (Hole,  $h^+$ ) และไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl Radical,  $\cdot OH$ ) ตามลำดับ สำหรับวิธีการทดสอบทำโดยการเตรียมสารละลายของตัวดักจับแอกทีฟสปีชีส์ความเข้มข้น 1 mM ในสารละลาย MO ความเข้มข้น  $2 \times 10^{-5}$  M ปริมาตร 100 ml และทำการทดสอบตามหัวข้อ 2.4.1

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตัวดักจับแอกทีฟสปีชีส์และแอกทีฟสปีชีส์ที่ถูกผลิตขึ้นระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำยแสง สามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.1–2.3 ในกรณีของ p-BQ ซึ่ง

จัดเป็นสารที่อยู่ในกลุ่มควิโนน (Quinone, Q) สามารถทำปฏิกิริยากับ  $O_2^{\cdot-}$  ได้ค่อนข้างไวเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเซมิควิโนน (Semiquinone,  $Q^{\cdot-}$ ) และแก๊สออกซิเจน (Oxygen,  $O_2$ ) ดังสมการ 2.1 [82]

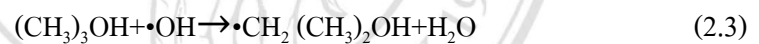


ในกรณีของ AO สามารถแตกตัวได้เป็นแอมโมเนียม (Ammonium,  $NH_4^+$ ) และออกซาเลต (Oxalate,  $(C_2O_4)^{2-}$ ) ในส่วนของออกซาเลตสามารถถูกออกซิไดซ์โดย  $h^+$  ได้เป็นการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide,  $CO_2$ ) และคาร์บอกซิลแอนไอออนเรดิคัล (Carboxyl Anion Radicals,  $CO_2^{\cdot-}$ )

ดังสมการ 2.2 [83]



ในกรณีของ t-BuOH สามารถทำปฏิกิริยากับ  $\bullet OH$  ผ่านปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (H-Abstraction) จากหมู่เมทิล ( $CH_3$ ) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเทอร์เชียรีบิวทานอลเรดิคัล (Tert-butanol Radical,  $\bullet R_{t-Bu}$ ) และน้ำ ดังสมการ 2.3 [84–85] สำหรับตัวดักจับแอกทีฟสปีชีส์ทั้งสามชนิดที่เติมลงไปอาจมีผลยับยั้ง หรือลดประสิทธิภาพการย่อยสลาย MO ซึ่งชนิดที่สามารถลดประสิทธิภาพการย่อยสลายได้มากที่สุดแสดงว่าแอกทีฟสปีชีส์ชนิดนั้นเป็นแอกทีฟสปีชีส์หลัก



#### 2.4.3 การทดสอบหาปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง

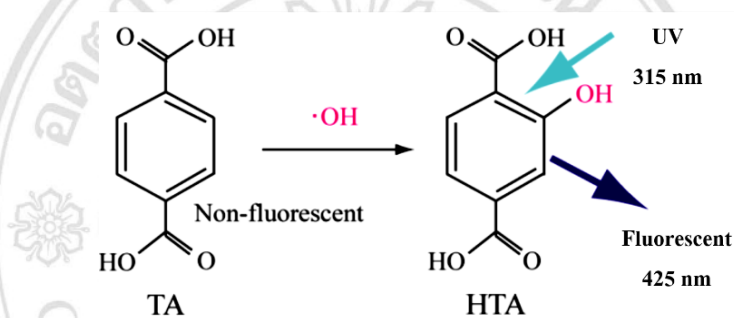
การทดสอบหาปริมาณ  $\bullet OH$  ที่เกิดขึ้นสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค photoluminescence-terephthalic acid (PL-TA) ซึ่งจะใช้ TA ทำปฏิกิริยากับ  $\bullet OH$  ผ่านปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylation) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2-hydroxyterephthalic acid (HTA) ดังรูปที่ 2.5 โดย HTA สามารถเรืองแสงฟลูออเรสเซนส์ได้เมื่อถูกตรวจวัดด้วยเทคนิค PL ปริมาณแสงฟลูออเรสเซนส์ที่ตรวจวัดได้จะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของ  $\bullet OH$  [86] โดยกระบวนการทดสอบสามารถทำได้ดังนี้

- 1) เตรียมสารละลาย TA ความเข้มข้น 0.5 mM ในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 6 mM ปริมาตร 100 ml
- 2) เติมผงตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 g ลงในสารละลายข้อ 1 และนำไปโชนิกเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย
- 3) ตั้งสารละลายในกล่องดำสำหรับทดสอบ และกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องตลอดการทดสอบ

4) ทำการทดสอบโดยสภาวะไร้แสงเป็นเวลา 30 นาที และฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยให้ระยะห่างจากหลอดไฟถึงสารละลายเท่ากับ 8 cm และเก็บสารตัวอย่างทุก 15 นาที จะได้ตัวอย่างที่เวลา -30, 0, 15, 30, 45 และ 60 นาที

5) นำสารตัวอย่างที่เก็บได้มาปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ส่วนของเหลวที่ได้จะถูกเก็บใน 96-well plate ปริมาตร 200  $\mu\text{L}$

6) นำสารตัวอย่างไปทดสอบหาปริมาณแสงฟลูออเรสเซนซ์ด้วยเครื่อง microplate reader โดยใช้ความยาวคลื่นแสงกระตุ้น (Excitation Wavelength) เท่ากับ 315 nm และตรวจวัดปริมาณแสง ฟลูออเรสเซนซ์ของ HTA ที่ความยาวคลื่นที่คายแสงออกมา (Emission Wavelength) ประมาณ 425 nm



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิด HTA ระหว่าง TA และ  $\cdot\text{OH}$  [86]

2.4.4 การทดสอบความเสถียรและความสามารถในการนำมากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์ได้

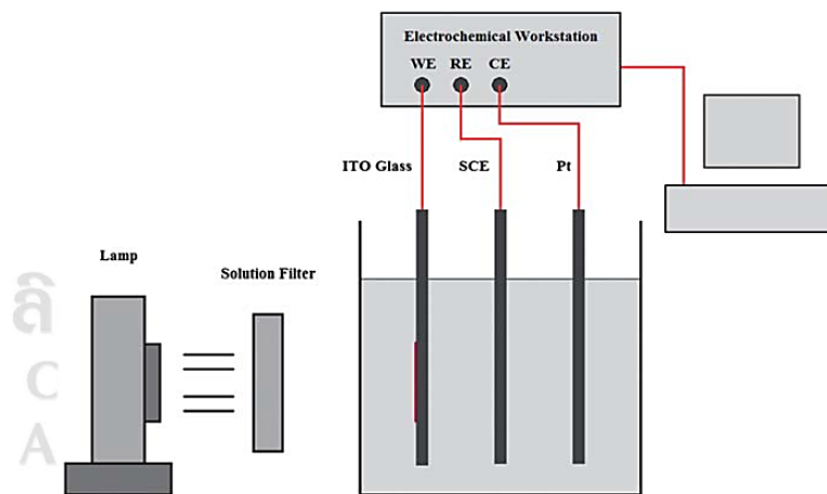
ความเสถียรและความสามารถในการนำมากลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทำโดยการรวบรวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้หลังจากการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอนตลอดการทดสอบในหัวข้อ 2.4.1 มาล้างด้วยน้ำกลั่นบริสุทธิ์ประมาณ 5 ครั้ง อบที่อุณหภูมิ 80  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทำการทดสอบตามหัวข้อ 2.4.1 โดยทดสอบซ้ำทั้งหมด 5 ครั้ง

2.4.5 การทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเชิงแสง

ในการทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเชิงแสงทำโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ในโหมดการวัดแบบลิเนียร์สแกน โวลแทมเมตรี (Linear Scan (Sweep) Voltammetry, LSV) โดยเซลล์ไฟฟ้า (Electrochemical Cell) ที่ใช้ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working Electrode, WE) คือกระจก FTO ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference Electrode, RE) คือขั้วไฟฟ้า  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  และขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary Electrode, AE) คือขั้วไฟฟ้า Pt wire ซึ่งขั้วไฟฟ้า

ทั้งสามจะถูกจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte Solution) คือ สารละลาย  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 1 M ปริมาตร 6 ml สำหรับขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน และการทดสอบมีวิธีดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลาย Nafion ความเข้มข้น 0.1% ใน ethanol ปริมาตร 2 ml ซึ่ง Nafion จะทำหน้าที่เป็นตัวช่วยยึดตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระจก FTO (Physical Binder) และเนื่องจากเป็นสารประเภทเยื่อโพลีเมอร์ (Polymer Membrane) จึงช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและการนำไฟฟ้าให้แก่ขั้วไฟฟ้า หากเติมลงไปในปริมาณที่เหมาะสมในการทดลอง [88–89]
- 2) เติมผงตัวเร่งปฏิกิริยา 10 mg ลงในสารละลายข้อ 1 และนำไปโซนิคเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดีในสารละลาย
- 3) หยดสารละลาย 20  $\mu\text{L}$  ลงบนกระจก FTO ขนาดกว้างxยาวเท่ากับ  $1 \times 1 \text{ cm}^2$
- 4) นำขั้วไฟฟ้าทำงานไปตากไฟเป็นเวลา 30 นาที
- 5) ประกอบเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังรูปที่ 2.6
- 6) ทำการทดสอบปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยใช้โหมด LSV แสแกนศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1 ถึง 1.5 V และอัตราแสแกน 50 mV/s ทำการทดลองในสภาวะไร้แสง และฉายแสงโดยใช้หลอดไฟ blue LED
- 7) บันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ และกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดลอง



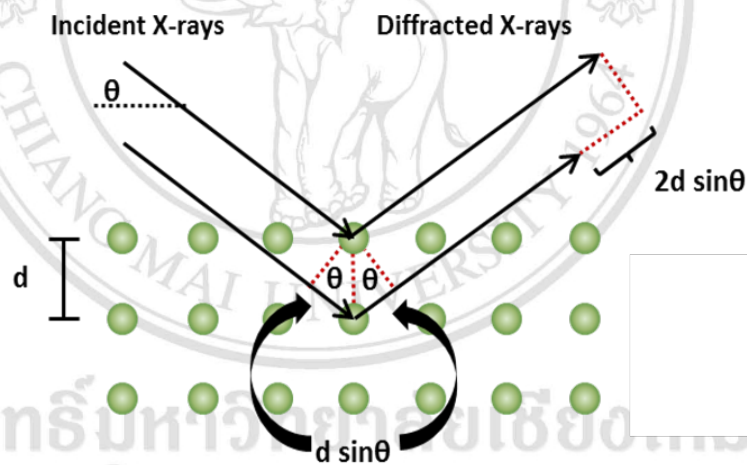
รูปที่ 2.6 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า [87]

## 2.5 เทคนิควิเคราะห์เอกลักษณ์เฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สังเคราะห์ได้

### 2.5.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) [90]

เทคนิค XRD เป็นเทคนิควิเคราะห์เฟสองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุที่เป็นผลึก โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่อง XRD มีส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน ได้แก่

หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray Tube) ที่ใส่สารตัวอย่าง (Sample Holder) และเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (X-ray Detector) ในส่วนแรก หลอดรังสีเอกซ์จะทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์โดยการให้กระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทดซึ่งเป็นการให้ความร้อนเส้นลวดเพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทด และพุ่งเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี โดยทั่วไปนิยมใช้ทองแดง และ โมลิบดีนัม เมื่ออิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา ทำให้อิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง และคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ที่ประกอบด้วยค่า  $K_{\alpha}$  และ  $K_{\beta}$  ซึ่งในการวิเคราะห์จะกรองเอาเฉพาะค่า  $K_{\alpha}$  เพื่อให้ได้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic X-ray) สำหรับสารตัวอย่างของแข็งที่ประกอบไปด้วยผลึกที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีระนาบหลายชุดระนาบจะถูกวิเคราะห์เมื่อรังสีเอกซ์ที่ให้ไป (Incident X-ray) ตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมตกกระทบที่มีค่าเหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้น โดยรังสีเอกซ์เลี้ยวเบน (Diffracted X-rays) ที่เกิดขึ้นจะทำมุมกับระนาบของผลึกเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก [91]

ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และมุมตกกระทบสามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการ 2.4

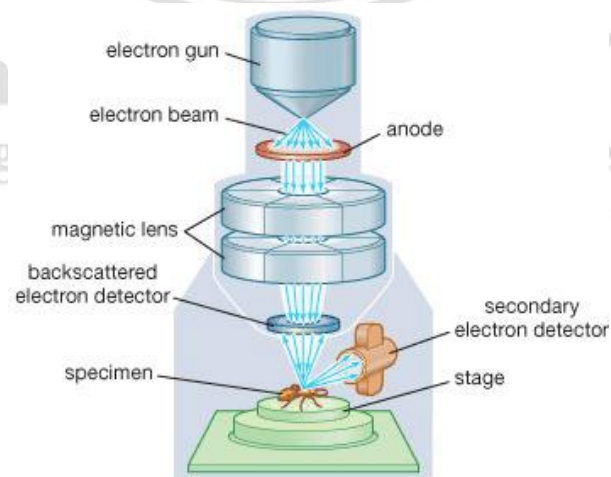
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

เมื่อ  $n$  คือ อันดับของการเลี้ยวเบน  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ  $\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

รังสีเอกซ์เลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจจับโดยเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถวัดรังสีเลี้ยวเบน ณ มุมต่างๆทำให้หาค่า  $2\theta$  ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาจะแสดงในรูปแบบของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม และค่ามุม  $2\theta$  โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD Pattern) ที่แตกต่างกันไป การตรวจสอบ XRD pattern ของสารตัวอย่างที่ได้ทำโดยการนำไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ทำให้สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter) และโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure) ได้

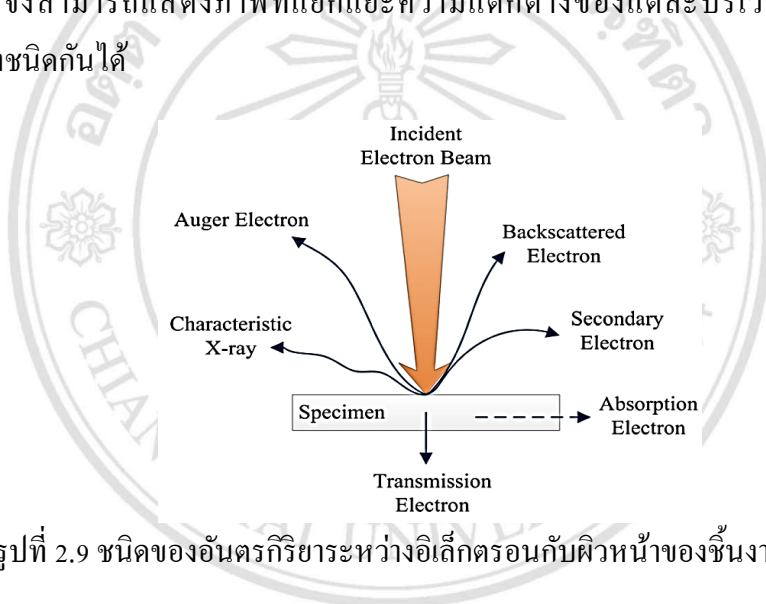
### 2.5.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)[92]

เทคนิค SEM เป็นเทคนิคกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงในช่วง 10–1,000,000 เท่า มีความละเอียดสูงเนื่องจากใช้คุณสมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนซึ่งมีความยาวคลื่นสั้น ทำให้สามารถแยกแยะเชิงระยะได้ถึงระดับนาโนเมตร และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆได้ทำให้ภาพที่ได้มีความชัดลึกสูง ภาพชิ้นงานที่ได้จากเทคนิคนี้มีลักษณะเป็นรูปแบบ 3 มิติซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน เครื่อง SEM มีส่วนประกอบสำคัญ ดังรูปที่ 2.8 ส่วนแรกเป็นแหล่งผลิตอิเล็กตรอน (Electron Gun) อิเล็กตรอนที่ได้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์โดยมีเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens) ทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ตกลงบนผิวของตัวอย่าง ทำให้เกิดสัญญาณหลายรูปแบบอันเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron) และอะตอมบนผิวหน้าของชิ้นงาน



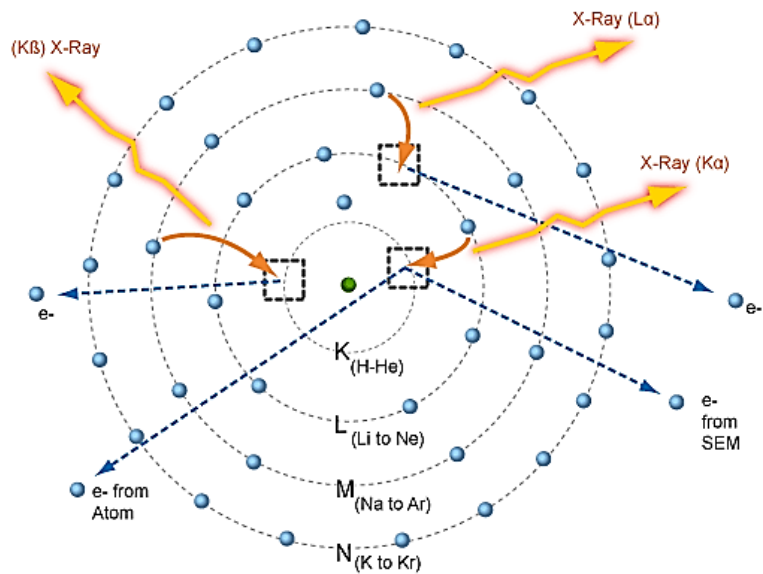
รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM [93]

สัญญาณที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีหลากหลายแสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจะถูกรวบรวมโดยเครื่องตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ และส่งไปประมวลผลแสดงบนจอภาพต่อไป โดยทั่วไปเทคนิคนี้จะตรวจจับสัญญาณที่เกิดขึ้น 2 ชนิด คือสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) และอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered Electron) โดยสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะให้ข้อมูลลักษณะรูปร่างและพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) สามารถอธิบายลักษณะทางภูมิศาสตร์ของวัสดุบนผิวหน้าของชิ้นงานซึ่งมีความสำคัญในการแสดงความแตกต่างของเฟสแต่ละเฟสในวัสดุที่ประกอบด้วยหลายเฟส ในขณะที่สัญญาณจากอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับจะแปรผันตามเลขอะตอม (Atomic Number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ทำให้ภาพที่ได้มีความสว่างมากน้อยตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (Atomic Contrast) ดังนั้นจึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุ หรือสารประกอบต่างชนิดกันได้



รูปที่ 2.9 ชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวหน้าของชิ้นงาน [92]

นอกจากนี้เทคนิค SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) ซึ่งเป็นตัวตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะตัว โดยสัญญาณดังกล่าวเป็นสัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนตกกระทบกับอะตอมที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานส่งผลให้อิเล็กตรอนวงในถูกกระตุ้นไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสามารถเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานกลับคืนสู่ชั้นพลังงานเดิม ซึ่งนำไปสู่การปล่อยรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะโดยมีความยาวคลื่นค่าหนึ่งที่เป็นค่าเฉพาะของแต่ละระดับชั้นพลังงานในอะตอมธาตุนั้น [94] ดังรูปที่ 2.10 จึงทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ตำแหน่งการกระจายตัวของธาตุนั้นบนชิ้นงานได้ โดยใช้โหมดการทดสอบแผนที่ธาตุ (Elemental Mapping)

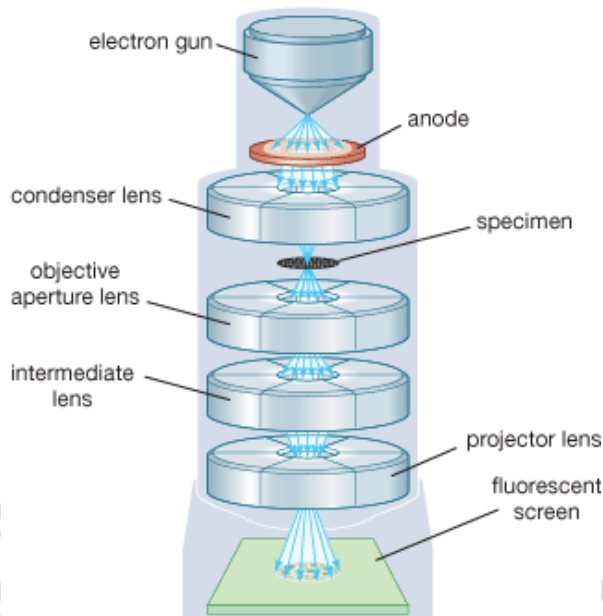


รูปที่ 2.10 หลักการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ [95]

### 2.5.3 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmittance Electron Microscopy, TEM) [96]

เทคนิค TEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพลังงานสูงเช่นเดียวกับเทคนิค SEM แต่ในเทคนิคนี้จะวัดสัญญาณอิเล็กตรอนที่ส่องทะลุผ่านชิ้นงาน โดยภาพที่ได้มีลักษณะเป็นภาพ 2 มิติ แสดงความหนาและบางของชิ้นงานตามแสงที่สว่างและมีมืด เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์สารในระดับ นาโนเมตร เนื่องจากมีกำลังขยายและค่าแยกชัดสูง อีกทั้งยังสามารถใช้ระบุเฟสของสารจากภาพถ่ายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งสัมพันธ์กับรูปร่างของอนุภาคของตัวอย่าง และใช้สำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในชิ้นงาน ดังนั้นชิ้นงานจำเป็นต้องบางเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved



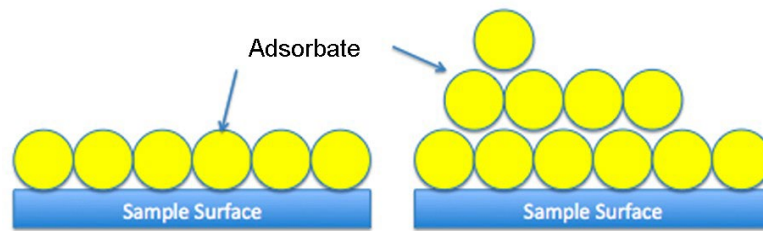
รูปที่ 2.11 ส่วนประกอบของเครื่อง TEM [93]

จากรูปที่ 2.11 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง TEM โดยอิเล็กตรอนเอกรงค์ (Monochromatic Electron) จะถูกผลิตจากหัวจ่ายอิเล็กตรอน และถูกโฟกัสให้มีขนาดเล็กลง บางลง และเป็นลำแสงที่เชื่อมติดกัน (Coherent Beam) โดยใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser Lens) ให้ตกกระทบชิ้นงานและบางส่วนสามารถส่องทะลุ (Transmitted) ชิ้นงานได้ ลำแสงอิเล็กตรอนที่ทะลุชิ้นงานจะถูกโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens) ลงไปที่ภาพ ช่องเปิดของเลนส์ใกล้วัตถุ และช่องเปิดแบบพื้นที่ถูกเลือก (Selected Area Apertures, SAD) สามารถจำกัดลำแสงช่องเปิดของเลนส์ใกล้วัตถุช่วยเพิ่มความเปรียบต่าง (Contrast) โดยการกั้นอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนที่มุมสูงแล้วช่องเปิดแบบพื้นที่ถูกเลือก ช่วยในการวิเคราะห์สารตัวอย่างจากการจัดเรียงตัวของอะตอมที่เป็นระเบียบโดยการเกิดเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบน ในส่วนของภาพที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปตามคอลัมน์เลนส์ระหว่างกลาง (Intermediate Lens) และเลนส์ฉายภาพ (Projector Lens) เพื่อขยายภาพให้ใหญ่ขึ้น เมื่อภาพตกกระทบฉากฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent Screen) จะเกิดภาพที่สามารถมองเห็นด้วยตาได้ ความสว่างของภาพสอดคล้องกับความหนาของชิ้นงาน ส่วนที่มีดของภาพแทนพื้นที่ของชิ้นงานที่มีจำนวนอิเล็กตรอนผ่านน้อย (หนาหรือทึบ) ส่วนที่สว่างแทนพื้นที่ของชิ้นงานที่มีจำนวนอิเล็กตรอนส่องทะลุผ่านมาก (บางหรือหนาแน่นน้อย) สำหรับการประยุกต์ใช้งานทางอนินทรีย์ในเบื้องต้นเทคนิค XRD ถูกใช้เพื่อระบุเฟสที่เกิดขึ้นในภาพรวมซึ่งมีข้อจำกัดคือถ้าสารเจือปนมีปริมาณที่น้อยมากจะไม่พบสัญญาณของเฟสนั้นใน XRD pattern ดังนั้นเทคนิค TEM จึงมีความสำคัญในการศึกษาเฟสอื่นๆที่ไม่ปรากฏใน XRD ศึกษาสารประกอบที่มีหลายเฟส สารที่เตรียมขึ้นมาไม่บริสุทธิ์ เพราะสัญญาณของอนุภาคที่แตกต่างกันจะบอกถึงเฟสที่ต่างกัน

2.5.4 เทคนิคการหาพื้นที่ผิวโดยใช้ทฤษฎีของบรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer Paul Hugh Emmett and Edward Teller, BET) [97]

พื้นที่ผิวของวัสดุเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปใช้งาน สำหรับการวัดพื้นที่ผิวทำได้หลายวิธี ซึ่งในงานวิจัยนี้จะวัดพื้นที่ผิวของวัสดุโดยการวัดปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุ และนำมาคำนวณหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของวัสดุ

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุจะอาศัยทฤษฎี BET โดยในเทคนิคนี้จะทำการศึกษาการดูดซับของแก๊สในโตรเจนบนผิวของวัสดุที่อยู่ในสถานะของแข็ง พบว่าแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) จนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สในโตรเจนที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนบนผิวของวัสดุเป็นชั้นๆ [98]

จากผลของการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $W$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ดังสมการ 2.5

$$\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_0}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.5)$$

- โดย  $W$  คือ ปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดัน  $P/P_0$   
 $W_m$  คือ ปริมาณของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว  
 $P$  คือ ความดันของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (mmHg)  
 $P_0$  คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สในโตรเจน (mmHg)  
 $C$  คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์จากสมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/W[(P/P_0)-1]$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรงในช่วงค่าความดันสัมพัทธ์อยู่ในช่วง  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$  และสามารถหาความชัน ( $s$ ) และจุดตัดแกน Y ( $i$ ) ได้ดังสมการ 2.6–2.7

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.6)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.7)$$

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $W_m$ ) คำนวณโดยการนำค่า  $s$  และ  $i$  จากการคำนวณข้างต้นแทนค่าในสมการ 2.8 และแทนค่า  $W_m$  เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ ( $S_i$ ) ดังสมการ 2.9

$$W_m = \frac{i}{s+i} \quad (2.8)$$

$$S_i = \frac{W_m \bar{N} A_x}{M} \quad (2.9)$$

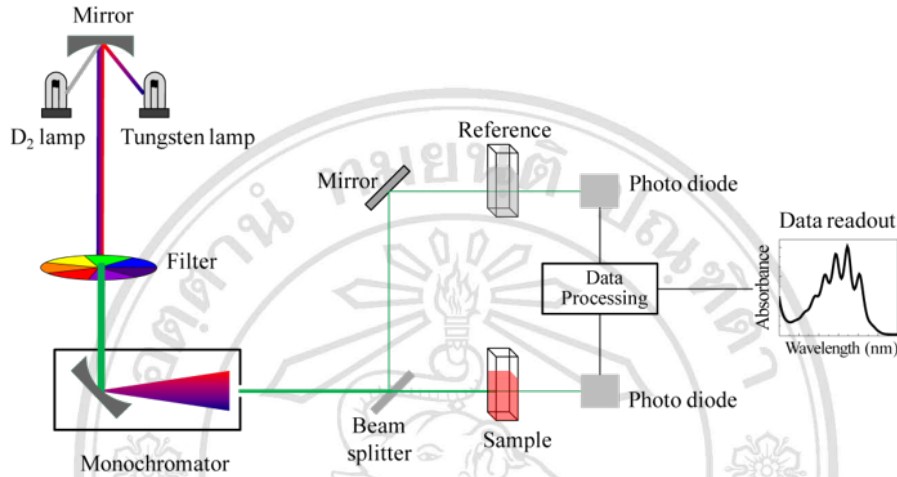
โดย	$S_i$	คือ	พื้นที่ผิวของวัสดุ ( $\text{cm}^2$ )
	$N$	คือ	เลขอาโวกราโดร ( $6.023 \times 10^{23}$ molecule/mol)
	$M$	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 g/mol)
	$A_x$	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ )

### 2.5.5 เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี (UV-Visible spectroscopy, UV-vis) [99]

เครื่อง UV-vis เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สาร โดยการให้แหล่งกำเนิดแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลมีความยาวคลื่นตั้งแต่ 190–800 นาโนเมตร ซึ่งสารตัวอย่างส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ (Organic Compounds) สารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compounds) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic Compounds) ที่มีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ เนื่องจากในโครงสร้างของสารมีหมู่โครโมฟอร์ (Chromophore) เป็นองค์ประกอบ โดยสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน และปริมาณการดูดกลืนแสงนั้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer and Lambert's Law) ดังสมการ 2.10 ผลที่ได้จากเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า สเปกตรัม (Spectrum)

$$A = \epsilon bc \quad (2.10)$$

โดยค่า  $A$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง  $\epsilon$  คือ ค่าจำเพาะของการดูดกลืนแสง (Molar Absorptivity) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ค่า  $b$  คือ ความกว้างของเซลล์ และค่า  $c$  คือ ความเข้มข้นสาร ในหน่วยโมลาร์



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-vis แบบลำแสงคู่ [100]

จากรูปที่ 2.13 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง UV-vis โดยแหล่งกำเนิดแสง (Light Source) ในช่วง UV จะใช้หลอด  $H_2$  และ  $D_2$  ให้ความยาวคลื่นในช่วง 185-375 nm ส่วนช่วงวิสิเบิลจะใช้หลอดทังสแตน ให้ความยาวคลื่นในช่วง 320-2500 nm เป็นต้น สำหรับแสงที่ออกมาจะผ่านตัวกรอง (Monochromator) เพื่อเปลี่ยนแสงโมโนโครเมติกที่มีความยาวคลื่นเดียวโดยใช้ฟิลเตอร์ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง (Grating) แสงโมโนโครเมติกที่ได้จะผ่านเซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่างหรือคิวเวต (Cuvettes) โดยเซลล์ที่ทำจากพลาสติกจะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยควอร์ต (Quartz Cell) จะใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล สำหรับส่วนสุดท้ายคือ ตัวตรวจวัด จะทำหน้าที่วัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า ตัวอย่างของตัวตรวจวัดเช่น เครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon Diode Detector)

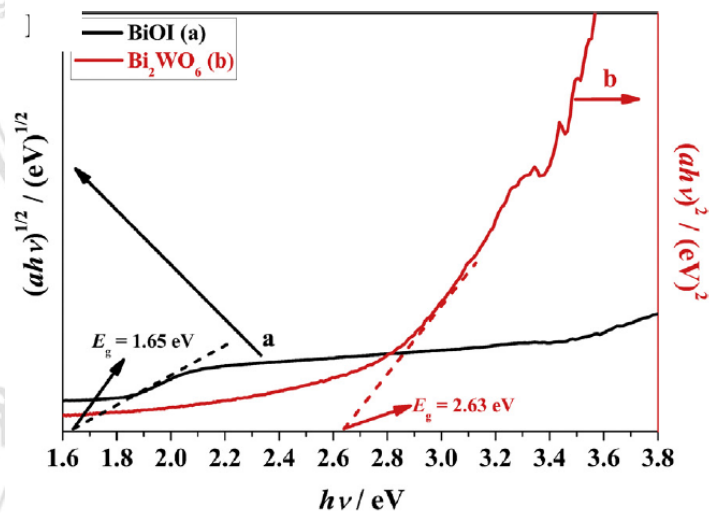
#### 2.5.6 เทคนิคการวัดค่าการสะท้อนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis DRS) [7, 101]

เทคนิค UV-vis DRS เป็นเทคนิคพื้นฐานในการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุ ได้แก่ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band Gap Energy,  $E_g$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

(Absorption Coefficient,  $\alpha$ ) สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค UV-vis DRS ในการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุโดยใช้สมการพื้นฐานที่เรียกว่า Tauc plot ดังสมการ 2.11

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2.11)$$

โดย	$E_g$	คือ	ค่าช่องว่างแถบพลังงาน
	$h$	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.626 \times 10^{-34}$ J.s)
	$\nu$	คือ	ความถี่ของแสง (The Light Frequency)
	$A$	คือ	ค่าคงที่
	$n$	คือ	ค่าที่ขึ้นกับชนิดของการเคลื่อนที่เชิงแสงของสารกึ่งตัวนำ การเคลื่อนที่เชิงแสงแบบทางตรง (Direct Transition) ค่า $n=1$ การเคลื่อนที่เชิงแสงแบบทางอ้อม (Indirect Transition) ค่า $n=4$
	$\alpha$	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

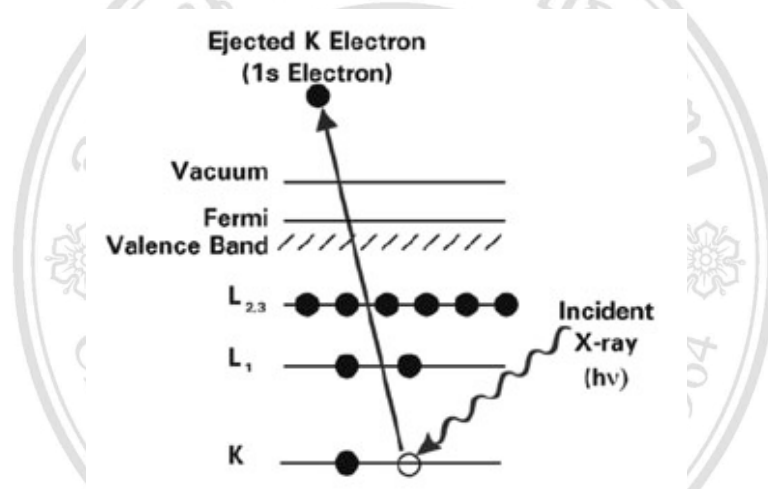


รูปที่ 2.14 ผล UV-vis DRS ของ BiOI และ  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [7]

จากรูปที่ 2.14 แสดงตัวอย่างงานวิจัยของ Y. Xiang และคณะ (2016) ได้ทำการสังเคราะห์สารคอมโพสิต  $\text{BiOI}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  และหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารบริสุทธิ์ทั้งสองโดยเทคนิค UV-vis DRS สำหรับ BiOI เกิด indirect transition มีค่า  $n$  เท่ากับ 4 ในขณะที่  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  เกิด direct transition มีค่า  $n$  เท่ากับ 1 และทำการพล็อตกราฟหาค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยการลากเส้นตรงจากขอบของการดูดกลืนตัดแกน X ในขณะที่ค่าแกน Y เท่ากับศูนย์ ค่า  $n$  จุดตัดที่ได้คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุ

### 2.5.7 เทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [102]

เทคนิค XPS เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาคุณสมบัติบริเวณพื้นผิวของวัสดุ (Surface Analysis) ที่ระดับความลึกจากพื้นผิวไม่เกิน 10 nm เทคนิคนี้ใช้สำหรับวิเคราะห์ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะเคมี และสถานะออกซิเดชันของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน โดยอาศัยหลักการให้พลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์ (X-ray Photon) แก่อะตอม เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลดูดกลืนพลังงานโฟตอนเข้าไปจะส่งผลให้อะตอมถูกไอออไนซ์ (Ionized) และอิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระเรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric Effect) ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก [103]

โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมีพลังงานจลน์ค่าหนึ่งซึ่งถูกตรวจวัดโดยเครื่องวัดพลังงานของอิเล็กตรอน สำหรับค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้นั้นมีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy, BE) ของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core Electron) ดังสมการ 2.12

$$BE = hv - KE + \phi \quad (2.12)$$

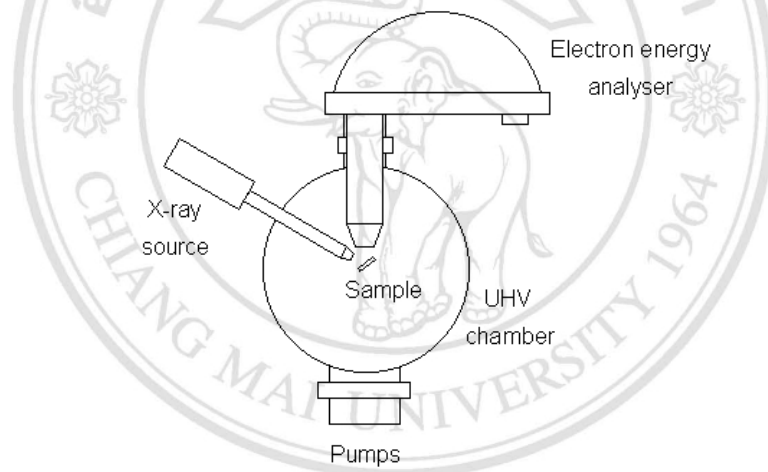
- |     |        |     |                                                         |
|-----|--------|-----|---------------------------------------------------------|
| โดย | BE     | คือ | ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน                       |
|     | hv     | คือ | พลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ที่ใช้                         |
|     | KE     | คือ | พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน                            |
|     | $\phi$ | คือ | ฟังก์ชันงานที่ขึ้นอยู่กับเครื่องวัดพลังงานของอิเล็กตรอน |

ส่วนประกอบหลักของเครื่อง XPS ดังรูปที่ 2.16 ได้แก่

1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray Source): รังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลองจะต้องมีค่าพลังงานคงที่เพียงพอค่าเดียว (Fixed Energy Radiation) ซึ่งโดยทั่วไปแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ ชนิดที่ใช้อาโนดเป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งจะให้ค่าพลังงานโฟตอนเท่ากับ 1486.6 eV (AlK $\alpha$ ) และ 1253.6 eV (MgK $\alpha$ ) ตามลำดับ

2) เครื่องมือวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron Energy Analyzer): โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหวี่ยงมาโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic Lens) ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องมือวัดพลังงานชนิด concentric hemispherical analyzer (CHA) หรือ cylindrical mirror Analyzer (CMA)

3) สภาพสุญญากาศ (High Vacuum Environment) สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือ XPS ต้องเป็นสภาพสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบของเครื่อง XPS [104]

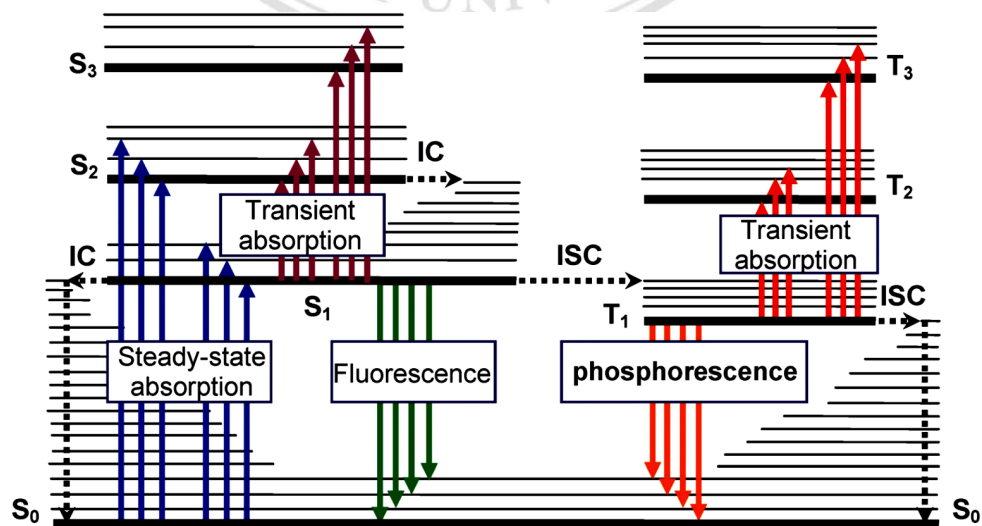
สำหรับการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาพล็อตกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค จากรูปแบบสเปกตรัม XPS ที่ได้จะให้ข้อมูลเชิงคุณภาพจากการวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวซึ่งเป็นค่าพลังงานเฉพาะของอิเล็กตรอนในแต่ละระดับชั้นพลังงานของอะตอมของธาตุแต่ละธาตุ ซึ่งจะบ่งบอกข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของธาตุ สถานะทางเคมี และสถานะทางออกซิเดชัน หรือพันธะเคมีระหว่างอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณผิวของสารตัวอย่างทำให้สามารถแยกธาตุที่มีเลขออกซิเดชันต่างกันได้อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์เชิงปริมาณจากความสูงของพีคที่ได้ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณของธาตุที่พบในสารตัวอย่าง นอกเหนือจากการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุ ปรากฏการณ์เลื่อนของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Chemical Shift) จะบอกถึงความต่างของอะตอมข้างเคียงที่เกิดพันธะกันได้ ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถนำมาใช้

ยืนยันการเกิดคอมโพสิตได้ ดังนั้นเทคนิค XPS จึงเหมาะสำหรับการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

### 2.5.8 เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence, PL) [99]

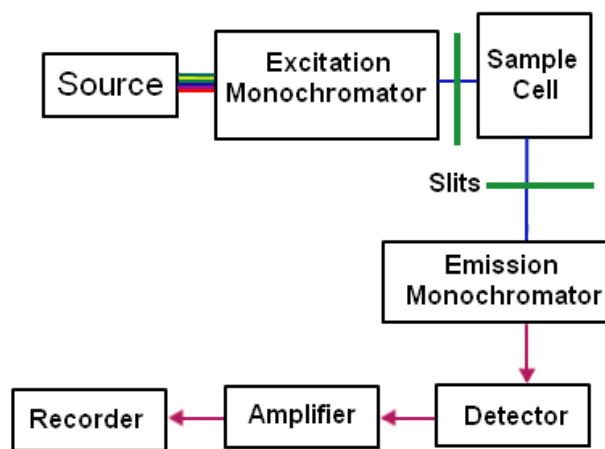
การเปล่งแสง (Luminescence) ของสารบางชนิดสามารถนำไปใช้ในการตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้นๆ ได้ โดย luminescence spectroscopy จัดเป็นเทคนิคที่มีความสำคัญ และใช้กันอย่างกว้างขวางในการวิเคราะห์ทางเคมี ซึ่งการเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิด โดยขึ้นกับแหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excited state) เช่น โมเลกุลเกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิด luminescence molecule เรียกว่า photoluminescence หรือ PL ซึ่งแบ่งออกได้เป็น การวาวแสง (Fluorescence) และการเรืองแสง (Phosphorescence) ซึ่งทั้งสองปรากฏการณ์ต่างกันที่กระบวนการกลับมาสู่สถานะพื้นใหม่ สำหรับงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์แสงฟลูออเรสเซนซ์

เทคนิค PL เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับมาสู่สถานะพื้น (Excitation-deexcitation Process) โดยเกี่ยวข้องกับการดูดกลืน และปล่อยโฟตอนออกมา ซึ่งกระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากการดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสี สามารถอธิบายโดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski ดังรูปที่ 2.17 จากแผนภาพการเกิดฟลูออเรสเซนซ์สามารถอธิบายได้เนื่องจากโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้น  $S_1$  และตกกลับมายังระดับพลังงานสถานะพื้น  $S_0$  และให้โฟตอนที่เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วประมาณ  $10^9 - 10^7$  วินาที



รูปที่ 2.17 แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski เกี่ยวกับการดูดกลืนและการแผ่รังสี [105]

ปริมาณของฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะตรวจวัดโดยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ หรือ สเปกโตร-โฟโตมิเตอร์ ซึ่งมีส่วนประกอบ ดังรูปที่ 2.18 ในระบบการวิเคราะห์จะใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีความเข้มสูง เพราะสภาพไวของเทคนิคจะขึ้นอยู่กับความเข้มแสงหรือกำลังของแสงที่ใช้กระตุ้น ดังนั้นจึงนิยมใช้หลอด Xenon arc lamp โดยทั่วไปใช้ประมาณ 150 W ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ให้ ความเข้มแสงสูงในช่วงความยาวคลื่น 250–600 nm แสงที่ได้จะผ่าน โมโนโครเมเตอร์ ซึ่งจะใช้เกรตติง ทั้งหมด 2 ตัว สำหรับเลือกความยาวคลื่นที่ต้องการทำให้เกิดการกระตุ้น และความยาวคลื่นที่คายแสง ออกมาที่ต้องการวิเคราะห์ หลังจากทีสารตัวอย่างถูกกระตุ้นจะทำให้เกิดอันตรกิริยาปล่อยแสงฟลูออ เรสเซนซ์ออกมา และถูกตรวจจับโดยเครื่องวัดแสงฟลูออเรสเซนซ์ ผลที่ได้จะแสดงอยู่ในรูปแบบ ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสง และความเข้มแสงฟลูออเรสเซนซ์

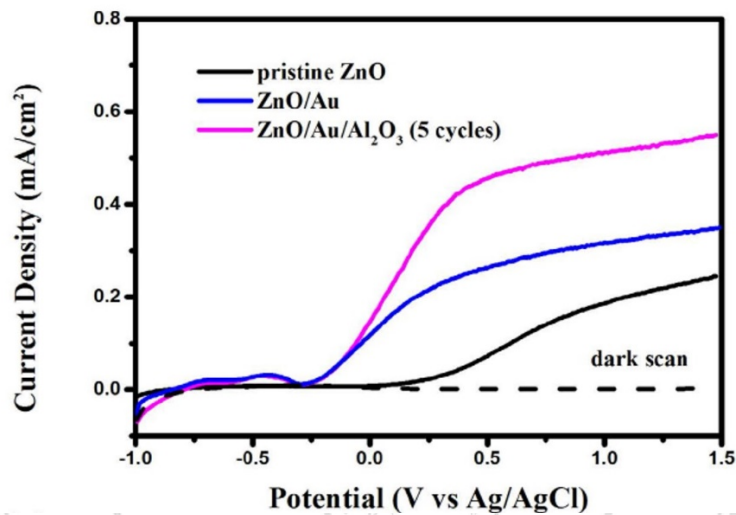


รูปที่ 2.18 ส่วนประกอบเครื่องวัดฟลูออเรสเซนซ์ [106]

2.5.9 การวิเคราะห์โดยเทคนิคลิเนียร์สแกนโวลแทมเมตรี (Linear Scan Voltammetry, LSV) [107]

เทคนิค LSV เป็นเทคนิคย่อยในเทคนิคโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ซึ่งเป็นกลุ่มเทคนิคเคมีวิเคราะห์ทางไฟฟ้าที่อาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้า และทำการวัด กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาของสาร สำหรับกลไกการทำงานสามารถอธิบายได้โดย ช่วงเริ่มต้นจะทำการให้ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงแบบเชิงเส้นตรง ศักย์ที่ให้แก่เซลล์นี้จะทำให้ขั้วไฟฟ้า ทำงานซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าชนิดโพลาริไซด์มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าไปตามความต่างศักย์ภายนอกที่ ให้เข้าไป ซึ่งมีผลทำให้สารเคมีในสารละลายของเซลล์สามารถเกิดการให้หรือรับอิเล็กตรอน (Electron Transfer Reaction) ที่ขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดเป็นสปีชีส์ใหม่ อิเล็กตรอนข้างต้นจะไหลผ่าน วงจรไฟฟ้า ดังนั้นจึงสามารถวัดออกมาเป็นกระแสไฟฟ้าได้ ซึ่งผลที่ได้จะแสดงในโวลแทมโมแกรม (Voltammogram) โดยให้แกน X แทนศักย์ไฟฟ้า และแกน Y แทนกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ซึ่งโวลแทม-

โมแกรมที่ได้สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพโดยสารแต่ละชนิดจะเกิดปฏิกิริยาที่ศักย์ไฟฟ้าเฉพาะตัวที่แตกต่างกัน ตัวอย่างผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค LSV แสดงดังรูปที่ 2.19 พบว่าสารคอมโพสิต ZnO/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current Density) สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO และ ZnO/Au ซึ่งการเกิดรอยต่อวิวิธพันธ์ของสารคอมโพสิตอาจจะส่งผลให้เกิดการแยกกันของ e<sup>-</sup> และ h<sup>+</sup> ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้มากขึ้น



รูปที่ 2.19 ผล LSV ของ ZnO, ZnO/Au และ ZnO/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้อัตราสแกน 10mV/s และให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 ถึง 1.5 V เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl ภายใต้การฉายแสงอาทิตย์ [108]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved