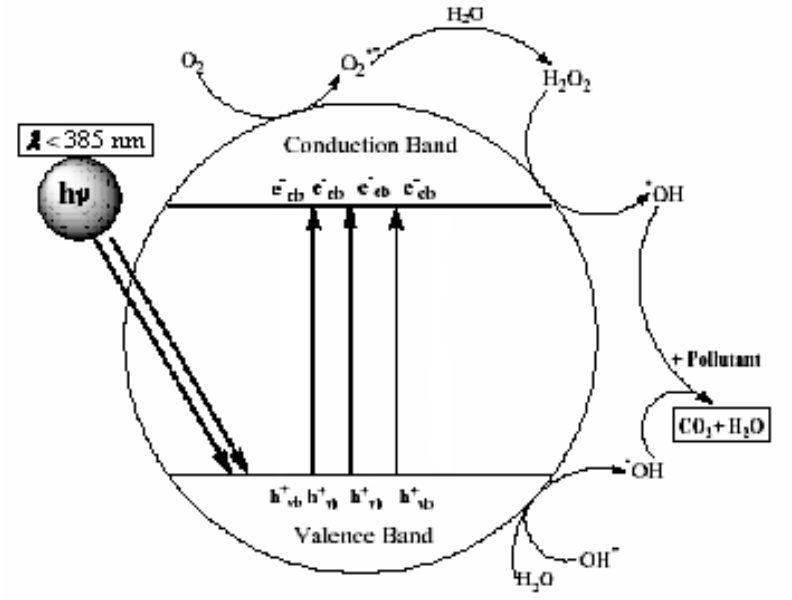
บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกถูกค้นพบโดย Fujishima เมื่อปี ค.ศ. 1967 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 1



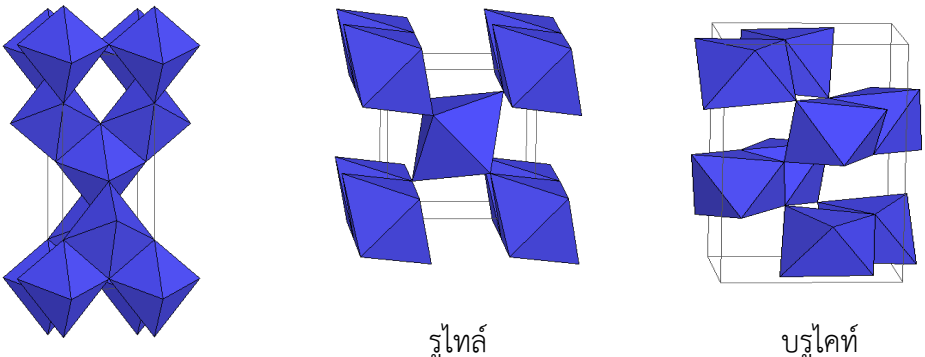
รูปที่ 1 Photocatalytic process using TiO_2 as photocatalyst

เมื่อมีแสงมากระทบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valence Band, VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction Band, CB) ส่งผลให้โมเลกุลของออกซิเจนมีพลังงานเพิ่มขึ้น และเรียกออกซิเจนนี้ว่า ซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลแอนไอออน (O_2^-) กระบวนการที่ถูกกระตุ้นนี้เกิดขึ้นหลังจากเกิดช่องว่าง (Vacancy) เมื่อประจุบวกหลุดออกไปหรือที่เรียกว่า hole (h^+) และ h^+ นี้ทำให้เกิดการ oxidizing อย่างรุนแรงหรือทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคอล (OH•) ทำให้สารพิษต่างๆ น้ำ และออกซิเจนเกิดปฏิกิริยา รีดอกซ์กับ $e^-_{c.b.}$–$h^+_{v.b}$ pair ที่ดูดซับอยู่บนผิวของเซมิคอนดักเตอร์ทำให้สารพิษเกิดการสลายตัวได้ [1,2] ซึ่งกลไกในการสลายสารพิษ [3] แสดงดังสมการต่อไปนี้

1. $TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$ .....(1)
2. $(O_2)_{ads} + e_{CB}^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ .....(2)
3. $(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-)_{ads} + h_{VB}^+ \rightarrow H^+ + OH^\bullet$ .....(3)
4. $O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$ .....(4)
5. $2\ HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ .....(5)
6. $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\bullet + OH^-$ .....(6)
7. $R + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ .....(7)
8. $R + h^+ \rightarrow R^{+\bullet} \rightarrow$ degradation products .....(8)

ไทเทเนียมไดออกไซด์

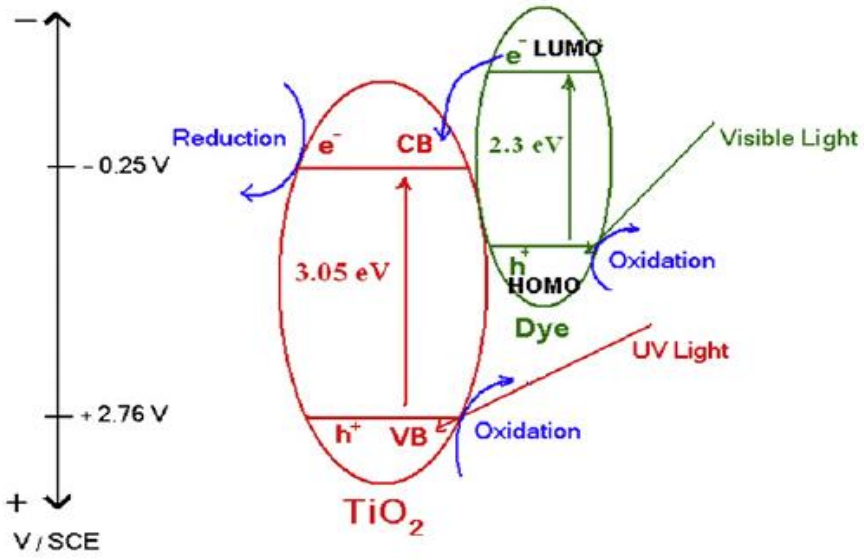
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือ ไทเทเนีย นิยมใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงการสลายสารพิษทั้งในน้ำเสียและอากาศ เนื่องจากเป็นสารเคมีที่เสถียรต่อปฏิกิริยาเคมี ไม่เป็นพิษ และราคาไม่แพง ไทเทเนียมไดออกไซด์มีผลึก 3 แบบคือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูไคท์ (brookite) โดยผลึกแต่ละแบบมีความสามารถในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแตกต่างกัน โดยอนาเทสมีความสามารถในการเป็นคะตะลิสต์ดีกว่ารูไทล์และบรูไคท์ แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกมีผลต่อความสามารถในการเป็น คะตะลิสต์ และนอกจากนี้การสังเคราะห์ที่สภาวะต่างกัน ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว อัตราส่วนระหว่างผลึก แบบอนาเทสและรูไทล์ ความเข้มแสง และสารที่ต้องการสลาย ก็มีผลต่อความสามารถในการเป็นคะตะลิสต์ด้วย [4]



รูไทล์ บรูไคท์

รูปที่ 2 TiO_2 structure (http://ruby.colorado.edu)

การใช้สีย้อมเป็นตัวเซนซิไทซ์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Dye sensitized-TiO_2) เป็นวิธีการหนึ่งที่เพิ่มประสิทธิภาพการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ให้มีประสิทธิภาพดีขึ้นภายใต้แสงวิซิเบิล สีย้อมที่นิยมใช้ได้แก่ erythrosine B [5], rose Bengal [6], porphyrin [7], xanthenes [8], phycocyanin [9], ruthenium dye [10], curcumin [11], anthocyanin [12], Benzimidazolone Yellow H3G [13] และอื่นๆ [14-16] โดยกลไกการทำงานของ Dye sensitized-TiO_2 แสดงดังรูปที่ 3 และ 4



รูปที่ 3 Dye-sensitized TiO_2 mechanism [12]

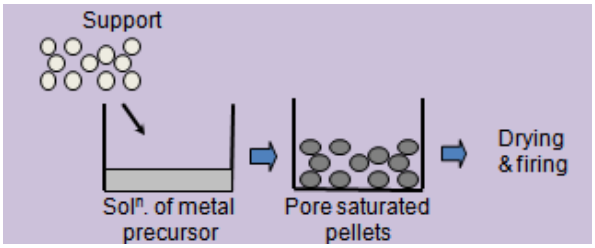
$$TiO_2/Dye + h\nu \rightarrow TiO_2/Dye^*$$
$$TiO_2/Dye^* \rightarrow TiO_2/(Dye^+ + e^-_{CB})$$
$$TiO_2/(Dye^+ + e^-_{CB}) + MB \rightarrow TiO_2/(A + e^-_{CB}) + MB^{+*}$$
$$TiO_2/(Dye + e^-_{CB}) + O_2 \rightarrow TiO_2/Dye + {}^{\bullet}O_2^-$$
$${}^{\bullet}O_2^- + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}HO_2$$
$${}^{\bullet}O_2^-/{}^{\bullet}HO_2 + MB/MB^{+*} \rightarrow \text{Products}$$

($h\nu$ = visible light; TiO_2/A = TiO_2/anthocyanin ; e^-_{CB} is electron injected to the semiconductor conduction band; MB = **methylene blue**)

รูปที่ 4 Proposed mechanism for methylene blue photodegradation catalyzed by Dye-sensitized TiO_2 [12]

วิธีการจุ่มชุบ (Impregnation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับที่นิยมใช้กันมาก โดยแช่ตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ การทำให้ตัวรองรับดูดซับไอออนของโลหะลงบนรูพรุนของตัวรองรับ ซึ่งพบว่าวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและสามารถควบคุมปริมาณของสารที่ต้องการจุ่มชุบได้



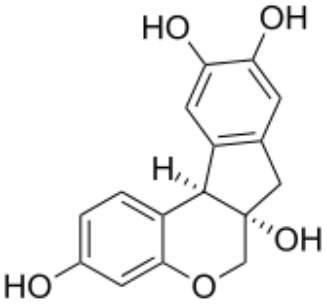
รูปที่ 5 แบบจำลองกระบวนการจุ่มชุบ (Impregnation method)
(https://en.wikipedia.org/wiki/Incipient_wetness_impregnation)

สีธรรมชาติ

สีธรรมชาติส่วนใหญ่จะได้มาจากทั้งพืชและสัตว์ ได้แก่ สีแดง มาจากวัตถุดิบจากพืชหลายชนิด เช่น ยอป่า เปลือกต้นสะเดา ไม้ฝาง เมล็ดคำแสด โดยส่วนใหญ่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแอนทราควิโนน (anthraquinone) และ ฟลาโวนอยด์ (flavonoid) นอกจากนี้ยังได้จากสัตว์ที่เป็นตัวเบียนของพืช เช่น ครั่ง (lac) เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาสีแดงจากครั่งและไม้ฝาง สีเหลืองจากรงทองและแก่นขนุน

แก่นฝาง (Caesalpinia sappan)

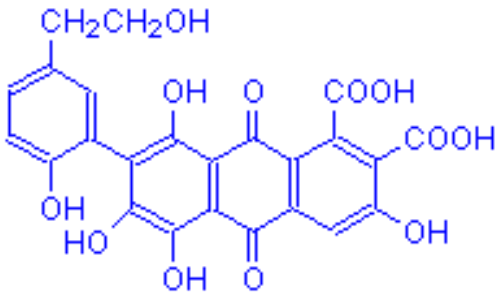
แก่นฝางเป็นพืชสมุนไพร มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Caesalpinia sappan Linn*. มีคุณสมบัติเป็นช่วยบำรุงโลหิต ขับเสมหะ ใช้เป็นยาแก้อักเสบ สีผสมอาหาร เครื่องดื่มและเครื่องสำอางและเป็นสาร antioxidant ที่ดีมาก สำหรับสารให้สีแดงในฝาง คือ brazilin เป็นสารกลุ่ม flavonoid



รูปที่ 6 โครงสร้างของ brazilin ในแก่นฝาง (https://en.wikipedia.org/wiki/Brazilin)

ครั่ง (Lac)

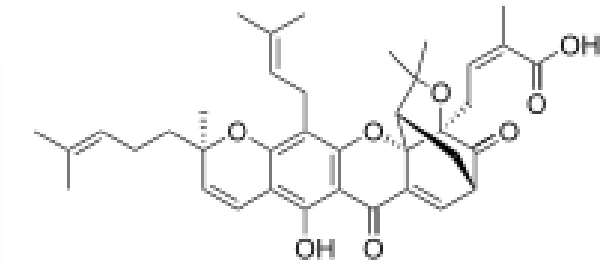
ครั่ง คือ ยางหรือชันชนิดหนึ่ง ซึ่งเป็นสารที่ขับถ่ายออกจากตัวแมลงครั่ง แมลงครั่งจะอาศัยอยู่ตามกิ่งไม้ที่ใช้เลี้ยงครั่ง และใช้ปากซึ่งมีลักษณะเป็นปากดูดเจาะเข้าไปในกิ่งของต้นไม้เพื่อดูดน้ำเลี้ยงมาเป็นอาหารและขับถ่ายครั่งออกมาจากภายในตัวครั่งตลอดเวลาเพื่อห่อหุ้มตัวเป็นเกราะป้องกันอันตรายจากสิ่งภายนอก มีลักษณะนิ่มเหนียวสีเหลืองทอง เมื่อถูกอากาศนานเข้าจะแข็งและมีสีน้ำตาล ครั่งที่เก็บได้จากต้นไม้เรียกว่าครั่งดิบ สีแดงจากครั่งใช้เป็นสีย้อมผ้า ตกแต่งเครื่องใช้ตกแต่งบ้าน สำหรับสารให้สีแดงในครั่ง คือ laccaic acid เป็นสารกลุ่ม anthraquinone



รูปที่ 7 โครงสร้างของ laccaic acid ในครั่ง (http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/75450.htm)

รงทอง (Gamboge tree)

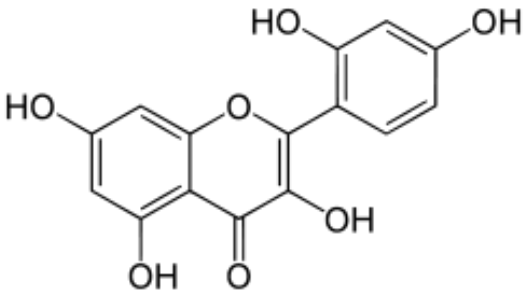
ยางจากลำต้นเป็นยางเหนียวสีเหลือง นำมาใช้ทำเป็นสีย้อมผ้า และมีฤทธิ์ยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์มะเร็ง สำหรับสารให้สีเหลืองในรงทอง คือ gambogic acid เป็นสารกลุ่ม xanthonoid



รูปที่ 8 โครงสร้างของ gambogic acid ในรงทอง(https://en.wikipedia.org/wiki/Gambogic_acid)

แก่นขนุน

แก่นขนุน มีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Artocarpus heterophyllus* Lamk ใช้ทำสีย้อมผ้าและมีสมบัติเป็นสาร antioxidant สำหรับสารให้สีเหลืองในแก่นขนุน คือ morin เป็นสารกลุ่ม flavonoid

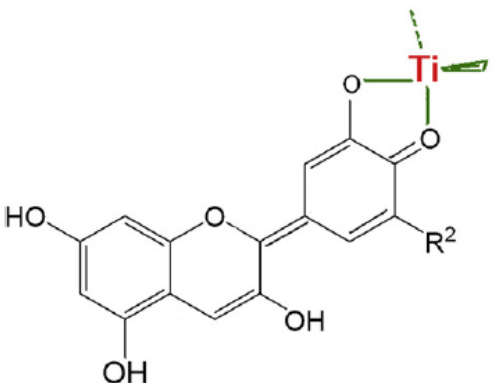


รูปที่ 9 โครงสร้างของ morin ในแก่นขนุน (https://en.wikipedia.org/wiki/Morin_(flavonol))

การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

การใช้สีธรรมชาติเป็นตัวเซนซิไทซ์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (natural dye sensitized-TiO_2) ที่ใช้สำหรับการสลายมลพิษทางน้ำได้รับการศึกษาตามข้อมูลดังต่อไปนี้

Zyoud และคณะ [12] ได้สังเคราะห์ TiO_2/anthocyanin บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ (activated carbon, AC) โดยสกัดสาร anthocyanin จาก dark red Karkade flowers ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย และใช้ anatase TiO_2 เป็นสารตั้งต้น พบว่า TiO_2/anthocyanin บนตัวรองรับ AC สามารถสลาย methyl orange ได้



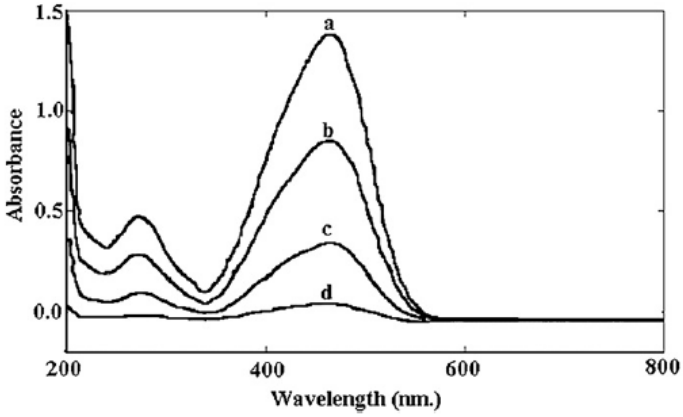
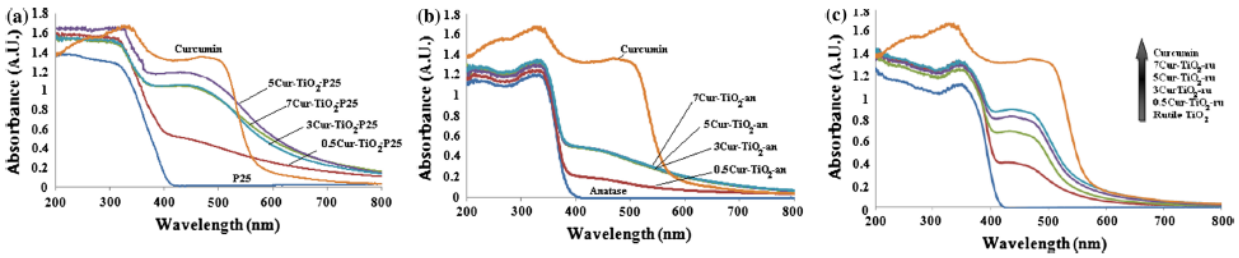


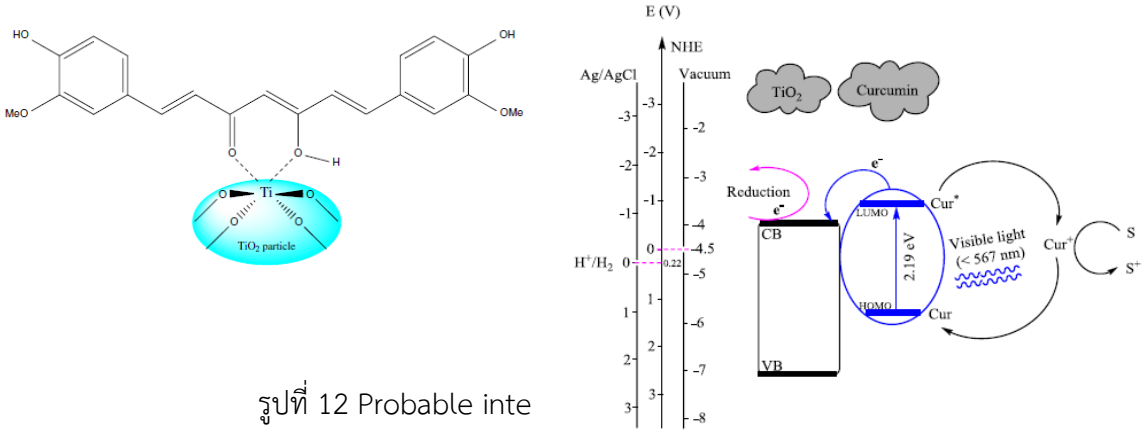
Fig. 10. Electronic absorption spectra showing continued mineralization of methyl orange under photo-degradation conditions using AC/TiO_2/anthocyanin under acidic

รูปที่ 10 Photodegradation of methyl orange by TiO_2/anthocyanin บนตัวรองรับ AC [12]

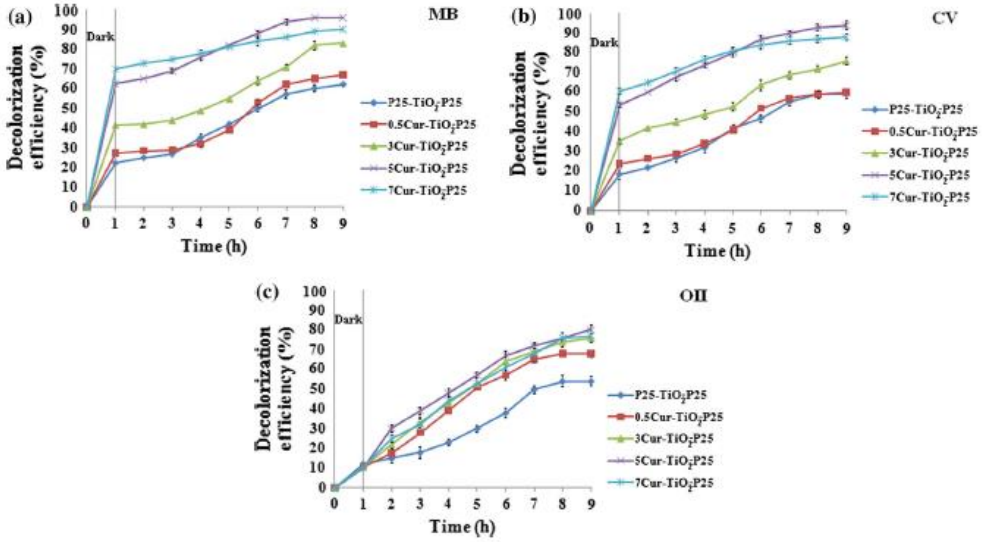
Buddee และคณะ [12] ได้สังเคราะห์ curcumin-TiO_2 ด้วยวิธี impregnation โดยใช้ commercial curcumin บน anatase TiO_2 , rutile TiO_2 และ Degussa P25 TiO_2 พบว่า curcumin-TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลเพิ่มขึ้น และสามารถสลายสีย้อม MB, CV, and OII dyes ได้



รูปที่ 11 UV–Vis DRS of curcumin, uncoated TiO_2, and coated TiO_2 at various curcumin contents, a Cur–TiO_2–P25,b Cur–TiO_2–an, and c Cur–TiO_2–ru

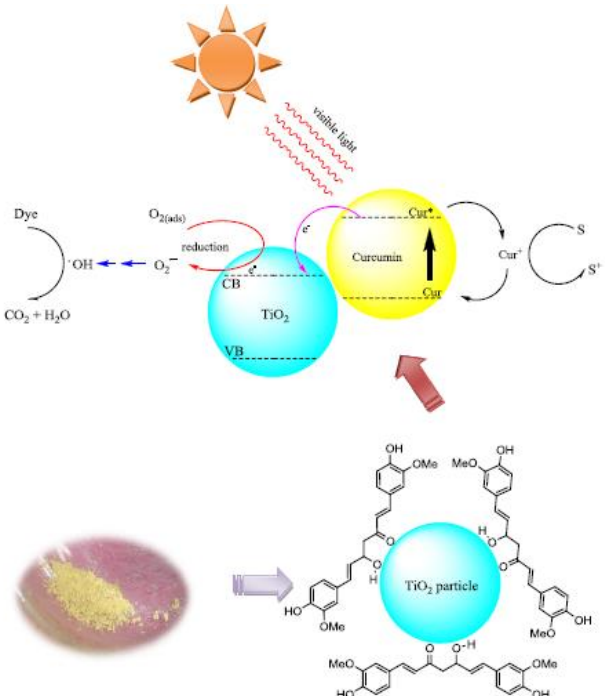


รูปที่ 12 Probable inte

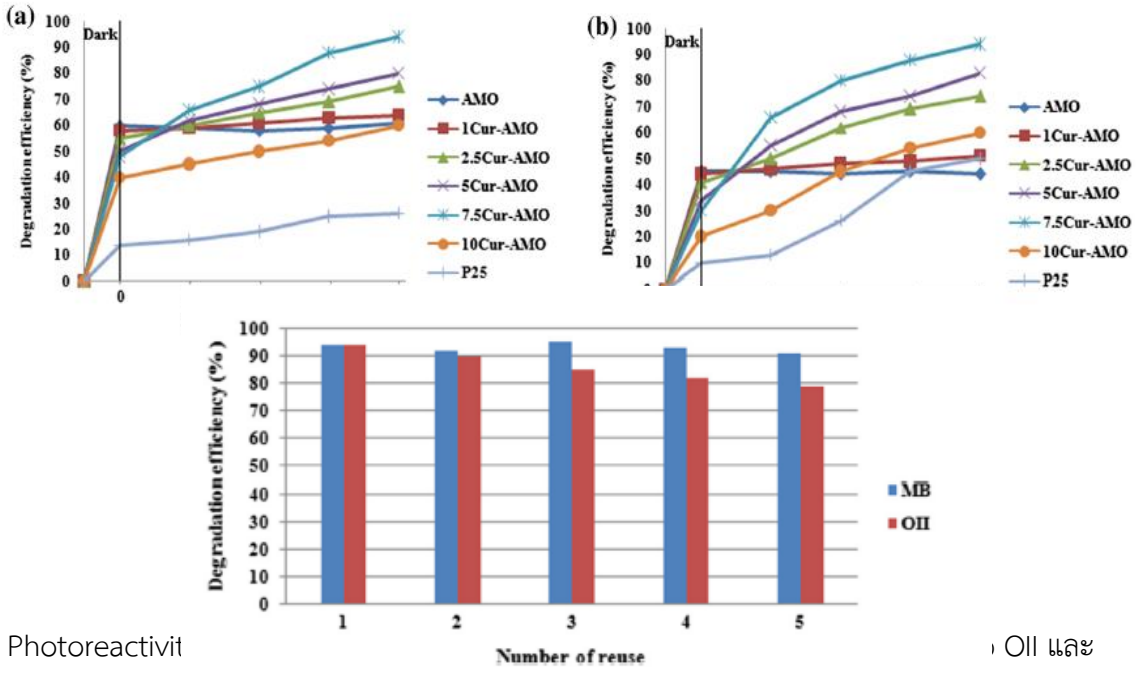


รูปที่ 13 Degradation efficiencies under visible light irradiation (9 h) by uncoated and coated P25–TiO_2 samples for three dyes a MB, b CV, and c OII

Buddee และคณะ [17] ได้สังเคราะห์ curcumin-TiO_2 ด้วยวิธี impregnation โดยใช้ commercial curcumin บน amorphous TiO_2 พบว่า curcumin-TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลเพิ่มขึ้น และสามารถสลายสีย้อม MB, OII dyes ได้ดีและสามารถใช้งานซ้ำได้



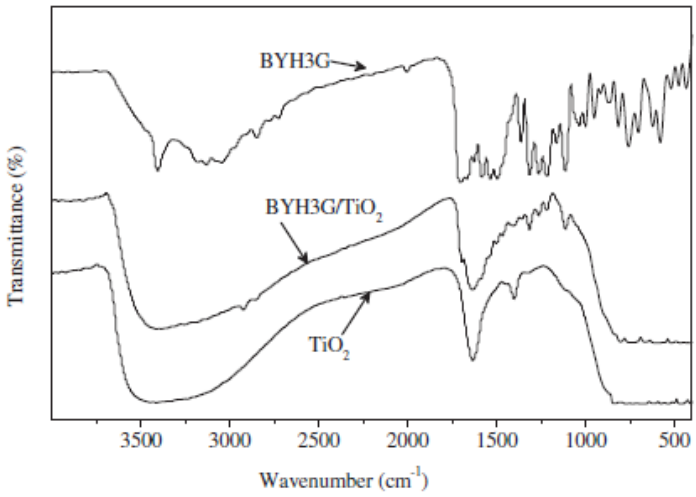
รูปที่ 14 Possible r ıs TiO_2



รูปที่ 15 Photoreactivit ı OII และ reused

Shang และคณะ [13] ได้สังเคราะห์ Benzimidazolone Yellow H3G –sensitized TiO_2 และศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น FT-IR, UV-Vis, XRD, SEM, BET พบว่า Benzimidazolone Yellow H3G –sensitized TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลเพิ่มขึ้น และผล FT-IR ช่วยยืนยันว่ามี Benzimidazolone

Yellow H3G เกาะบนพื้นผิวของ TiO_2 และสามารถสลายสีย้อม Methyl Orange, Rhodamine B and Acid Chrome Blue K ได้ดีและสามารถใช้งานซ้ำได้



รูปที่ 16 FT-IR spectra of Benzimidazolone Yellow H3G –sensitized TiO_2 and TiO_2

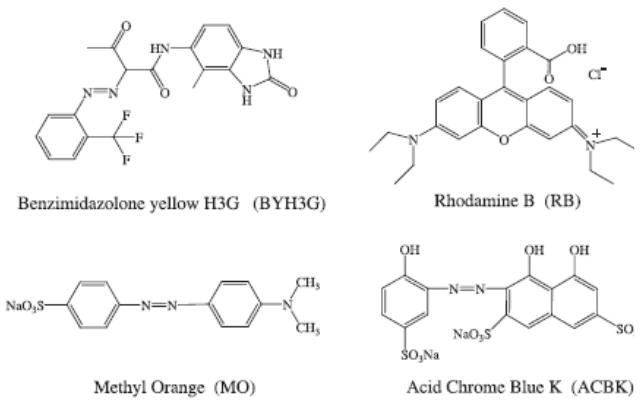
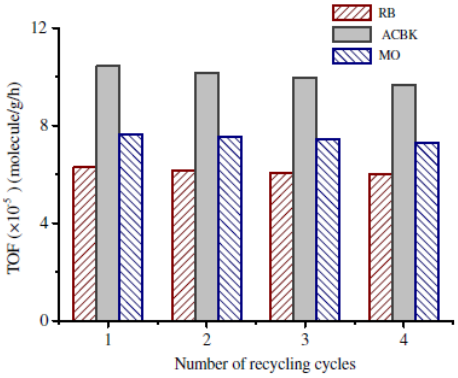
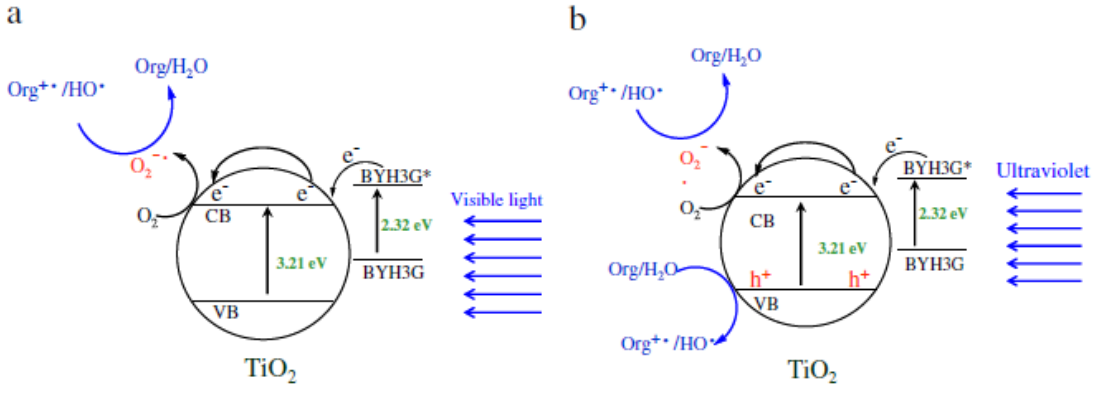


Fig. 1. Molecular structure of BYH3G and several representative dyes.



liation (90 min) with three dyes



รูปที่ 18 Possible mechanism pathways of Benzimidazolone Yellow H3G –sensitized TiO_2 under UV and visible irradiation

Ananth และคณะ [18] ได้สังเคราะห์ betanin–sensitized TiO_2 โดยสกัดสาร betanin จาก red beetroot ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และใช้ titanium isopropoxide เป็นสารตั้งต้น และศึกษาสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, UV-Vis, SEM, EDS พบว่า betanin–sensitized TiO_2 มีโครงสร้างเป็นอนาเทส และสามารถดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลเพิ่มขึ้น และผล EDS ช่วยยืนยันว่ามี betanin เกาะบนพื้นผิวของ TiO_2 นั่นคือ พบ C element บนพื้นผิวของ betanin–sensitized TiO_2

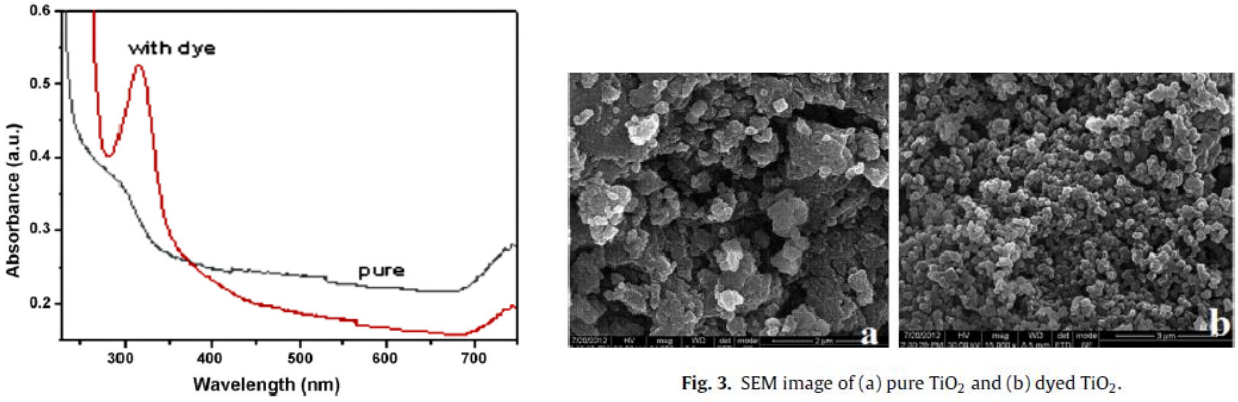


Fig. 3. SEM image of (a) pure TiO_2 and (b) dyed TiO_2.

รูปที่ 19 Absorption spectra and SEM images of betanin–sensitized TiO_2

จากข้อมูลข้างต้นมีการนำสารให้สีทั้งที่สกัดจากธรรมชาติและสารสังเคราะห์มาใช้เป็นตัวเซนซิไทซ์ได้ จึงเป็นที่มาของการดำเนินโครงการวิจัยในครั้งนี้ ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้สีธรรมชาติเป็นตัวเซนซิไทซ์ (natural dye sensitized- TiO_2) ซึ่งสีธรรมชาติที่เลือกใช้ในงานนี้เป็นสารสกัดจากครั่ง แก่นฝาง แก่นขนุนและรงทอง ซึงเหตุผลที่เลือกสารทั้ง 4 ชนิดในการศึกษาครั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของสารให้สีทั้ง 4 ตัว สามารถเพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงช่วงวิซิเบิลได้เพิ่มขึ้น คาดว่าจะช่วยรับพลังงานแสงช่วงวิซิเบิลได้แล้วส่งอิเล็กตรอนให้ TiO_2 ได้ ผู้วิจัยคาดว่าพื้นผิวของ TiO_2 ที่มีสารธรรมชาติทั้ง 4 ชนิดนี้ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงภายใต้แสงวิซิเบิลได้เพิ่มขึ้น โดยทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะจะใช้เป็นคะตะลิสต์ รวมทั้งยังนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น XRD, SEM, FTIR, DRS และความสามารถในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ในการสลายเมทิลลีนบลู เป็นตัวแทนของน้ำเสีย ภายใต้แสงวิซิเบิล