

# การเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายเบนซีนในตัวกลางน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการดัดแปลงโดยอนุภาคนาโนซิลเวอร์

## Enhanced Photocatalytic Degradation of Benzene in Aqueous Medium over Ag-Modified TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts

มลธิรา สถิตเสถียร<sup>1</sup>, วิจิตรา ปากาสิต<sup>2</sup> และ การะเกด เทศศรี<sup>1\*</sup>

Montira Satitsathean<sup>1</sup>, Wijitra pakasit<sup>2</sup> and Karaked Tedsree<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>2</sup>ศูนย์ความเป็นเลิศด้านอนามัยสิ่งแวดล้อมและพิษวิทยา กระทรวงศึกษาธิการ

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

<sup>2</sup>Center of Excellence on Environmental Health and Toxicology (EHT), Ministry of Education

Received : 25 April 2019

Revised : 9 July 2019

Accepted : 15 August 2019

### บทคัดย่อ

พัฒนาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการย่อยสลายเบนซีนในน้ำ โดยการดัดแปลงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดอนุภาค  $17 \pm 1$  นาโนเมตรสามารถเตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซิลเวอร์/นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมโดยวิธีการรีดักชันทางเคมีและการฝากอนุภาคนาโนซิลเวอร์บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ร้อยละโดยโมลซิลเวอร์ต่างๆ วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ ศึกษาสมบัติเชิงแสงโดยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์และการสะท้อนแสงยูวี ซิลเวอร์/นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีนโดยสามารถกำจัดเบนซีนที่ปนเปื้อนในน้ำได้มากกว่าร้อยละ 80 ซึ่งสูงกว่าการใช้นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ 2.5 เท่า

**คำสำคัญ :** นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์, กระบวนการการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง, การย่อยสลาย เบนซีน

\*Corresponding author. E-mail : karaked@go.buu.ac.th

## Abstract

Photocatalytic efficiency of titanium dioxide nanoparticles was improved by surface modification with silver nanoparticles. Titanium dioxide nanoparticles with the particle size  $17\pm 1$  nm can be prepared by sol-gel method. Silver/titanium dioxide nanoparticles were prepared by chemical reduction method and particle deposition with various mole percent of silver. The synthesized samples were characterized by electron microscopy techniques combined with energy dispersive X-ray analysis. The optical properties were also studied by photoluminescence spectroscopy and UV-diffuse reflectance spectroscopy. The developed silver/titanium dioxide nanoparticles showed high photocatalytic efficiency with more than 80% of benzene contaminant in water was removed, which 2.5 times better than pristine titanium dioxide.

**Keywords :** titanium dioxide nanoparticle, photocatalytic reaction, degradation, benzene

## บทนำ

เบนซีน (Benzene) เป็นหนึ่งในสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่พบปนเปื้อนมากในน้ำและในอากาศบริเวณเขตอุตสาหกรรมและบริเวณที่มีการจราจรพลุกพล่าน เบนซีนถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เช่น เป็นตัวทำละลาย เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตพลาสติก ไนลอน เรซิน เป็นต้น นอกจากนี้เบนซีนเป็นองค์ประกอบในน้ำมันดิบและน้ำมันเชื้อเพลิง การได้รับเบนซีนในปริมาณมากจะทำให้เกิดอาการวิงเวียน คลื่นไส้ อาเจียน ง่วงนอน และอาจรุนแรงถึงขั้นเสียชีวิตได้ หากได้รับปริมาณน้อยเป็นเวลานานเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เป็นโรคมะเร็งเม็ดเลือด (Leukemia) และโรคโลหิตจาง (Austin *et al.*, 1998) เบนซีนสามารถระเหยเป็นไอกระจายตัวไปในอากาศในที่อยู่อาศัยและตามถนน การหลีกเลี่ยงการสัมผัสกับเบนซีนจึงทำได้ยาก เบนซีนที่ปนเปื้อนในอากาศเมื่อฝนตกจะถูกชะล้าง และไหลลงสู่แหล่งน้ำ ทำให้เกิดการปนเปื้อนในแหล่งน้ำตามมา การค้นคว้าพัฒนาเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดเบนซีนปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยทั่วไปการบำบัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายปนเปื้อนในอากาศนิยมใช้ระบบการกรองชีวภาพ (Biofiltration) (Zhu *et al.*, 1998) ในขณะที่เบนซีนที่ปนเปื้อนในน้ำสามารถบำบัดได้หลายวิธี เช่น กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพและกระบวนการเปลี่ยนรูปโดยชีวภาพ (biodegradation and biotransformation) การย่อยสลายโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) การย่อยสลายโดยแสง (photodegradation) และกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสง (photocatalytic process) เป็นต้น (Singh *et al.*, 2016) โดยทั่วไปกระบวนการบำบัดที่มีประสิทธิภาพเพียงพอ เป็นแต่เพียงแค่การถ่ายเทสารปนเปื้อนจากแหล่งน้ำไปยังอีกตัวกลางหนึ่ง ซึ่งยังคงทำให้เกิดของเสียที่ต้องกำจัดต่อไป จึงจำเป็นต้องพัฒนาวิธีการกำจัดที่มีประสิทธิภาพสำหรับการย่อยสลายอย่างสมบูรณ์หรือเปลี่ยนสารนั้นให้อยู่ในรูปที่เป็นพิษน้อยลง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสง เป็นวิธีที่มีศักยภาพและมีความเป็นไปได้สูงสำหรับการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัดและฟื้นฟูสิ่งแวดล้อม ปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะที่มีแสงและสารกึ่งตัวนำที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสง (Ameta *et al.*, 2013) เป็นวิธีที่ไม่เป็นพิษ ไม่ละลายในน้ำ และที่สำคัญคือมีราคาถูก สารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนสามารถถูกย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide:  $\text{TiO}_2$ ) และ ซิงค์ ออกไซด์ (zinc oxide;  $\text{ZnO}$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพ และมีการศึกษาอย่าง

กว้างขวาง เนื่องจากสามารถดูดซับแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี มีความเสถียรทางเคมี ทนต่อการกัดกร่อนของแสงเมื่อสัมผัสอยู่กับน้ำ และมีราคาค่อนข้างถูก (Gupta & Tripathi, 2011)

การลดขนาดของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์สู่ระดับนาโนเมตรทำให้มีบริเวณพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับแสงมากขึ้น ช่วยให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น (Xu *et al.*, 1999) นอกจากนี้มีรายงานแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติที่ขึ้นกับขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบพื้นผิว (Liao, 2007) การเตรียมอนุภาคนาโนโดยใช้วิธีและสภาวะการเตรียมต่างๆ กัน ทำให้ได้อนุภาคนาโนที่มีสมบัติต่างกัน อย่างไรก็ตามสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีข้อจำกัด ปัจจัยสำคัญที่จำกัดประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้แก่ การรวมตัวกันใหม่อย่างรวดเร็วของคู่อิเล็กตรอนและโฮลทำให้โอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารต่ำลง การที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง (~ 3.2 eV) จึงต้องการแสงในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ตในการกระตุ้น และไทเทเนียมไดออกไซด์ ไม่มีรูพรุนและมีพื้นผิวที่มีขั้ว ทำให้มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ต่ำ (Pelaez *et al.*, 2012) มีรายงานมีหลายวิธีที่นำมาใช้ในการแก้ปัญหาข้อจำกัดต่างๆ ได้แก่ การเจือด้วยโลหะและอโลหะ (metal and non-metal doping) การดัดแปลงโครงสร้างพื้นผิวโดยเติมโลหะมีค่า เช่น เงิน ทองแดง และแพลเลเดียมให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น (Grabowska *et al.*, 2016) และช่วยขยายช่วงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ครอบคลุมแสงย่านที่ตามองเห็นซึ่งเป็นย่านที่มีความเข้มสูงที่สุดของแสงอาทิตย์ได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ได้ดีขึ้น Kim และผู้ร่วมงาน (Kim *et al.*, 2016) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมแสง Ag-TiO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพสูงในการย่อยสลายไอของเบนซีนในช่วงแสงขาว โดยมีประสิทธิภาพสูงกว่า TiO<sub>2</sub> เนื่องจากการเติมโลหะ Ag ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของ TiO<sub>2</sub> ในช่วงแสงขาว และลดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา มีรายงานการสังเคราะห์ซิลเวอร์/นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มากมาย (Zhang *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2017) โดยส่วนมากนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำ ได้แก่ สีย้อมต่างๆ ในขณะที่รายงานการทดสอบกับสารอินทรีย์ระเหยง่าย เช่น เบนซีน โทลูอีน ยังจำกัดอยู่เฉพาะในสภาวะแก๊ส ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า และไม่มีผลกระทบของตัวทำละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้สนใจพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อการบำบัดสารปนเปื้อนเบนซีนในน้ำโดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสง อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ถูกเตรียมขึ้น ดัดแปลงโครงสร้างพื้นผิวโดยการเติมโลหะซิลเวอร์ และศึกษาสภาวะต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูง ในการเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของเบนซีนปนเปื้อนในน้ำโดยการบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยแสง

## วิธีดำเนินการวิจัย

### การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ผสมไทเทเนียมไอโซพโรพอกไซด์ปริมาตร 3.90 มิลลิลิตร และไตรเอทานอลามีนปริมาตร 3.5 มิลลิลิตร (อัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากับ 1:2) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 26 มิลลิลิตร คนสารละลายให้เข้ากัน เติมน้ำกลั่นเพิ่มปริมาตรอีกเท่าตัว ผสมให้เข้ากัน ปรับค่าพีเอชเท่ากับ 9.6 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ นำสารละลายที่ได้ใส่ลงใน Teflon-lined stainless steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร ให้ความร้อนในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

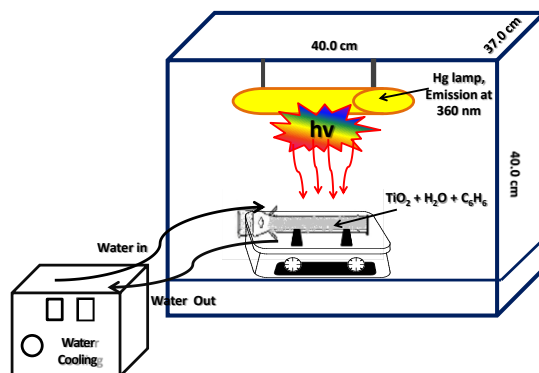
เติมเอทานอล ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร แยกตะกอนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องเซนทริฟิวก์ ล้างตะกอนด้วยเอทานอล ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง

#### การเตรียมอนุภาคนาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Ag/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles)

เตรียมสารละลาย 2 ส่วนดังนี้ ส่วนที่ 1 เตรียมโดยชั่งโพสิโวลีโวลไพโรลิโดน 0.02 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล ปริมาตร 20.0 มิลลิลิตร เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ปริมาตร 0.31 มิลลิลิตร (ร้อยละโดยโมลซิลเวอร์เท่ากับ 0.25) คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนที่ 2 เตรียมโดยชั่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ปริมาณ 0.10 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล 10.0 มิลลิลิตร ทำให้กระจายตัวในรูปคอลลอยด์ในอ่างน้ำอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที ผสมสารละลายทั้งสองส่วนและคนให้เข้าด้วยกันเป็นเวลา 5 นาที ให้ความร้อนโดยใช้อ่างน้ำมันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที นำสารละลายที่ได้มาเติมอะซีโตนปริมาตร 50 มิลลิลิตร ทำให้ตกตะกอนโดยใช้เซนทริฟิวก์ ล้างตะกอนด้วยเอทานอล ทำให้แห้ง และเก็บตะกอนที่ได้ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

#### การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการย่อยสลายเบนซีน

ชั่งอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.0300 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นปริมาตร 57.0 มิลลิลิตร นำไปทำให้กระจายตัวโดยเครื่อง Ultrasonic bath เป็นเวลา 20 นาที เทสารแขวนลอยที่ได้ลงในรีแอกเตอร์แก้วควอทซ์ ขนาด 60 มิลลิลิตร ที่มีผนังสองชั้นสำหรับน้ำหล่อเย็น ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสาร เปิดสารละลายเบนซีนความเข้มข้น 1,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ผ่านการทำให้เย็น ปริมาตร 3.00 มิลลิลิตร ลงในสารแขวนลอยโดยการปล่อยได้มีวน้ำ ปิดด้วยจุกซิลิโคน (ปริมาตรรวมทั้งหมดจะไม่เหลือที่ว่างที่บริเวณคอขวด) คนให้เข้ากันในที่มืด 10 นาที เพื่อให้เข้าสู่สมดุล แล้วนำไปใส่ในตู้ยวี่ (ภาพที่ 1) ผ่านแสงยูวี ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร โดยหลอดยูวี 400 วัตต์ เป็นเวลาต่างๆ กัน กวนสารละลายขณะทำปฏิกิริยา ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีน โดยแปรเปลี่ยนร้อยละโดยโมลซิลเวอร์อะตอม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นสารละลายเบนซีน และเวลาที่ทำการศึกษา



ภาพที่ 1 ชุดทดสอบการย่อยสลายเบนซีนที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

#### การวิเคราะห์ปริมาณเบนซีน

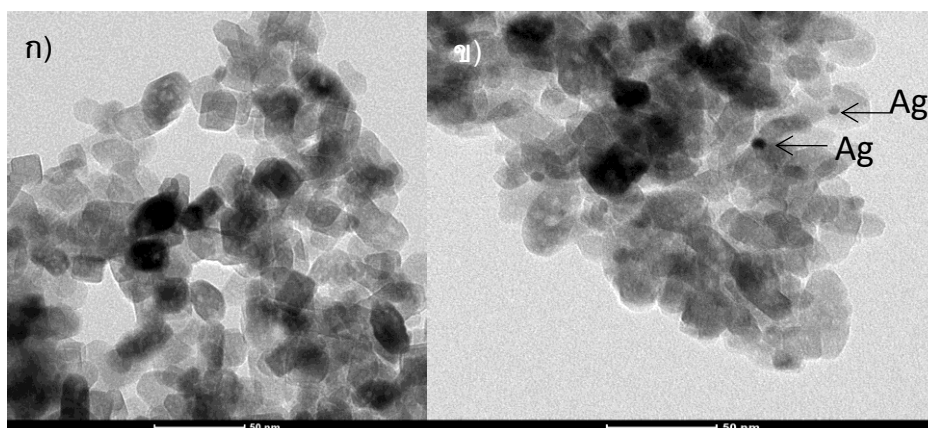
วิเคราะห์ปริมาณเบนซีน โดยใช้เทคนิคการสกัดสารปริมาณน้อยบนเฟสของแข็งบริเวณเฮดสเปซ (Head Space Solid Phase Micro Extraction; HS-SPME) โดยนำรีแอกเตอร์แก้วควอทซ์มาทำให้เย็น ใช้เข็มฉีดยาดูดสารละลายผ่าน syringe filters membrane ขนาด 0.2 ไมครอน ถ่ายเทสารละลายใส่ในขวด headspace vial ขนาด 10 มิลลิลิตรที่แช่เย็นไว้ ปิดฝาให้แน่น ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องที่ควบคุมเท่ากับ 22±1 องศาเซลเซียส เสียบซิลิโคนไมโครเอกซ์แทรกชันไฟเบอร์

(SPME fiber assembly PDMS) และไฮลเดอผ่าน septum ในระดับเหนือสารละลาย คณสารละลายด้วยความเร็ว 8,000 รอบต่อนาที ใช้เวลาในปล้อยให้เบนซีนที่ระเหยอยู่ในช่องว่างเหนือสารละลาย ดูดซับบนไฟเบอร์เป็นเวลา 3 นาที วิเคราะห์หาปริมาณเบนซีนที่เหลืออยู่โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้ FID detector อุณหภูมิส่วนการฉีด (injection temperature) เท่ากับ 200 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สฮีเลียม เป็นแก๊สตัวพา ที่อัตราการไหล 3 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิดีเทคเตอร์เท่ากับ 250 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคอลัมน์เท่ากับ 130 องศาเซลเซียส

## ผลการวิจัย

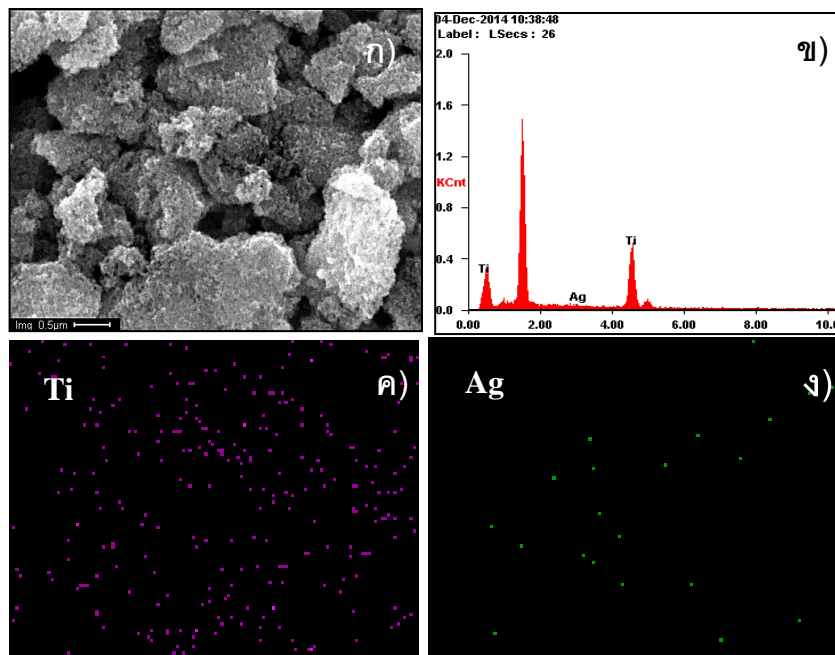
### การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์

การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (ภาพที่ 2ก) พบว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเหลี่ยม ส่วนมากเป็นรูปคล้ายลูกบาศก์ มีการกระจายตัวของขนาดในช่วง 16-18 นาโนเมตร ภาพที่ 2ข แสดง ภาพถ่าย TEM นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ภายหลังการดัดแปลงพื้นผิวด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ ที่ร้อยละโดยโมลซิลเวอร์เท่ากับ 1.0 จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคนาโนโลหะซิลเวอร์ รูปร่างกลม ขนาดประมาณ 3-5 นาโนเมตร กระจายอยู่บนอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2 ภาพถ่าย TEM ก) อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ข) อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคเครื่อง Energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) และการหาความหนาแน่นของปริมาณธาตุที่วิเคราะห์โดยเทคนิค X-ray mapping แสดงดังภาพที่ 3 และตารางที่ 1



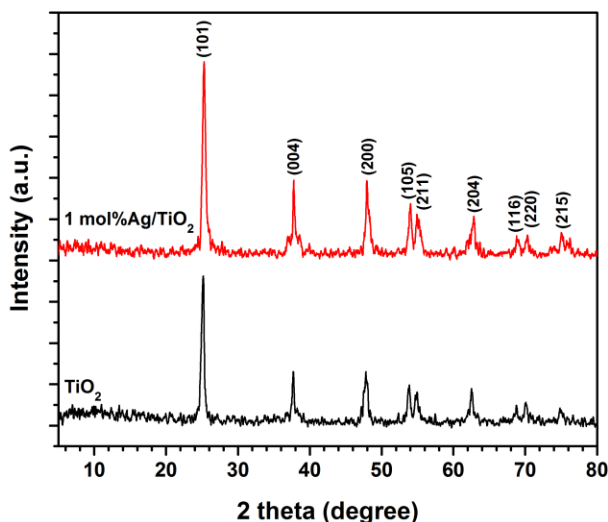
ภาพที่ 3 ก) ภาพถ่าย SEM อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ (ร้อยละ 1) ข) สเปกตรัมการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโดยเทคนิค EDX ค) แผนที่การกระจายตัวของธาตุไทเทเนียม ง) แผนที่การกระจายตัวของธาตุซิลเวอร์

ตารางที่ 1 ปริมาณธาตุองค์ประกอบเปรียบเทียบระหว่างการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX และการคำนวณทางทฤษฎี

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยโมลอะตอมซิลเวอร์	
	การคำนวณทางทฤษฎี	การวิเคราะห์โดยเทคนิค EDX
0.25% Ag/TiO <sub>2</sub>	0.25	0.35
0.50% Ag/TiO <sub>2</sub>	0.50	0.71
1.0% Ag/TiO <sub>2</sub>	1.0	1.2
2.0% Ag/TiO <sub>2</sub>	2.0	2.3

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโดยเทคนิค EDX พบว่าร้อยละโดยโมลของอะตอมซิลเวอร์ที่ตรวจพบมีค่าสูงกว่าปริมาณซิลเวอร์ที่คำนวณตามทฤษฎี

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เปรียบเทียบกับเมื่อดัดแปลงพื้นผิวโดยการเติมซิลเวอร์ แสดงดังภาพที่ 4 ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ 25.3, 37.8, 48.0, 53.9 และ 55.2 ซึ่งตรงกับระนาบ (101), (004), (200), (105) และ (211) ของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ตามลำดับ สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 21-1272



ภาพที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เปรียบเทียบกับนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดัดแปลงโครงสร้างโดยการเติมนาโนซิลเวอร์ร้อยละ 1.0

#### การศึกษาสมบัติเชิงแสง

การเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างของอนุภาคมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยเทคนิค Diffuse reflectance UV-Visible Spectroscopy ได้สเปกตรัมการสะท้อนแสงแบบกระจายซึ่งรายงานในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสะท้อน (% reflectance) กับความยาวคลื่น (นาโนเมตร) นำข้อมูลที่ได้มาสร้างความสัมพันธ์ตามสมการของ Kubelka-Munk โดยแกน y ถูกเปลี่ยนเป็นฟังก์ชัน  $F(R_{\infty})$  ซึ่งมีค่าแปรผันตามกับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ( $\alpha$ ) ในสมการ Tauc ดังสมการที่ 1 (Abdullahi, *et al.*, 2016)

$$h\nu\alpha = (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

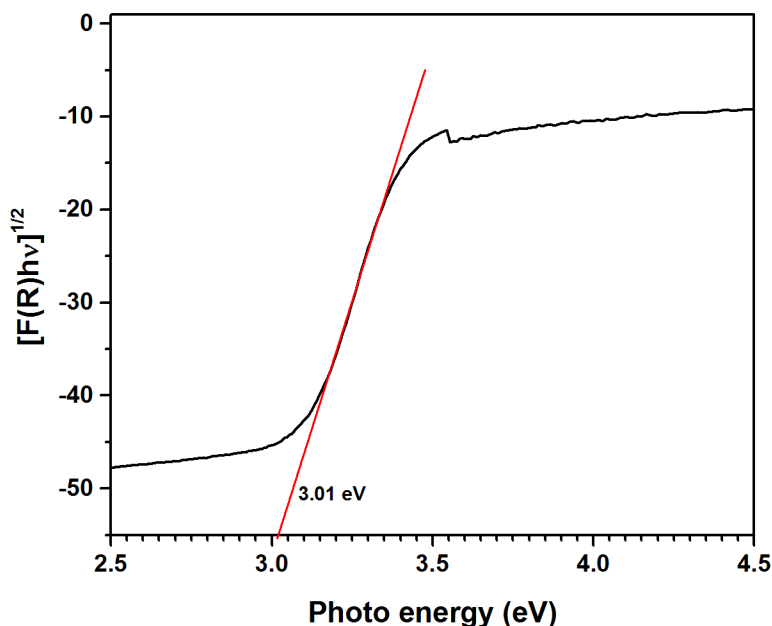
โดย  $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์  $\nu$  คือ ความถี่ของการสั่น

$E_g$  คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$A$  คือ ค่า proportional constant  $n$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{2}$  เมื่อ  $\text{TiO}_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำประเภท direct band gap ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(F(R_{\infty})h\nu)^2$  และ  $h\nu$  ตามสมการของ Kubelka-Munk ดังสมการที่ 2

$$[(R_{\infty})h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

เมื่อหน่วย  $h\nu$  คือพลังงานในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะได้จากกราฟที่ลากขนานแกนตั้งและตัดที่แกน x แสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 Tauc plot แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงานของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

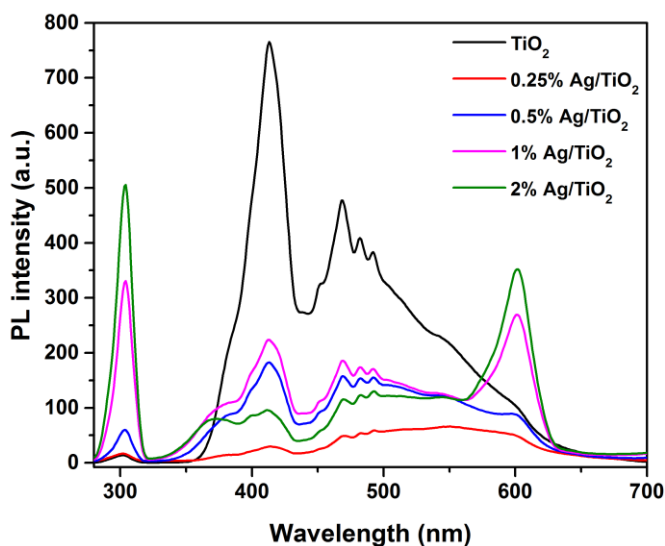
นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีค่าช่องว่างระหว่างพลังงานเท่ากับ 3.01 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดกลุ่มก้อน (3.2 eV) หลังจากการดัดแปลงโดยมีอนุภาคนาโนซิลเวอร์เกิดแรงกระทำที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงลดลงน้อยมาก (ลดลงต่ำกว่า 1%) ดังตารางที่ 2 เนื่องจากการทดลองนี้ใช้วิธีการเตรียมแบบสองขั้นตอนคือ การเตรียมอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อน แล้วจึงทำการการฝากอนุภาคนาโนซิลเวอร์ลงบนพื้นผิว เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่มีการผสมสารฟริเคอเซอร์ทั้งหมดในขั้นตอนเดียว ซึ่งพบว่าซิลเวอร์เข้าไปแทรกในโครงสร้างผลึก ทำให้ค่าช่องว่างพลังงานลดลงอย่างมีนัยสำคัญ (Tunc *et al.*, 2010; Peerakiatkhajohn *et al.* 2011)

ตารางที่ 2 ช่องว่างแถบพลังงานของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลเวอร์/  
นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลซิลเวอร์ต่างๆ กัน

สารตัวอย่าง	ช่องว่างแถบพลังงาน (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.02
0.25% Ag/TiO <sub>2</sub>	3.02
0.50% Ag/TiO <sub>2</sub>	3.01
1.0% Ag/TiO <sub>2</sub>	3.00
2.0% Ag/TiO <sub>2</sub>	3.00



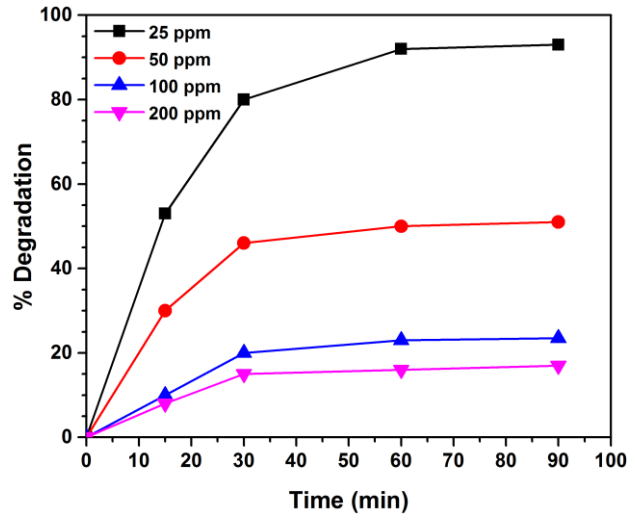
สเปกตรัมการคายพลังงานของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดัดแปลงพื้นผิวโดยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ แสดงดังภาพที่ 6



**ภาพที่ 6** สเปกตรัมการคายแสงที่อุณหภูมิห้อง ของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลเวอร์/นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ร้อยละซิลเวอร์ต่างๆ เมื่อกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร

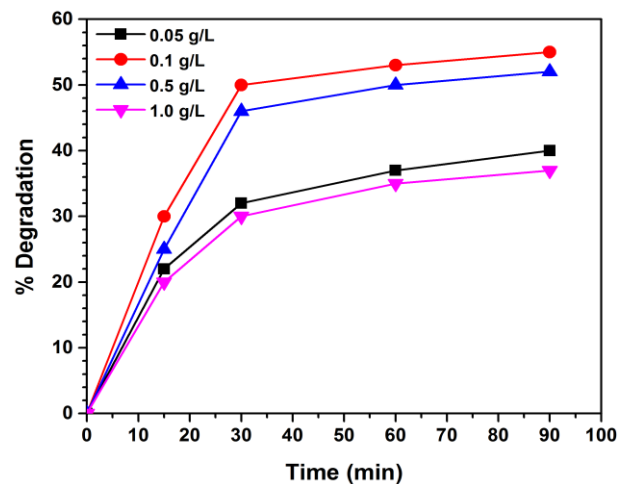
#### ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสงในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีน

ผลการศึกษาประสิทธิภาพของอนุภาคนาโน  $\text{Ag/TiO}_2$  ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีนแสดงดังภาพที่ 7 จะเห็นได้ว่าร้อยละการย่อยสลายเบนซีนลดต่ำลงเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของเบนซีนเพิ่มขึ้นใน ช่วง 25-200 ppm โดยตัวอย่างวิเคราะห์ความเข้มข้นเบนซีนเริ่มต้นต่ำ (25 ppm) พบว่าให้ร้อยละการย่อยสลายสูงถึง 93 เนื่องจากมีอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเบนซีนสูง ในขณะที่ความเข้มข้นเบนซีนที่สูงขึ้นนอกจากจะทำให้อัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเบนซีนต่ำลง ความสามารถในการละลายของเบนซีนในน้ำก็ลดลงเช่นกัน และส่งผลให้ร้อยละการย่อยสลายลดต่ำลง ถึงแม้ว่าความสามารถสูงสุดของเบนซีนในการละลายในน้ำเท่ากับ 1.80 กรัมต่อลิตร (ที่อุณหภูมิ 24 องศาเซลเซียส) โดยทั่วไปพบการปนเปื้อนของเบนซีนในน้ำได้ดินต่ำกว่า 1 ppm และน้ำเสียจากกระบวนการกลั่นปิโตรเคมีพบในช่วง 20-200 ppm (Worrall, 2007) ข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการนำตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ag/TiO}_2$  ไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดเบนซีนปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม



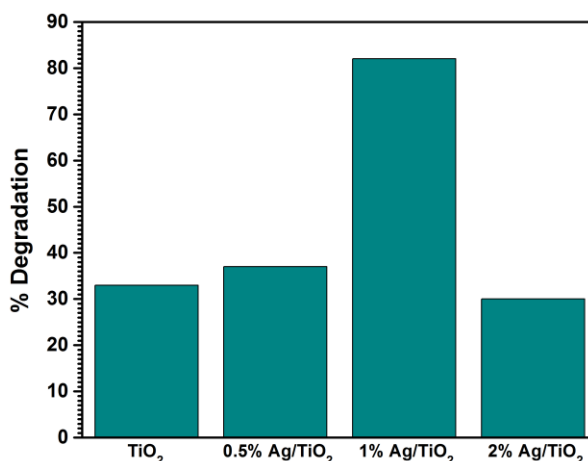
ภาพที่ 7 ผลของความเข้มข้นของเบนซีนเริ่มต้นต่ออัตราการย่อยสลายเบนซีน เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.1 กรัมต่อลิตร

การศึกษความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการย่อยสลายเบนซีนดังภาพที่ 8 พบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จาก 0.05 ถึง 0.1 กรัมต่อลิตร ร้อยละการย่อยสลายเบนซีนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40 ถึงร้อยละ 55 ที่เวลา 90 นาที แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมากขึ้นพบว่า ร้อยละการย่อยสลายเบนซีนกลับลดต่ำลง



ภาพที่ 8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการย่อยสลายเบนซีน ความเข้มข้นเบนซีนเริ่มต้นเท่ากับ 50 ppm

ความสัมพันธ์ระหว่างการดัดแปลงพื้นผิวโดยการฝากอนุภาคนาโนโลหะซิลเวอร์ร้อยละโดยโมลต่างๆ กัน และความสามารถในการย่อยสลายเบนซีน แสดงดังภาพที่ 9



**ภาพที่ 9** ร้อยละการสลายตัวของเบนซีนในน้ำเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละโดยโมลซิลเวอร์ต่างๆ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัมต่อลิตร เวลาในการกระตุ้นด้วยแสง 90 นาที และความเข้มข้นเริ่มต้นเบนซีน 100 ppm

จากภาพที่ 9 จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวโดยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายเบนซีนในน้ำ การเติมอนุภาคนาโนซิลเวอร์ร้อยละ 1 ช่วยเพิ่มร้อยละการย่อยสลายเบนซีนในน้ำได้ถึง 2.5 เท่า เมื่อเทียบกับการใช้นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามการเติมอนุภาคนาโนซิลเวอร์ร้อยละ 2 กลับทำให้ร้อยละการย่อยสลายเบนซีนลดลง

## วิจารณ์ผลการวิจัย

### การสังเคราะห์และการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อนุภาคนาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถเตรียมโดยวิธีสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีโซล-เจล ขั้นที่ 2 เป็นการดัดแปลงพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีรีดักชันทางเคมีและการฝากอนุภาคที่พื้นผิว (Chemical reduction/particle deposition) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยวิธีโซล-เจล ใช้ไทเทเนียม(IV) ไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยาในสารตัวกลางผสมไตรเอทานอลามีนและน้ำ ควบคุมค่าพีเอช เท่ากับ 9.6 และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการบ่มครั้งแรกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ได้สารที่มีลักษณะสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม หลังจากการบ่มครั้งที่สองที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส สารที่ได้มีลักษณะเป็นเจล หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว

ในขั้นตอนการดัดแปลงพื้นผิว การเติมเกลือซิลเวอร์ลงในคอลลอยด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าคอลลอยด์สีขาวขุ่นของไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแสดงว่ามีแรงกระทำระหว่างซิลเวอร์อะตอมและ

อะตอมของไทเทเนียมไดออกไซด์ การเติมโลหะซิลเวอร์ที่ร้อยละโดยโมลของอะตอมซิลเวอร์สูงขึ้น สีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีน้ำตาลเข้มขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาขนาด รูปร่าง สัณฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ภาพที่ 2) จะเห็นได้ว่ามีรูปร่างที่ไม่เป็นเหลี่ยมชัดเจนเหมือนเดิม ซึ่งอาจจะเกิดการกัดกร่อนเนื่องจากผลของเอทิลีนไกลคอลในขั้นตอนการดัดแปลงพื้นผิว ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (ภาพที่ 3 และตารางที่ 1) พบว่าร้อยละโดยโมลของซิลเวอร์ที่ตรวจพบมีค่าสูงกว่าปริมาณซิลเวอร์ที่คำนวณตามทฤษฎี อาจเนื่องมาจากมีไทเทเนียมไดออกไซด์บางส่วนละลาย (leaching) ออกมาอยู่ในรูป  $Ti^{4+}$  ในตัวทำละลาย เอทิลีนไกลคอลในระหว่างปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์ จึงทำให้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง ผลการทดลองสัมพันธ์กับผลจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน โดยอะตอมที่ขอบและมุมจะเกิดการละลายได้มากกว่า

การเตรียมนาโนซิลเวอร์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธี 2 ขั้นตอน มีข้อดีคือ สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้โดยการแปรเปลี่ยนสภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง และสามารถควบคุมให้มีการกระจายตัวของอนุภาคสูง นอกจากนี้ในขั้นตอนการสังเคราะห์มีการเติมพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน ช่วยให้อนุภาคนาโนซิลเวอร์กระจายตัวได้ดี เปรียบเทียบกับการเตรียมโดยวิธีขั้นตอนเดียว หรือวิธีการเจือ โดยการผสมซิลเวอร์และไทเทเนียมพีรีเคอเซอร์พร้อมๆ กัน แม้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีโลหะซิลเวอร์แยกตัวออกมาที่พื้นผิว (segregation) แต่ก็มีผลการกระจายตัวของอนุภาคกว้าง และมีแนวโน้มการเกาะรวมกันเป็นอนุภาคใหญ่มากกว่า (Nainani *et al.*, 2012)

ข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 4) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ  $1.0 \text{ mol\% Ag/TiO}_2$  สามารถซ้อนทับกันได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ และไม่พบพีคที่แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนของโลหะซิลเวอร์ เนื่องจากอัตราส่วนจำนวนโมลของซิลเวอร์มีปริมาณต่ำ อนุภาคนาโนซิลเวอร์มีขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้การเติมซิลเวอร์โดยวิธีนี้พบว่าไม่รบกวนโครงสร้างผลึก โดยไม่พบการขยายตัวหรือการหดตัวของผลึก (lattice expansion and compression) บ่งชี้ว่าอนุภาคนาโนเกิดแรงกระทำเฉพาะพื้นผิว โดยปราศจากการเข้าไปแทรกในโครงสร้างผลึก (Kathao, *et al.*, 2018)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสง (ภาพที่ 5) พบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก (ต่ำกว่า 1%) การเปลี่ยนแปลงนี้อาจไม่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาร่วมกับแสง การเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ชัดเจนมักพบในกรณีที่มีเติมสารเจือปน (doping) ซึ่งในกรณีนี้พบว่าซิลเวอร์เข้าไปแทรกในโครงผลึก (Lei, *et al.*, 2014)

จากสเปกตรัมการคายแสง (ภาพที่ 6) จะเห็นได้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์คายพลังงานในรูปแบบแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงวิสิเบิล สเปกตรัมการคายพลังงานที่ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร แสดงการคายพลังงานเนื่องจากการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งมีค่าประมาณช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (3.02 eV) สเปกตรัมการคายแสงในช่วงวิสิเบิลที่ความยาวคลื่น 470 480 และ 490 นาโนเมตร เกิดเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก ความเข้มของพลังงานที่คายออกมาแสดงให้เห็นปริมาณความไม่สมบูรณ์โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งอาจเกิดขึ้นเนื่องมาจากตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ตำแหน่งว่างของไทเทเนียม (Ti vacancies) และการแทนที่ของไทเทเนียม (Ti interstitials) เป็นต้น (Abdullah *et al.*, 2018) เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมการคายพลังงานหลังการเติมโลหะซิลเวอร์ พบว่าความเข้มการคายพลังงานของแสงทั้งในช่วงวิสิเบิล (ช่วงความยาวคลื่น 450-550 นาโนเมตร) และอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร) มีค่าลดลงอย่างมากถึงแม้ว่าจะมีการเติมลงไปปริมาณต่ำก็ตาม ทั้งนี้อาจเป็นผลจากอนุภาคซิลเวอร์ที่เกาะบนพื้นผิวของไทเทเนียม มีผลในการบดบังพื้นผิว ทำให้มีพื้นที่ผิวของไทเทเนียมที่สัมผัสกับแสงลดลง อย่างไรก็ตาม

เป็นที่น่าสนใจว่ามีการเพิ่มขึ้นอัตราส่วนของสัญญาณในย่านสีเขียวช่วงความยาวคลื่นประมาณ 450-550 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับสัญญาณในย่านสีแดงช่วงความยาวคลื่น 550-630 นาโนเมตร ตามที่มีรายงานสัญญาณการคายพลังงานในย่านสีเขียวเกิดจากตำแหน่งว่างของออกซิเจนในขณะที่ย่านสีแดงเกี่ยวข้องกับข้อบกพร่อง  $Ti^{3+}$  (Abdullah *et al.*, 2018) แสดงให้เห็นว่าการเกิดแรงกระทำของอนุภาคนาโนซิลเวอร์บนพื้นผิวทำให้เกิดข้อบกพร่องตำแหน่ง  $Ti^{3+}$  อย่างชัดเจน และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซิลเวอร์ โครงสร้างผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เกิดตำแหน่งดักจับ (trap site) อิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งมีทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางในการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเทอิเล็กตรอน ดังนั้นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณความไม่สมบูรณ์ในโครงสร้างผลึก (defect) เทคนิคฟลูออเรสเซนซ์มาใช้วิเคราะห์ข้อบกพร่องในโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ความยาวคลื่นที่ใช้ในการกระตุ้นเท่ากับ 300 นาโนเมตร

#### การทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายเบนซีนในน้ำ

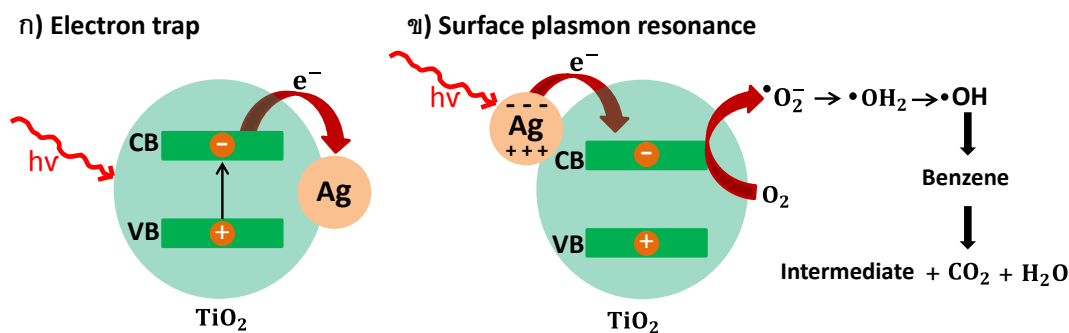
จากผลการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีนในน้ำ โดยแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของเบนซีนปนเปื้อนในน้ำ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละอนุภาคนาโนซิลเวอร์ที่ดัดแปลงบนพื้นผิว (ภาพที่ 7-9) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเบนซีนเพิ่มมากขึ้น และดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากเช่นกัน ทำให้ความต้องการสปีชีส์ที่ว่องไว เช่น  $OH^{\cdot}$  และ  $O_2^{\cdot -}$  สำหรับการสลายตัวของมลพิษเพิ่มขึ้นในขณะที่การเกิด  $OH^{\cdot}$  และ  $O_2^{\cdot -}$  บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่ เมื่อความเข้มของแสงคงที่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ และช่วงเวลาในการฉายแสงคงที่ ไฮดรอกซิลเรดิคัลที่เกิดขึ้นจึงไม่เพียงพอต่อการย่อยสลายสารมลพิษที่ความเข้มข้นสูง ร้อยละการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการย่อยสลายเบนซีนเพิ่มขึ้น พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณสูงเกิน เป็นไปได้ว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวกลางเท่าเดิม อาจทำให้อนุภาคนาโนมีการกระจายตัวไม่ดี หรือรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้พื้นที่ที่บริเวณเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับแสงน้อยลง ร้อยละการย่อยสลายลดลง การดัดแปลงพื้นผิวโดยการเติมอนุภาคนาโนซิลเวอร์ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา แต่การเติมในปริมาณมากเกินไป อาจบดบังพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ หรืออาจทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มของอนุภาค (aggregation) ส่งผลให้เกิดศูนย์กลางใหม่ของการรวมตัวกัน (new recombination centers) ของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง (Yu *et al.*, 2016) นอกจากนี้การเติมโลหะมากเกินไปอาจเกิดจากการซ้อนทับกันของสัญญาณพลาสมอนเรโซแนนซ์ ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง (Leong *et al.*, 2014)

#### กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อกระตุ้นด้วยแสง

เมื่อกระตุ้นพื้นผิวอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำไฟฟ้า ทำให้เกิดบริเวณที่ขาดอิเล็กตรอนหรือเรียกว่าโฮล ( $h^+$ ) ที่แถบเวเลนซ์ และเกิดอิเล็กตรอนที่แถบนำไฟฟ้า ( $e^-$ ) โฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) และน้ำ ได้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $OH^{\cdot}$ ) และไฮดรอกไซด์ไอออน ( $H^+$ ) ไฮดรอกซิลเรดิคัล เป็นสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา สามารถทำปฏิกิริยากับเบนซีน และเกิดการสลายตัวผ่านสารอินเทอร์มีเดียตต่างๆ เช่น ฟีนอล แคทิคอล ไฮโดรควิโนน และริซอกซินอล หากการย่อยสลายเกิดได้สมบูรณ์ จะได้คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการดัดแปลงพื้นผิวด้วยโลหะซิลเวอร์ สามารถเสนอได้ 2 กรณี กรณีแรกโลหะซิลเวอร์ซึ่งมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้ดี ทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอน (electron trap) ทำให้ลดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พื้นผิวของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น

ดังภาพที่ 10ก กรณีที่ 2 (ภาพที่ 10ข) โลหะซิลเวอร์ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสง เมื่อได้รับการกระตุ้นจากแสงทำให้เกิดการแยกของประจุและเกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอน เรโซแนนซ์ (surface plasmon resonance) การแยกประจุจะทำให้มีอิเล็กตรอนไปสะสมอยู่ที่พื้นที่ผิวระหว่างซิลเวอร์และไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ( $O_2^-$ ) และสปีชีส์อื่นๆ ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน



ภาพที่ 10 แผนภาพการทำงานของร่วมกับแสงของอนุภาคนาโน Ag/TiO<sub>2</sub> ก) โลหะซิลเวอร์ทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอน  
ข) ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอน เรโซแนนซ์

จากผลการศึกษาข้อบกพร่องในโครงผลึกร่วมกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีน พบว่าข้อบกพร่องในโครงผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดออกซิเจนตำแหน่งว่าง และ  $Ti^{3+}$  ตำแหน่งว่างหรือการแทรกมีบทบาทสำคัญในการย่อยสลายเบนซีน โดยหลังการกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยแสงจะเกิดแยกประจุระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล เมื่ออิเล็กตรอนถูกดักจับโดย  $Ti^{4+}$  จะทำให้เกิดตำแหน่ง  $Ti^{3+}$  ซึ่งว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้ได้สปีชีส์ต่างๆที่ว่องไว เช่น  $O_2^-$ ,  $OH^-$  และ  $HO_2^-$  (Xiong *et al.*, 2011) ในขณะเดียวกันการเติมอนุภาคนาโนซิลเวอร์ ซึ่งเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงเกิดการแยกของประจุ และการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังแถบนำไฟฟ้าของอะตอมที่พื้นผิว พื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียงกับอนุภาคนาโนซิลเวอร์ ทำให้เกิดข้อบกพร่อง  $Ti^{3+}$  ได้มากกว่า เนื่องจากผลกระทบเชิงอิเล็กตรอน (electronic effect) ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเบนซีนได้มากกว่า อย่างไรก็ตามการเติมนาโนซิลเวอร์มากเกินไป ที่ร้อยละโดยโมลเท่ากับ 2 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง (ภาพที่ 9) จากการศึกษาสเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ (ภาพที่ 6) พบว่า การเติมซิลเวอร์มากขึ้นส่งผลให้ข้อบกพร่อง  $Ti^{3+}$  เพิ่มขึ้น แต่ข้อบกพร่องที่เกิดจากตำแหน่งว่างของออกซิเจนกลับลดลงอย่างเห็นได้ชัด ออกซิเจนตำแหน่งว่างมีผลในการเกิดปฏิกิริยา โดยโมเลกุลออกซิเจนสามารถจับกับอิเล็กตรอนบริเวณตำแหน่งว่างออกซิเจนได้ ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล ที่มีความว่องไวในการออกซิเดชันสารอินทรีย์ (Pan *et al.*, 2013) การเติมซิลเวอร์ในปริมาณที่เหมาะสม ส่งผลให้ปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงสุด จากผลการทดลองเป็นไปได้อีกว่า การเพิ่มประสิทธิภาพของ Ag/TiO<sub>2</sub> เป็นผลมาจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอน เรโซแนนซ์ เด่นชัดกว่าการลดการรวมกันของอิเล็กตรอนและโฮล เมื่อเปรียบเทียบกับที่มีรายงานการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ในการย่อยสลายเบนซีน เช่น He และผู้ร่วมงาน (He *et al.*, 2013) รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโน N-doped TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายแก๊สเบนซีนภายใต้การกระตุ้นด้วย

แสงขาว ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงเกิดจากการเติมไนโตรเจนช่วยป้องกันการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้อิเล็กตรอนถูกจับโดยออกซิเจนที่ดูดซับที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

### สรุปผลการวิจัย

การดัดแปลงพื้นผิวนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายเบนซีนโดยแสง ปริมาณซิลเวอร์ที่เติมลงบนพื้นผิว ส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงแสง โดยส่งผลกระทบต่อปริมาณข้อบกพร่องในโครงผลึก การเติมซิลเวอร์ในปริมาณที่เหมาะสม (ร้อยละ 1) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายเบนซีนได้ถึง 2.5 เท่า

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านอนามัยสิ่งแวดล้อมและพิษวิทยา สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Koseoglu Y., Musa I. M., Adamu B. I, & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *Journal of Nigerian Association of Mathematical Physics*, 35, 241-246.
- Ameta, R., Benjamin, S., Ameta, A., & Ameta, S. C. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. *Materials Science Forum*, 737, 247-272.
- Austin, H., Delzell, E., & Cole, P. (1988). Benzene and Leukemia. *American Journal of Epidemiology*, 127(3), 419-439.
- Grabowska, E., Marchelek, M., Klimczuk, T., Trykowski, G., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Noble metal modified TiO<sub>2</sub> microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-Vis and visible light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 191-206.
- Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657.
- He, F., Ma, F., Li, T., & Li, G. (2013). Solvothermal synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles using different nitrogen sources, and their photocatalytic activity for degradation of benzene. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(12), 2263-2270.
- Kim, B.-M., Yadav, H. M., & Kim, J.-S. (2016). Photocatalytic degradation of gaseous benzene on photodeposited Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(10), 10991-10997.
- Kotlhao, K., Mtunzi, F. M., Pakade, V., Ejidike, I. P., & Klink, M. J. (2018). Synthesis, Characterization and evaluation of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for photo-catalytic degradation of selected chlorophenols. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13(3), 835-846.
- Lei, X. F., Xue, X. X., & Yang, H. (2014). Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Applied Surface Science*, 321, 396-403.

- Leong, K. H., Gan, B. L., Ibrahim, S., & Saravanan, P. (2014). Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds. *Applied Surface Science*, 319, 128–135.
- Liao, D. L., & Liao, B.Q. (2007). Shape, size and photocatalytic activity control of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 187(2), 363-369.
- Nainani, R., Thakur, P., & Chaskar, M. (2012). Synthesis of silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl Orange. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2(1), 52-58.
- Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., Zhang, N., & Xu, Y.-J. (2013). Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601–3614.
- Peerakiathajohn, P., Onreabroy, W., Chawengkijwanich, C., & Chiarakorn, S. (2011). Preparation of visible-light responsive TiO<sub>2</sub> doped Ag thin film on PET plastic for BTEX treatment. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2, 121-125.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349.
- Singh, P., Borthakur, A., Srivastava, N., Singh, R., Tiwary, D., & Mishra, P. K. (2016). Photocatalytic Degradation of Benzene and Toluene in Aqueous Medium. *Pollution*, 2(2), 199-210.
- Tunc, I., Bruns, M., Gliemann, H., Grunze, M., & Koelsch, P. (2010). Bandgap determination and charge separation in Ag@TiO<sub>2</sub> core shell nanoparticle films. *Surface and Interface Analysis*, 42, 835–841.
- Worrall, M., (2017) Beating BTEX methods of refinery wastewater BTEX control and improvements made. Retrieved July 16, 2019, from <http://www.amcec.com/case-studies/>
- Xiong, L.-B., Li, J.-L., Yang, B., & Yu, Y. (2012). Review article Ti<sup>3+</sup> in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterial*, 2012, 1-13.
- Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., & Hu, M. Z.-C. (1999). Effects of particle size of TiO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(2), 373–379.
- Yu, Y., Wen, W., Qian, X. -Y., Liu, J. -B., & Wu, J. M. (2017). UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations. *Scientific Reports*, 7(1), 1-13.
- Zhang, Y., Fu, F., Li, Y., Zhang, D., & Chen, Y. (2018). One-Step Synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Performance. *Nanomaterials*, 8(12), 1032.
- Zhou, R., Lin, S., Zong, H., Huang, T., Li, F., Pan, J., & Cui, J. (2017). Continuous Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity by Pulsed Laser Ablation. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-9.



Zhu, L., Abumaizar, R. J., & Kocher, W. M. (1998). Biofiltration of benzene contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. *Environmental progress*, 17(3), 168–172.