

การสังเคราะห์คอปเปอร์(I) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์และสมบัติการเป็น
สารเร่งปฏิกิริยาดำแสง*

Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ photocatalysts and their Photocatalytic properties

ศศิมา จันสุ**

ชีวิตา สุวรรณขวลิต*** และคณะ****

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์คอปเปอร์(I) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงภายใต้แสงวิสิเบิล หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-transformed Infrared Spectrophotometry (FT-IR), Diffused reflectance Ultraviolet-visible Spectroscopy (DRS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray Photo electron Spectroscopy, (XPS) พบว่า Cu_2O สามารถเลื่อนแถบการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เข้ามาอยู่ในช่วงวิสิเบิลได้ชัดเจนและคะตะลิสต์ที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์โดยใช้ออเรนจ์ II เป็นสารทดสอบ พบว่า $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของสารละลายออเรนจ์ II ได้สูงสุดถึง 99.5 เปอร์เซ็นต์และสูงเป็น 5 เท่าเมื่อเทียบกับ Degussa P25- TiO_2 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันทั่วไปในเชิงการค้า

Abstract

In the present study, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ materials were synthesized via a simple co-precipitation method for use as a photocatalyst. The prepared catalysts were characterized by various techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Powder Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray Photo electron Spectroscopy, (XPS). The photocatalytic efficiencies of $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ samples were evaluated by the degradation of Orange II (OII) dyes under visible light irradiation. $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ exhibit the degradation of Orange II of 99.5% and 5 times higher than pure TiO_2 Degussa P25 under visible light irradiation.

* บทความนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโทบัณฑิต เรื่อง การสังเคราะห์คอปเปอร์(I) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์และสมบัติการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาดำแสง

** นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาเคมีศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร e-mail : sasicha_mookie@hotmail.com

*** อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก อ.ดร.ชีวิตา สุวรรณขวลิต อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร e-mail : cheewita@su.ac.th

**** อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม อ.ดร.ธรรมา พวงเพ็ชร อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร และ อ.ดร.ณัฐวรรณ วรวรรโณทัย อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทนำ

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมสิ่งทอซึ่งเป็นอุตสาหกรรมที่มีการขยายตัวสูง ทำให้มีการพัฒนาทั้งทางด้านกระบวนการผลิตและการแข่งขันที่สูงขึ้นเพื่อเพิ่มปริมาณสินค้าหรือผลิตภัณฑ์ให้มากขึ้น นับเป็นปัจจัยที่สำคัญที่ต้องใช้ร่วมกับวัตถุดิบในทุกขั้นตอนการผลิตไม่ว่าจะเป็นการผลิตเส้นใย การปั่น การทอ การถักผ้า และการฟอกย้อม โดยวัตถุดิบที่ใช้ เช่น สีย้อมผ้า สารเคมี เป็นต้น จึงทำให้น้ำมีสภาพที่แปรเปลี่ยนไปที่เราเรียกว่าน้ำเสีย เช่น อุณหภูมิสูงขึ้น มีกลิ่น มีสี ตลอดจนทำให้สิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำตาย ก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำ ซึ่งเป็นปัญหาใหญ่ในปัจจุบัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการควบคุมและบำบัดน้ำเสีย กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่นิยมนำมาสลายสารพิษต่างๆในสิ่งแวดล้อมโดยใช้เซมิคอนดักเตอร์เช่นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) เป็นโฟโตคะตะลิสต์ภายใต้แสงยูวี

แต่อย่างไรก็ตามการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้งานยังมีขีดจำกัดในช่วงของแสงยูวี ซึ่งเป็นส่วนประกอบของแสงอาทิตย์ประมาณ 2-3% เท่านั้น เนื่องจาก ไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบพลังงาน (energy gap) กว้าง (3.2 eV) ต่อมาจึงได้มีการปรับปรุงพัฒนาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของ TiO_2 ให้ใช้งานได้ภายใต้แสงวิสิเบิลซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแสงอาทิตย์ได้ โดยการเจือโลหะทรานซิชัน เช่น Fe, Cr, Cu หรือโลหะ เช่น S, N, F ลงในโครงผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังมีระบบ couple oxide เช่น $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ พบว่าวิธีการดังกล่าวช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงภายใต้แสงวิสิเบิล

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล โดยการสังเคราะห์คอปเปอร์(I) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$) โฟโตคะตะลิสต์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม รวมทั้งหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมจะใช้เป็นคะตะลิสต์แทน Degussa P25- TiO_2 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันทั่วไปในเชิงการค้า รวมทั้งยังนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น X-Ray diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-transformed Infrared Spectrophotometry (FT-IR), Diffused reflectance Ultraviolet-visible Spectroscopy (DRS), X-ray photo electron spectroscopy (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นต้น รวมทั้งศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายสีย้อมภายใต้แสงวิสิเบิล

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาคุณลักษณะของ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, SEM, DRS, FT-IR, BET และ XPS
2. เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายสีย้อมออเรนจ์ II ภายใต้แสงวิสิเบิล

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ได้แก่ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, glucose, hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodium hydroxide (NaOH), titanium oxysulfate (TiOSO_4), ammonium hydroxide (NH_4OH) และ Orange II dye ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_4$) โดยสารเคมีทุกตัวเป็นสาร AR grade

2. วิธีการสังเคราะห์ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

นำ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ละลายในปิเก็ตที่มีเอทานอลปริมาตร 100 mL และใส่ผง TiO_2 ปริมาณต่างๆ นำของผสมที่ได้ไป sonicate 15 นาที หลังจากนั้นให้ความร้อน พร้อมกับปั่นจนตลอดเวลาจนสารละลายมีอุณหภูมิเท่ากับ 60°C จากนั้นเติม 100 mL 0.2 M glucose, 5 mL 1.0 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ 100 mL 0.3 M NaOH จะได้ตะกอนน้ำตาลแดง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและสารละลาย โดยล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอย่างละ 3 รอบ และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C ในตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เป็นรูปแบบผงสีแดงอิฐ และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ ต่อไป

3. วิธีการสังเคราะห์ผง Cu_2O ด้วยวิธีตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation)

นำ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ละลายในปิเก็ตที่มีเอทานอลปริมาตร 100 mL นำไป sonicate 15 นาที หลังจากนั้นให้ความร้อน พร้อมกับปั่นจนตลอดเวลาจนสารละลายมีอุณหภูมิเท่ากับ 60°C จากนั้นเติม 100 mL 0.2 M glucose, 5 mL 1.0 M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ 100 mL 0.3 M NaOH จะได้ตะกอนสีแดงอิฐ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและสารละลาย โดยล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอย่างละ 3 รอบ และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C ในตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ Cu_2O ที่เป็นรูปแบบผงสีแดงอิฐ

4. วิธีการสังเคราะห์ผง TiO_2 โดยวิธีโซลเจล

นำสารละลาย 0.5 M TiOSO_4 ปริมาตร 100 mL นำไปรีฟลักซ์ควบคุมอุณหภูมิที่ 90°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายมี pH เป็น 7 แล้วทำการรีฟลักซ์ต่อโดยควบคุมอุณหภูมิที่ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งไม่มีซัลเฟตไอออน ทดสอบโดยใช้ 0.1M BaCl_2 และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ TiO_2 ที่เป็นรูปแบบผงสีขาว จากนั้นนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C

5. การตรวจสอบคุณลักษณะของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้

5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope (SEM); Camscan, MX2000)

เพื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคของผง Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้เทคนิคนี้ส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของมหาวิทยาลัยศิลปากร

5.2 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD; Rigaku, MiniflexII)

เพื่อวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกของผง Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ เทคนิคนี้ส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของมหาวิทยาลัยศิลปากร

5.3 Diffused Reflectance UV-Vis Spectroscopy (UV/DRS; Shimadzu UV-2401)

เป็นเทคนิคเพื่อวิเคราะห์หาค่าแถบพลังงาน (E_g) และการวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสงของผง Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้ เทคนิคนี้ส่งวิเคราะห์ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

5.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR; Perkin Elmer, Spectrum 100)

เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของผง Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้ จากการสั่นของพันธะของสาร เทคนิคนี้วิเคราะห์ด้วยตนเองที่มหาวิทยาลัยศิลปากร

5.5 เครื่อง X-ray photo electron spectroscopy XPS (XPS; Kratos Analytical Ltd., AXIS Ultra DLD)

เพื่อวิเคราะห์หาวิเคราะห์หาเลขออกซิเดชันของ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้ เทคนิคนี้ส่งวิเคราะห์ที่ภาคฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

5.6 เครื่อง UV-Visibl Spectrophotometer (Perkin Elmer, Hewlett Packard 8453)

เพื่อทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผง Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้ทั้งภายใต้แสงวิสิเบิลโดยการย่อยสลายสีย้อมออเรนจ์ II เทคนิคนี้วิเคราะห์ด้วยตนเองที่มหาวิทยาลัยศิลปากร

5.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET; Quantachrome Instruments version 10.01)

เป็นเทคนิคเพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวเฉลี่ย ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ปริมาตรของรูพรุนและค่าการดูดซับ/คายซับของ Cu_2O และผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมได้ เทคนิคนี้วิเคราะห์ด้วยตนเองที่คณะวิศวกรรมศาสตร์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

6. ทดสอบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการในการสลายสีย้อม

นำผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ 0.05 g ใส่ปิกเกอร์ที่มีสารละลาย Orange II เข้มข้น 5×10^{-4} M ปริมาตร 50 mL ปั่นจนตลอดเวลา ปล่อยให้เกิดการดูดซับในที่มืดเป็นเวลา 2 ชม. แล้วฉายแสงวิสิเบิล (หลอดฟลูออเรสเซนต์ 18W) เก็บตัวอย่างสารละลายออเรนจ์ II ที่เวลาคือ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 และ 3.0 ชั่วโมง นำสารละลายออเรนจ์ II ไปเหวี่ยงให้ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยานำสารละลายออเรนจ์ II ส่วนใสไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของออเรนจ์ II ที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 485 nm ในแต่ละครั้งของการวัดไปคำนวณเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม (%Degradation)

โดยใช้ สูตร $\% \text{Degradation} = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100$

โดยที่ A_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของออเรนจ์ II

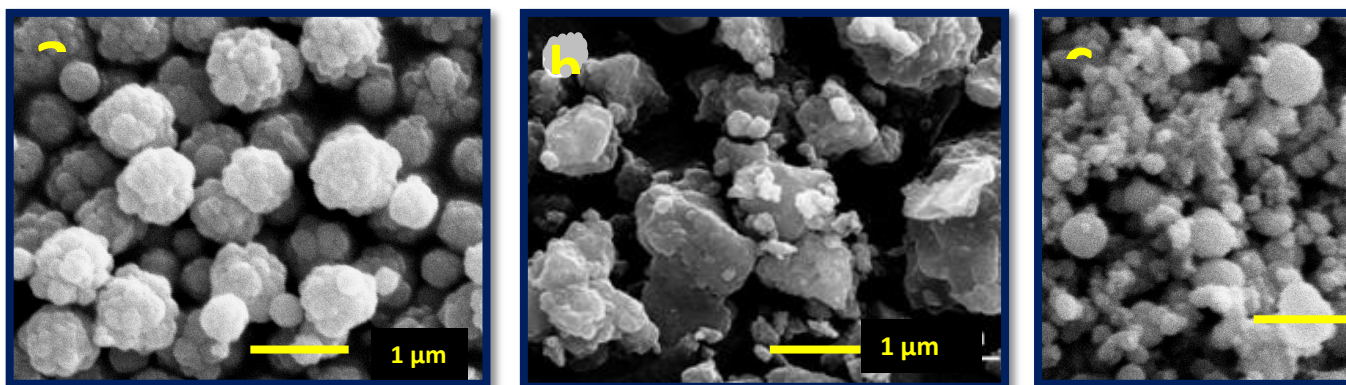
A_t = ความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ ของออเรนจ์ II

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการทดลอง

1. การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่า $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะดังนี้ (a) อนุภาคของ Cu_2O มีลักษณะเป็นทรงกลมผิวขรุขระที่เกิดจากอนุภาคนาโนเมตรของ Cu_2O มารวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นมีขนาดประมาณ 1 μm (b) อนุภาค TiO_2

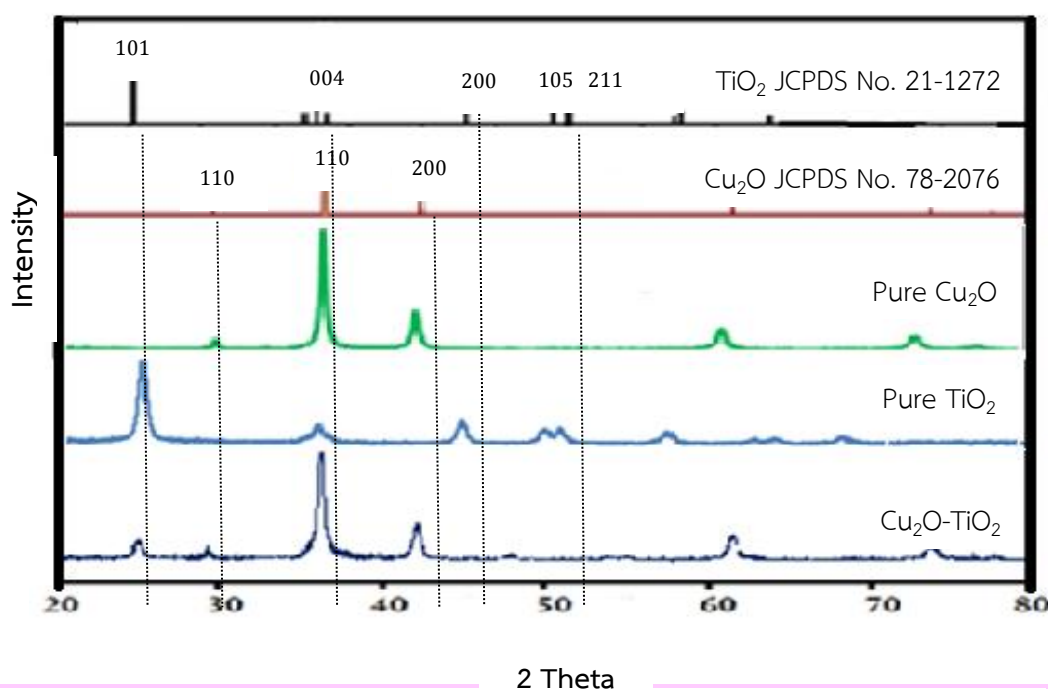
มีลักษณะรูปร่างเป็นเหลี่ยม ๆ ไม่แน่นอนที่มีขนาดประมาณ 0.5-1 μm (c) อนุภาคทรงกลมของ Cu_2O ที่มีขนาดประมาณ 1 μm โดยมีอนุภาคเล็กๆของ TiO_2 มาเกาะบริเวณรอบๆ ผิวและกระจายอยู่ทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมดังนี้ (a) pure Cu_2O (b) pure TiO_2 (c) $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (1 μm)

2. การศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)

เมื่อนำผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค XRD พบว่ามีพีคที่ปรากฏขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 29.56° , 36.47° , 42.38° , 61.51° , 73.57° และ 77.31° ตรงกับ (JCPDS; 78-2076) ซึ่งตรงกับคอปเปอร์(I) ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และมีพีคปรากฏที่ 25.28° , 48.09° , 53.91° , 55.13° , 62.67° , 68.83° และ 75.04° ตรงกับ (JCPDS; 21-1272) ซึ่งตรงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสจากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีทั้งส่วนประกอบของ Cu_2O และ TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 2



2 Theta

รูปที่ 2 แสดง X-ray diffraction patterns ของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วม

จากการวิเคราะห์หาโครงสร้างของผลึกของผงที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD เมื่อพิจารณาความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีกหลักของกราฟ ซึ่งสามารถคำนวณขนาดของผลึกได้จากสมการ Scherrer ดังนี้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

โดยที่ L คือ ขนาดของผลึก

K คือ ค่าคงที่ (0.94)

λ คือ ความยาวคลื่นของ X-rays ($\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$)

β_{hkl} คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีกหลัก
(full width at half-maximum, FWHM)

θ คือ มุมตกกระทบของ X-rays กับระนาบ

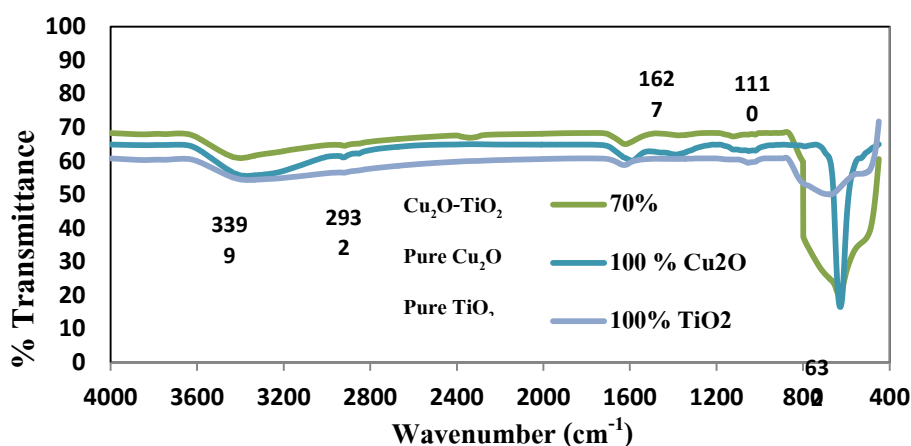
จากการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าผลึกของ pure Cu_2O มีขนาดเท่ากับ 28.98 nm ผลึกของ pure TiO_2 มีขนาดเท่ากับ 12.59 nm และผลึกของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดผลึกของ Cu_2O เท่ากับ 26.27 nm และ TiO_2 เท่ากับ 11.91 nm โดยใช้ค่า $2\theta = 36.5 \text{ deg}$ และ 25.3 deg สำหรับผง Cu_2O และ TiO_2 ตามลำดับ

3. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR)

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่เตรียมแสดงดังรูปที่ 3 ปรากฏพีกในช่วงระหว่าง 3300 ถึง 3500 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกที่กว้างที่สัมพันธ์กับการสั่นแบบ O-H stretching ของหมู่ H_2O และ Ti-OH

พีกที่ประมาณ 2932 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกเล็กที่มีความความเข้มของพีกต่ำมากตำแหน่งที่สัมพันธ์กับการสั่นแบบ C-H asymmetric stretching ของหมู่ CH_2

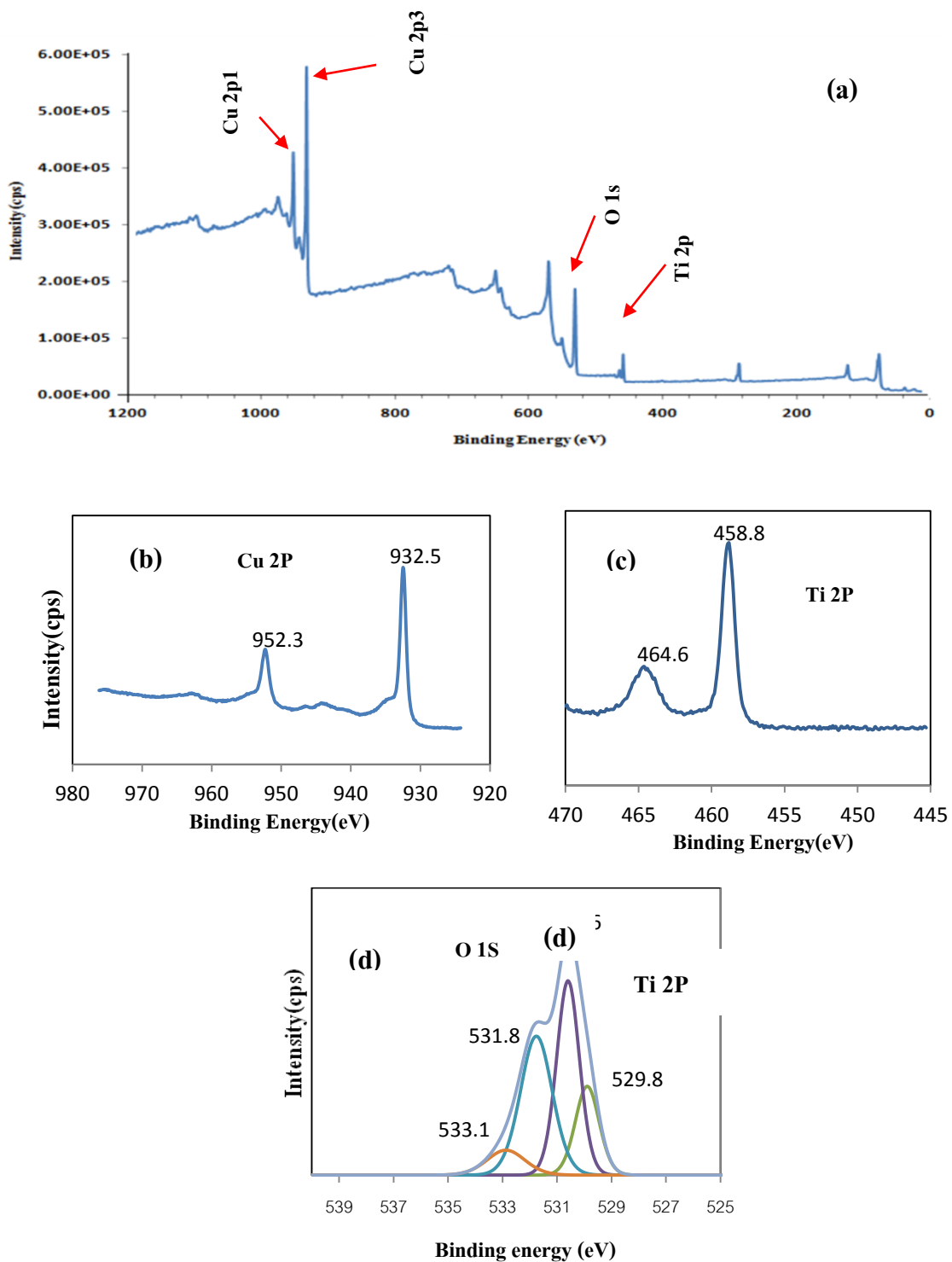
พีกที่ประมาณ 1627 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกที่กว้างปานกลางและมีความความเข้มของพีกปานกลางตำแหน่งที่สัมพันธ์กับการสั่นแบบ O-H bending ของหมู่ H_2O พีกในช่วงประมาณ $600-1200 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีกที่กว้างและมีความความเข้มของพีกสูงมากตำแหน่งที่สัมพันธ์กับการสั่นแบบ Ti-O stretching ของหมู่ TiO_2 , Cu(I)-O stretching ของหมู่ Cu_2O



รูปที่ 3 แสดง FT-IR spectrum ของผง Cu_2O , TiO_2 และ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้

4. การศึกษาองค์ประกอบของธาตุของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photo electron spectroscopy, XPS)

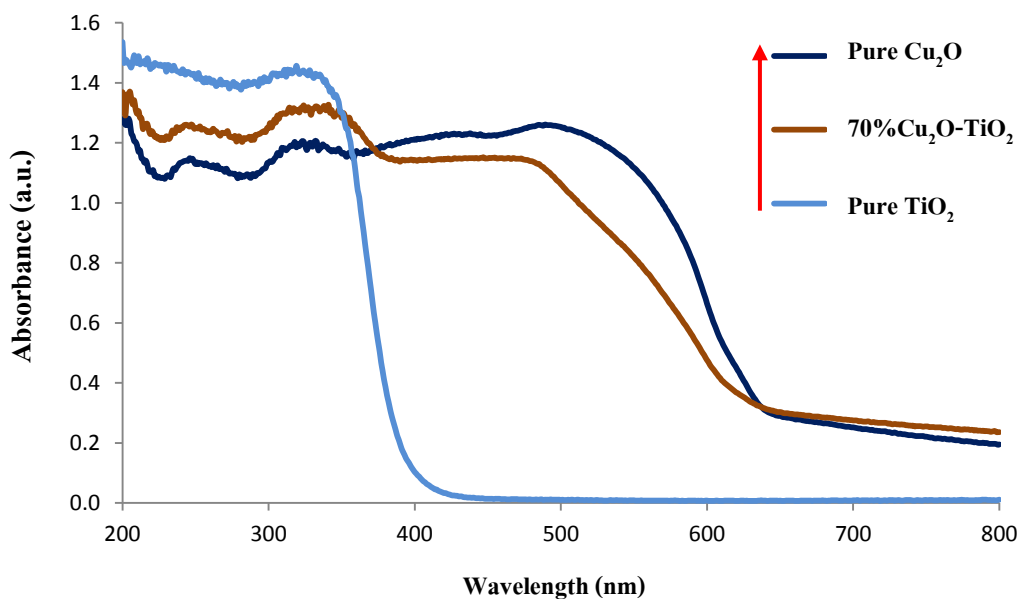
จากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS พบว่าผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยธาตุ Cu, Ti, และ O เป็นองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 4 สำหรับเลขออกซิเดชันของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ พบว่าสเปกตรัมของ Cu 2p ความเข้มส่วนใหญ่เกิดที่ระดับพลังงาน 932.5 eV และ 952.3 eV ซึ่งเป็นลักษณะของ Cu ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 [2, 3] ในขณะที่สเปกตรัมของ Ti 2p ความเข้มส่วนใหญ่เกิดที่ระดับพลังงาน 458.8 eV และ 464.6 eV ซึ่งตรงกับสเปกตรัมของ TiO_2 เป็นลักษณะของ Ti ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 [2, 3] และพบสเปกตรัมของ O 1s ที่ระดับพลังงาน 529.8 eV, 530 eV, 531.8 eV และ 533.1 eV ซึ่งเป็นลักษณะของ O ที่เกิดพันธะกับ Ti(+4), O ที่เกิดพันธะกับ Cu(+1), O ที่เกิดจาก Hydroxide hydrate และ O ที่เกิดจาก H_2O ตามลำดับ [7] ซึ่งสอดคล้องกับองค์ประกอบที่พบในผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$



รูปที่ 4 แสดง XPS- spectrum ของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้

5. การศึกษาค่าพลังงาน band gap ด้วยเทคนิค Diffused Reflectance UV-Vis Spectroscopy (UV/DRS)

การศึกษาค่าพลังงานและค่าการดูดกลืนแสงของ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ เปรียบเทียบกับ Cu_2O และ TiO_2 ในลักษณะที่เป็นผงด้วยเทคนิค UV/DRS ดังแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่า DRS spectra ของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วมจะสามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ pure TiO_2 ซึ่งในช่วงความยาวคลื่น 650-700 nm



รูปที่ 5 แสดง UV-Vis diffuse reflectance (DRS) spectra ของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ และ pure TiO_2 , pure Cu_2O

จาก DRS spectra สามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้จากสมการ Plank โดยทำการลากเส้นตัดกราฟ absorption edge ของสารแต่ละตัวจะได้ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน (λ_{onset}) และนำค่าไปคำนวณด้วยสมการ Plank ดังนี้

$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

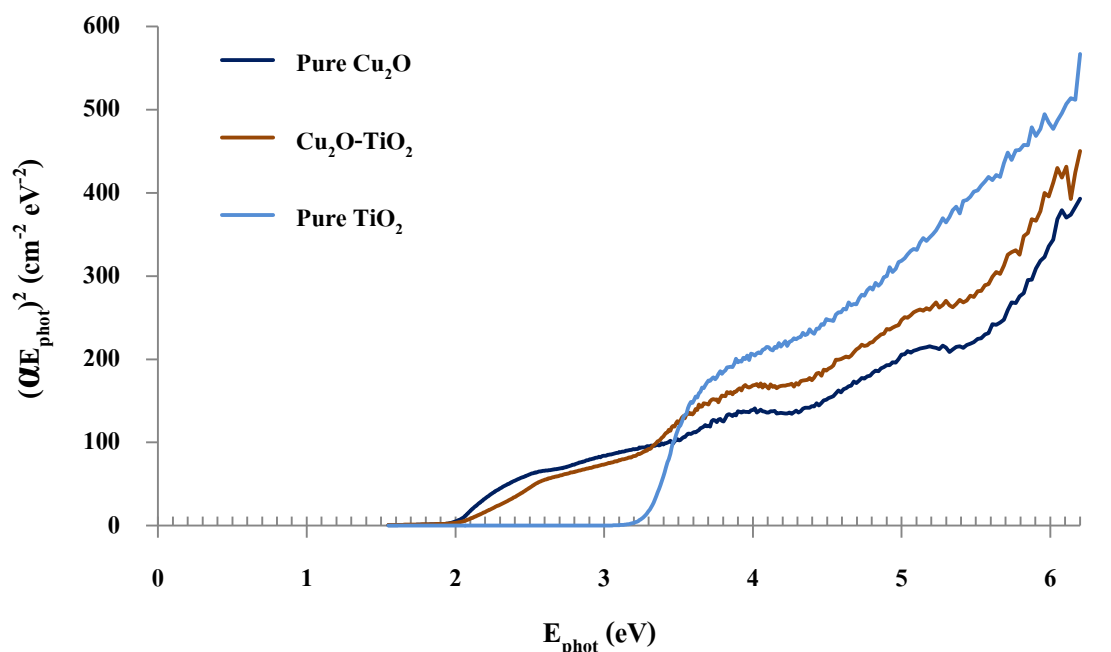
โดยที่ E_g คือ ค่าแถบพลังงาน (eV)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.67×10^{-34} J.s)

c คือ ความเร็วของแสง (3×10^8 m.s⁻¹)

λ_{onset} คือ ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน

ผลการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค DRS พบว่าค่าพลังงานลดลงเมื่อสัดส่วนปริมาณของ Cu_2O เพิ่มขึ้นและมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลเพิ่มมากขึ้นซึ่งค่าแถบพลังงานที่คำนวณโดยสมการของ Plank สอดคล้องกับการศึกษาการ transition ของ valence band ไปยัง conduction band ของคะตะลิสต์ ชนิดต่างๆ ด้วย Indirect band-gap transition spectra ดังแสดงในรูปที่ 6 และตารางที่ 1

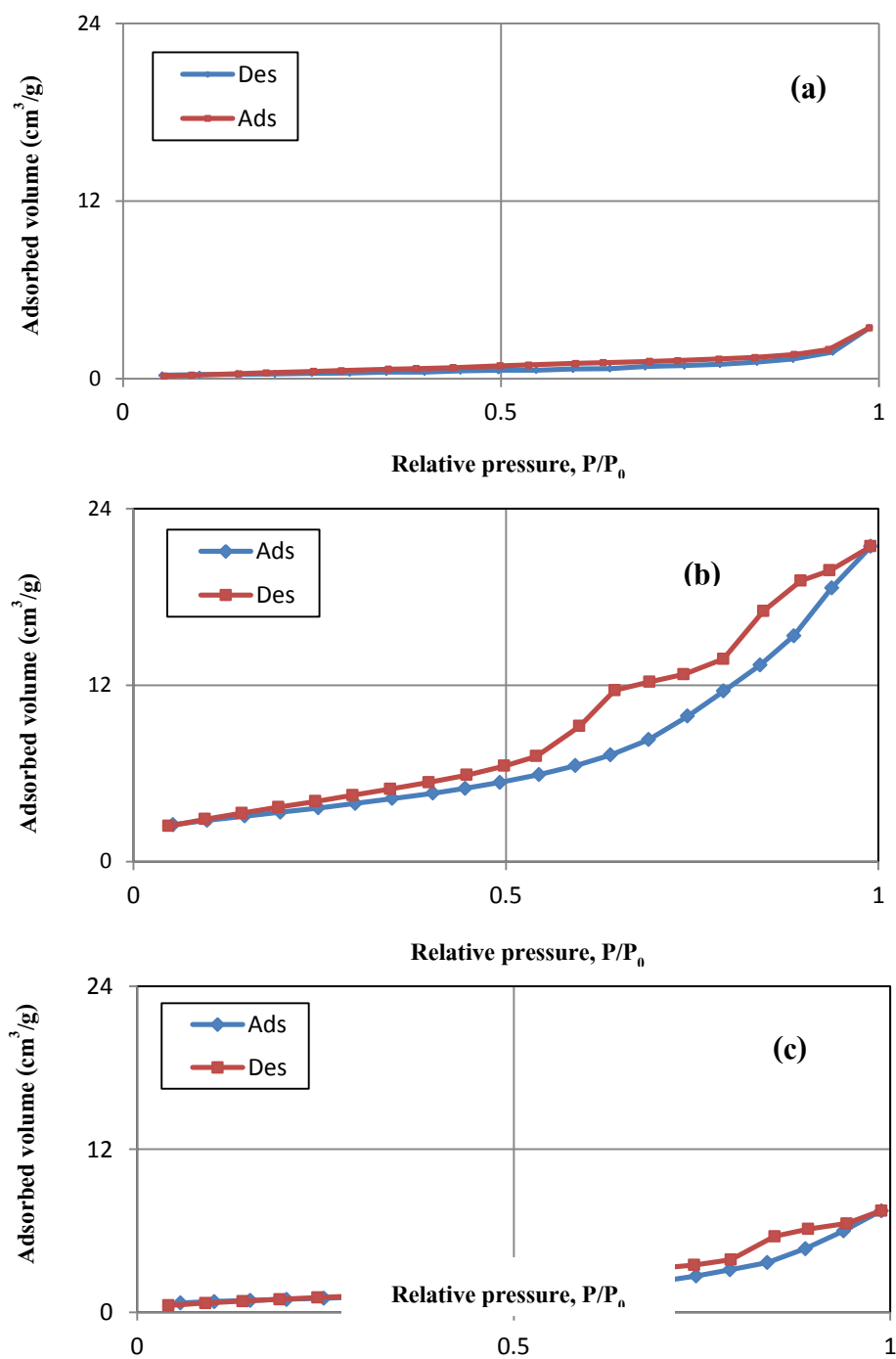


ตารางที่ 1 แสดงค่าแถบพลังงานของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$, pure TiO_2 และ pure Cu_2O

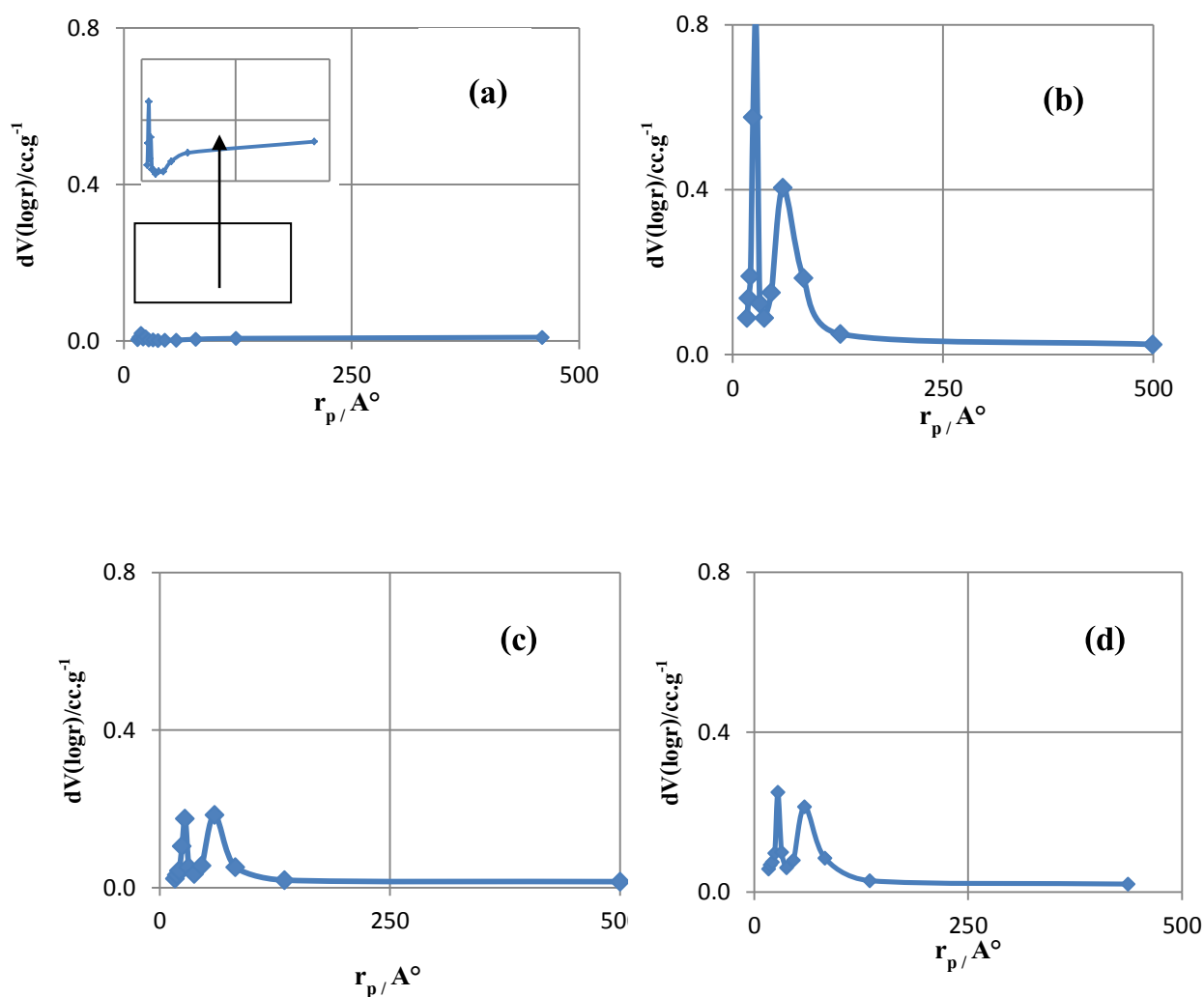
Type of TiO_2	λ_{onset} (nm)	Band gap energy (eV)	
		DRS spectra	Indirect transition spectra
Pure TiO_2	400	3.10	3.15
$\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$	630	1.97	2.00
Pure Cu_2O	610	2.03	2.00

6. การศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวเฉลี่ย และการกระจายตัวของรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

การศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวเฉลี่ยและการกระจายตัวของรูพรุนของผง pure Cu_2O , pure TiO_2 และ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ด้วยเทคนิค BET ของผง (a) pure Cu_2O (b) pure TiO_2 (c) $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ จากรูปที่ 7 N_2 adsorption-desorption isotherm พบว่าทุกตัวอย่างมี hysteresis loop จัดอยู่ใน isotherm type IV และ pore size distributions มีลักษณะรูพรุนเป็นแบบ mesoporous structure ทุกตัวอย่าง และพบว่า pure Cu_2O มีการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-10 nm, pure TiO_2 มีการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-15 nm, $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ มีการกระจายตัวของรูพรุนอยู่ในช่วง 2-15 nm ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 7 แสดง N₂ adsorption-desorption isotherm ของผง (a) pure Cu₂O (b) pure TiO₂ (c) Cu₂O-TiO₂



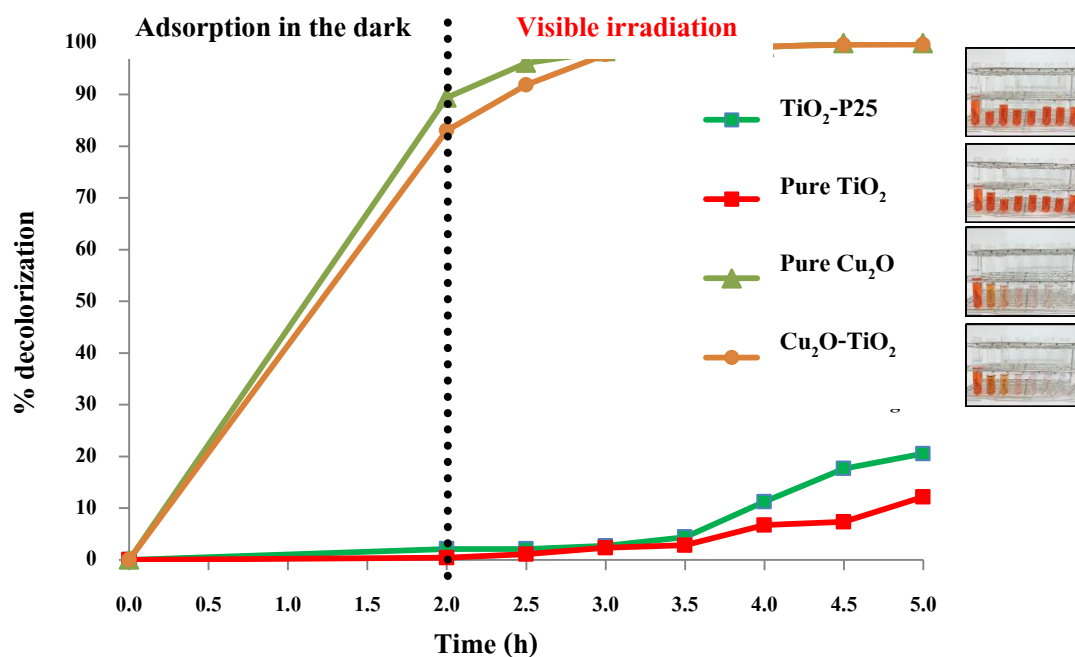
รูปที่ 8 แสดง pore size distributions ของผง Cu_2O และ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ชนิดต่าง ๆ (a) pure Cu_2O (b) pure TiO_2 (c) 70% $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$.chemical (d) 70% $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$.physical

ตารางที่ 2 แสดงค่าพื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของผง pure Cu_2O , pure TiO_2 และ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$

Type of Cu_2O powder	Surface area ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cc.g^{-1})
Pure Cu_2O	6.03	8.53	0.026
Pure TiO_2	90.13	5.34	0.241
$\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$	23.88	6.49	0.077

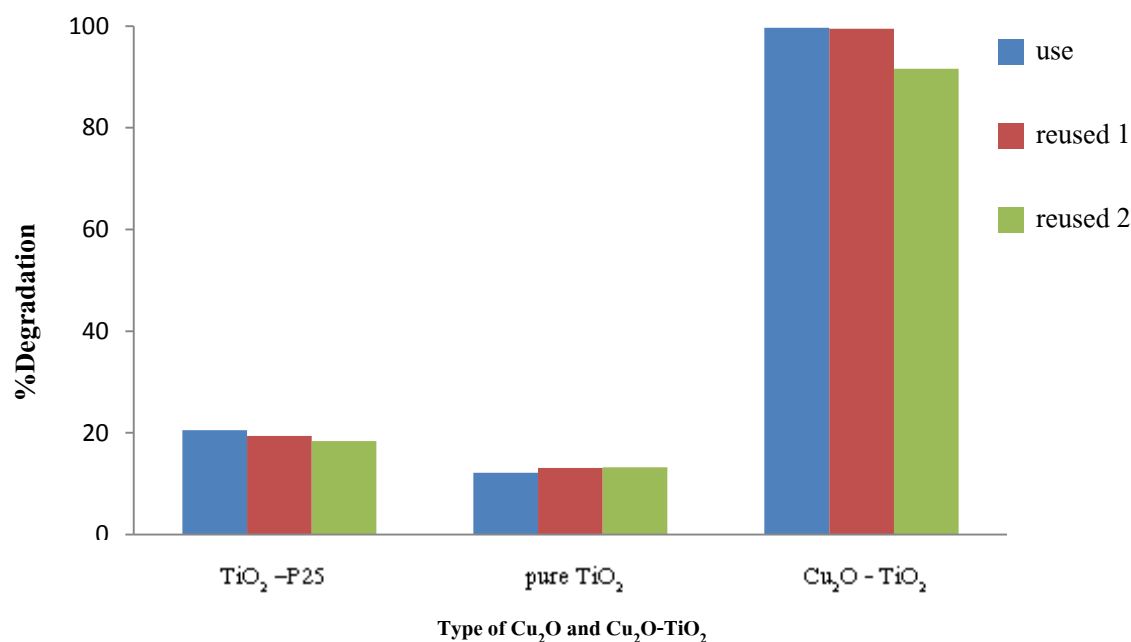
7. การศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible Spectrophotometer)

การศึกษาประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับผง pure Cu_2O , pure TiO_2 และ TiO_2 ทางการค้า (P25) ภายใต้แสงวิสิเบิลพบว่า pure Cu_2O และ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ มีความสามารถในการสลายสีย้อมได้เกือบ 100% ในขณะที่ TiO_2 -P25 และ pure TiO_2 มีความสามารถในการสลายสีประมาณ 20% และ 10% ตามลำดับเนื่องจากการทดลองทำภายใต้แสงวิสิเบิลซึ่งมีพลังงานเท่ากับแถบพลังงานของ Cu_2O จึงสลายสีย้อมได้ดีกว่าดีกว่า TiO_2 และเนื่องจาก $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ใช้ TiO_2 ร่วมกับ Cu_2O ในการสังเคราะห์ทำให้เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรอยต่อระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นแบบ heterojunction ส่งผลให้แถบพลังงานแคบลงความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงวิสิเบิลมีมากขึ้นดังตารางที่ 1 ซึ่งเนื่องมาจาก Cu_2O มีส่วนช่วยชะลอการเกิด recombination ระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เพิ่มการกระจายประจุ และทำให้ระยะเวลาของตัวนำประจุยาวนานขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการสลายสีย้อมมอร์เรนจ์ II $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ด้วยผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ เทียบกับ pure Cu_2O , pure TiO_2 และ TiO_2 -P25, ภายใต้แสงวิสิเบิล

นอกจากนี้ได้ศึกษาการนำกลับมาใช้ซ้ำของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับ pure TiO_2 และ TiO_2 ทางการค้า (P25) พบว่าผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 3 ครั้งโดยมีความสามารถในการสลายสีย้อมลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ pure TiO_2 และ TiO_2 - P25 ที่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้แต่มีความสามารถในการสลายสีย้อมต่ำมากดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงกราฟ Photocatalytic degradation ในการสลายสีย้อม Orange II เข้มข้น $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ด้วยการนำกลับมาใช้ซ้ำของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ เปรียบเทียบกับ pure TiO_2 และ TiO_2 ทางการค้า (P25) ภายใต้แสงวิสิเบิลที่ 3 ชั่วโมง

สรุปผลการวิจัย

คอปเปอร์(II) ออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแสงภายใต้แสงวิสิเบิล พบว่าผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ มีลักษณะเป็นทรงกลม ผิวขรุขระของอนุภาค Cu_2O โดยมีอนุภาคเล็กๆของ TiO_2 เกาะบริเวณผิวรอบๆ และกระจายอยู่ทั่วไปโดยมีขนาดอยู่ในช่วง 1-3 μm และจากการศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึกของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ พบว่าเป็นเฟสผสมระหว่าง Cu_2O และ TiO_2 ขนาดผลึกของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดผลึกของ Cu_2O เท่ากับ 26.7 nm และ TiO_2 เท่ากับ 11.91 nm และเมื่อนำ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ไปทดสอบโดยเทคนิค DRS พบว่าค่าแถบพลังงานของผง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ลดลงเมื่อเทียบกับ pure TiO_2 แสดงให้เห็นว่า Cu_2O มีส่วนช่วยให้ค่าแถบพลังงานของ TiO_2 ลดลงทำให้มีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลเพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดสอบความสามารถในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายสีย้อมออร์เรนจ์ II ภายใต้แสง วิสิเบิลพบว่าประสิทธิภาพในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของ $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ ดีกว่า pure TiO_2 และ TiO_2 ทางการค้า (P25) ซึ่ง $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ สามารถใช้งานได้ทั้งภายใต้แสงวิสิเบิลและสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนบางส่วนจากทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์สำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ได้ให้การสนับสนุนทั้งด้านทุนวิจัย สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ

เอกสารอ้างอิง

- Lei Huang; Feng Peng; Hongjuan Wang; Hao Yu; and Zhong Li. "Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nano-nano heterostructure photocatalysts." Catalysis Communications 10 (2009) 1839-1843.
- C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble. "NIST Standard Reference Database". Journal of Physical and Chemical Reference Data Reprints 20 (2003) 510
- M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart. "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn" Applied Surface Science 257 (2010) 887 - 898
- Li Zhang and; Hui Wang. "Cuprous Oxide Nanoshells with Geometrically Tunable Optical Properties." ACS Nano. 5 (2011) 3257–3267
- K. Madhusudan Reddy; Sunkara V. Manorama; A. Ramachandra Reddy. "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles." Materials chemistry and physics. 78 (2002) 239-245
- Zailei Zhang; Hongwei Che; Yingli Wang; Jiajian Gao; Lirun Zhao; Xilin She; JinSun, Poernomo Gunawan; Ziyi Zhong; Fabing Su. "Facile synthesis of mesoporous Cu_2O microsphere with improve catalytic property for dimethyldichlorosilane synthesis." American Chemistry Society 52 (2011) 1264 -1274
- G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database Wiley Interscience, "The characterization of the interfacial interaction between polymeric methylene diphenyl diisocyanate and aluminum: A ToF- SIMS and XPS study[†]" Surface and Interface Analysis. 42 (210) 1432-1444.