

ปฏิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์

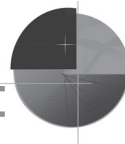
ชลดา ธีรการุณวงศ์*

บทคัดย่อ

การปนเปื้อนของสารมลพิษอินทรีย์เป็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อมที่สำคัญทั่วโลก การใช้ปฏิริยาเร่งด้วยแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ เพราะมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปรูไทล์และอะนาเทสไนต์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยแสงสูงเนื่องจากการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อย และมีความสามารถในการดูดซับแสงสูง นอกจากนี้พบว่าถ้ามีการเจือด้วยออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ประเภทต่างๆ จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากตำแหน่งที่ว่างไวเกิดจากตำหนิในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์

คำสำคัญ : ไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิริยาด้วยแสง สารมลพิษอินทรีย์

* ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์



Titanium Dioxide Photocatalysis

Chonlada Theerakarunwong*

Abstract

Organic toxic contamination is a serious world-wide environment problem. The use of titanium dioxide (TiO_2) for the photocatalytic destruction of organic compounds is a way for water treatment. TiO_2 is widely used as photocatalyst, being wide band-gap energy about 3.2 eV. The photocatalytic efficiency of rutile and anatase TiO_2 showed high effectively to remove organic matter. It demonstrated that the effect of their phase compositions could reduce the charge carrier recombination which limits photonic efficiency where a high surface absorption increased. Moreover, TiO_2 doped with alkaline earth substances could potentially be used in destruction of organic toxic compounds due to its defect structure was increased which proportionation to the active site for hydroxyl radical formation.

Keywords : Titanium dioxide Photocatalyst Organic toxic

* Department of Science Faculty of Science and Technology Rajabhat Nakhon Sawan University



บทนำ

ปัจจุบันประเทศต่างๆ ตระหนักถึงปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้นเนื่องจากความเจริญก้าวหน้าของวิทยาการสมัยใหม่ ทำให้ผลจากเทคโนโลยีในปัจจุบันส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างต่อเนื่อง มลพิษอินทรีย์ที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อม ทั้งในดิน อากาศ หรือแม้แต่แหล่งน้ำ กำลังทวีความรุนแรงอย่างต่อเนื่อง เช่น แหล่งน้ำที่มีเมทานอลเจือปนจะส่งผลกระทบต่อระบบทางชีวภาพของระบบนิเวศน์ เช่น ปลา และ แพลงก์ตอน เพราะจะก่อให้เกิดสารผสมที่มีพิษหรือเมื่อไอของสารพิษที่ระเหยขึ้นเหนือน้ำสัมผัสกับวัสดุที่สามารถก่อให้เกิดประกายไฟอาจเกิดการระเบิดได้ ทั้งนี้หากมีการใช้และจัดการสารเคมีอย่างเหมาะสมจะไม่ส่งผลอันตรายต่อระบบบำบัดน้ำทิ้ง และต่อระบบนิเวศน์

กระบวนการบำบัดน้ำเสียนั้นประกอบด้วยวิธีการทางกายภาพ เคมี และชีววิทยา เช่น วิธีการตกตะกอนด้วยการกรอง การดูดซับกลิ่นและสีด้วยถ่านกัมมันต์ (1) การแลกเปลี่ยนไอออน (2, 3) และกระบวนการออสโมซิสแบบผันกลับ (4, 5) นอกเหนือไปจากเทคนิคที่กล่าวมา ปัจจุบันมีการนำเอาเทคนิคการย่อยสลายด้วยแสง (photocatalysis) มาเพื่อการบำบัดน้ำเสียโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลต หนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์คือลักษณะของความเป็นผลึก พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปรูไทล์และอะนาเทสมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยแสงสูงเนื่องจากมีการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อย และมีความสามารถในการดูดติดผิวสูง นอกจากนี้พบว่าถ้ามีการเจือด้วยออกไซด์

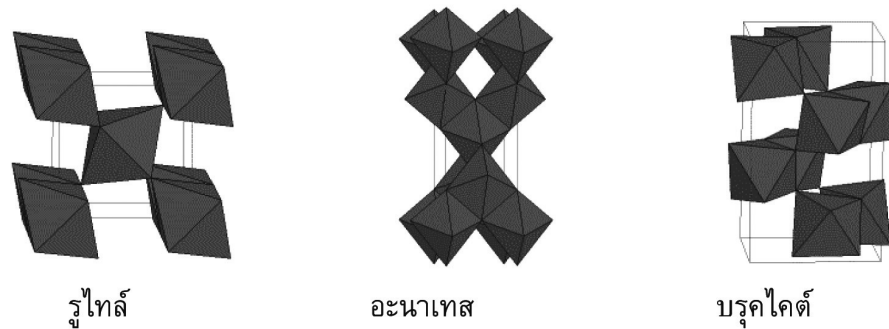
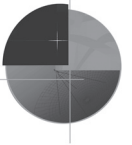
ของโลหะอัลคาไลน์ประเภทต่างๆจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไวเกิดจากตำหนิในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (7, 8)

บทความนี้เสนอข้อมูลเกี่ยวกับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงเมื่อใช้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ เช่น โครงสร้างและขนาดของผลึก ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิว ความเป็นรูพรุน พื้นที่ผิวต่อปริมาตร รวมทั้งการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ต่างๆ เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐาน และเป็นแนวทางในการพัฒนา ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ต่อไปในอนาคต

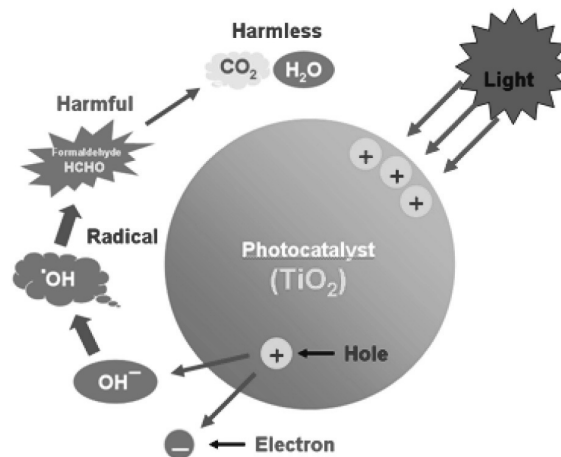
ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบกึ่งโลหะที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไทเทเนียมซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันกับออกซิเจน ออกซิเจน มีสมบัติทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 1,660.0 องศาเซลเซียส และมีความหนาแน่นประมาณ 4.54 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส) ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มี 3 เฟส คืออะนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูกไคต์ (brookite) (ภาพที่ 1) (9) เนื่องจากการจัดเรียงตัวของออกตรัสอีตรัลแตกต่างกันจึงส่งผลให้แต่ละเฟสมีคุณสมบัติบางประการต่างกัน และมีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานที่แตกต่างกัน (10)



ภาพที่ 1 ลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (9) การจัดเรียงตัวของออกไซด์ที่ต่างกันส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีเฟสที่สำคัญ 3 เฟส คือ รูไทล์ อะนาเทส และบรูคไคต์ ซึ่งแต่ละเฟสจะเหมาะสมกับการใช้งานในด้านที่ต่างกัน



ภาพที่ 2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (21) เริ่มจากการกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยแสง UV เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ให้ $\text{OH}^\cdot$ และ $\text{O}_2^\cdot$ - ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง สามารถทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์แตกตัวกลายเป็นน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์

ปัจจุบันอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ หลากหลายประเภทดังนี้ ใช้ในด้านพลังงาน เช่น เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่ (11) เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับโซลาร์เซลล์ (12) ใช้เป็นตัวตรวจวัด เช่น เป็นตัวตรวจวัดความชื้น ไอระเหยของสารอินทรีย์ และก๊าซชนิดต่างๆ (13, 14) และใช้ในกระบวนการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบของสีทาผนัง เพื่อเป็นตัวเคลือบเพื่อป้องกันแบคทีเรีย

(15, 16) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ (17) ซึ่งจะมีการกล่าวถึงในรายละเอียดต่อไป

กลไกการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์

เทคนิคการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงเป็นการบำบัดน้ำเสียโดยใช้สารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง เช่น โลหะของออกไซด์ประเภท



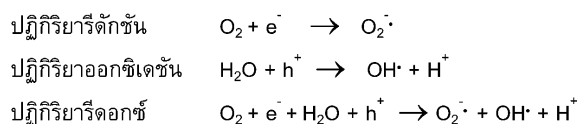
ไทเทเนียมและสังกะสี เป็นต้น แสงที่ใช้อาจเป็นแสงจากดวงอาทิตย์หรือแสงจากหลอดยูวี โดยจะทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง และย่อยสลายกลายเป็นน้ำกับคาร์บอนไดออกไซด์ กระบวนการนี้อาศัยสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกริยาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์มาเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการทำให้น้ำมีความบริสุทธิ์โดยใช้แสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้น เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่พบมาก และไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุชนิดอื่น เช่น แพลทินัมที่มีราคาแพง (7, 18, 19)

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกริยาเพราะมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV จึงจำเป็นต้องใช้แสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นที่ให้พลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานมากกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนกับช่องว่างอิเล็กตรอน (hole) ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปอะนาเทสและรูไทล์ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกริยาในปฏิกริยาการเร่งด้วยแสงมากกว่าบรুকไต์ เนื่องจากมีการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อยกว่าบรুকไต์ และมีความสามารถในการดูดติดผิวสูงกว่าบรুকไต์ นอกจากนี้พบว่าถ้ามีการเจือด้วยออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ประเภทต่างๆจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (active site) เกิดจากตำหนิในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (15, 20)

กลไกการเร่งปฏิกริยาดด้วยแสงเริ่มจากเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นที่ให้พลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ซึ่งมักใช้ความยาว

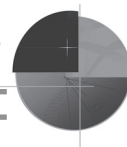
คลื่นต่ำกว่า 390 นาโนเมตร โดยไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (valence-band) จะเหนียว นำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่แถบคอนดักชัน (conduction band) ทั้งช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนไว้เรียกว่าช่องว่างอิเล็กตรอนหรือโฮลมีประจุบวก ในขณะที่อิเล็กตรอนมีประจุลบ โดยที่ช่องว่างอิเล็กตรอนจะทำปฏิกริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical; $\text{OH}^\cdot$) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงสามารถทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์แตกตัวกลายเป็นน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) และซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนจะทำปฏิกริยากับคาร์บอนในสารอินทรีย์จะกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งสามารถระเหยและสลายไปในอากาศจากปฏิกริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นสามารถย่อยสลายเชื้อแบคทีเรีย เชื้อรา และ เชื้อไวรัสได้ ดังนั้นจึงมีการประยุกต์ใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างแพร่หลายในกระบวนการบำบัดน้ำเสียและการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย กลไกการเร่งปฏิกริยาดด้วยแสง (ภาพที่ 2) (21)

สมการการเกิดปฏิกริยาเร่งด้วยแสงเป็นดังนี้



ประสิทธิภาพของปฏิกริยาเร่งด้วยแสง

ผลจากการเทคโนโลยีในปัจจุบันส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้นทุกขณะ สารพิษที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมทั้งในดิน อากาศ หรือแม้แต่แหล่งน้ำกำลังทวีความรุนแรงอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมเป็นตัวเร่ง



ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประเภทสารอินทรีย์	อ้างอิง
Anatase TiO_2	methylic orange	13
TiO_2 , ZnO	organic sulfide compounds	24
TiO_2	oxalic acid, maleic acid, 1,2,3-THB	23
TiO_2	benzamide	29
TiO_2	rhodamine B	30
TiO_2	methyl orange	31
TiO_2	1cetone	32
TiO_2 (fibre)	phenol, formic acid	33
TiO_2 /Si on black sand	cationic and anionic dyes	34
TiO_2 , CuO/ TiO_2	nitrogen oxide	35
TiO_2 -coated pellets	phenol	36
AlFeO_3 and TiO_2	eosin dye and methyl orange	37
TiO_2 /Al sheet	p-hydroxyacetophenone (p-HAP)	38
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{-Fe}_2\text{O}_3$	fluorescein	39
TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Yb}^{3+}$	methylene blue	40
TiO_2/MWNT	acethylene	41
TiO_2/CNT	acetone	26
TiO_2/MWNT	phenol	20
TiO_2/SWNT	methanol	25
TiO_2/CNT	acridine dye	42

ปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ นั้นมีการศึกษากันอย่างต่อเนื่อง (ตารางที่ 1) ต่อไปนี้เป็นงานวิจัยเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในปฏิกิริยาย่อยสลายด้วยแสงที่ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ เช่น การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับช่องว่างอิเล็กตรอน ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว สัดส่วนร้อยละอะนาเทส สภาวะที่ใช้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

ด้วยสารประกอบออกไซด์อื่น เป็นต้น อนุภาคที่มีขนาดเล็กย่อมส่งผลให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้นด้วย และพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพมากกว่ารูปผลึกรูไทล์ ซึ่งคาดว่าในรูปผลึกรูไทล์นั้นมีการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่างไว้ต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากใช้อนุมูลอิสระสังเคราะห์สูงกว่าอนุมูลอิสระที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปผลึกอะนาเทส



การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ดังนั้นประสิทธิภาพของการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการจึงมีผลจากเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมเช่นกัน เช่น การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเมื่อเปรียบเทียบวิธีในการสังเคราะห์ระหว่างการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะที่เป็นกรดและสภาวะที่เป็นกลาง พบว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกรูทูลซึ่งสังเคราะห์ภายใต้สภาวะกรดมีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีกว่าเพราะอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึก ในขณะที่การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้สภาวะที่เป็นกลางอนุภาคจะมีลักษณะไม่เป็นผลึก (22)

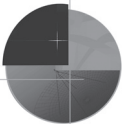
กลไกการย่อยสลายของสารประกอบอินทรีย์ขึ้นอยู่กับอัตราการดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้เทคนิค zeta potential ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงประจุระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง พบว่าอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบอินทรีย์ (กรดออกซาลิกและกรดมาลิก) กับไทเทเนียมไดออกไซด์มีอัตราการดูดซับบนพื้นผิวของไทเทเนียมสูง ดังนั้นถ้าไทเทเนียมไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากจะทำให้อัตราการดูดซับเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์สูงขึ้น (23)

ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ประเภทซัลไฟด์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมและสังกะสีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคของออกไซด์แต่ละชนิด เนื่องจากขนาดของอนุภาคมีผลต่อตำแหน่งที่ว่างและพื้นที่ผิวที่ทำหน้าที่ดูดซับอนุภาคของสารประกอบอินทรีย์ ดังนั้นในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการย่อยสลาย

สารประกอบอินทรีย์ควรควบคุมอนุภาคให้อยู่ในระดับที่เล็กเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวการดูดซับ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น (24)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาเทสถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบ methyllic orange ภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต พบว่าสารประกอบดังกล่าวถูกย่อยสลายได้มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ภายในหนึ่งชั่วโมง หนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของอัตราการย่อยสลายจึงขึ้นอยู่กับลักษณะผลึกที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากผลึกอะนาเทส-ไทเทเนียมไดออกไซด์ใช้คุณสมบัติในการสังเคราะห์ต่ำกว่าการสังเคราะห์รูทูล-ไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นที่อุณหภูมิสำหรับการสังเคราะห์ต่ำจึงไม่เป็นการทำลายพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับสารมลพิษอินทรีย์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ (13)

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เพียงชนิดเดียวที่มีประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ แต่ถ้าเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายดีขึ้น เพราะเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติด้านต่างๆ เช่น สัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาค การกระจายตัว ความเป็นรูพรุน ที่สำคัญเป็นการเพิ่มคุณสมบัติด้านการเป็นตัวนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทานอลด้วยแสงระหว่างอิเล็กโทรดไทเทเนียมไดออกไซด์กับอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว พบว่าประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดผสมให้สัญญาณทางไฟฟ้าเมื่อตรวจวัดโดยเทคนิคไซคลิก โวลต์แอมเพอเมตรี สูงกว่า



อิเล็กโตรไทเทเนียมไดออกไซด์ 10 เท่า (25)

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพเมื่อใช้เป็นวัสดุผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากทำให้อิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนมีการรวมตัวกันช้าลงเพราะอนุภาคของกราฟไฟต์จะไปแทรกในช่องว่างผลึกของไทเทเนียม ส่งผลให้มีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระบนพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าท่อนาโนคาร์บอนไม่มีส่วนในการทำให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างผลึก (26)

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนคาร์บอนซึ่งสังเคราะห์โดยเทคนิคซอล-เจลมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เพราะจากการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคนาโนที่ใช้ในการสังเคราะห์นี้มีผลต่อชั้นของกราฟไฟต์ที่ยึดเกาะกับความเป็นผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อนุภาคนาโน 350-400 องศาเซลเซียส การประสานกันของกราฟไฟต์กับไทเทเนียมทำให้ได้ฟิล์มที่มีลักษณะเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ (27)

การประยุกต์ใช้เทคนิคการย่อยสลายด้วยแสงเพื่อบำบัดน้ำทิ้งจากภาคการเกษตรนั้นได้นำอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่อยู่ในน้ำทิ้งจากการปลูกถั่วงอก เนื่องจากการปลูกถั่วงอกนั้นต้องปลูกภายใต้สภาวะที่มีความชื้นและมีแสงน้อย ส่งผลให้แบคทีเรียและเชื้อราเจริญเติบโตได้ดีในสภาวะดังกล่าว หลังจากนั้นจึงนำน้ำที่ผ่านกระบวนการบำบัดโดยใช้เทคนิคการเร่งปฏิกิริยาด้วย

แสงหมุนเวียนกลับไปใช้ในการเพาะปลูกใหม่ จากการศึกษาพบว่าเมื่อวิเคราะห์น้ำทิ้งจากการปลูกถั่วงอกที่มีการฆ่าเชื้อด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์จะลดอัตราการรอดของแบคทีเรียและยังทำให้น้ำมีค่า BOD ลดลงอีกด้วย (28)

วิจารณ์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์เมื่อให้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น โครงสร้างผลึก ลักษณะความเป็นรูพรุน ตำแหน่งที่ว่างไว และขนาดอนุภาค เป็นต้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกต่างกันซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวของออกตรอนต่างกันจะส่งผลให้แต่ละรูปผลึกมีคุณสมบัติบางประการต่างกัน เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์และอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายด้วยแสงสูงกว่าบรุตไคต์ เพราะมีการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อย และยังพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์มากกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ เพราะคาดว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์มีการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากให้อนุภาคนาโนสังเคราะห์สูงกว่าอนุภาคนาโนที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์รูปผลึกอะนาเทส (10, 22) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้มากเพราะตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับสารมลพิษอินทรีย์ได้มาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูงจะมีตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเกิด



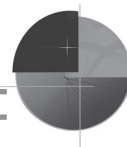
ปฏิริยามากเพราะมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์สารมลพิษอินทรีย์มากทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงกว่าตัวเร่งปฏิริยาที่มีอนุภาคนาขนาดใหญ่ (23, 24) ลักษณะรูพรุนเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ เพราะตัวเร่งปฏิริยาใดที่มีความเป็นรูพรุนสูงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น เพราะมีตำแหน่งในการเกิดอันตรกิริยาได้เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิริยาควรพอดีกับสารมลพิษอินทรีย์เพื่อเพิ่มตำแหน่งที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิริยากับสารมลพิษอินทรีย์ แต่ข้อเสียของไทเทเนียมไดออกไซด์คือยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอสำหรับภาคอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงควรเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือทำให้โครงสร้างเกิดตำหนิเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการแยกกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลด้วยการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะต่างๆ เช่น ไนโอเบียมหรือฟลาเดียม ซึ่งจะช่วยให้โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิริยาเพิ่มขึ้น (15, 20)

การบำบัดน้ำเสียด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นทางเลือกใหม่สำหรับการลดต้นทุนของระบบบำบัดน้ำเสียเนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งพลังงานแสงอาทิตย์พอเพียงไม่ต้องใช้กระแสไฟฟ้าในการสร้างแสงสว่าง การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์แต่เดิมมักใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ใส่ลงในแหล่งน้ำที่ต้องการบำบัดโดยตรง ซึ่งมีข้อเสียคือต้องเพิ่มขั้นตอนการกำจัดอนุภาคนาแขวนลอยเหล่านี้ภายหลังการบำบัด ต่อมามีการพัฒนาในส่วนของ

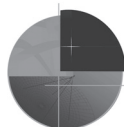
ตัวเร่งปฏิริยาเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงขึ้นด้วยการเจือด้วยออกไซด์ต่าง ๆ เพื่อทำเป็นวัสดุผสม (7, 8, 27) แม้ว่าจะมีรายงานความสำเร็จจากการศึกษา เทคนิคการเร่งปฏิริยาด้วยแสงเป็นจำนวนมาก แต่การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิริยาในระดับอุตสาหกรรมในประเทศไทยยังมีจำกัด ดังนั้นจึงควรมีการส่งเสริม การศึกษาวิจัยและสร้างความเข้าใจเกี่ยวกับการพัฒนาระบบบำบัดน้ำเสียโดยปฏิริยาเร่งด้วยแสงซึ่งใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างครบวงจรต่อไป

เอกสารอ้างอิง

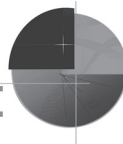
1. Zhongren, Y. and James, E. : Nanoparticle and nanoporous carbon adsorbents for removal of trace organic contaminants from water. J. Nanopart. Res. 7: 477-487, 2005.
2. Shaposhnik, V. A. and Butyrskaya, E. V. : Computer imulation of cation-exchange membrane structure: an elementary act of hydrated ion transport. Russ. J. Electrochem. 40: 767-770, 2004.
3. Slavinskaya, G. V. : Water pretreatment to remove organic impurities and desalination with ion exchangers. Russian J. Applied Chem. 76: 1089-1093, 2003.
4. Song, H. , Orr, O. , Hong, Y. and Karanfil, T. : Isolation and fractionation of natural organic matter: evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters, Environ. Monit. Assess. 153: 1-4, 2009.



5. Gjessing, E. T., Alberts, J. J., Bruchet, A., Egeberg, P. K., Lydersen, E. and McGown, L. B. :Multimethod characterisation of natural organic matter isolated from water: Characterisation of reverse osmosis isolates from water of two semi-identical dystrophic lakes basins in Norway. *Water Res.* 32: 3108–3124, 1998.
6. Beydoun, D., Amal, R., Low, G. and McEvoy, S. : Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanopart. Res.* 1: 439-458, 1999.
7. Zainal, Z., Saravanan, N. and Fang, N. S. : Electrochemical assisted photodegradation of oxalate ions sol-gel coated TiO_2 on ITO glass. *Mat. Sci. Eng. B-Solid.* 111: 57-63, 2004.
8. Teoh, W. Y., Madler, L., Beydoun, D., Pratsinis, S. E. and Amal, R., Direct (one-step) synthesis of TiO_2 and Pt/TiO_2 nanoparticles for photocatalytic mineralization of sucrose, *Chem. Eng. Sci.*, 60: 5852-5861, 2005.
9. รูปผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์. อ้างเมื่อ 15 ตุลาคม 2552 สืบค้นจาก URL:<http://www.ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
10. Dinh, N. N., Oanh, N., Tihn, T., Long, P. D., Bernard, M. C. and Goff, A. H. L. : Electrochromic properties of TiO_2 anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method. *Thin Solid Film.* 423: 70-76, 2003.
11. Bao, S. J., Bao, Q. L., Li, C-M. and Dong, Z. L. : Novel porous anatase TiO_2 nanorods and their high lithium electroactivity. *Electrochem. Commun.* 9: 1233-1238, 2007.
12. Otaka, H. et al: Mutil-colored dye-sensitized solar cells. *J. Phototech. Photobio. A.* 164: 67-73, 2004.
13. Chen, G., Luo, G., Yang, X., Sun, Y. and Wang, J. :Anatase- TiO_2 nano-particle preparation with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 380: 320-325, 2004.
14. Enrico, T. et al: Sol-gel processed TiO_2 -based nano-sized powders for use in thick-film gas-sensor for atmospheric pollutant mornitoring. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22 : 167-179, 2001.
15. Egerton, T. A., Kosa, S.A.M. and Christensen, P. A. :Photoelectrocatalytic disinfection of E.coli suspensions by iron doped TiO_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8: 398-406, 2006.
16. Dhange, S. R., Chou, V. D., Samuel, V. and Ravi, V. :Synthesis of Nanocrystalline TiO_2 at 100°C . *Mater. Lett.* 58: 2310-2313, 2004.
17. Ou, Y., Lin, J., Fang, S. and Liao, D. :MWNT- TiO_2 :Ni composite catalyst : a new class of catalyst for photocatalytic H_2 evolution from water under visible light illumination. *Chem. Phy. Lett.* 429: 199-203, 2006.



18. Sun, J., Iwasa, M., Gao, L. and Zhang, Q : Single-walled carbon nanotubes coated with titania nanoparticle. *Carbon*. 42: 885-901, 2004.
19. Li, X., Yue, P. L. and Kutal, C. : Synthesis and photocatalytic oxidation properties of iron doped titanium dioxide nanosemi conductor particle. *New J. Chem.* 27: 1264-1269, 2003.
20. Wang, W., Serp, P., Kalck, P. and Faria, J. L. : Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A- Chem.* 235: 194-199, 2005.
21. กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง. อ้างเมื่อ 1 ตุลาคม 2552 สืบค้นจาก URL:<http://www.greencleandd.com>
22. Watson, S. S., Beydoun, D., Scott, J. A. and Amal, R. : The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chem. Eng. J.* 95 : 210-220, 2003.
23. Lam, S. W., Chiang, K., Lim, T. M., Amal, R. and Low, G. K-C : Electrophoresis-A new approach for the determination of organic matters adsorption on irradiated TiO₂. *J. Photoch. Photobio., A*, inpress.
24. Habibi, M. H. & Vosooghian, H. : Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension. *J. Photoch. Photobio., A*. 174: 45-52, 2005.
25. Dechakiatkrai, C., Chen, J., Lynam, C., Phanichphant, S. and Wallace, G.G. : Photocatalytic degradation of methanol using titanium dioxide/ single-walled carbon nanotube composite. *J. Electrochem. Soc.* 154(5): A407- A411, 2007.
26. Yu, Y., et al. : Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. *Appl. Catal., A-Gen.* 289: 186-196, 2005.
27. Vincent, P., Brioude, A., Journet, C., Rabaste, S., Purcell, S. T., Brusq, J. L. and Plenet, J. C. : Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol-gel matrix. *J. Non-Cryst. Solid.* 311: 130-137, 2002.
28. Jae-Seoun, H. and Youngjin, K. : Bactericidal activity and water purification of immobilized TiO₂ photocatalyst in bean sprout cultivation. *Biotechnology Lett.* 24: 23-25, 2002.
29. Piscopo, A., Robert, D., Marzolin, C. and Weber, J. V. : TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide. *J. Mater Sci Lett.* 19(8) : 683-684, 2000.
30. Wang, Z. P., Jiao, C-S. and Chen, X. J. : Photocatalytic degradation kinetic in Rhodamine B dye degradation with poriferous TiO₂ photocatalysts. *Journal of Marine Science and Application.* 5(2): 223-229, 2006.



31. Woo, S. N. and Gui, Y. H. : A Photocatalytic performance of TiO_2 photocatalyst prepared by the hydrothermal method. Korean J. Chem. Eng. 20(1) : 180-184, 2003.
32. Sung, H. K., Sang, B. K., Gyung, S. K., Hyun, T. J. and Sung, C. H. : Kinetic study on degradation of gaseous acetone over thin-film TiO_2 photocatalyst in a continuous flow system. React.Kinet.Catal.Lett.90(1) : 85-91, 2007.
33. Madhugiri, S., Sun, B., Smirniotis, P. G., Ferrais, J. P. and Balkus, Jr. K. J. : Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers, Micropor. Mesopor. Mat. 69: 77-83, 2004.
34. Mingliang, L., Derek, B. and Peter, B. : Removal of dyes from water using a TiO_2 photocatalysts supported on black sand. Water Air Soil Pollut. 198: 233–241, 2009
35. Tak-Hyoung, L., Sang-Mun, J., Sang-Done, K. and János, G. : Degradation characteristics of NO by photocatalysis with TiO_2 and CuO/TiO_2 . React.Kinet. Catal.Lett. 71(2) : 223-229, 2000.
36. Hyunjung, K., Sanghun, L., Yoseop, H. and Jaikoo, P. : Preparation of dip-coated TiO_2 photocatalyst on ceramic foam pellets. J. Mater. Science. 41(18): 5295-5298, 2006.
37. Yuan, G., Huitao, L. and Mianjun, M.: Preparation and photocatalytic behavior of TiO_2 -carbon nanotube hybrid catalyst for acridine dye composition. React.Kinet. Catal.Lett. 90(1) :11-18, 2007.
38. Shuji, F., Hideaki, I., Takuya, K., Hiroo, T. and Hiroyuki, W. : Preparation of porous sheet composite impregnated with TiO_2 photocatalyst by a papermaking technique. J. Mater Sci. 42(15): 6087–6092, 2007.
39. Feng, C. and Jinci, Z. : Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Catalysis Letters 58 : 245–247, 1999.
40. Jiang, H. Q., Wang, P., Guo, X. L. and Xian, H. Z. : Preparation and characterization of low-amount Yb^{3+} -doped TiO_2 photocatalyst. Russian Chemical Bulletin 55(10): 1743—1747, 2006.
41. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Beniot, R., Delpeux, S., Beguin, F. And Bonnamy, S. : Synthesis and characterization of carbon nanotubes- TiO_2 nanocomposites, Carbon. 42: 1147-1151, 2004.
42. Yuan, Z., Wang, Y., Sun, Y., Wang, J., Bie, L. and Duan, Y. : Sunlight-activated $\text{AlFeO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst. Science in China: Series B Chemistry. 49(1): 67-74, 2006.