



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมเอ็มซีเอ็ม 41
เพื่อบำบัดไอระเหยของเบนซีนและอนุพันธ์

โดย ผศ.ดร. สิริลักษณ์ เจียรากร และคณะ

มิถุนายน 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมเอมซีเอ็ม 41
เพื่อบำบัดไอระเหยของเบนซีนและอนุพันธ์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ. ดร. สิริลักษณ์ เจียรกร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

2. รศ. ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5180111

ชื่อโครงการ: การพัฒนาฟิล์มบางไททาเนียมซีเอ็ม 41 เพื่อบำบัดไอระเหยของเบนซีนและอนุพันธ์

ชื่อนักวิจัย: ผศ. ดร. สิริลักษณ์ เจียรกร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

รศ. ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ระยะเวลาโครงการ: พฤษภาคม 2551-พฤษภาคม 2553

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 และนำไปทดสอบบำบัดสารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของเบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซีน และไซลีน (กลุ่มบีเทกซ์) ด้วยวิธีโฟโตคะตะไลซิส ในงานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 ด้วยวิธี ex-situ และ in-situ และสัดส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของไททาเนียมไดออกไซด์และซีเอ็ม 41 ซึ่งเป็นวัสดุเมโซพอร์รัสที่มีโครงสร้างเป็นซิลิกอนไดออกไซด์เตรียมได้จากซิลิกาแกลบ วิธี ex-situ เป็นวิธีการเติมซีเอ็ม 41 ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผาลงในสารละลายของไททาเนียมบิวทอกไซด์ ส่วนวิธี in-situ ทำได้โดยการผสมสารละลายของซีเอ็ม 41 และสารละลายของไททาเนียมบิวทอกไซด์ในขั้นตอนเดียวเพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมระหว่างไททาเนียมและซิลิกา จากนั้นฟิล์มจะถูกขึ้นรูปด้วยวิธีจุ่มเคลือบบนกระจก ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกและภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 ที่เตรียมได้จากวิธี ex-situ นั้นยังคงมีผลึกอะนาเทสของไททาเนียมไดออกไซด์ ขณะที่ผลึกของฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 ที่เตรียมได้จากวิธี in-situ มีลักษณะคล้ายผลึกของอะนาเทสแต่มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ และผลจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันยืนยันว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธี in-situ ทำให้เกิดผลึกที่มีพันธะระหว่างไททาเนียม ออกซิเจน และซิลิกา ผลการวิเคราะห์สมบัติความพรุนของฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 พบว่าฟิล์มมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นประมาณ 10 เท่า เมื่อเทียบกับฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว และขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วงของเมโซพอร์รัส เมื่อนำฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 ที่เตรียมด้วยวิธี in-situ และ ex-situ มาทดสอบการบำบัดสารระเหยเบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซีน และไซลีน พบว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี in-situ ในสัดส่วนโมลของซีเอ็ม 41 และไททาเนียมไดออกไซด์เป็น 50 ต่อ 50 มีประสิทธิภาพในการบำบัดเบนซีนสูงสุดร้อยละ 94 สูงกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว และเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบอื่นๆ ในกลุ่มบีเทกซ์ พบว่าสามารถบำบัดไซลีนได้สูงสุดร้อยละ 96 โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง อิทธิพลของซีเอ็ม 41 นอกจากจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับของมลสารแล้ว ยังช่วยเพิ่มหมู่ ไฮดรอกซิลซึ่งมีส่วนสำคัญในการป้องกันการรวมประจุในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ทำให้ฟิล์มไททาเนียมซีเอ็ม 41 มีประสิทธิภาพสูงกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว

คำสำคัญ: โฟโตคะตะไลซิส / ฟิล์มบาง / ซีเอ็ม 41 / วิธีผสมในขั้นตอนเดียว/ วิธีผสมทีละขั้นตอน/ เบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซีน และไซลีน

Abstract

Project Code : MRG5180111

Project Title : Development of Ti-MCM-41 Thin Film for Degradation of Gaseous Benzene and Its derivatives

Investigator : Assist. Prof. Siriluk Chiarakorn, King Mongkut's University of Technology Thonburi

Assoc. Prof. Dr. Nurak Grisdanurak, Thammasat University

E-mail Address : siriluk.chi@kmutt.ac.th, gnurak@engr.tu.ac.th

Project Period : June 2008 – June 2010

The aims of this study were to prepare TiO_2 -MCM-41 thin films and apply the films for photocatalytic treatment of gaseous BTEX. This research studied the preparation of TiO_2 -MCM-41 thin films by ex-situ and in-situ method and figured out the optimal molar ratio of TiO_2 and MCM-41, which is a mesoporous silicate extracted from rice husk. The ex-situ TiO_2 -MCM-41 sol-gel was prepared by adding the as-synthesized MCM-41 into titanium (IV) butoxide precursor while the in-situ TiO_2 -MCM-41 sol-gel was produced by mixing the MCM-41 and titanium (IV) butoxide precursors to achieve co-precipitation of both silica and titanium. The formation of crystallinity study and the images from Transmission Electron Microscope indicated that the ex-situ thin film was a composite of anatase TiO_2 and hexagonal MCM-41. Whereas, the in-situ thin film had anatase-like crystal but the crystal size was much smaller than the crystal of anatase TiO_2 . The functional analysis confirmed the presence of a hybridized Ti-O-Si bond in the in-situ film. Incorporating MCM-41 into the film brought about the increase of surface area approximately 10 times. The in-situ TiO_2 -MCM-41 film of which the molar ratio was as 50:50 provided the highest efficiency for the photocatalytic treatment of gaseous BTEX which was 94% for only benzene treatment and 96% for mixed BTEX treatment. The rate of photocatalytic reaction was well fit with the first order reaction. The advantages of MCM-41 were not only increase the film surface area but also prevent charge recombination effect which resulted in the improvement of the photocatalytic reaction.

Keywords: Photocatalysis / Thin film / MCM-41 / in-situ / ex-situ/ Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene

Executive Summary

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีในการบำบัดมลพิษอากาศด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ซึ่งเป็นวิธีการบำบัดมลสารโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีความไวต่อแสง ซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการดั้งเดิม 1) โครงสร้างของมลสารสามารถถูกทำลาย 2) ความเป็นพิษลดลง และ 3) มีความคุ้มค่าในการบำบัดมลสารที่ความเข้มข้นต่ำ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดี และถูกพัฒนาจากการใช้งานแบบอนุภาคผงมาเป็นแบบฟิล์มซึ่งสามารถใช้งานได้หลากหลาย แต่พบว่ามีประสิทธิภาพในการบำบัดมลพิษอากาศต่ำ เนื่องจากมลสารในอากาศมีโอกาสสัมผัสกับผิวของฟิล์มได้น้อย และข้อจำกัดเรื่องความชื้นของอากาศซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงศึกษาวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โดยการเติมเอ็มซีเอ็ม 41 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous molecular sieve) และมีโครงสร้างหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ลงในโครงสร้างของฟิล์ม เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของฟิล์มและเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งช่วยป้องกันการเกิดการรวมประจุ (charge recombination) ของอิเล็กตรอนในชั้น valence และ conduction band ได้ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เอ็มซีเอ็ม 41 ที่เตรียมได้ด้วยวิธี in-situ ซึ่งเป็นการผสมสารละลายของเอ็มซีเอ็ม 41 กับสารละลายของไททาเนียมบิวทอกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 50:50 นั้น มีโครงสร้างผลึกกลมผสมระหว่างไททาเนียม ออกซิเจน และซิลิกา ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดสารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของเบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซีน และไซลีน สูงกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยให้ประสิทธิภาพในการบำบัดสารระเหยเบนซีนร้อยละ 94 และเมื่อนำมาบำบัดสารระเหยผสมทั้งสี่ชนิด พบว่ามีประสิทธิภาพในการบำบัดสารระเหยไซลีนได้สูงสุดร้อยละ 96 ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ร่วมกับเอ็มซีเอ็ม 41 ด้วยวิธี in-situ นั้นนอกจากจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของฟิล์มแล้วยังมีบทบาทในการป้องกันการเกิดการรวมประจุในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ทำให้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เอ็มซีเอ็ม 41 มีประสิทธิภาพสูงกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ในการบำบัดสารระเหยอินทรีย์

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ให้ทุนสนับสนุนในการดำเนินโครงการ และขอขอบคุณโรงสีข้าว ฟาร์มจี ปทุมธานี ที่เอื้อเฟื้อแกลบที่ใช้ในงานวิจัย

สารบัญ	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ii
Executive Summary	iii
กิตติกรรมประกาศ	iv
สารบัญ	v
สารบัญรูป	vii
สารบัญตาราง	ix
คำย่อที่ใช้ในงานวิจัย	x
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์โครงการ	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 วรรณกรรมปริทัศน์	3
2.1 การบำบัดมลสารด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส	3
2.2 วัสดุ MCM-41	4
2.3 สารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของ BTEX	5
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	8
3.1 แผนการวิจัย	8
3.1.1 การสกัดซิลิกาจากแกลบ	8
3.1.2 การสังเคราะห์วัสดุ Uncalcined RH-MCM-41	9
3.1.3 การเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 -MCM-41 ด้วยวิธี Ex-situ	9
3.1.4 การเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 -MCM-41 ด้วยวิธี In-situ	9

3.1.5 ศึกษาการบำบัดไอระเหยของเบนซีนและอนุพันธ์ด้วย ฟิล์มบาง Ti-MCM-41	9
3.2 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	11
3.2.1 วัสดุและสารเคมี	11
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์	11
บทที่ 4 ผลการวิจัย	13
4.1 ผลการสกัดซิลิกาจากแกลบ	13
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41	14
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41	19
4.4 ผลการศึกษาการบำบัดสารระเหยเบนซีนด้วยฟิล์ม Ex-situ และ In-situ TiO_2 -MCM-41	23
4.5 ผลการศึกษาการบำบัดสารระเหย BTEX ด้วยฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)	26
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	29
ผลสำเร็จที่ได้จากโครงการ	30
เอกสารอ้างอิง	31
ภาคผนวก	34

สารบัญรูป

รูป	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์	3
2.2 กลไกการเกิด MCM-41 (1) liquid crystal phase (2) silicate anion	5
3.2 Photocatalytic reactor	10
4.1 แกลบและซิลิกาที่สกัดจากแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 M	13
4.2 กราฟ XRD ของฟิล์ม Ex-situ Ti-MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41:TiO ₂ ต่างกัน	14
4.3 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO ₂ เท่ากับ 20:80 เมื่อความหนาของฟิล์มต่างกัน	15
4.4 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO ₂ ต่างกัน	15
4.5 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41:TiO ₂ ต่างกัน	17
4.6 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์ม Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 (a) เคลือบ 1 ชั้น (b) เคลือบ 2 ชั้น และ (c) เคลือบ 3 ชั้น ที่สัดส่วน MCM-41:TiO ₂ เท่ากับ 50:50	17
4.7 ภาพถ่าย TEM ของฟิล์มไทเทเนียม (a) กำลังขยาย 40,000 เท่า (b) กำลังขยาย 300,000 เท่า และ (c) ฟิล์ม Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41:TiO ₂ เท่ากับ 50:50 กำลังขยาย 60,000 เท่า	18
4.8 กราฟ XRD ของฟิล์ม In-situ TiO ₂ -MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41 และ Ti ต่างกัน 20	
4.9 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม In-situ TiO ₂ -MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41:TiO ₂ ต่างกัน	20
4.10 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม In-situ TiO ₂ -MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO ₂ ต่างกัน	21
4.11 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์ม In-situ TiO ₂ -MCM-41 (50:50) (a) ความหนาของฟิล์มเคลือบ 1 ชั้น (b) ฟิล์มที่กำลังขยาย 250 เท่า และ (c) ฟิล์มที่กำลังขยาย 25,000 เท่า	22
4.12 ภาพถ่าย TEM กำลังขยาย 100,000 เท่าของ (a) ฟิล์มไททาเนียม และ (b) ฟิล์ม In-situ TiO ₂ -MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41:TiO ₂ เท่ากับ 50:50	23

4.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณของสารระเหยเบนซีนที่ลดลงกับระยะเวลาในการเกิด ปฏิกิริยา โฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบาง TiO_2 , Ex-situ และ In-situ TiO_2 -MCM-41	24
4.14 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารระเหยเบนซีน กับเวลาของฟิล์มบางแต่ละชนิด	25
4.15 ความสัมพันธ์ของปริมาณของสารระเหย BTEX ที่ลดลงกับระยะเวลา ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)	27
4.16 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารระเหย BTEX กับเวลาเมื่อบำบัดด้วยฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)	27

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ BTEX	6
2.2 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของสารประกอบ BTEX ในเวลา 8 ชั่วโมงทำงาน	7
3.1 สภาวะการวิเคราะห์ปริมาณของสารระเหย BTEX ด้วย GC-FID	11
4.1 องค์ประกอบของซิลิกาที่สกัดได้จากแกลบวิเคราะห์ด้วย XRF	14
4.2 สมบัติความพรุนของ Ex-situ TiO_2 -MCM-41 ในสถานะผง	19
4.3 สมบัติความพรุนของ In-situ TiO_2 -MCM-41 ในสถานะผง	23
4.4 ประสิทธิภาพของฟิล์มบางในการบำบัดสารระเหยเบนซีน	25
4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ของสารระเหยเบนซีน	25
4.6 ประสิทธิภาพของฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50) ในการบำบัดสารระเหย BTEX	27
4.7 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ของสารระเหย BTEX	28

คำย่อที่ใช้ในงานวิจัย

MCM-41	Mobil Catalytic Material Number 41
RH-MCM-41	MCM-41 synthesized from rice husk silica
CTAB	Hexadecyltrimethylammonium bromide
TBOT	Titanium (IV) butoxide
TIPCS	Triisopropylchlorosilane
In-situ TiO_2 -MCM-41 thin film	Thin film of titanium dioxide and MCM-41 prepared by in-situ method
Ex-situ TiO_2 -MCM-41 thin film	Thin film of titanium dioxide and MCM-41 prepared by ex-situ method
VOCs	Volatile organic compounds
BTEX	An acronym for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

การบำบัดสารระเหยอินทรีย์ในอากาศสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้วัสดุดูดซับ การใช้วิธีการชะด้วยน้ำ การเผาที่อุณหภูมิสูง ซึ่งแต่ละวิธีไม่ได้เป็นการบำบัดอย่างยั่งยืน การดูดซับและการชะด้วยน้ำเป็นเพียงการเปลี่ยนตัวกลางของมลสาร ไม่ได้เป็นการบำบัดมลสารอย่างสมบูรณ์ ส่วนการเผาที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดสารประกอบที่เป็นอันตราย และไม่เหมาะกับการบำบัดไอระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำ ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีในการบำบัดมลพิษอากาศด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ซึ่งเป็นวิธีการบำบัดมลสารโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีความไวต่อแสง ซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการดั้งเดิม โดยโครงสร้างของมลสารสามารถถูกทำลาย ทำให้ความเป็นพิษลดลง มีความคุ้มค่าในการบำบัดมลสารที่ความเข้มข้นต่ำ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดี นอกจากนี้ยังมีราคาไม่แพงและมีความเป็นพิษต่ำ โดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งไม่สะดวกในการนำไปใช้งาน จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการตรึงโมเลกุลของไททาเนียมไดออกไซด์บนวัสดุตัวกลาง เช่น การเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์บนกระจกหรือโลหะ ซึ่งกำลังได้รับความนิยมอย่างมาก โดยเฉพาะการนำไปบำบัดน้ำเสีย แต่สำหรับการบำบัดมลพิษในอากาศ พบว่าการบำบัดยังมีประสิทธิภาพต่ำ เนื่องจากมลสารในอากาศมีโอกาสสัมผัสกับผิวของฟิล์มได้น้อย และปริมาณความชื้นในอากาศซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิด hydroxyl radical ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมีจำกัด มีหลายงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่าซิลิกอนไดออกไซด์สามารถเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ได้ โดยการเพิ่มสมบัติความมีขั้วบนผิวดังกล่าวของปฏิกิริยา ทำให้มีปริมาณของ hydroxyl radical ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับมลสารมากขึ้น นอกจากนี้การนำวัสดุดูดซับที่มีความพรุนสูงมาขึ้นรูปพร้อมกับฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์จะช่วยทำให้มลสารในอากาศถูกดูดซับไว้บนผิวของฟิล์มเป็นการเพิ่มโอกาสในการสัมผัสระหว่างมลสารกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ในการบำบัดไอระเหยของสารอินทรีย์ด้วยวิธีการนำวัสดุดูดซับ MCM-41 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous molecular sieve) และมีโครงสร้างหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางพร้อมกับไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์มและหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารระเหยอินทรีย์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง Ti-MCM-41 บนกระจก (soda lime) และปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม
2. ศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดไอระเหยของเบนซินและอนุพันธ์ด้วยฟิล์มบาง Ti-MCM-41

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง Ti-MCM-41 ด้วยวิธี In-situ และ Ex-situ synthesis และจุ่มเคลือบ (dip coating) บนกระจก soda lime
2. As-synthesized MCM-41 เตรียมได้จากสารละลาย Sodium silicate (Na_2SiO_3) ที่ได้จากซิลิกา แกลบและสารละลาย Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ตามวิธีที่อ้างอิงจากงานวิจัยของนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์ และคณะ
3. การศึกษาประสิทธิภาพการบำบัดไอระเหยของสารระเหยอินทรีย์กลุ่ม BTEX ในเบื้องต้นจะศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารประกอบ BTEX แยกทีละชนิด และ mixed BTEX

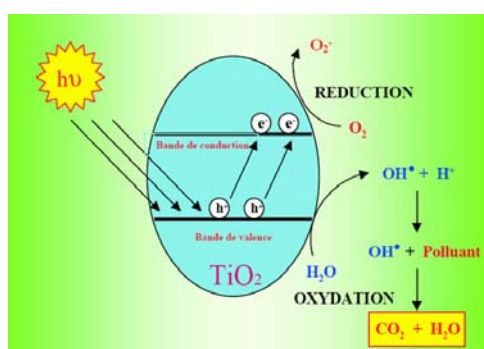
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

1. สามารถเตรียมฟิล์มบาง Ti-MCM-41 ให้มีความเหมาะสมในการบำบัดสารระเหยอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส
2. เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาฟิล์มบาง Ti-MCM-41 จากซิลิกาแกลบ
3. เป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า “Self-Cleaning Materials”
4. เผยแพร่ผลงานเพื่อเป็นการบริการความรู้แก่ภาคธุรกิจอุตสาหกรรมและผู้สนใจ โดยการนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการและการตีพิมพ์ผลงานลงในวารสารอย่างน้อย 1 เรื่อง

บทที่ 2 วรรณกรรมปริทัศน์

2.1 การบำบัดมลสารด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

การบำบัดสารระเหยอินทรีย์ในอากาศสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้วัสดุดูดซับ การใช้วิธีการชะด้วยน้ำ ซึ่งเป็นเพียงการเปลี่ยนตัวกลางของมลสาร ไม่ได้เป็นการบำบัดมลสารอย่างสมบูรณ์ แม้วิธีการเผาที่อุณหภูมิสูงก็อาจเกิดสารประกอบที่เป็นอันตราย เช่น ในกลุ่มของไดออกซินและฟิวแรน และไม่เหมาะกับการบำบัดไอระเหยที่มีความเข้มข้นต่ำ [1] ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีในการบำบัดมลพิษอากาศด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ซึ่งเป็นวิธีการบำบัดมลสารโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีความไวต่อแสง ซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการดั้งเดิม โดยโครงสร้างของมลสารสามารถถูกทำลาย ทำให้ความเป็นพิษลดลง สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้ในการบำบัดมลพิษด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ TiO_2 , PbO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 เป็นต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดี นอกจากนี้ยังมีราคาไม่แพงและมีความเป็นพิษต่ำ [1-5] กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเกิดจากโมเลกุลของไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานจากโฟตอนในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่นประมาณ 388 นาโนเมตร) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากชั้นของ valence band ไปยังชั้น conduction band และทำให้เกิดที่ว่างซึ่งมีประจุเป็นบวก (positive hole) โดยมีออกซิเจนทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) และน้ำเป็นตัวให้อิเลคตรอน (electron donor) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของน้ำแตกตัวเป็น hydroxyl radical และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ มลสาร กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส แสดงดังรูปที่ 2.1



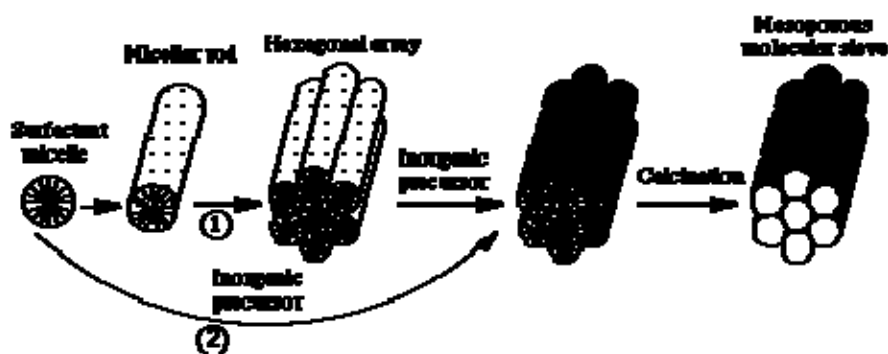
รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ [6]

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เป็นการตรึงโมเลกุลของไททาเนียมไดออกไซด์บนวัสดุผิวเรียบ เช่น กระจก หรือโลหะ เพื่อความสะดวกในการนำไปใช้งาน การเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้

จากการเคลือบในสถานะก๊าซหรือการเคลือบด้วยสารละลาย ซึ่งวิธี Sol-gel เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด โดยมีสารละลายของ titanium alkoxide เป็นสารตั้งต้น จากนั้นจึงนำไปเคลือบบนตัวกลางด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (dip coating) แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อตรึงให้ฟิล์มติดอยู่อยู่กับตัวกลางพร้อมกับการกระตุ้นการเกิดผลึกของ anatase ซึ่งเป็นรูปผลึกที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส [3,4] โดยปกติการนำฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียจะให้ผลดีกว่าการบำบัดอากาศ เนื่องจากมลสารในอากาศมีโอกาสสัมผัสกับผิวของฟิล์มได้น้อย และปริมาณความชื้นในอากาศซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิด hydroxyl radical ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสมีจำกัด ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ศึกษาวิธีการเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เช่น การฝังโลหะชนิดต่างๆ ลงในโครงสร้างของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ [7] การเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง UV-Visible ด้วยวิธี Dye Sensitization [8] และการเติมซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ลงบนฟิล์มเพื่อเพิ่มสมบัติความมีขั้วที่ผิวของฟิล์ม (hydrophilicity) หมู่ Silanol (Si-OH) ที่ผิวของอนุภาคซิลิกอนไดออกไซด์ ช่วยเพิ่มหมู่ hydroxyl ($\text{OH}^\cdot$) ที่ผิวของฟิล์ม นอกจากนี้การนำวัสดุดูดซับที่มีโครงสร้างเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีความพรุนสูง เช่น MCM-41 ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของ mesoporous material มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางพร้อมกับไททาเนียมไดออกไซด์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดมลสารในอากาศได้ โดยวัสดุดูดซับจะทำหน้าที่ตรึงมลสารและความชื้นให้เข้ามาอยู่ใกล้ผิวของฟิล์มเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสให้มากยิ่งขึ้น [5,9,10,11]

2.2 วัสดุ MCM-41

MCM-41 เป็นสารประกอบของซิลิกาที่มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบ hexagonal ค้นพบโดยกลุ่มนักวิจัยของ Mobil ในปี 1992 จัดเป็นวัสดุรูพรุนประเภท Mesoporous Molecular Sieve มีโครงสร้างหลักเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนประมาณ 2.5-3.0 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวเฉลี่ย 1,000 ตารางเมตรต่อกรัม ทนความร้อนได้สูง สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลายซิลิกา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) หรือออร์โธซิลิเกต (Orthosilicate) กับสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี วิธีแรกเป็นการเกิด liquid crystal phase ซึ่งเกิดจากสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกก่อตัวเป็นรูปท่อและแต่ละท่อเข้ามารวมกันเป็นกลุ่มในลักษณะหกเหลี่ยม จากนั้นซิลิกาซึ่งมีประจุลบเข้ามาจับกับประจุบวกที่ผิวของท่อ แล้วจึงกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกโดยการเผา ส่วนอีกวิธีเรียกว่า silicate anion นั้นคือการก่อผลึกของซิลิกาจะเกิดขึ้นพร้อมกันกับการเรียงตัวของท่อ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2 ในขั้นตอนสุดท้ายจะได้ MCM-41 ที่มีโครงสร้างเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้ง มีรูพรุนที่มีขนาดสม่ำเสมอและมีพื้นที่ผิวสูง



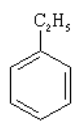
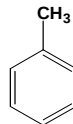
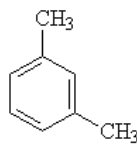
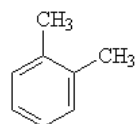
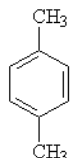
รูปที่ 2.2 กลไกการเกิด MCM-41 (1) liquid crystal phase (2) silicate anion [12]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำวัสดุดูดซับ MCM-41 ซึ่งทางกลุ่มวิจัยสามารถสังเคราะห์ได้จากซิลิกาเกล็ด วัสดุ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง 800 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถดูดซับสารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของ BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene) ได้ [13,14] ซึ่งคาดว่าน่าจะสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางพร้อมกับไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการบำบัดไอระเหยของสารระเหยอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส อย่างไรก็ตามการนำ MCM-41 มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางพร้อมกับไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี แต่พบว่าม้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องอยู่น้อยมาก ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมซีเอ็ม 41 ที่มีประสิทธิภาพสูงและศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม เพื่อที่จะสามารถนำไปติดตั้งในบริเวณที่มีความเข้มข้นของสารระเหยอินทรีย์สูง เช่น ภายบริเวณโรงพิมพ์ สถานีจ่ายน้ำมัน ห้องเก็บสารเคมีและตัวทำละลายอินทรีย์ เพื่อลดความเป็นพิษของสารระเหยอินทรีย์ในบริเวณนั้นๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.3 สารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของ BTEX

Benzene, Toluene, Ethylbenzene และ Xylene เป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มของ “BTEX” ซึ่งมีโครงสร้างของวงเบนซินและอนุพันธ์ เป็นสารประกอบที่พบมากในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ BTEX แสดงดังตารางที่ 2.2 สารในกลุ่มนี้จัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบไม่มีขั้ว จึงมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ มีอัตราการระเหยสูง สามารถติดไฟได้

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ BTEX [15]

Properties	Benzene	Ethyl benzene	Toluene	m-Xylene	o-Xylene	p-Xylene
Chemical formula	C ₆ H ₆	C ₈ H ₁₀	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Chemical structure						
Molecular weight	78	106	98	106	106	106
Melting point	5.5 ⁰ C	95.01 ⁰ C	95 ⁰ C	-		
Boiling point	80 ⁰ C	136.25 ⁰ C	111 ⁰ C	140 ⁰ C		
Density (g/ml)	0.8787 at 20 ⁰ C	0.867 at 20 ⁰ C	0.8661 at 20 ⁰ C	0.864 at 20 ⁰ C		
Flash point	-11.1 ⁰ C	-6.6 ⁰ C	4.4 ⁰ C	27.2 ⁰ C	32.2 ⁰ C	27.2 ⁰ C
Solubility	- Miscible with Alcohol and Acetone - Negligible solubility in water	- Miscible with Ethyl alcohol and Ethyl ether - Negligible solubility in water	- Miscible with alcohol and glacial acetic acid – Soluble in Petroleum ether and alcohol	Insoluble in water Miscible with absolute alcohol ether and organic liquids		
Polarity	Non-polar					

ความเป็นพิษของสารในกลุ่ม BTEX จะส่งผลต่อระบบประสาทโดยเฉพาะในส่วนควบคุมการหายใจ เมื่อสูดไอรระเหยของเบนซินที่ความเข้มข้น 64 กรัมต่อลูกบาศก์เมตร อาจทำให้ถึงแก่ชีวิตได้ภายในระยะเวลาอันสั้น หากสัมผัสผิวหนังจะก่อให้เกิดการระคายเคืองของเยื่อและเกิดการอักเสบวมของเนื้อเยื่อ [16] แม้ว่าร่างกายจะได้รับเบนซินในระดับความเข้มข้นต่ำ ก็อาจก่อให้เกิดความผิดปกติของเม็ดเลือดและไข

กระดูกซึ่งนำไปสู่การเกิดมะเร็งเม็ดเลือดขาวในที่สุด ระดับความเป็นพิษของ BTEX ตามมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของสารประกอบ BTEX ในเวลา 8 ชั่วโมงทำงาน [17,18]

Substance [CAS No.]	Standard controlled BTEX (ppm)			
	Benzene [71-43-2]	Ethylbenzene [100-41-4]	Toluene [108-88-3]	Xylene [1330-20-7]
OSHA (TWA)	0.1	100	100	100
NIOSH (TWA)	1	100	200	100
Ministry of the Thai Government (TWA)	100	100	200	100

TWA = Time Weighted Average (8 h per day or 40 h per week)

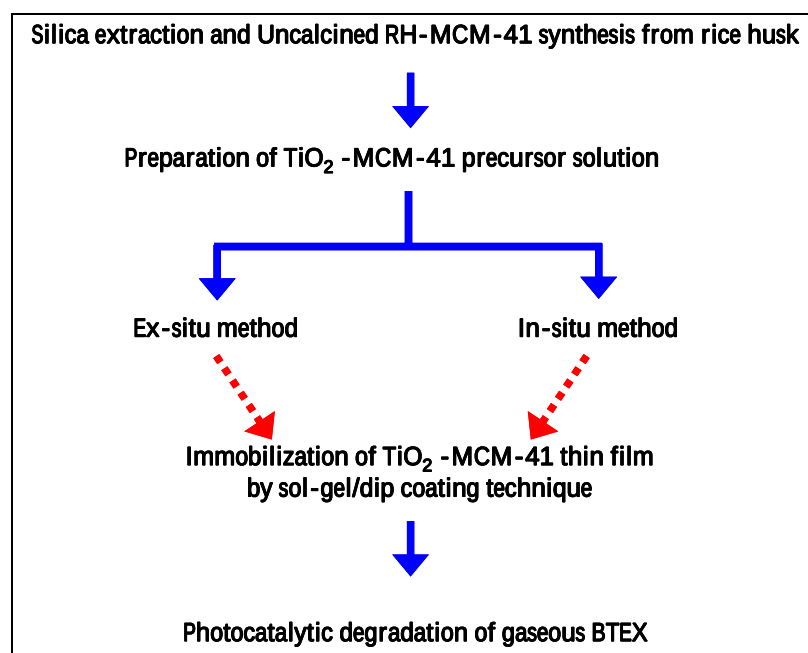
OSHA = Occupational Safety and Health Administration, U.S.A.

NIOSH = National Institute of Occupational Safety and Health, U.S.A.

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 แผนการวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบาง Ti-MCM-41 ด้วยวิธี In-situ synthesis และวิธี Ex-situ synthesis จากซิลิกาแกลบ และนำฟิล์มมาทดสอบการบำบัดสารระเหย BTEX โดยมีขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1 และมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนการดำเนินการวิจัย

3.1.1 การสกัดซิลิกาจากแกลบ

แกลบที่นำมาศึกษาได้รับความอนุเคราะห์จากโรงสีข้าว ฟิอาร์จี จังหวัดปทุมธานี การสกัดซิลิกาจากแกลบทำได้โดยการต้มแกลบกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ซึ่งได้อ้างอิงสภาวะการสกัดจากงานวิจัยก่อนหน้า [13] โดยใช้แกลบ 30 กรัมต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 M ปริมาณ 600 mL นำไปต้มที่อุณหภูมิ 80°C ในระบบควบแน่น (Reflux) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง นำไปเผาที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำซิลิกาที่สกัดได้ไปวัดองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF ต่อไป

3.1.2 การสังเคราะห์วัสดุ Uncalcined RH-MCM-41

การสังเคราะห์วัสดุ RH-MCM-41 เพื่อใช้ขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางร่วมกันไททาเนียมอ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้า [13] ซึ่งเตรียมโดยการผสมสารละลายของโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากซิลิกาที่สกัดได้จากแกลบกับสารละลาย Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) อัตราส่วนโดยโมล 1 SiO_2 : 1.1 NaOH: 0.13 CTAB: 0.12 H_2O ที่อุณหภูมิห้องและปรับ pH ให้เหมาะสม จากนั้นกวนสารละลายเป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการก่อผลึก แล้วจึงนำไปกรอง ล้างด้วยแอลกอฮอล์ และอบแห้งที่ 105°C

3.1.3 การเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 -MCM-41 ด้วยวิธี Ex-situ

เตรียมสารละลายไทเทเนียมตามวิธีของ Pongpom, S. [19] โดยละลาย Titanium (IV) butoxide ลงในสารละลายเอทานอลและอะเซติลอะซิโตน (acetylacetone) ในอัตราส่วน 1:30:1 ตามลำดับ จากนั้นกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายไทเทเนียมและ U-RH-MCM-41 มาผสมกันในสัดส่วนโมลของ MCM: Ti เท่ากับ 0:100 20:80 50:50 80:20 กวนสารละลายให้เข้ากัน นำไปจุ่มเคลือบ (dip coating) บนกระจกที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย Piranha ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 15 นาที ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบที่ควบคุมความเร็วการเคลือบเท่ากับ 10 cm/min และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำการเคลือบซ้ำ 2 และ 3 ชั้น ฟิล์มที่เตรียมได้จะเรียกว่า Ex-situ TiO_2 -MCM-41

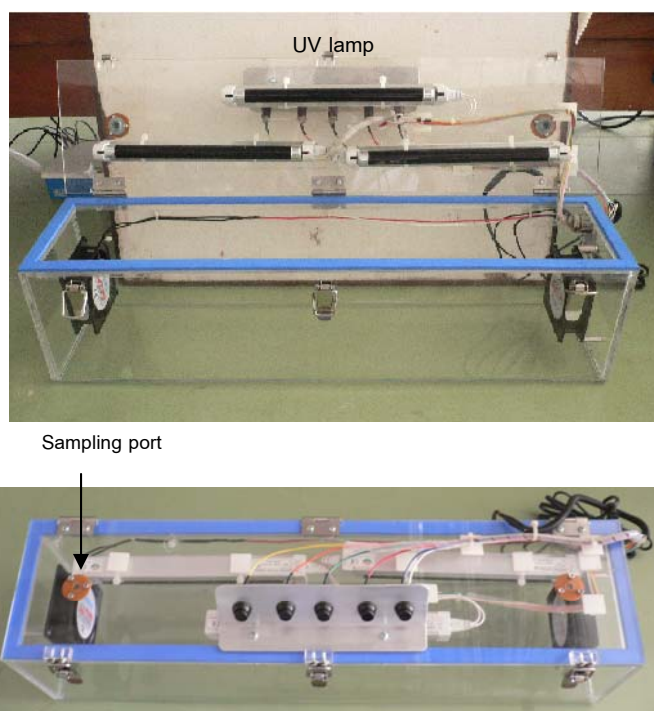
3.1.4 การเตรียมฟิล์มบาง TiO_2 -MCM-41 ด้วยวิธี In-situ

เตรียมสารละลายไทเทเนียมตามวิธีของ Pongpom, S. [19] โดยละลาย Titanium (IV) butoxide ลงในสารละลายเอทานอลและอะเซติลอะซิโตน (acetylacetone) จากนั้นกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน เตรียมสารละลายของ RH-MCM-41 ตามกรรมวิธีในข้อ (3.1.3) นำสารละลายทั้งสองมาผสมกันในสัดส่วนโมล 1 Ti: (30+50X) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 0.5 HCl: 1 CH_3COCH_3 : X SiO_2 : 0.25 XCTAB โดยศึกษาอัตราส่วนโมลของ MCM: Ti เท่ากับ 0:100 20:80 50:50 80:20 กวนสารละลายให้เข้ากัน นำไปจุ่มเคลือบ (dip coating) บนกระจกที่ผ่านการล้างด้วย สารละลาย Piranha ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 15 นาที ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบที่ควบคุมความเร็วการเคลือบเท่ากับ 10 cm/min และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ฟิล์มที่เตรียมได้จะเรียกว่า In-situ TiO_2 -MCM-41

3.1.5 ศึกษาการบำบัดโอโซนของเบนซีนและอนุพันธ์ด้วยฟิล์มบาง Ti-MCM-41

Photocatalytic reactor ทำจากวัสดุ acrylic ชนิดใส โดยถึงปฏิกรณ์นี้ถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยมผืนผ้ามีขนาดความกว้าง ยาว และสูง เท่ากับ 15 15 และ 45 เซนติเมตร ตามลำดับ ด้านข้างของกล่องทั้ง 2 ด้านจะติดตั้งพัดลมเป่าอากาศเพื่อให้เกิดการไหลปั่นป่วน (Turbulence flow) ของสารระเหย

ในกล่อง ด้านบนของกล่องถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นฝาที่สามารถเปิดปิดได้ และติดตั้งหลอด UV ที่ให้ความยาวคลื่นแสงประมาณ 350 นาโนเมตร ขนาด 8 วัตต์ จำนวน 3 หลอด นอกจากนี้ที่ส่วนบนของถังปฏิกรณ์ได้ติดตั้งผนังยาง (Septum) สำหรับการฉีดและเก็บตัวอย่างอากาศสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณสารระเหย ซึ่งตัวอย่างอากาศก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบาง TiO_2 -MCM-41 จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas-chromatography, GC) ซึ่งติดตั้งร่วมกับ Flame Ionization Detector (FID) รายละเอียดของกล่องแสดงดังรูปที่ 3.2 ผนัง 5 ด้านของกล่องจะถูกฉาบด้วยฟิล์มบางของ Ex-situ TiO_2 -MCM-41 และ In-situ TiO_2 -MCM-41 ที่มีสัดส่วนโดยโมลของ TiO_2 และ MCM-41 เท่ากับ 50:50 ความเข้มข้นของสารระเหย BTEX เริ่มต้นเท่ากับ 10 ppm เริ่มต้นการทดลองจะปิดหลอด UV และจะเก็บตัวอย่างอากาศภายในถังปฏิกรณ์มาวัดค่าความเข้มข้นของสารระเหย BTEX ทุก 15 นาที จนการดูดซับของสารระเหย BTEX บนผิวของฟิล์มเข้าสู่สมดุล จากนั้นจึงเปิดหลอด UV และเก็บตัวอย่างอากาศทุก 15 นาที จนกว่าปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเข้าสู่สมดุล สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารระเหย BTEX ด้วย GC-FID แสดงดังตารางที่ 3.1 นำข้อมูลความเข้มข้นของสารระเหย BTEX ที่วัดได้ ณ เวลาใดๆ มาหาอันดับของปฏิกิริยาเคมีของฟิล์มบางในการบำบัดสารระเหย BTEX และหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 Photocatalytic reactor (บน-side view และล่าง-top view)

ตารางที่ 3.1 สภาวะการวิเคราะห์ปริมาณของสารระเหย BTEX ด้วย GC-FID

Parameters	Analytical condition
Gas chromatograph	SHIMADZU-14A
Detector	FID detector at 220°C
Injection mode	Injection pulse
	Injection temperature: 130°C
Packed column	Gaskuropack 54, length: 200 cm, at 200°C
Carrier gas	N ₂ , flow 5 mLmin ⁻¹

3.2 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 วัสดุและสารเคมี

1. แกลบ จากโรงสีข้าว ฟาร์มจี ปทุมธานี
2. Soda lime ขนาด 75 mm x 25 mm x 1.5 mm
3. Titanium (IV) butoxide (Ti(OC₄H₉)₂), Aldrich chemical
4. Sodium Hydroxide, NaOH, AR grade, Merck
5. Hydrochloric acid, HCl, AR grade 37 % m/m, Merck
6. Ethanol, C₂H₅OH, AR grade 99.8 %, Merck
7. Cetyltrimethylammonium bromide 96%, Wako Pure chemical Industries, Co., Ltd.
8. Acetylacetone 95%, AR grade, Merck, PA Panreac
9. Benzene, 99.8%, Analytical grade Br, Fluka
10. Toluene 99.9%, Analytical grade, Merck
11. Ethyl benzene 98%, Analytical grade, Fluka
12. Xylene 98.5%, Analytical grade, PA Panreac

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

1. Photocatalytic reactor (acrylic 15 x 15x 45 cm³)
2. UV lamp 350 nm, 8 Watts

3. Dip coater
4. Furnace (max. temperature 1100°C)
5. Gas Chromatograph equipped with FID (GC/FID)
6. X-ray Diffractometer (XRD)
7. X-Ray Fluorescence Spectrometers (XRF)
8. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)
9. Transmission Electron Microscope (TEM)
10. Nitrogen adsorption analyzer
11. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)
12. Magnetic stirrer
13. Heating plate
14. Oven
15. Laboratory pH meter
16. Balance
17. Vacuum pump
18. Water purification system
19. refluxing system
20. Thermal controller
21. Gas flow controller

บทที่ 4 ผลการวิจัย

ผลการศึกษาแบ่งออกเป็น 5 ส่วน ได้แก่ ผลการสกัดซิลิกาจากแกลบ ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 ผลการศึกษาการบำบัดสารระเหยเบนซีนด้วยฟิล์ม TiO_2 , Ex-situ TiO_2 -MCM-41 และ In-situ TiO_2 -MCM-41 และผลการศึกษาการบำบัดสารระเหย BTEX ด้วยฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41

4.1 ผลการสกัดซิลิกาจากแกลบ

ซิลิกาที่ได้จากการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 M ที่อุณหภูมิ 80°C มีลักษณะเป็นเถ้าสีขาวและเป็นซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous silica) ดังรูปที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วย X-Ray Fluorescence รุ่น WDXRF PW2400 (100 mA and 24 kV) พบว่ามี SiO_2 เป็นองค์ประกอบร้อยละ 97.04 นอกนั้นเป็น K_2O , CaO , P_2O_5 , Al_2O_3 , SO_3 และ Fe_2O_3 (ตารางที่ 4.1) โดยมีปริมาณของซิลิกาที่สกัดได้ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของแกลบ ซิลิกาที่สกัดได้มีความบริสุทธิ์ของซิลิกาสูงกว่าร้อยละ 95 สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ RH-MCM-41 ได้



รูปที่ 4.1 แกลบและซิลิกาที่สกัดจากแกลบด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 M

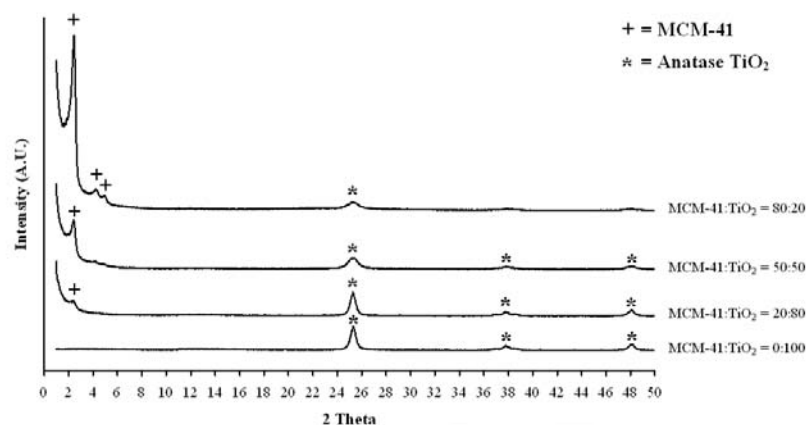
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของซิลิกาที่สกัดได้จากแกลบวิเคราะห์ด้วย XRF

Compositions	SiO ₂	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	LOI*
Rice husk silica (%wt)	97.04	0.01	0.01	0.07	0.10	0.02	0.03	0.00

* Loss on ignition

4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41

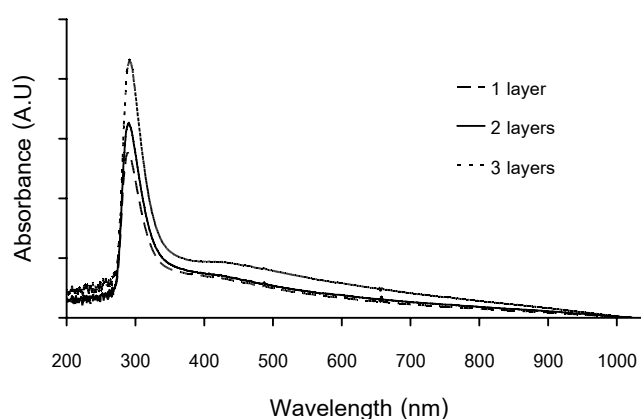
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยวิธี X-Rays Diffraction Spectroscopy (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.2 เมื่อผสม U-RH-MCM-41 กับไทเทเนียมจะพบผลึกของสารทั้งสองในทุกอัตราส่วน โดยกราฟปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 2.5°, 4.4° และ 4.9° อยู่ในระนาบของ *hkl* d100, d110 และ d200 ตามลำดับ [20] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างหกเหลี่ยม (hexagonal array) วัสดุ MCM-41 และกราฟปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 25, 38 และ 48 เป็นผลึก anatase ของไทเทเนียมในเมื่อเพิ่มปริมาณของไทเทเนียม [4-6] กราฟที่แสดงความเป็นผลึกของ RH-MCM-41 จะลดลง ลักษณะดังกล่าวแสดงสมบัติของการเป็นวัสดุคอมโพสิต



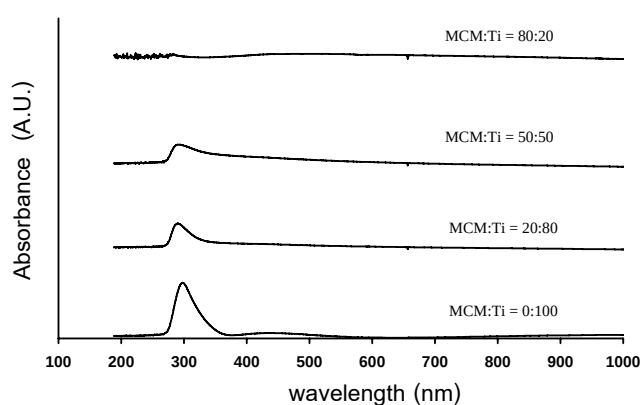
รูปที่ 4.2 กราฟ XRD ของฟิล์ม Ex-situ Ti-MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41:TiO₂ ต่างกัน

ผลการวัดการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 ฟิล์มบาง Ex-situ Ti-MCM-41 ดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นระหว่าง 315-400 นาโนเมตรซึ่งเป็นช่วงของแสงยูวีเอ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้สามารถดูดกลืนช่วงคลื่นแสงขาว (visible light) ได้ เมื่อความหนาของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ช่วงการดูดกลืนคลื่นแสงเลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นสีแดง (Red shift) แสดงว่าพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนของไทเทเนียมเปลี่ยนขึ้นพลังงานจากสภาวะพื้นไปสภาวะกระตุ้นน้อยลง หรือทำให้ band gap energy ลดลง

เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของฟิล์มทำให้มีจำนวนโมลของไทเทเนียมมากขึ้น ภายหลังจากอิเล็กตรอนได้รับพลังงานไป อยู่ในสภาวะกระตุ้นอาจจะมีโอกาสที่อิเล็กตรอนบางส่วนกลับลงมาอยู่ในสภาวะพื้นพร้อมกันคายพลังงาน ซึ่งพลังงานดังกล่าวจะถูกถ่ายทอดให้แก่โมเลกุลของไทเทเนียมอื่นๆ ต่อไป ส่งผลให้ฟิล์มมีความต้องการพลังงาน กระตุ้นจากแหล่งภายนอกน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อสัดส่วนโมลระหว่าง MCM-41:TiO₂ เพิ่มขึ้น จะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงช่วงการดูดกลืนคลื่นแสง แต่จะทำให้ปริมาณการดูดกลืนแสง (absorption intensity) ที่ความยาวคลื่นระหว่าง 315-400 นาโนเมตรลดลง แม้ว่าจะมีสัดส่วนของ MCM-41 เพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากผลของ MCM-41

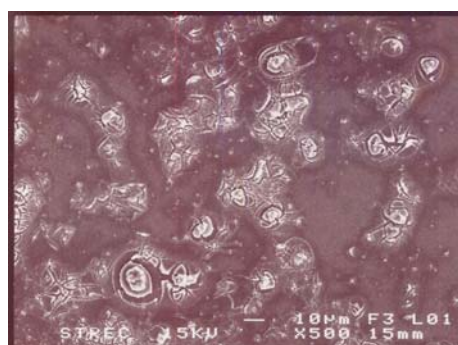
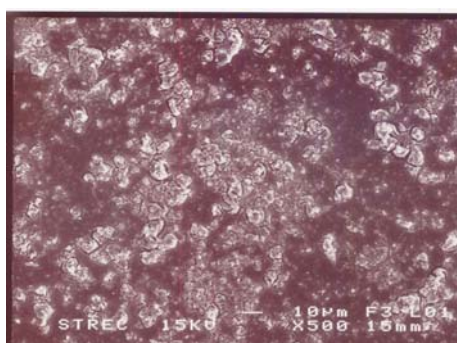
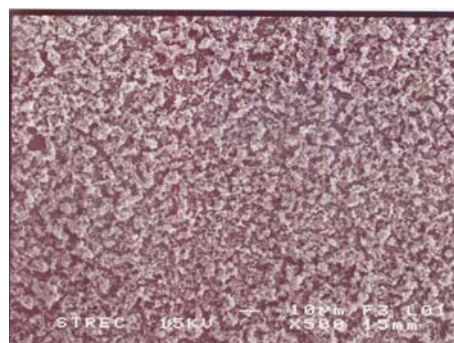


รูปที่ 4.3 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO₂ เท่ากับ 20:80 เมื่อความหนาของฟิล์มต่างกัน

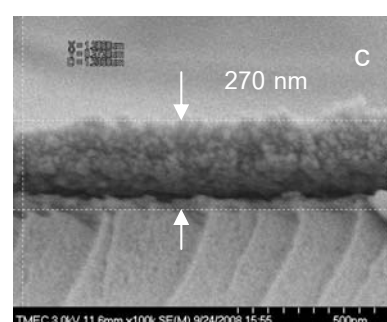
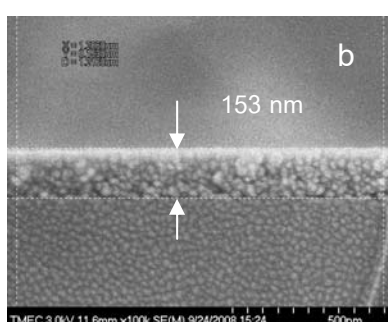
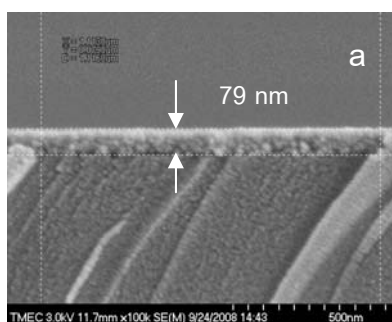


รูปที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO₂ ต่างกัน

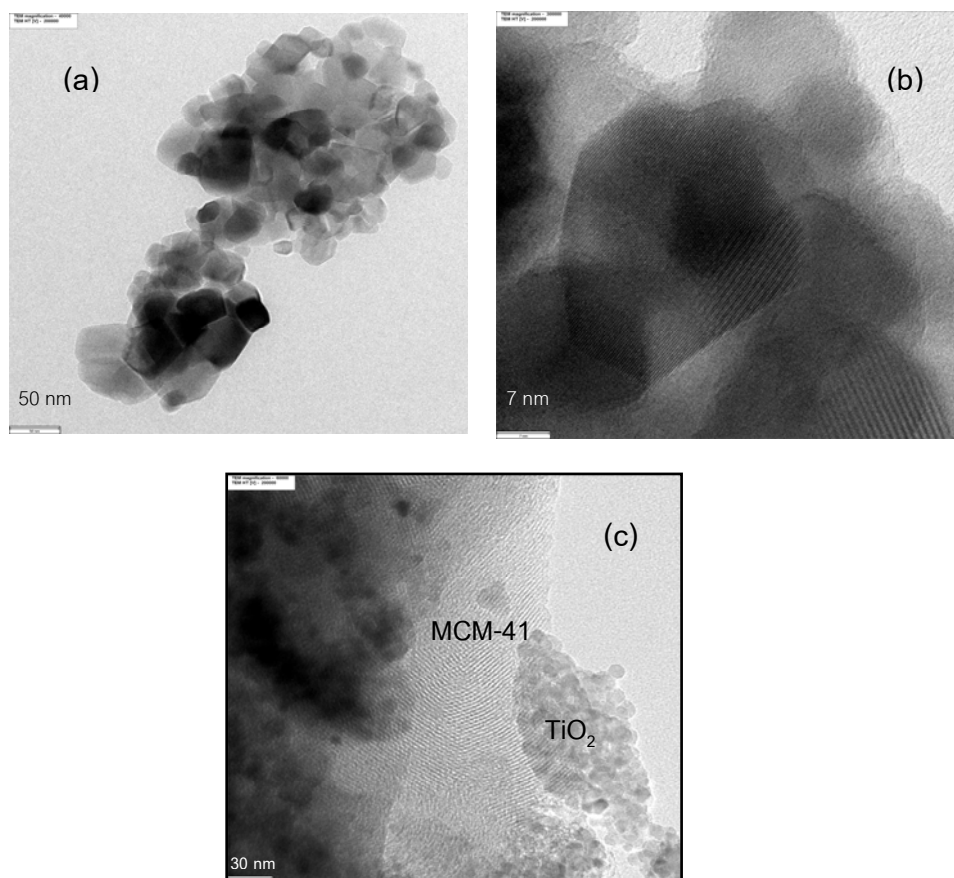
ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางที่สัณฐานของ MCM-41:TiO₂ ต่างๆ วิเคราะห์ด้วย SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.5 อนุภาคของ MCM-41 จะกระจายตัวอยู่บนเนื้อฟิล์มไทเทเนียม ซึ่งสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนในฟิล์มที่มีสัณฐานของ MCM-41:TiO₂ เป็น 20:80 ไทเทเนียมจะมีลักษณะเหมือนฟิล์มห่อหุ้มอนุภาคของ MCM-41 ไว้ เมื่อปริมาณของ MCM-41 เพิ่มขึ้นจะพบการกระจายตัวของอนุภาคของ MCM-41 เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มสัณฐานเป็น 80:20 อนุภาคของ MCM-41 จะเริ่มเกาะตัวกัน ทำให้เนื้อฟิล์มมีความไม่สม่ำเสมอ ไม่เรียบ และสามารถหลุดร่อนออกจากผิวกระจกได้ง่าย เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ดูภาคตัดขวางและความหนาของชั้นฟิล์มด้วยเทคนิค FE-SEM ดังรูปที่ 4.6 พบว่าฟิล์มที่เคลือบชั้นเดียวมีความหนา 79 นาโนเมตร เมื่อเคลือบ 2 ชั้น ความหนาเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่าโดยมีความหนา 153 นาโนเมตร เมื่อเคลือบ 3 ชั้น ความหนาจะเพิ่มขึ้นเป็น 270 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มจำนวนชั้นที่เคลือบจะทำให้พื้นผิวของฟิล์มมีความขรุขระมากขึ้น ผิวหน้าของฟิล์มสามารถลอกออกได้เมื่อสัมผัส และความใสของฟิล์มลดลง ผลจาก SEM แสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมทำหน้าที่ในการยึดติดกับกระจก เมื่อเพิ่มความหนาของฟิล์มทำให้ปริมาณของอนุภาค RH-MCM-41 ที่อยู่ในองค์ประกอบของฟิล์มเพิ่มมากขึ้น ไทเทเนียมไม่สามารถยึดอนุภาคของ RH-MCM-41 ไว้ได้ทั้งหมด จึงทำให้อนุภาคที่ผิวด้านบนของฟิล์มหลุดออกไปได้ง่าย ผลดังกล่าวแสดงว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธี Ex-situ โมเลกุลของไทเทเนียมกับซิลิกาไม่ได้เกิดพันธะเคมีระหว่างกัน การยึดเกาะเป็นลักษณะของแรงยึดเหนี่ยวทางกายภาพ ซึ่งยืนยันได้ด้วยผลของ XRD และภาพถ่ายของทั้ง SEM และ TEM ดังนั้นการเคลือบเพียงชั้นเดียวจะให้คุณภาพของฟิล์มดีที่สุด ฟิล์มมีความใสและแข็งแรง จึงเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

MCM-41:TiO₂ = 0:100MCM-41:TiO₂ = 20:80MCM-41:TiO₂ = 50:50MCM-41:TiO₂ = 80:20

รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น)
ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41:TiO₂ ต่างกัน



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 (a) เคลือบ 1 ชั้น (b) เคลือบ 2 ชั้น
และ (c) เคลือบ 3 ชั้น ที่สัดส่วน MCM-41:TiO₂ เท่ากับ 50:50



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย TEM ของฟิล์มไทเทเนียม (a) กำลังขยาย 40,000 เท่า (b) กำลังขยาย 300,000 เท่า และ (c) ฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 50:50 กำลังขยาย 60,000 เท่า

ภาพถ่าย TEM ของฟิล์ม (1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 50:50 ที่กำลังขยาย 60,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.7 ภาคตัดขวางของโครงสร้างของ MCM-41 มีลักษณะเป็นรูพรุนเรียงกันคล้ายรังผึ้งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 นาโนเมตร ส่วนภาคตามยาวจะเห็นเป็นกลุ่มท่อเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุ MCM-41 (Finger print) อนุภาคของไทเทเนียมจะเกาะกันเป็นกลุ่ม ผลึกมีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) มีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร จากภาพแสดงให้เห็นว่าในขั้นตอนการก่อผลึกนั้นทั้ง MCM-41 และไทเทเนียมต่างเกิดเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ ไม่เกิดผลึกที่เป็นสารประกอบของสารทั้งสอง จึงอาจกล่าวได้ว่าวิธีการเตรียมฟิล์มบาง MCM-41 และไทเทเนียมด้วยวิธี Ex-situ ทำให้เกิดฟิล์มที่มีลักษณะเป็นวัสดุคอมโพสิต โดยที่ฟิล์มยังคงแสดงสมบัติของสารทั้งสอง

ผลการวิเคราะห์สมบัติความพรุนของฟิล์มไม่สามารถหาได้โดยตรง จึงนำผงที่ได้จากการนำสารละลาย Ex-situ TiO_2 -MCM-41 ที่เหลือจากการเคลือบมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 105°C และนำมาวิเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบสมบัติความพรุนกับผงที่เตรียมได้จากสารละลายของ In-situ TiO_2 -MCM-41 ตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคนั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ MCM-41 ที่ใส่เข้าไปในโครงสร้างของไททาเนียม สำหรับตัวอย่างที่มี

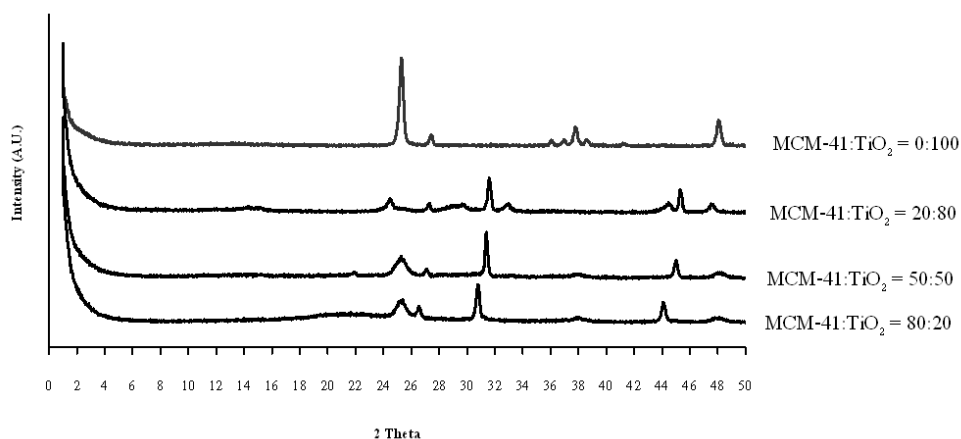
อัตราส่วนโดยโมลของ MCM-41:TiO₂ เท่ากับ 80:20 มีพื้นที่ผิวสูงกว่าฟิล์มไททาเนียมเพียงอย่างเดียว (0:100) ถึง 10 เท่า ขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2.87-7.75 ซึ่งอยู่ในช่วงของรูพรุนขนาดกลางหรือเมโซพอร์รัส (mesoporous)

ตารางที่ 4.2 สมบัติความพรุนของ Ex-situ TiO₂-MCM-41 ในสถานะผง

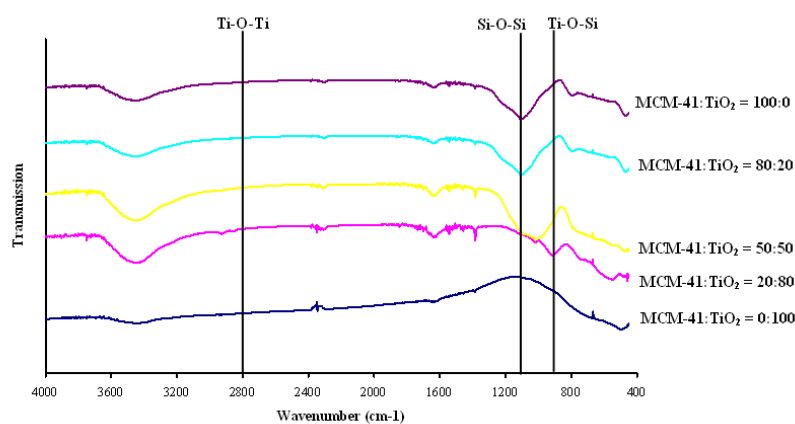
Molar ratio MCM-41:TiO ₂	specific surface area (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size diameter (nm)
0:100	48	0.046	3.78
20:80	110	0.213	7.75
50:50	272	0.247	3.63
80:20	479	0.343	2.87

4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม In-situ TiO₂-MCM-41

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ด้วยวิธี X-Rays Diffraction Spectroscopy (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.8 ลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธี In-situ มีความแตกต่างจากการเตรียมด้วยวิธี Ex-situ อย่างเห็นได้ชัด ลักษณะการจัดเรียงผลึกเฮกซาโกนอลคล้ายรังผึ้งของ MCM-41 ในตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 2.5°, 4.4° และ 4.9° หายไป ฟิล์มตัวอย่างที่มีไทเทเนียมเพียงอย่างเดียวยังคงแสดงความเป็นผลึกอนาเทสที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25°, 38° และ 48° แต่เมื่อปริมาณ MCM-41 เพิ่มขึ้นจะแสดงกราฟที่มีลักษณะฐานกว้างในตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22° ซึ่งเป็นลักษณะของซิลิกาอสัณฐาน และเป็นที่น่าสังเกตว่าความสูงของกราฟซึ่งแสดงลักษณะผลึกอนาเทสของไทเทเนียมนั้นอาจจะลดลง หรืออาจเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปจากเดิม ทั้งนี้อาจเนื่องจากการสังเคราะห์แบบ In-situ นั้น อาจทำให้เกิดสารประกอบของ Ti-O-Si โดยพันธะของ Ti-O นั้นมีความยาวมากกว่าพันธะของ Si-O จึงทำให้การจัดเรียงผลึกในลักษณะเฮกซาโกนอลของ MCM-41 นั้นถูกทำลาย และเกิดผลึกชนิดใหม่ที่มีทั้ง Si และ Ti อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งสามารถยืนยันผลได้จากการวิเคราะห์ FTIR

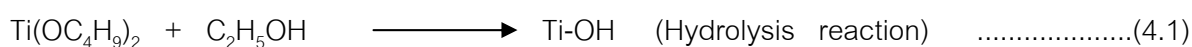


รูปที่ 4.8 กราฟ XRD ของฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41 และ Ti ต่างกัน



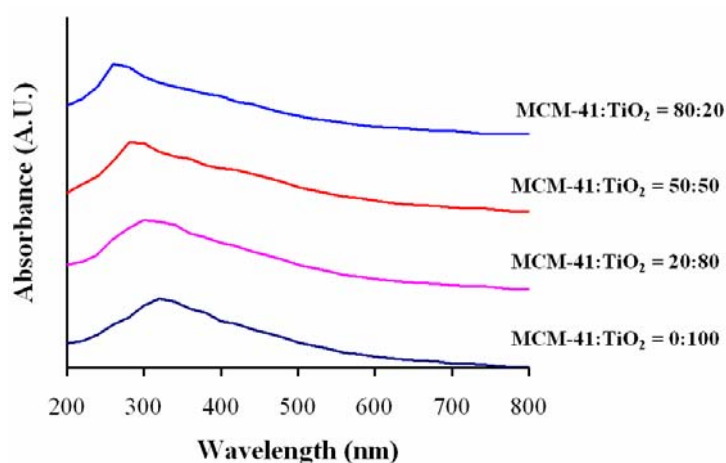
รูปที่ 4.9 FTIR สเปกตรัมของฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 ที่สัดส่วนโมลของ MCM-41: TiO_2 ต่างกัน

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวฟิล์มบางด้วยเทคนิค FTIR ดังรูปที่ 4.9 พบว่า FTIR สเปกตรัมของ In-situ Ti-MCM-41 มีการเปลี่ยนแปลงการดูดกลืนช่วงคลื่นที่ตำแหน่ง 1200 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะ Si-O-Si และตำแหน่ง 910 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะ Ti-O-Si [21,22] เมื่อปริมาณ MCM-41 เพิ่มขึ้น กราฟที่ตำแหน่ง 1200 cm^{-1} จะชัดเจนขึ้น ขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณของ Ti กราฟที่ตำแหน่ง 910 cm^{-1} จะชัดเจนขึ้น การเกิดพันธะของ Ti-O-Si ขึ้นอยู่กับสัดส่วนที่เหมาะสมของทั้ง MCM-41 และ Ti ซึ่งที่สัดส่วนของ MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 20:80 แสดงการเกิดพันธะระหว่าง MCM-41 และ Ti ให้เห็นอย่างชัดเจน โดยกลไกในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดพันธะ Ti-O-Si สามารถอธิบายได้ตามสมการดังนี้





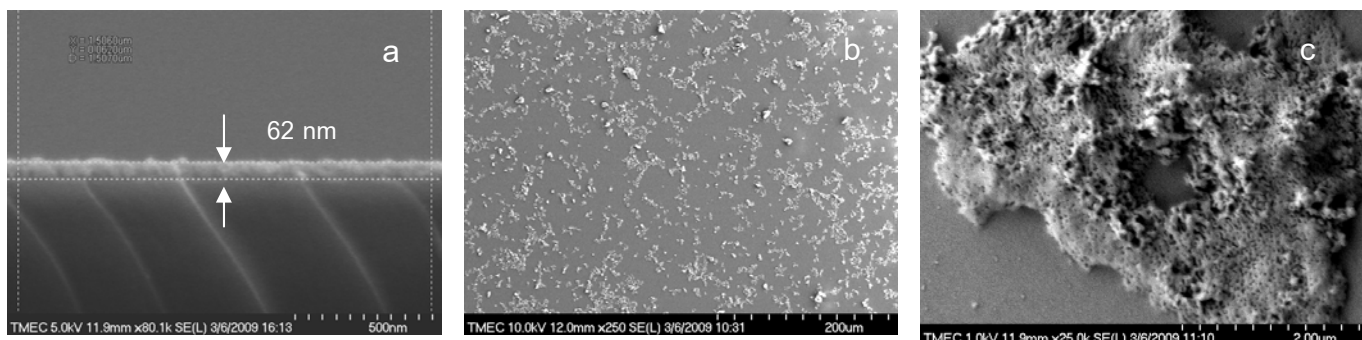
ขั้นตอนแรกเป็นกระบวนการ Hydrolysis ของ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ และ SiO_2 ด้วยสารละลายเอทานอลเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ หลังจากนั้นเกิดกระบวนการ condensation ของสารละลายเพื่อเกิดเป็นพันธะ Ti-O-Ti Si-O-Si และ Ti-O-Si โดยสัดส่วนของพันธะต่างๆ เหล่านี้ขึ้นอยู่กับสัดส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของ MCM-41:TiO₂



รูปที่ 4.10 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม In-situ TiO₂-MCM-41 ที่สัดส่วนโมล MCM-41:TiO₂ ต่างกัน

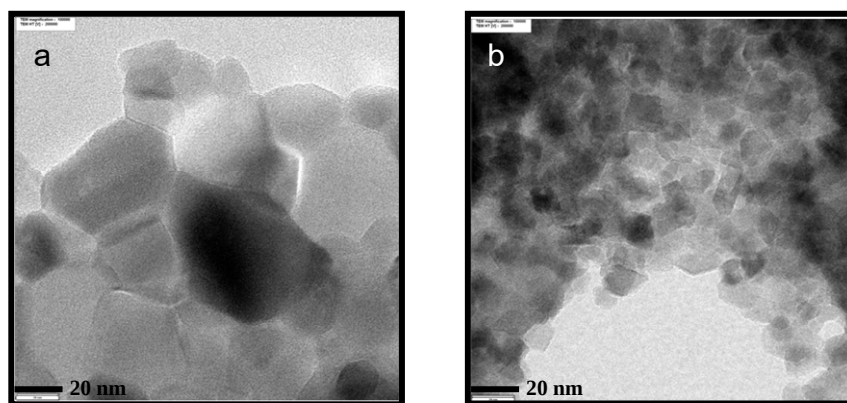
ผลการวัดการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 4.10 ฟิล์ม In-situ TiO₂-MCM-41 ดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นระหว่าง 290-320 นาโนเมตรซึ่งเป็นช่วงของแสงยูวีเอ เมื่อเพิ่มปริมาณ MCM-41 ในโครงสร้างของฟิล์มพบว่าค่าการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุดนั้นจะลดลงไปทางความยาวคลื่นสั้นลง หรือที่เรียกว่า Blue Shift ซึ่งแตกต่างจากค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ได้จากฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณ MCM-41 ในฟิล์มจะไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนคลื่นแสงสูงสุด เนื่องจากพันธะของ Ti-O-Si ที่เกิดขึ้นในฟิล์ม In-situ Ti-MCM-41 นั้นส่งผลต่อการดูดกลืนพลังงาน ทำให้ค่า energy band gap ลดลง จากรูปที่ 4.10 สามารถคำนวณค่า energy band gap ของฟิล์มไททาเนียม (0:100) ได้เท่ากับ 3.12 eV ขณะที่ MCM-41 นั้นมีค่า energy band gap เท่ากับ 3.38 eV ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Su et al. [23] ซึ่งได้สรุปอิทธิพลของการใส่ซิลิกา (SiO₂) ลงในฟิล์มของ TiO₂ ว่า ซิลิกาจะลดขนาดของผลึก TiO₂ ซึ่งส่งผลให้ค่า energy band gap เพิ่มขึ้น

ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์มบาง In-situ Ti-MCM-41 ที่สัดส่วน MCM-41:TiO₂ เท่ากับ 50:50 แสดงดังรูปที่ 4.11 ฟิล์มเมื่อเคลือบชั้นเดียวมีความหนา 62 นาโนเมตร ผิวของฟิล์มมีลักษณะไม่เรียบเช่นเดียวกับของฟิล์มของ Ex-situ TiO₂-MCM-41 ซึ่งจะพบการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ อนุภาคมีขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร ในแต่ละอนุภาคจะพบว่ามีรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไป ซึ่งน่าจะเกิดประโยชน์ในการทำหน้าที่ดูดซับไอระเหยของ BTEX ในอากาศให้มาอยู่ที่ผิวของฟิล์มเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสกับไทเทเนียมที่ผิวของฟิล์ม



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย FE-SEM ของฟิล์ม In-situ TiO₂-MCM-41 (50:50) (a) ความหนาของฟิล์มเคลือบ 1 ชั้น (b) ผิวฟิล์มที่กำลังขยาย 250 เท่า และ (c) ผิวฟิล์มที่กำลังขยาย 25,000 เท่า

ภาพถ่าย TEM ของฟิล์มไทเทเนียมที่กำลังขยาย 100,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.12 ลักษณะของผลึกอะนาเทสไทเทเนียมในเนื้อฟิล์มมีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) ขนาดประมาณ 20-50 นาโนเมตร ขณะที่ภาพถ่าย TEM ของฟิล์ม In-situ TiO₂-MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41:TiO₂ เท่ากับ 50:50 นั้นยังมีลักษณะเป็นผลึกทรงเหลี่ยมสี่หน้า แต่ขนาดของผลึกเล็กลงโดยเฉลี่ยมีขนาดน้อยกว่า 20 นาโนเมตร ไม่เห็นส่วนที่เป็นโครงผลึกหกเหลี่ยมเฮกซะโกนอลของ MCM-41 เหมือนกับผลึกที่ได้จากฟิล์ม Ex-situ TiO₂-MCM-41 ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการดูดกลืนคลื่นแสง ขนาดของผลึกที่เล็กลงส่งผลให้ค่า energy band gap เพิ่มขึ้น จากภาพถ่าย TEM สามารถยืนยันได้ว่าวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มแบบ In-situ นั้นอาจจะทำให้เกิดโครงสร้างลูกผสม (Hybrid) ของพันธะระหว่างไททาเนียม ออกซิเจน และซิลิกอน ซึ่งต้องอาศัยการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ในการยืนยันผล



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย TEM กำลังขยาย 100,000 เท่าของ (a) ฟิล์มไททาเนียม และ (b) ฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 (เคลือบ 1 ชั้น) ที่สัดส่วน MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 50:50

สมบัติความพรุนของฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 แสดงดังตารางที่ 4.3 เช่นเดียวกับผลการวิเคราะห์สมบัติความพรุนของฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 พื้นที่ผิวของอนุภาคนั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ MCM-41 ที่เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 10 เท่า เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ MCM-41: TiO_2 เป็น 80:20 ขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 2.24-3.75 ซึ่งอยู่ในช่วงของรูพรุนขนาดกลางหรือเมโซพอร์รัส (mesoporous) เช่นเดียวกัน การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวนั้น คาดว่าจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพการบำบัดสารระเหยอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

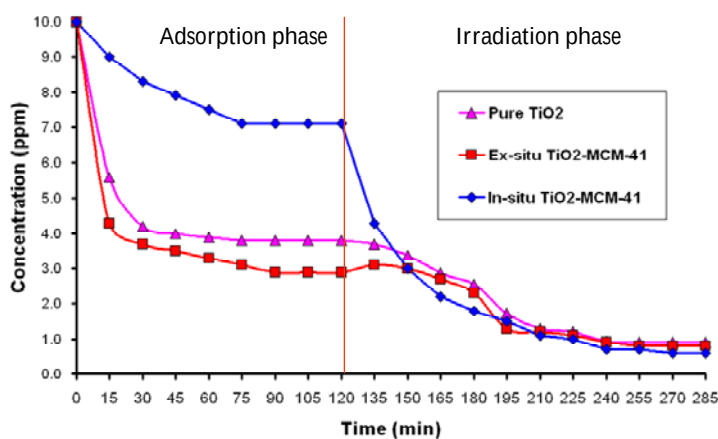
ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของ In-situ TiO_2 -MCM-41 ในสถานะผง

Molar ratio MCM-41: TiO_2	specific surface area (m^2g^{-1})	Total pore volume (cm^3g^{-1})	Pore size diameter (nm)
0:100	48	0.046	3.78
20:80	120	0.114	3.75
50:50	292	0.287	3.23
80:20	487	0.441	2.24

4.4 ผลการศึกษาการบำบัดสารระเหยเบนซินด้วยฟิล์ม Ex-situ และ In-situ TiO_2 -MCM-41

กระบวนการในการบำบัดสารระเหยเบนซินด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบางสามารถอธิบายได้เป็น 2 กระบวนการย่อย คือ กระบวนการดูดติดผิว (adsorption process) และกระบวนการทำลายอนุภาคที่พื้นผิวด้วยแสง (Irradiation process) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของการใส่ MCM-41 เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ซึ่งช่วยให้กระบวนการดูดติดผิวดีขึ้น และบทบาทของ MCM-41 ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีเป็น SiO_2 ในการเกิดปฏิกิริยาโฟ

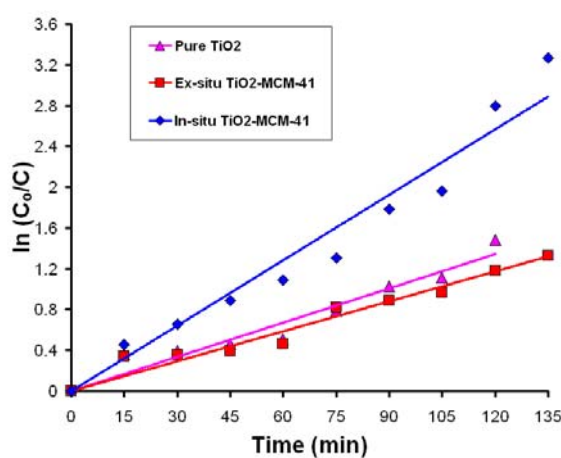
โตะตะไลสิส รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณของสารระเหยเบนซีนที่ลดลงกับระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลสิสของฟิล์มบาง TiO_2 , Ex-situ และ In-situ TiO_2 -MCM-41 ที่สัดส่วนของโมลของ MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 50:50 ในช่วงแรกของการศึกษาความสามารถของฟิล์มในการดูดซับสารระเหยเบนซีน (ไม่เปิดหลอด UV) พบว่าฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 และ TiO_2 เนื่องจากองค์ประกอบของฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 นั้นมีโครงสร้างของเมโซพอร์สโมเลคิวลาร์ซีฟ MCM-41 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูงอยู่ในโครงสร้าง ขณะที่ฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 นั้นจะมีผลึกผสมระหว่าง Ti-O-Si เกิดขึ้น แม้ว่าผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของฟิล์มทั้งสองนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ผลึกที่เกิดขึ้นนั้นมีความแตกต่างกัน จึงส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารระเหยเบนซีน เมื่อการดูดซับเข้าสู่สมดุล จะเริ่มฉายแสง UV ลงบนแผ่นฟิล์ม (irradiation) เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลสิสในการบำบัดสารระเหยเบนซีน จากตารางที่ 4.4 เป็นที่น่าสังเกตว่าฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 มีความสามารถในการดูดซับสารระเหยเบนซีนได้น้อยที่สุด แต่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลสิสสูงที่สุด และมีค่าประสิทธิภาพในการบำบัดรวม (Overall efficiency) สูงสุดร้อยละ 94 ขณะที่ฟิล์ม TiO_2 นั้นมีค่าประสิทธิภาพในการบำบัดรวมร้อยละ 91 แสดงว่าโครงสร้างผลึกผสม Ti-O-Si จากการเตรียมฟิล์มด้วยวิธี In-situ นั้น สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบำบัดสารระเหยเบนซีนได้ โดยมี Si ทำหน้าที่ให้ hydroxyl radical ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการป้องกันการเกิด charge recombination ของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น conduction band และ valence band ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลสิสเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ของปริมาณของสารระเหยเบนซีนที่ลดลงกับระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลสิสของฟิล์มบาง TiO_2 , Ex-situ และ In-situ TiO_2 -MCM-41

ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพของฟิล์มบางในการบำบัดสารระเหยเบนซีน

Samples	% Benzene removal		
	Adsorption	Irradiation	Overall efficiency
Pure TiO ₂	58	33	91
Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 (50:50)	70	22	92
In-situ TiO ₂ -MCM-41 (50:50)	25	69	94



รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารระเหยเบนซีนกับเวลาของฟิล์มบางแต่ละชนิด

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารระเหยเบนซีน

Samples	k (min ⁻¹)	R ²
Pure TiO ₂	0.0112	0.94
Ex-situ TiO ₂ -MCM-41 (50:50)	0.0098	0.95
In-situ TiO ₂ -MCM-41 (50:50)	0.0214	0.95

จากการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการบำบัดสารระเหยเบนซีนด้วยฟิล์มบางทั้งสามชนิดดังรูปที่ 4.14 พบว่าความสัมพันธ์ของ $\ln(C_0/C)$ กับระยะเวลานั้นเป็นไปตามความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First order reaction) ดังสมการที่ 4.6

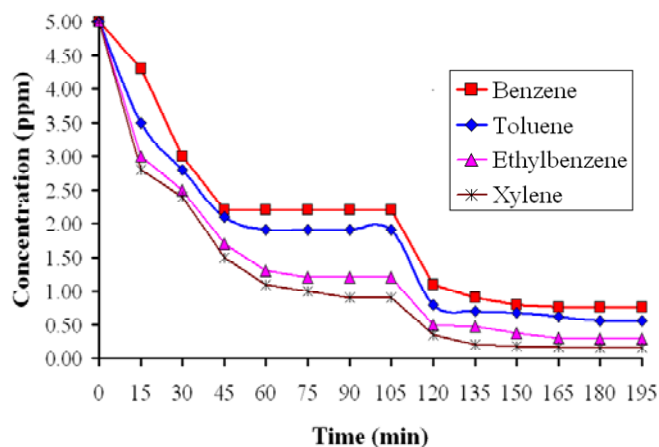
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \dots\dots\dots(4.6)$$

- เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นของสารเริ่มต้น
 C คือ ความเข้มข้นของสาร ณ เวลาใด ๆ
 k คือ ค่าคงที่อัตรา
 t คือ ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มทั้ง 3 ชนิด แสดงในตารางที่ 4.5 ฟิล์มบางที่เตรียมจากกระบวนการ in-situ มีค่าคงที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด เท่ากับ 0.0214 min^{-1} ขณะที่ฟิล์มบางที่เตรียมได้จากวิธี ex-situ มีค่าคงที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 0.0098 min^{-1} ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มที่ได้กล่าวไปแล้ว

4.5 ผลการศึกษาการบำบัดสารระเหย BTEX ด้วยฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)

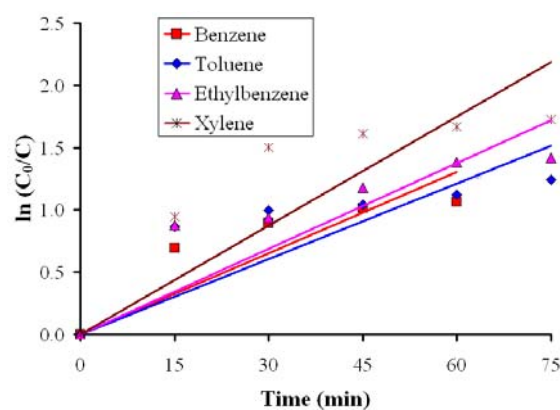
จากผลการทดลองในข้อ 4.4 ฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50) มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการบำบัดสารระเหยเบนซีน ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50) ในการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสารระเหย BTEX ซึ่งประกอบด้วยเบนซีน โทลูอิน เอธิลเบนซีน และไซลีน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.15 In-situ TiO_2 -MCM-41 สามารถบำบัดไซลีนได้มากที่สุด ร้อยละ 96 รองลงมาคือ เอธิลเบนซีน (ร้อยละ 92) โทลูอิน (ร้อยละ 88) และเบนซีน (ร้อยละ 82) ไซลีนสามารถถูกบำบัดได้มากที่สุด เนื่องจากโครงสร้างของไซลีนนั้นมีหมู่ methyl ถึง 2 หมู่ ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าสารตัวอื่นในกลุ่ม BTEX ส่วนเบนซีนเป็นสารระเหยที่บำบัดได้ยากที่สุดในกลุ่มของ BTEX เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีมีลักษณะเป็นวงเบนซีนซึ่งมีความเสถียรสูงจึงไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการทดสอบประสิทธิภาพการบำบัดสารระเหยเบนซีนเพียงสารเดียวนั้น ให้ผลการบำบัดสูงกว่าการบำบัดสารระเหยเบนซีนในก๊าซผสมของ BTEX ซึ่งมีการแข่งขันในการดูดซับและการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสระหว่างสารระเหยแต่ละชนิด ตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับนั้นเป็นกลไกหลักในการบำบัดสารระเหย เมื่อฉายแสง UV สารระเหยที่ถูกดูดซับติดอยู่ที่ผิวของฟิล์มจะถูกบำบัดด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส และเมื่อการบำบัดสมบูรณ์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ของปริมาณของสารระเหย BTEX ที่ลดลงกับระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)

ตารางที่ 4.6 ประสิทธิภาพของฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50) ในการบำบัดสารระเหย BTEX

Gases	Adsorption	Irradiation	Overall efficiency
Benzene	54	28	82
Toluene	60	28	88
Ethylbenzene	67	25	92
Xylene	80	16	96



รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารระเหย BTEX กับเวลาเมื่อบำบัดด้วยฟิล์มบาง In-situ TiO_2 -MCM-41 (50:50)

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าสหสัมพันธ์ (R^2) ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของสารระเหย BTEX

Gases	k (min^{-1})	R^2
Benzene	0.0217	0.66
Toluene	0.0202	0.43
Ethylbenzene	0.0229	0.67
Xylene	0.0292	0.57

ผลการศึกษ้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการบำบัดสารระเหย BTEX แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าความสัมพันธ์ของ $\ln(C_0/C)$ กับระยะเวลานั้นเป็นไปตามความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาระดับหนึ่ง เช่นเดียวกับการบำบัดสารระเหยเบนซีน ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่า R^2 ของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส แสดงในตารางที่ 4.7 แม้ว่าค่าสหสัมพันธ์จากตารางมีค่าไม่สูงมาก แต่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอันดับของอัตราการเกิดปฏิกิริยาระดับสอง โดยมีค่าคงที่อัตราการบำบัดไฮไลนสูงที่สุดเท่ากับ 0.0292 min^{-1} ขณะที่ค่าคงที่อัตราการบำบัดโทลูอินต่ำที่สุดเท่ากับ 0.0202 min^{-1}

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้บรรลุวัตถุประสงค์ในการพัฒนาฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงในการบำบัดสารระเหยอินทรีย์ในกลุ่มของ BTEX โดยการใส่ MCM-41 ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น SiO_2 และมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลหรือรังผึ้ง ลงในฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์ม 2 วิธี ได้แก่ Ex-situ และ In-situ ด้วยวิธีการที่ต่างกัน ส่งผลให้ฟิล์มที่เตรียมได้จากเทคนิคทั้งสองมีความแตกต่างกัน ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี Ex-situ นั้น แสดงให้เห็นว่าการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของฟิล์มมีลักษณะเป็นคอมโพสิต โดยมีผลึกของทั้ง MCM-41 และผลึกอะนาเทสของไททาเนียมไดออกไซด์อยู่ในเนื้อฟิล์ม ขณะที่วิธี In-situ นั้น ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกกลมผสมระหว่างพันธะ Ti-O-Ti, Si-O-Si และ Ti-O-Si โดยที่ MCM-41 นั้นมีบทบาทสำคัญในการช่วยเพิ่มสมบัติความพรุนของเนื้อฟิล์ม ทำให้กระบวนการดูดซับเกิดได้ดี สารระเหยอินทรีย์มีโอกาสสัมผัสกับไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารโฟโตคะตะไลติกมากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มหมู่ hydroxyl ซึ่งมีส่วนสำคัญในการป้องกันการเกิด charge recombination ในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ผลการบำบัดสารระเหยเบนซีนนั้นแสดงให้เห็นว่าฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 ที่อัตราส่วนโมลของ MCM-41: TiO_2 เท่ากับ 50:50 นั้นให้ประสิทธิภาพสูงสุดร้อยละ 94 สูงกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์และฟิล์ม Ex-situ TiO_2 -MCM-41 และเมื่อนำมาบำบัดสารระเหย BTEX ฟิล์ม In-situ TiO_2 -MCM-41 ให้ประสิทธิภาพในการบำบัดไซลีนได้มากที่สุด ร้อยละ 96 รองลงมาคือ เอธิลเบนซีน (ร้อยละ 92) โทลูอีน (ร้อยละ 88) และเบนซีน (ร้อยละ 82) อัตราการเกิดปฏิกิริยาการบำบัดสารระเหย BTEX เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยมีค่าคงที่อัตราเกิดปฏิกิริยาของไซลีนสูงสุดเท่ากับ 0.0292 min^{-1} ดังนั้นผลจากงานวิจัยนี้จึงมีโอกาสนำไปต่อยอดเพื่อพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ในการบำบัดมลพิษอากาศในอาคารได้ แต่ควรจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงขาว ซึ่งเป็นสถานะที่สามารถใช้งานได้ในชีวิตประจำวัน

ผลสำเร็จที่ได้จากโครงการ

1. เอกสารงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ
 - Klankaw, P., Chiarakorn, S., Chawengkijwanich, C. TiO₂-MCM-41 Thin Film Developed by Low-Temperature Synthesis, The International Conference on Sustainable Development to Save the Earth (SDSE 2008), 7-9 April 2009, Millennium Hilton Bangkok Hotel, Bangkok, Thailand.
2. ผลงานตีพิมพ์ลงในวารสารระดับนานาชาติ 2 เรื่อง กำลังอยู่ในระหว่างเตรียมต้นฉบับ และจะส่งบทความไปตีพิมพ์หลังจากได้ยื่นขออนุมัติลิขสิทธิ์แล้ว
3. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงวิชาการและเชิงพาณิชย์
 ภายหลังจากเสร็จสิ้นโครงการจะดำเนินการยื่นขออนุมัติลิขสิทธิ์เพื่อสามารถนำไปต่อยอดเชิงพาณิชย์ต่อไป
4. งานวิจัยนี้สามารถผลิตนักศึกษาปริญญาเอกได้ 1 คน คือ นายภูมรินทร์ กลั่นแก้ว นักศึกษาปริญญาเอก ของบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เอกสารอ้างอิง

1. L. Zou, Y. Luo, M. Hooper and E. Hu. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO_2 - SiO_2 catalyst. Chemical Engineering and Processing 45 (2006): 959-964.
2. W. Jo, J. Park and H. Chun. Photocatalytic destruction of VOCs for in-vehicle air cleaning. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002): 109-119.
3. U. Cernigoi, U. Stangar and P. Trebse. Photocatalytically active TiO_2 thin films produced by surfactant-assisted sol-gel processing. Thin Solid Film 495 (2006): 327-332.
4. Z. Hua, J. Shi, W. Zhang and W. Huang. Direct synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silica thin films. Materials Letters 53 (2002): 299-304.
5. K. Guan. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Surface and Coating Technology 191 (2005): 155-160.
6. M. Aitali. Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation process [online], Available: <http://antoine.piscopo.free.fr/chapitre1.html>. [Sep 2006]
7. Y. Do et al. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol on Ti-containing MCM-41. Catalysis Today 101 (2005): 299-305.
8. S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian and M. Nakajima. Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO_2 with mesoporous structure. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 184 (2006): 163-169.
9. M. Nakamura et. al. Hydrophilic property of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double layer films. Thin Solid Films 502 (2006): 121-124.
10. F. Bosc, A. Ayral and C. Guizard. Mixed TiO_2 - SiO_2 mesostructured thin films. Thin Solid Films 495 (2006): 252-256.

11. Z. Hua, J. Shi, W. Zhang and W. Huang. Direct synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silica thin films. Materials Letters 53 (2002): 299-304.
12. J.S. Beck, C. Vartuli, W.J. Roth and C.T. Kresge. Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992): 10834-10843.
13. N. Grisdanurak, S. Chiarakorn and J. Wittayakun. Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic carbons (CVOCs) adsorption. Korean J.Chem. Eng. 20 (2003): 950-955.
14. S. Chiarakorn, T. Areerob, N. Grisdanurak, Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007): 110–115.
15. H.J Beim, J. Spero, and L. Theodore. Rapid Guide to Hazardous Air Pollutants. Van Nostrand Reinhold, (1998) New York.
16. S.E. Manahan. Toxicological Chemistry. Lewis Publ. (1989): 317.
17. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2004, “Standard Emission of Volatile Organic Compounds”, [Online], <http://www.cdc.gov/niosh/> [2007, January 15]
18. วันทนีย์ พันธุ์ประสิทธิ์. มาตรฐานสารเคมีในอากาศและดัชนีชี้วัดทางชีวภาพ. นำอักษรการพิมพ์. กรุงเทพฯ. 2543 หน้า 16-60.
19. Pongpom, S. (2004), *Preparation of titanium dioxide thin film on glass plate using sol-gel technique for photocatalytic reduction of chromium (Cr)*, Master of Engineering, Environmental Management, Chulalongkorn University, Bangkok.
20. D. Kumar, Schumacher K., du Fresne von Hohenesche, C. Grün, M. and Unger K.K., MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents the synthesis and characterization. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 187-188 (2001): 109-116.
21. Lihitkar, N.B., Abyaneh, M. K., Samuel, V., Pasricha, R., Gosavi, S.W., Kulkarni, S.K., Titania nanoparticles synthesis in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007), pp 310–316.

22. Sadjadi, M.S., Farhadyar, N., Zare, K., Synthesis of nanosize MCM-41 loaded with TiO_2 and study of its photocatalytic activity, *Superlattices and Microstructures* 46 (2009), pp. 266-271.
23. Su, C., Lin, K. F., Lin, Y. H. and You, B. H., Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process, *Journal of Porous Mater* 13 (2006), pp.251–258.