

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันประเทศต่าง ๆ ได้ตระหนักถึงปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น สารประกอบฟีนอลในน้ำก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมอย่างมาก แหล่งที่มาที่สำคัญของฟีนอลคือน้ำเสียที่ปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมเคมี เช่น อุตสาหกรรมยา พลาสติก ปุ๋ย ระเบิด สี สิ่งทอ ยาง และสารป้องกันการเสื่อมสภาพ เป็นต้น ฟีนอลยังเป็นสารตั้งต้นสำคัญในอุตสาหกรรมพลาสติกโดยใช้ในการผลิตบิสฟีนอล เอ (bisphenol A, BPA) อาจรั่วไหลมากับน้ำเสีย ดังนั้นของเสียที่ถูกปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรมต้องผ่านการบำบัดที่เหมาะสมก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม แต่เนื่องจากฟีนอลเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรและละลายน้ำได้ดี จึงส่งผลให้ยากต่อการกำจัดฟีนอลในน้ำทิ้งเพื่อให้เป็นไปตามกฎหมายสิ่งแวดล้อมต้องควบคุมให้น้อยกว่า 1 มิลลิกรัมต่อลิตร (Baker และคณะ, 1978) โดยทั่วไปสามารถกำจัดฟีนอลได้หลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดน้ำเสียแบบธรรมดา ซึ่งวิธีนี้ไม่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Hagglblom และคณะ, 1998, Dorn และคณะ, 1988) กระบวนการบำบัดน้ำเสียแบบชีวภาพเป็นกระบวนการที่ซับซ้อนได้ช้า ต้องควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย และยังมีปัญหาในการขจัดกากตะกอนที่เกิดขึ้นอีกด้วย (Shibaeva และคณะ, 1969, Moza และคณะ, 1988) นอกจากนี้การดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นอีกหนึ่งวิธีที่ดูเหมือนจะใช้ได้ผลมากที่สุดก็จำเป็นต้องมีระบบภายหลังการดูดซับเพื่อขจัดฟีนอลและนำถ่านกัมมันต์หมุนเวียนกลับมาใช้อีกครั้งหนึ่ง (Juan และคณะ, 1984) การกำจัดฟีนอลด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสง (photooxidation) เป็นวิธีการที่มีราคาไม่สูงและได้รับความสนใจจากนักวิจัยอย่างมาก วิธีการนี้จึงเป็นวิธีการที่มีประโยชน์มากในการแก้ไขปัญหาการปนเปื้อนของสิ่งแวดล้อม (Fujishima และคณะ, 2000) การใช้สารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้รับการพิสูจน์ว่าเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและได้รับความนิยมมากที่สุดในการกำจัดสารอินทรีย์ เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียรทางกายภาพและเคมี เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง มีความสามารถในการออกซิไดซ์มาก ไม่มีพิษ และราคาถูก (Hu และคณะ, 2005)

นักวิจัยจำนวนมากทำการศึกษาเกี่ยวกับการกำจัดฟีนอลด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงในสารละลายที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ภายใต้แสงสว่างที่ใกล้เคียงกับแสงอัลตราไวโอเล็ต และมีอากาศไหลผ่านได้ การอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเป็นไปตามแบบจำลองของแสง

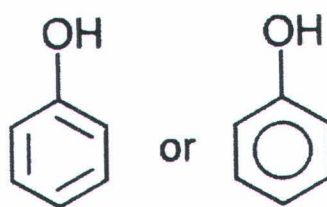
เมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood model) โดยอธิบายถึงลักษณะของปฏิกิริยาเกี่ยวกับอัตราเร็วในการขจัดฟีนอลในรูปของการหายไปของฟีนอลหรือการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งให้เห็นว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์ที่เป็นของเสีย ค่าความเป็นกรด-ด่าง ความเข้มข้นของแสงอัลตราไวโอเล็ต และความเข้มข้นของประจุที่เป็นกับดักของอิเล็กตรอนและหลุมเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่ออัตราการกำจัดฟีนอลด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (Chiou และคณะ, 2007) อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยก่อนหน้านี้หลายงานวิจัยใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ในน้ำที่มีสารอินทรีย์โดยตรง (Cheng และคณะ, 1995, Hermann, 1999) แต่เนื่องจากการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อเสีย คือ ต้องแยกผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากขบวนการบำบัดน้ำเสร็จสิ้นแล้ว เนื่องจากผงไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถติดอยู่ที่ผิวของภาชนะหรืออุปกรณ์ เช่น แก้ว ได้อย่างง่ายดาย ซึ่งถ้าปล่อยให้สารแขวนลอยของไทเทเนียมไดออกไซด์นี้แห้งติดอยู่บนเครื่องแก้วจะขจัดออกได้ยาก คราบของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ติดอยู่ในภาชนะมีลักษณะเป็นฟิล์มเมื่อแห้งจะติดอยู่คล้ายขาว ไม่สามารถล้างออกด้วยน้ำ นอกจากนี้ยังมีข้อเสียของการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยตรงอื่น ๆ อีก จึงมีการศึกษาเพื่อพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงด้วยเทคนิคใหม่ ได้แก่ การยึดผงไทเทเนียมไดออกไซด์ไว้กับตัวรองรับ เช่น เม็ดแก้ว (Karches และคณะ, 2002) หลอดแก้ว (Lee และคณะ, 2002) และไฟเบอร์กลาส (Horikoshi และคณะ, 2002) แต่ยังคงมีข้อจำกัด คือ แก้วเป็นวัสดุเปราะ อาจเกิดความเสียหายได้เมื่อรับแรงกระแทกหากนำไปใช้ในถังกวน หรือฟลูอิดไรเซด นอกจากนี้แก้วยังมีความหนาแน่นมาก ทำให้น้ำหนักสูงจึงไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีเบดเคลื่อนที่ได้ ดังนั้นการหาวัสดุที่มีน้ำหนักเบาแต่มีความสามารถในการเป็นตัวรองรับให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความสามารถในการรับและยอมให้แสงผ่านทะลุเพื่อให้มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดี

จากงานวิจัยของ Hu และ Yuan (2006) พบว่าการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์ ได้แก่ แผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลต แผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลตเคลือบด้วยซิลิกอนออกไซด์ และยางซิลิโคนเคลือบด้วยซิลิกอนออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ (dip-coating process) มีประสิทธิภาพดีในการสลาย Brilliant red dye X-3B ในน้ำภายใต้ภาวะที่มีการเป่าฟองอากาศ นอกจากนี้ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อดี เช่น เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ

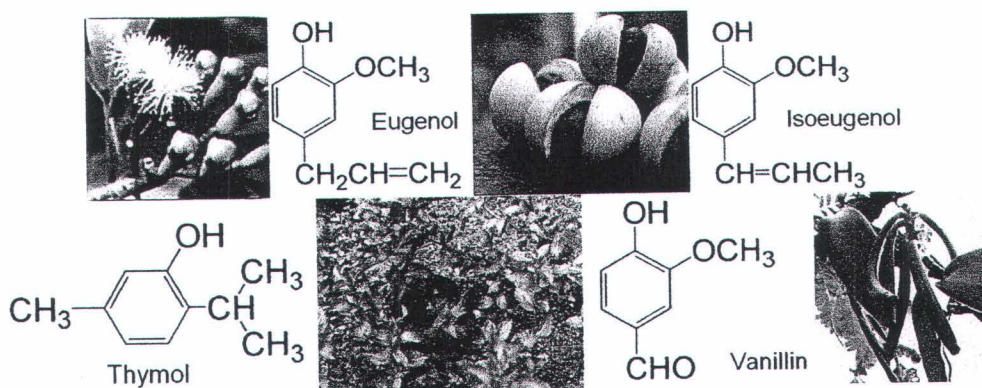
2.2 สมบัติของฟีนอล (กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, 2542)

2.2.1 ข้อมูลทั่วไป

ฟีนอลเป็นผลิตภัณฑ์ทางเคมีและเป็นสารธรรมชาติ ฟีนอลเป็นผลึกไม่มีสีหรือสีขาว มีสูตรโมเลกุล คือ C_6H_5OH แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 จึงทำให้สมบัติส่วนใหญ่ของฟีนอลแตกต่างจากสารพวกแอลกอฮอล์ กรณีที่ฟีนอลไม่บริสุทธิ์จะมีสีชมพูอ่อน ๆ มีกลิ่นฉุนเฉพาะตัว ดูดความชื้น ละลายน้ำได้ดี สารละลายที่ได้มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อน จึงมีชื่อเรียกที่รู้จักกันทั่วไปว่ากรดคาร์โบลิก (carbolic acid) อนุพันธ์ของฟีนอลส่วนมากมีสี ขณะที่ตัวมันเองไม่มีสี สามารถพบฟีนอลในธรรมชาติได้ดังรูปที่ 2.2 สมบัติทางเคมีและกายภาพของฟีนอลแสดงดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของฟีนอล



รูปที่ 2.2 ฟีนอลในธรรมชาติ (Clark, 2004)

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของฟีนอล (กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2542)

สมบัติ	ค่า
pH	6
น้ำหนักโมเลกุล	94.11
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	40.85
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	182
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	
ถ้วยเปิด (Open cup)	85
ถ้วยปิด (Closed cup)	79
อุณหภูมิติดไฟได้เอง (องศาเซลเซียส)	715
ช่วงความเข้มข้นติดไฟได้ (%)	3-10
ความดันไอ (มิลลิปรอท) ที่ 25 องศาเซลเซียส	0.3513
การละลายน้ำ (กรัม/ลิตร) ที่ 16 องศาเซลเซียส	93
ความหนาแน่นไอ (อากาศ = 1)	3.24
ความถ่วงจำเพาะ	1.071
ดัชนีหักเหแสง (ที่ 41 องศาเซลเซียส)	1.5408

2.2.2 การใช้งาน

- ฟีนอลใช้เป็นยาฆ่าเชื้อ (disinfectant) โดยใช้เป็นสารละลายเดี่ยวหรือผสมกับยาฆ่าเชื้อตัวอื่น ฟีนอลมีฤทธิ์เป็น bacteriostatic ที่ความเข้มข้นประมาณ 0.2% มีฤทธิ์เป็น bactericide ที่ความเข้มข้นมากกว่า 1% และมีฤทธิ์ฆ่าเชื้อราได้ที่ความเข้มข้นมากกว่า 1.3% ฟีนอลยังใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารฆ่าเชื้อชนิดต่าง ๆ โดยวัดเป็นค่า phenol coefficient
- ใช้ในการผลิตสารเคมีอันตรายหลายชนิด เช่น ครีซอล (cresols) ไชเลนอล (xylenols) กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) อะนิลีน (aniline) และฟีนอลิกเรซิน (phenolic resins)

- ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์หลายชนิด ได้แก่ สารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบฟีนอลิกเรซิน ไนลอน และเส้นใยสังเคราะห์

2.2.3 การปนเปื้อนสู่สิ่งแวดล้อม

- อุศุทธากรรมจากกระบวนการผลิตและการใช้ฟีนอลเพื่อผลิตสารเคมีชนิดต่าง ๆ
- บ้านเรือนและห้องปฏิบัติการจากการใช้ฟีนอลเป็นสารฆ่าเชื้อ
- ไอเสียรถยนต์มีฟีนอลผสมอยู่เล็กน้อยที่ความเข้มข้น 1.2-7.7 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร
- การย่อยสลายของเบนซีนโดยทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (hydroxyl radical) ในอากาศ

2.2.4 ความเป็นพิษ

2.2.4.1 ความเป็นพิษต่อสัตว์

ฟีนอลจัดเป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษปานกลาง มีค่า LD_{50} ต่อกิโลกรัมเมื่อได้รับสารนี้โดยการฉีดเข้าช่องท้องเท่ากับ 127-223 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ทั้งนี้ความเป็นพิษอย่างเฉียบพลันที่เกิดกับสัตว์ทดลองเมื่อมีการฉีดฟีนอลเข้าสู่ช่องท้อง จะแสดงอาการทางประสาทและกล้ามเนื้อไวต่อการกระตุ้นมากเกินไป (neuromuscular hyper-excitability) อัตราการเต้นของหัวใจเพิ่มขึ้นในระยะแรกและกลับช้าลงและไม่เป็นจังหวะสม่ำเสมอ ความดันโลหิตสูงเล็กน้อยในตอนแรกซึ่งต่อมาจะลดลงอย่างมาก น้ำลายไหล หายใจขัด และอุณหภูมิของร่างกายลดลง นอกจากนี้ฟีนอลยังมีผลกระทบต่อการทำงานของปอดและเส้นใยประสาท ทำลายเนื้อเยื่อของตับ ไต และต่อมไทมัส (thymus gland) และยับยั้งการตอบสนองของภูมิคุ้มกันต่อแสงและภูมิคุ้มกันต่อต้านเชื้อโรค

2.2.4.2 ความเป็นพิษต่อมนุษย์

เมื่อฟีนอลเข้าสู่ร่างกายในปริมาณความเข้มข้นเล็กน้อย ทำให้เกิดความเป็นพิษต่อระบบการทำงานของร่างกายได้ การเสียชีวิตของมนุษย์ที่ได้รับฟีนอลโดยการกินในปริมาณเพียง 1 กรัม อาจเสียชีวิตได้ ส่วนการได้รับการสัมผัสทางผิวหนังจากการหกของสารละลายฟีนอลที่บริเวณแก้ม หน้าศีรษะ สะโพก ต้นขา และถุงอวัยวะอาจทำให้

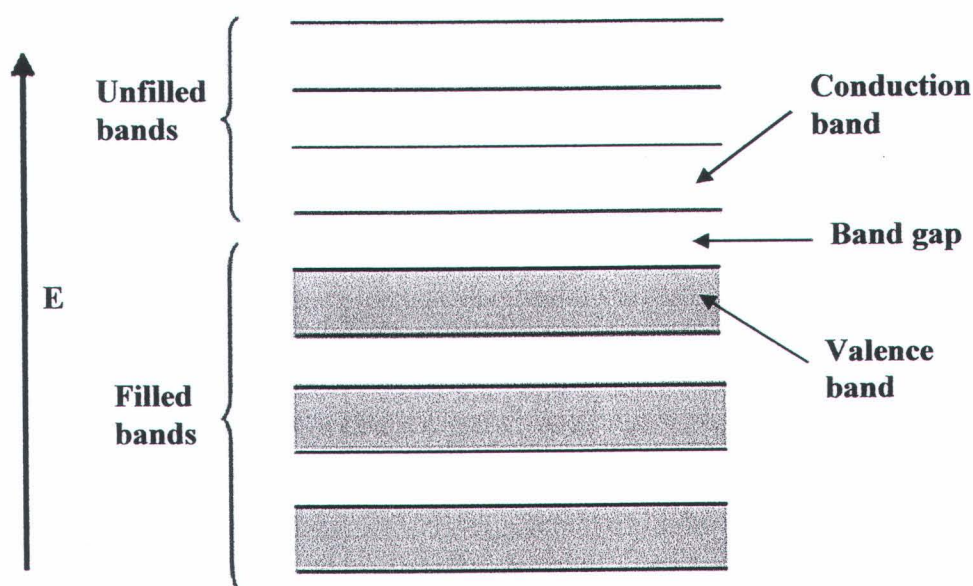
ผู้ป่วยถึงแก่ชีวิตได้เช่นกัน ในกรณีของความเป็นพิษเฉียบพลันที่เกิดจากการได้รับฟีนอล โดยการรับประทาน การสูดดมหรือ สัมผัสทางผิวหนัง เนื่องจากฟีนอลมีฤทธิ์กัดกร่อน เนื้อเยื่อทำให้เกิดแผลไหม้ในบริเวณที่ได้รับสัมผัสโดยตรง เช่น ช่องปาก หลอดอาหาร กระเพาะอาหาร ตา และผิวหนัง โดยหากเข้าตาอาจทำให้มีอาการตาบอดได้ ฟีนอลสามารถถูกดูดซึมผ่านผิวหนังได้อย่างรวดเร็วและอาจทำให้เสียชีวิตภายในเวลา 10 นาที ในกรณีของความเป็นพิษเรื้อรังที่เกิดจากการได้รับฟีนอล เนื่องจากใช้ฟีนอลในการรักษาโรคและการผ่าตัด การได้รับฟีนอลเข้าสู่ร่างกายซ้ำหลายครั้งในปริมาณมากทำให้เกิดอาการ กลืนอาหารลำบาก น้ำลายไหล ท้องเสีย เบื่ออาหาร น้ำหนักตัวลด ปวดศีรษะ เป็นลม มึนงง อารมณ์แปรปรวน ตับและไตถูกทำลาย ปวดเมื่อยกล้ามเนื้อ อ่อนเพลีย ปัสสาวะมีสีคล้ำ ผิวหนังแตกเป็นแผล และอาจมีสีผิวผิดปกติ นอกจากนั้นการใช้สเปรย์หรือยาอมที่มีส่วนผสมของฟีนอลอาจทำให้มีอาการเจ็บคอบ่อย ๆ

2.3 สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Hoffmann และคณะ, 1995)

สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าเป็นสารที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งเป็นตัวกลางระหว่างฉนวนกับตัวนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำไฟฟ้ามีแถบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งหาได้จากความเป็นผลึกของสาร สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอยู่ในรูปโลหะออกไซด์หรือซัลไฟด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (cadmium sulfide, CdS) และสังกะสีออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) การกระจายตัวของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ถูกอธิบายโดยใช้ระดับเฟอร์มี (Fermi level) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า และคุณสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ที่อุณหภูมิเท่ากับศูนย์นั้นอิเล็กทรอนิกส์มีพลังงานต่ำกว่าระดับเฟอร์มีแต่ที่อุณหภูมิไม่เท่ากับศูนย์ ระดับพลังงานจะถูกสุมและอิเล็กทรอนิกส์จะมีพลังงานสูงกว่าระดับเฟอร์มี

ในระหว่างช่องว่างของแถบเต็มไปด้วยอิเล็กทรอนิกส์ แถบที่มีระดับพลังงานสูงสุดเรียกว่า แถบวาเลนซ์ (valence band, VB) และด้านบนของแถบอิเล็กทรอนิกส์เรียกว่า แถบการนำ (conduction band, CB) ความกว้างของแถบพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำคือ ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ (band gap) โครงสร้างโดยรวมของพลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์แสดงดังรูป 2.3 ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ถูกพิจารณาจากผนังที่อิเล็กทรอนิกส์ถูกกระตุ้นเพื่อให้เกิดความเป็นอิสระ ปริมาณของพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กทรอนิกส์จากแถบวา

เลนส์ไปยังแถบการนำเรียกว่า พลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ (band gap energy, E_g) อิเล็กตรอนบางตัวถูกกระตุ้นไปยังผนังและเข้าไปในแถบการนำซึ่งเรียกว่า อิเล็กตรอนแถบการนำ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์จะถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำพร้อมกันทำให้เกิดหลุม (hole, h^+) ที่ไม่มีอิเล็กตรอนขึ้นในแถบวาเลนซ์ ตารางที่ 2.2 แสดงตำแหน่งของแถบการนำ แถบวาเลนซ์ ช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์และค่าความยาวคลื่นของช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ (Carp และคณะ, 2004)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพลังงานช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์ (Hoffmann และคณะ, 1995)

ตารางที่ 2.2 ตำแหน่งของแถบอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าบางชนิด (Robertson, 1996)

สารกึ่งตัวนำ ไฟฟ้า	แถบวาเลนซ์ (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)	แถบการนำ (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)	ช่องว่างของแถบ อิเล็กทรอนิกส์ (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)	ความยาวคลื่นของ แถบอิเล็กทรอนิกส์ (นาโนเมตร)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.8	326
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

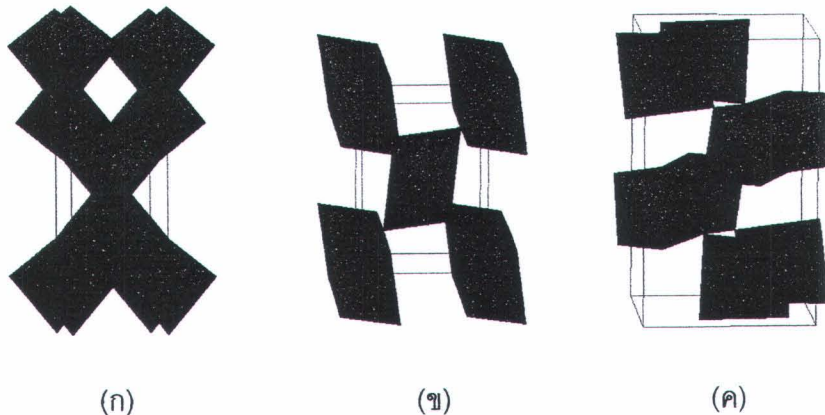
2.4 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO₂)

2.4.1 คำจำกัดความ (Carp และคณะ, 2004)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่อยู่ในรูปออกไซด์ของโลหะทรานซิชันมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalyst) โดยสามารถใช้แสงเพื่อกระตุ้นให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาแตกตัวเป็นประจุได้และสามารถนำมาใช้ในกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์และอนินทรีย์ทั้งในน้ำและอากาศ ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพดีเนื่องจากมีสมบัติโปร่งแสงทำให้แสงผ่านได้ดี มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการดูดซับ รวดเร็ว มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปและไม่ถูกทำลายเมื่อเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม และมีความสามารถในการละลายต่ำทำให้น้ำกลับมาใช้ใหม่ได้

2.4.2 โครงสร้างผลึกและสมบัติ

โดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน 4 รูปแบบ ได้แก่ อนาเทส (anatase) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) บรูคไคท์ (brookite) มีโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก (orthorhombic) รูไทล์ (rutile) มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และ TiO_2 (B) มีโครงสร้างแบบมอนอไซคลิก โครงสร้างแบบอนาเทส รูไทล์ และบรูคไคท์สามารถอธิบายในรูปแบบของออกตะฮีดรอล (octahedral form, TiO_2^{6-}) (Carp และคณะ, 2004) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีความแตกต่างกันเนื่องจากการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกันและรูปแบบการเรียงตัวของออกตะฮีดรอล โดยโครงสร้างผลึกอนาเทสเกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกตะฮีดรอล (รูปที่ 2.2ก) ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนของขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล (รูปที่ 2.2ข) และโครงสร้างผลึกบรูคไคท์เกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนของขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล (รูปที่ 2.2ค) (Fujishima และคณะ, 1999) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอนาเทสมีความว่องไวและความเสถียรมากกว่าโครงสร้างรูไทล์และบรูคไคท์อาจเนื่องจากความแตกต่างของโครงสร้างแถบพลังงานมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงมากกว่า (Cheng และคณะ, 1995)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของ (ก) อนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูคไคท์ (Carp และคณะ, 2000)

พื้นฐานการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์จากข้อมูลทางความร้อน (ตารางที่ 2.3) พบว่ารูไทล์เป็นสัณฐานที่มีความเสถียรมากสำหรับทุกอุณหภูมิและความดันที่มากกว่า 60 กิโลบาร์ พลังงานเสรีของกิบส์แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ขนาดอนุภาคมีความสัมพันธ์ในทางตรงกันข้ามกับความเสถียรของสัณฐาน โดยถ้าขนาดอนุภาคเล็กลงจะมีค่าพลังงานบนพื้นผิวลดลง นอกจากนี้ พลังงานเสรีกิบส์และความดันบนพื้นผิวขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ถ้าขนาดอนุภาคทั้ง 3 สัณฐานเท่ากัน พบว่าอนาเทสมีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่มากที่สุดเมื่อมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 11 นาโนเมตร ขณะที่รูคโคไทต์มีเสถียรภาพมากที่สุดเมื่อมีขนาดอนุภาคระหว่าง 11 ถึง 35 นาโนเมตร และรูไทล์มีความเสถียรภาพมากที่สุดเมื่อขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 35 นาโนเมตร (Carp และคณะ, 2004)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้ในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น พลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าการชนกันการหักเหสูง จึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางด้านการมองเห็นชนิดฟิล์มบาง (thin film optical device) หลายชนิด

ตารางที่ 2.3 สมบัติของรูไทล์และอนาเทส (Fujishima และคณะ, 1999)

สมบัติ	รูไทล์	อนาเทส
รูปแบบผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล
พลังงานของแถบอิเล็กทรอนิกส์ (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)	3.030	3.200
ความแข็ง (โมห์, Mohs)	6.0-7.0	5.5-6.0
ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	4.250	3.894
พลังงานอิสระกิบส์ (กิโลแคลอรีต่อโมล)	-212.6	-211.4
ค่าคงที่แลตทิซ, a (อังสตรอม)	4.593	3.784
ค่าคงที่แลตทิซ, c (อังสตรอม)	2.959	9.515
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	1858	เปลี่ยนไปเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800 องศาเซลเซียส

ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบแก๊ส (gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของแก๊สที่ภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบแก๊สออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังสามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น และพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงทั้งในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมและแบบไม่ใช้แสงร่วมได้ดีอีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (promoter) และตัวรองรับ (support) ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซิน สารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift กระบวนการสังเคราะห์สาร Fischer-Tropsch การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ (H_2S , SO_2) เป็นต้น (Fujishima และคณะ, 1999)

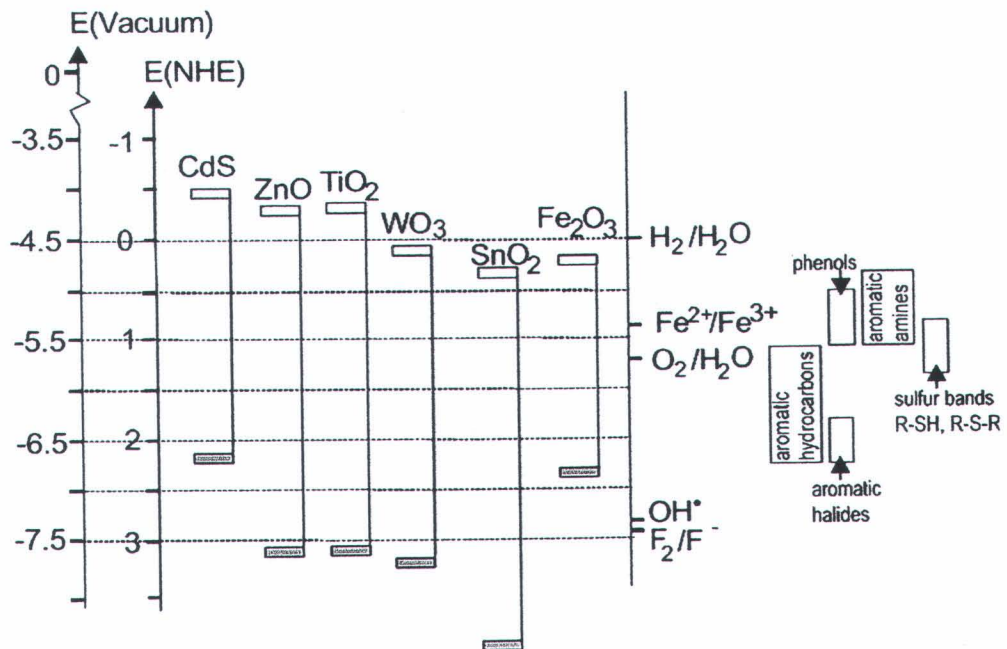
ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มีอยู่หลายชนิดตามที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่โครงสร้างอนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกของอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส นับจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอนาเทสเป็นรูไทล์เป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม) หรือเซรามิกที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (membrane) นอกจากอุณหภูมิแล้ว ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าว ได้แก่ ความดัน ปริมาณของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก การประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง โครงสร้างผลึกทั้งอนาเทสและรูไทล์จึงเป็นที่นิยมนำมาศึกษากันอย่างกว้างขวางสำหรับปฏิกิริยาเชิงแสงโดยปกตินั้น โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง คือ มีความว่องไวและเสถียรมากกว่าโครงสร้างผลึกแบบอื่น ๆ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างอนาเทสมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่า อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยาพบว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ (เช่น อนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) ถูกรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้มีตัวแปรหลายอย่างที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาคผลึก และที่สำคัญมาก คือ วิธีการสังเคราะห์ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Fujishima และ

คณะ, 1999) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีชื่อทางการค้า Degussa P-25 ประกอบด้วยโครงสร้างแบบอนาเทสและรูไทล์ในอัตราส่วน 80/20 ทำให้มีความว่องไวมากกว่าโครงสร้างแบบเดี่ยว การเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกอิเล็กตรอนกับหลุมของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.3 ลักษณะของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ซึ่งนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงกันมาก สารกึ่งตัวนำแตกต่างจากโลหะ คือ มีความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงาน ทำให้เกิดเป็นช่องว่างของระดับพลังงาน ส่งผลให้เกิดการแยกจากกันของอิเล็กตรอนและหลุมหลังจากที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนและหลุมมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดปฏิกิริยาในที่สุด ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของค่าแถบพลังงาน (energy band gap) ของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (redox) ของสารที่ถูกดูดซับ (Fujishima และคณะ, 1999) ช่องว่างของระดับพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ที่ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้แสงอัลตราไวโอเล็ต (ประมาณ 380 นาโนเมตร) (Reutergardh และ langphasuk, 1997)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถดูดซับสารที่ทำปฏิกิริยา 2 ตัวพร้อมกันซึ่งสามารถจ่ายอิเล็กตรอนและรับอิเล็กตรอนจากการกระตุ้นโฟตอนผ่านการดูดซับ ($h\nu \geq E_g$) แถบช่องว่างของสารกึ่งตัวนำและพลังงานศักย์ย้อนกลับแสดงดังรูปที่ 2.5 สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถเหนี่ยวนำแสงทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนตัวไปดูดซับบนผิวของอนุภาคซึ่งถูกควบคุมจากตำแหน่งพลังงานช่องว่างของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าและพลังงานศักย์ย้อนกลับของตัวดูดซับระดับพลังงานด้านล่างของแถบการนำเกิดปฏิกิริยารีดักชันของอิเล็กตรอนเชิงแสง (photoelectrons) ระดับพลังงานด้านบนของแถบวาเลนซ์หาได้จากความสามารถในการออกซิไดซ์ของหลุมในแต่ละด้านสะท้อนให้เห็นถึงความสามารถของระบบในการสนับสนุนปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน (Rajeshwar, 1995)



รูปที่ 2.5 แถบของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าด้วยพลังงานศักย์ย้อนกลับ (redox potentials) (Carp และคณะ, 2004)

2.5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic process)

2.5.1 ข้อมูลทั่วไป

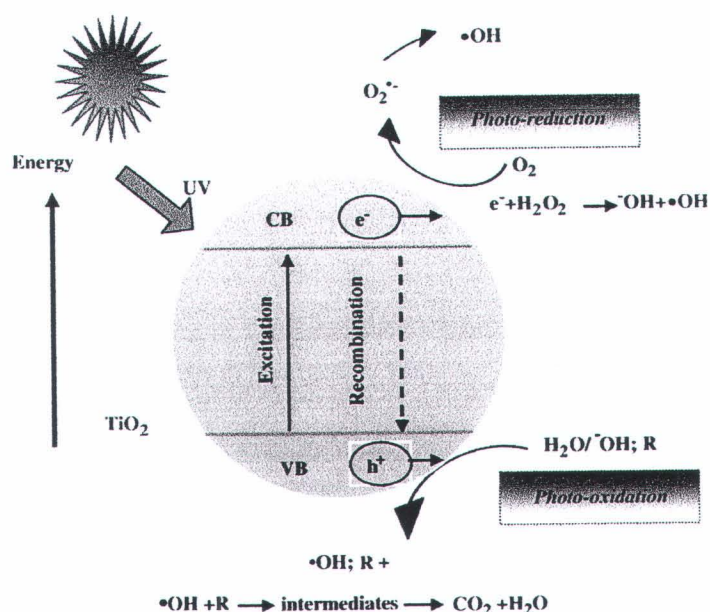
กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นส่วนหนึ่งของเทคโนโลยีออกซิเดชันสมัยใหม่ (Advanced Oxidation Technologies, AOTs) ซึ่งเป็นการประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำที่ประกอบด้วยสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารชีวภาพให้เป็นน้ำที่มีความบริสุทธิ์ เนื่องจากกระบวนการนี้สามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพให้กลายเป็นสารประกอบที่มีความเป็นพิษเพียงเล็กน้อยหรือไม่มี ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้ส่วนใหญ่ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ (Litter, 1999)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงขึ้นอยู่กับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการดูดซับสารก่อกมลพิษบนพื้นผิวและการดูดซับแสงโดยใช้ช่วงแสงที่เหมาะสม (Hermann, 1999) สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอาศัยแสงนั้นควรจะอยู่ในรูปออกไซด์หรือซัลไฟด์

ของโลหะ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และสังกะสีออกไซด์ (ZnO) โดยสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าแคดเมียมซัลไฟด์หรือสังกะสีออกไซด์ไม่นิยมนำมาใช้ เนื่องจากความเป็นพิษของสารเหล่านี้ โดยพบว่าเมื่อนำแสงให้แก่วัสดุละลายที่มีสังกะสีออกไซด์ปนอยู่ สังกะสีออกไซด์จะถูกกัดกร่อนด้วยแสงทำให้เกิดสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) ที่มีสมบัติเป็นพิษขึ้น และพบว่าแคดเมียมซัลไฟด์นั้นมีปัญหาทางด้านความเป็นพิษ เนื่องจากแคดเมียมซัลไฟด์สามารถถูกกัดกร่อนได้ด้วยแสงและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีความว่องไวน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (Hermann, 1999) ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียรภาพสูงและไม่ละลายในสารละลายเหมือนกับสังกะสีออกไซด์และแคดเมียมซัลไฟด์ ส่วนข้อดีอื่น ๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ไม่เป็นพิษ และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาไม่แพง ยิ่งไปกว่านั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีความต้านทานการกัดกร่อนและไม่สูญเสียความว่องไวไปเมื่อถูกนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง (Barbeni และคณะ, 1985)

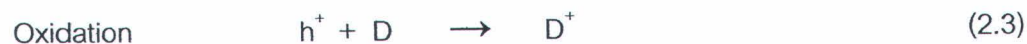
2.5.2 หลักการของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

คำว่า “photocatalytic” มาจาก photo และ catalyst ดังนั้นกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจึงหมายถึงกระบวนการที่แสงและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ร่วมกันเพื่อเร่งให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical transformations) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นกระบวนการที่สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่มีความเป็นพิษสูงและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพให้กลายเป็นสารประกอบที่มีพิษเพียงเล็กน้อยหรือไม่มี ความแตกต่างระหว่างการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม) และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง คือ วิธีการที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการกระตุ้นด้วยความร้อนจะถูกแทนที่โดยการกระตุ้นด้วยความเข้มแสง (Herrmann, 1999) โดยที่การให้พลังงานแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างของแถบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นค่าของความแตกต่างระหว่างพลังงานของแถบการนำกับแถบวาเลนซ์สำหรับแสงที่ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมักเป็นแสงอัลตราไวโอเล็ตเนื่องจากพลังงานแสงที่ให้แก่วัสดุมีค่ามากกว่าค่าพลังงานของแถบช่องว่างทำให้เกิดเป็นการกระตุ้นการเกิดอิเล็กตรอน (e^-) ในแถบการนำและหลุม (h^+) ในแถบวาเลนซ์ (รูปที่ 2.6) โดยหลุมมีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) และอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) ทำให้เกิดอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล (Yu และคณะ, 2000)



รูปที่ 2.6 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Ahmed, 2010)

หลังจากที่สารละลายที่มีสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมเกิดเป็นอิเล็กตรอนกับหลุมแสดงดังสมการ 2.1 อิเล็กตรอนและหลุมที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงสามารถรวมตัวกันอีกได้อย่างรวดเร็วในเวลาเพียงหนึ่งส่วนล้านของหนึ่งวินาที ทำให้เกิดความร้อนขึ้นแสดงดังสมการ 2.2 หรือคู่อิเล็กตรอนและหลุมอาจจับอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำซึ่งคู่อิเล็กตรอนและหลุมสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ที่ดูดซับหรืออยู่ใกล้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ถ้าสารที่มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor; D) ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารนี้จะทำปฏิกิริยากับหลุมและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นแสดงดังสมการ 2.3 ในทางตรงข้ามถ้าสารที่มีสมบัติเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor; A) ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารนี้จะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชันขึ้นแสดงดังสมการ 2.4 (Robertson, 1996)



สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีกลไกทางเคมีที่เป็นไปได้ 2 กลไก คือ 1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงกับหลุม และ 2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยประจุไฮดรอกซิล ($\text{OH}^\cdot$) (Ilsz และ Dombi, 1999) โดยประจุไฮดรอกซิลหรือโมเลกุลของน้ำที่อยู่ผิวเปรียบเสมือนกับดักของหลุมก่อให้เกิดอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ซึ่งโดยปกติการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยประจุไฮดรอกซิลมีแนวโน้มเป็นกลไกหลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ส่วนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงกับหลุมนั้น หลุมจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลเหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้อย่างรวดเร็วและไม่มี ความจำเพาะเจาะจง การยับยั้งการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและหลุมมีความจำเป็นต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของการถ่ายเทประจุของสารกึ่งตัวนำกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและหลุมจะเป็นการขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Chiou และคณะ, 2007) การเติมออกซิเจนให้แก่ระบบจึงเปรียบเสมือนเป็นกับดักสำหรับอิเล็กตรอนนำไปสู่การเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ($\text{O}_2^\cdot$) ซึ่งไม่เสถียร สารจำพวกอนุมูลอิสระที่มีความว่องไว ($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$) จะจับกับโมเลกุลของฟีนอลในน้ำแล้วเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและออกซิเดชัน จนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ โดยสารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบซัลเฟอร์และหมู่ฮาโลเจนจะถูกออกซิไดซ์ได้ ผลิตภัณฑ์ คือ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และเฮไลด์ (X^-) ตามลำดับ (Litter, 1999)

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังสมการ 2.5-2.16 (Litter, 1999) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนในแถบนำกับหลุมในแถบวาเลนซ์สามารถรวมตัวกันอีกได้อย่างรวดเร็วแสดงดังสมการ 2.5 หลุมในแถบวาเลนซ์ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแสดงดังสมการ 2.6 หลุมในแถบวาเลนซ์ทำปฏิกิริยากับประจุไฮดรอกซิลเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแสดงดังสมการ 2.7 หลุมทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเป็นตัวให้อิเล็กตรอนถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 2.8 อนุมูลอิสระของไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์แสดงดังสมการ 2.9 อิเล็กตรอนในแถบการนำทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่มีสมบัติรับอิเล็กตรอนถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการ 2.10 อิเล็กตรอนในแถบการนำทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นเปอร์อนุมูลไฮดรอกซิลสามารถเป็นไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์ซึ่งไม่เสถียรแสดงดังสมการ 2.11 เปอร์อนุมูลไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนในแถบการนำเกิดเป็นโมเลกุลของน้ำแสดงดังสมการ 2.12 เปอร์อนุมูลไฮดรอกซิลเกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจนแสดงดังสมการ 2.13 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับซูเปอร์ออกไซด์เกิดเป็น

อนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแสดงดังสมการ 2.14 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแสดงดังสมการ 2.15 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนในแถบการนำเกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลแสดงดังสมการ 2.16



อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงส่วนใหญ่เป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์-ฮินเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood model) (Chiou และคณะ, 2007) ในการอธิบายถึงลักษณะของปฏิกิริยาเกี่ยวกับอัตราเร็วในการสลายสารอินทรีย์ในรูปแบบของการหายไปของสารอินทรีย์หรือการเกิดขึ้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พลั๊กซ์ของแสงมีความสำคัญมากในการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากการให้แสงแก่ระบบมากเกินไปจะทำให้เกิดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและหลุมขึ้นอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่สูงมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงที่สูงขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงทำให้ความถี่ในการชนกันระหว่างสารอินทรีย์และสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า และ

พบว่าไอออนของโลหะหรือสารอินทรีย์ที่อยู่สารละลายนั้นมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง (Litter, 1999)

การกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษซึ่งปนเปื้อนอยู่ในน้ำและอากาศด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นวิธีการที่มีประโยชน์มากในการแก้ไขปัญหาการปนเปื้อนของสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้เงินลงทุนต่ำ และใช้แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานได้ แต่ปัจจุบันยังมีการศึกษาวิจัยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา และลดระยะเวลาในการกำจัดสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นจะต้องระมัดระวังในการควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่อาจเป็นอันตรายมากกว่าอันตรายจากสารอินทรีย์ตั้งต้น ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ (Litter, 1999)

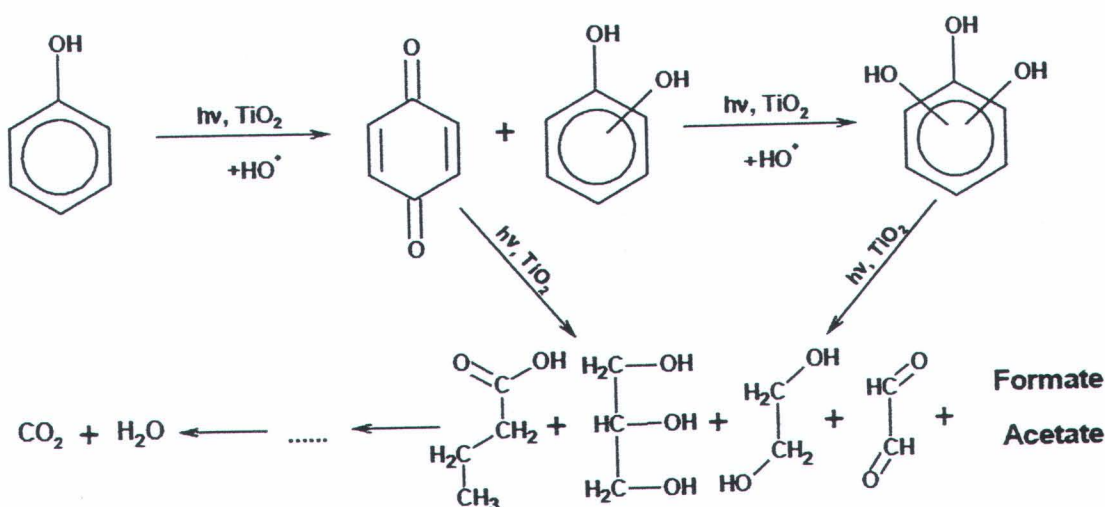
ปฏิกิริยาเชิงแสงสามารถใช้กำจัดสารอินทรีย์หรือจุลินทรีย์ต่าง ๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำและอากาศได้หลายชนิด เช่น สารประกอบคลอรีนของแอลเคนและแอลคีน ฟีนอล อะโรแมติก แอลดีไฮด์ กรดอินทรีย์ และเอมีน เป็นต้น (Robertson, 1996) ซึ่งสารประกอบที่สามารถกำจัดด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สารประกอบที่สามารถจัดด้วยปฏิกิริยาเชิงแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Robertson, 1996)

ชนิดของสารประกอบ	ตัวอย่าง
Alkanes	methane; pentane; heptane; n-dodecane; cyclohexane; paraffin
Haloalkanes	mono-, di-, tri-, and tetrachloromethane; dichloroethane; pentachloroethane; di and tribromoethane; 1:2-dichloropropane
Aliphatic alcohols	methanol; ethanol; n- and iso-propanol; butanol; penta-1:4-diol
Aliphatic carboxylic acids	methanoic; ethanoic; trichloroacetic; butyric; oxalic
Alkenes	propene; cyclohexene
Haloalkenes	di-, tri- and tetra-chloroethene; hexafluoropropene
Aromatics	benzene; naphthalene
Haloaromatics	chloro and bromobenzene; chlorobenzenes; halophenols
Phenols	phenol; hydroquinone; catecol; resorcinol; cresol; nitrophenol
Aromatic carboxylic acids	benzoic; phthalic; salicyclic
Polymers	polyethylene; PVC
Surfactants	polyethylene glycol; p-nonyl phenyl ether; sodium dodecyl; benzene sulphonate; paraxon; malathion
Herbicides	methyl viologen; atrazine; simazine; bentazon
Pesticides	DDT; parathion; lindane; monocrotophos
Dyes	methylene blue; rhodamine B; methyl orange; fluorescein
Explosives	trinitrotoluene
Bacteria	<i>E. Coli</i>

2.5.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงแสงของฟีนอล

ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการขจัดฟีนอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ตแสดงดังรูปที่ 2.7 ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนกับหลุม เมื่อออกซิเจนจับตัวกับอิเล็กตรอนเกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลและโมเลกุลของน้ำจับตัวกับหลุมเกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล อนุมูลไฮดรอกซิลจับตัวเป็นฟีนอลเกิดเป็นไฮโดรควิโนน (hydroquinone) เรซอร์ซินอล (resorcinol) แคทโฮล (catechol) นอกจากนี้รูปแบบของเบนโซควิโนน (benzoquinone) ได้จาก 3 วิธีด้วยกัน ได้แก่ 1) การดึงอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลของไฮโดรควิโนน 2) การทำปฏิกิริยาในหลุมของไทเทเนียมไดออกไซด์ 3) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของไฮโดรควิโนนจากออกซิเจนในน้ำ หลังจากนั้นแคทโฮลทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ตเกิดเป็นไกลคอล (glycol) เรซอร์ซินอลทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ตเกิดเป็นกรดบิวทาโนอิก (butanoic acid anhydride) ไฮโดรควิโนนทำปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ตเกิดเป็นกลีเซอริน (glycerin) และอีเทนไดออล (ethanedial) เบนโซควิโนนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างรวดเร็วประมาณ 40% เกิดเป็นสารประกอบอะลิฟาติกที่ประกอบด้วยออกซิเจนและภายใต้สภาวะเดียวกันจะเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรควิโนนประมาณ 60% นอกจากนี้สารตัวกลางที่ได้จากการทำปฏิกิริยาจะได้กรดฟอร์มิกและกรดอะซิติก สุดท้ายของปฏิกิริยาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ (Sobczyn'ski และคณะ, 2004)

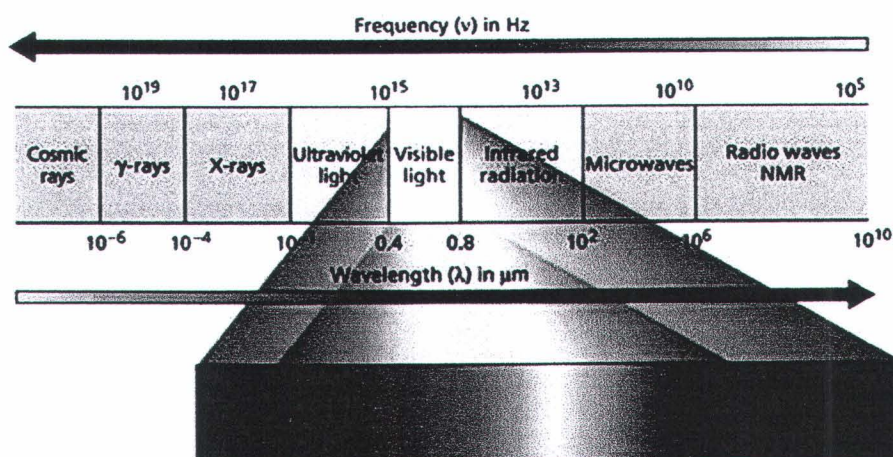


รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดออกซิเดชันเชิงแสงของฟีนอล (Sobczyn'ski และคณะ, 2004)

2.6 แสง

แสงเป็นรูปแบบของคลื่นพลังงานซึ่งแสงแต่ละชนิดสามารถจำแนกออกได้ด้วยควมยาวคลื่นที่แตกต่างกันดังรูปที่ 2.8 แสงขาวเป็นเพียงส่วนหนึ่งของแถบความยาวคลื่นแสงทั้งหมดซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร แต่โดยปกติแล้วแสงขาวไม่ถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเนื่องจากทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการนี้คือไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีพลังงานของช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งจะตกอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตจึงถูกนำมาใช้สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Fujishima และคณะ, 1999) ชนิดของแสงอัลตราไวโอเล็ตแบ่งออกตามความยาวคลื่นดังนี้

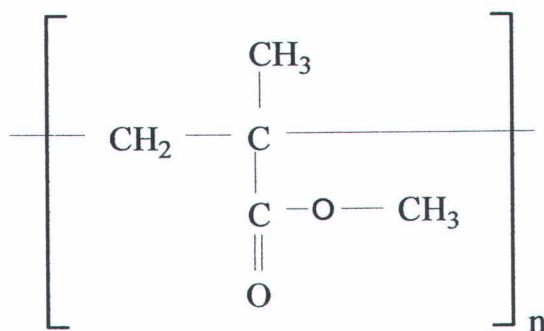
- UV-A มีความยาวคลื่น 315-380 นาโนเมตร เป็นรังสี UV ที่สามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ได้หลายด้าน โดยเฉพาะทางด้านเคมีและฟิสิกส์
- UV-B มีความยาวคลื่น 280-315 นาโนเมตร เป็นรังสี UV ที่มีประโยชน์ในการรักษาโรคผิวหนังบางชนิดได้ แต่หากสัมผัสผิวนานเกินไปอาจก่อให้เกิดการไหม้ของผิวหนัง (sunburn or erythema) และการอักเสบของตาได้
- UV-C มีความยาวคลื่น 100-280 นาโนเมตร เป็นรังสี UV ที่มีประโยชน์ในการฆ่าเชื้อโรคได้ แต่อาจทำอันตรายผิวหนังและตาได้อย่างรุนแรงหากได้รับรังสีเป็นปริมาณที่มากเกินไป



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมของแสง (Fujishima และคณะ, 1999)

2.7 พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Polymethylmethacrylate)

พอลิเมทิลเมทาคริเลตหรืออะคริลิกเป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก (atactic) ดังรูปที่ 2.9 โดยโมเลกุลมีกิ่งหรือแขนที่ไม่แน่นอน พอลิเมทิลเมทาคริเลตสามารถเตรียมโดยกระบวนการแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย หรือแบบอิมัลชันก็ได้ขึ้นอยู่กับ การนำไปใช้งาน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ เบนโซิลเปอร์ออกไซด์ พอลิเมอร์ไรเซชัน เกิดแบบลูกโซ่ของอนุมูลอิสระ ถ้าใช้เทคนิคแบบแขวนลอย ตัวแขวนลอยนิยมใช้ คือ โซเดียมพอลิอะคริเลต โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 95-110 องศาเซลเซียส จะได้พอลิเมอร์ออกมาในขั้นสุดท้าย เป็นเม็ดเล็ก ๆ พอลิเมทิลเมทาคริเลตมีความเหนียวกว่าพอลิสไตรีน มีความโปร่งใสมาก (ยอมให้แสงผ่านได้ถึง 92%) มีน้ำหนักเบา และมีความต้านทานต่อสภาวะแวดล้อมได้ดีและทนต่อสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ดี รวมทั้งกรดและด่างเจือจาง จึงนิยมนำมาทำเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น แผ่นป้ายโฆษณา เลนส์ กระจกไฟ ภาชนะและถ้วยบรรจุของเหลวชนิดใส อุตสาหกรรมที่ใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตมากที่สุด คือ รถยนต์ เครื่องบิน และเรือ โดยใช้ทำไฟข้างหน้า ไฟข้างท้าย ไฟเลี้ยว พวงมาลัย ตลอดจนสารเคลือบผิวเป็นต้น (ปรีชา พหลเทพ, 2549)



รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethylmethacrylate)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Addamo และคณะ (2008) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จากไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (titanium tetraisopropoxide) บนตัวรองรับแก้วที่ผ่านการเตรียมผิวด้วยซิลิกอนออกไซด์ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีความมีขั้วสูงและโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่อยู่ในรูปอนาเทส เมื่อนำไปทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีประสิทธิภาพในการสลายไอโซโพรพานอลภายในเวลา 7 ชั่วโมง กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ และเกิดโพรพาโนน (propanone) เป็นสารตัวกลางที่สามารถตรวจวัดได้ นอกจากนี้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับ การเตรียมผิวก่อนทำการเคลือบและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้

Barakat และคณะ (2005) ศึกษาผลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายฟีนอลและคลอโรฟีนอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และแสงอัลตราไวโอเล็ตช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยระบบที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ และแสงอัลตราไวโอเล็ตมีประสิทธิภาพในการสลายฟีนอลมากกว่าระบบที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับแสงอัลตราไวโอเล็ต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ช่วยเพิ่มอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการสลายฟีนอลและคลอโรฟีนอลเพิ่มขึ้น สารอินทรีย์ถูกดูดซับภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการสลายฟีนอลสูงสุดถึง 97%

Hu และ Yuan (2006) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์ ได้แก่ พอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิเมทิลเมทาคริเลตเคลือบด้วยซิลิกอนออกไซด์ ยางซิลิโคนเคลือบด้วยซิลิกอนออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ (dip-coating process) จากโซลไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส พบว่าโซลไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 5 นาโนเมตร ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนตัวรองรับพอลิเมอร์มีความเป็นรูพรุนและขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 35~47 นาโนเมตร อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการรวมตัวกันระหว่างกระบวนการเคลือบบนตัวรองรับพอลิเมอร์โดยปรับปรุงการเคลือบผิวด้วยซิลิกอนออกไซด์ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อช่วยเพิ่ม

ความมีตัวของฟิล์มบางบนตัวรองรับ ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนพอลิเมทิลเมทาคริเลต พอลิเมทิลเมทาคริเลตเคลือบด้วยซิลิกอนออกไซด์ ยางซิลิโคนเคลือบบนซิลิกอนออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการสลาย Brilliant red dye X-3B โดยความเข้มข้นของ Brilliant red dye X-3B ลดลงเหลือ 0.17 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 105 นาที 0.28 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 60 นาที 1.30 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายในเวลา 120 นาที ตามลำดับ นอกจากนี้ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีข้อดี เช่น เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำ

Jain และ Shrivastava (2008) ศึกษากระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสีย้อมไซยาโนซีน (cyanosine dye) โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ภายใต้ภาวะต่าง ๆ โดยปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าความเป็นกรด-เบส และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และตัวรับอิเล็กตรอน พบว่าอัตราการสลายสีย้อมไซยาโนซีนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับ 0.04 กรัม/ลิตร ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและค่าความเป็นกรด-เบสมีผลต่อการสลายสีย้อมเช่นกัน โดยค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 8 นอกจากนี้ระบบที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแสงอัลตราไวโอเล็ตมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงสุดถึง 82.45%

Kazuya และคณะ (2003) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (polydimethylsiloxane) บนพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่อุณหภูมิต่ำโดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิคการปั่น (spin-coating) ซึ่งฟิล์มบางมีความโปร่งแสงสูงขึ้นถึง 90% และโครงสร้างผลึกอยู่ในรูปอนาเทส เมื่ออบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มบางผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และพอลิไดเมทิลซิลอกเซนให้ประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลู (methylene blue) และอะเซทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) มากกว่า 90% นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณพอลิไดเมทิลซิลอกเซนทำให้ประสิทธิภาพในการสลายเมทิลีนบลูลดลงและเกิดการเสื่อมสภาพของแผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลตประมาณ 23.7% โดยน้ำหนัก

Qamar และคณะ (2005) ศึกษาการกำจัดอนุพันธ์ของสีย้อม 2 ชนิด ได้แก่ โครโมโทรป 2 บี (chromotrope 2B) และอะมิโดแบล็ค 10 บี (amido black 10B) ด้วยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการละลายที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์แขวนลอยอยู่ภายใต้ภาวะต่าง ๆ โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ชนิดของไทเทเนียมไดออกไซด์ ความเป็นกรด-เบส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น ชนิดของตัวรับอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน ได้แก่

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โพแทสเซียมโบรเมต (KBrO_3) และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ($[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$) รวมถึงโมเลกุลของออกซิเจน พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดพี-25 มีประสิทธิภาพในการกำจัดอนุพันธ์ของสีย้อมทั้ง 2 ชนิดมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด UV-100 และ PC500 เมื่อความเป็นกรด-เบสสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการสลายอนุพันธ์สีย้อมทั้ง 2 ชนิดเพิ่มขึ้น และสูงสุดที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 9 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นส่งผลให้อัตราการสลายอนุพันธ์สีย้อมทั้ง 2 ชนิดลดลง และเมื่อใช้ชนิดของตัวรับอิเล็กตรอนเติมลงไปในสารละลาย พบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โพแทสเซียมโบรเมต และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ช่วยเพิ่มอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลและลดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับหลุม

Swarnalatha และ Anjaneyalu (2004) ศึกษาการออกซิไดซ์ 2,6 ไดไนโตรฟีนอล (2,6-dinitrophenol) โดยกระบวนการออกซิเดชันเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดพี-25 (TiO_2 -P25) แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ออกไซด์ จากการทดลองบ่งชี้ว่าสารละลายที่แขวนลอยด้วย TiO_2 -P25 ให้ประสิทธิภาพสูงสุดในกระบวนการสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ความยาวคลื่นแสง 254 นาโนเมตร นอกจากนั้นได้ศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอล ระยะเวลาของการฉายแสง ค่าความเป็นกรด-เบส รวมถึงผลของการให้ออกซิเจนและไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพการสลาย 2,6 ไดไนโตรฟีนอล ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 1 กรัมส่งผลให้ระดับการขจัด 2,6 ไดไนโตรฟีนอลสูงถึง 90% จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปเรื่อย ๆ ความสามารถในการขจัดจะลดลง ส่วนที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอลและค่าความเป็นกรด-เบสสูง ๆ จะส่งผลให้อัตราการกำจัดลดลงเช่นกัน โดยค่าความเป็นกรด-เบสที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 8 และเมื่อให้ระยะเวลาของการฉายแสงนานขึ้น พบว่าความเข้มข้นของ 2,6 ไดไนโตรฟีนอลลดลง โดยที่ระยะเวลาของการฉายแสงมากกว่า 3 ชั่วโมง 2,6 ไดไนโตรฟีนอลจะถูกสลายไปอย่างสมบูรณ์ และภายใต้ภาวะที่เหมาะสมการให้ออกซิเจนแก่สารละลายจะให้อัตราการขจัดเร็วกว่าแก๊สไนโตรเจน

Yang และคณะ (2006) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์อะคริโลไนไตรล์-บิวตะไดอีน-สไตรีน (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) และสไตรีน (polystyrene) โดยเทคนิคการจุ่มเคลือบ มีการเติมแอซีทิลอะซีโตน (acetylacetone) ลงในโซลไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อช่วยลดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ โปร่งใส กระจายตัวดีขึ้นและมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเพิ่มความหนาของฟิล์มและอัตราส่วนโดยโมลของแอซีทิลอะซีโตนต่อไทเทเนียมทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีรอย

แตกและรุกรานเกิดขึ้นบนผิวของฟิล์มเนื่องจากการระเหยและการสลายตัวของสารละลายและแอซีทิลอะซีโตน ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีความต้านทานต่อตัวทำละลายและความมีขี้สูงระหว่างผิวของฟิล์มบางกับตัวรองรับ เมื่อนำไปทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการสลายเมทิลลีนบลูภายในเวลา 180 นาที

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเทคนิคการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมาใช้เป็นวิธีการบำบัดหรือขจัดสารประกอบฟีนอลออกจากน้ำเสียก่อนที่จะปล่อยน้ำเสียออกสู่แหล่งน้ำตามธรรมชาติ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการสะสมหรือเกิดการอุดตันภายในเครื่องมือและประหยัดค่าใช้จ่ายที่ต้องเสียไปในการแยกอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ออกภายหลังการใช้งาน จึงมีความจำเป็นที่จะต้องฝังไทเทเนียมไดออกไซด์บนตัวรองรับเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการลดปริมาณฟีนอลในน้ำเสียจำลอง