

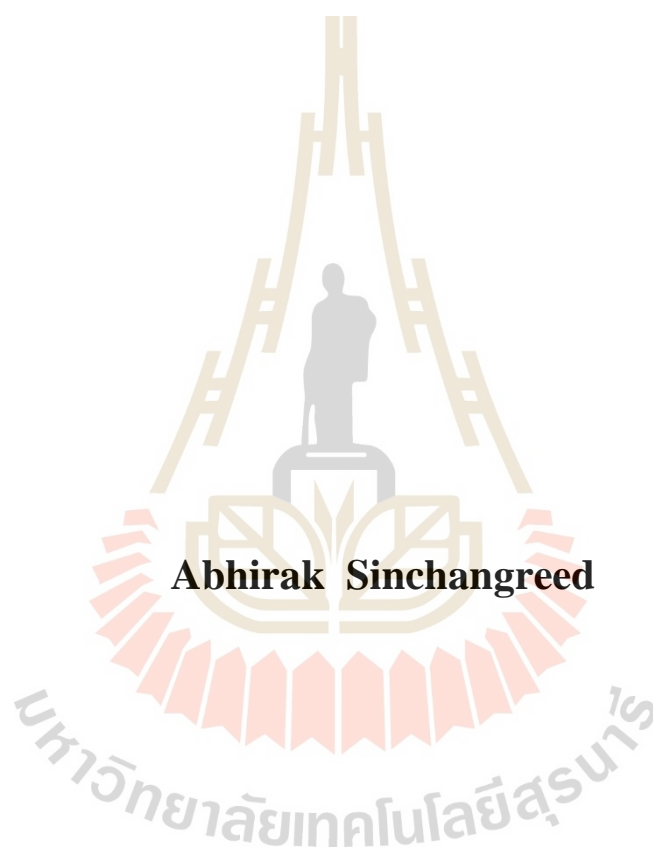
การเตรียม N-TiO₂ โฟโตคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารก่อมะเร็ง
ด้วยกระบวนการโซล-เจล



นายอภิรักษ์ สีนังหรีด

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2562

**PREPARATION OF N-TiO₂ PHOTOCATALYTIC FOR
CARCINOGEN DISPOSAL SYNTHESIZED
BY SOL-GEL PROCESS**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2019

การเตรียม N-TiO₂ โฟโตคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารก่อมะเร็ง
ด้วยกระบวนการโซล-เจล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร. อ่อนลมี กมลอินทร์)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร. สุขเกษม วัชรมัชกุล)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร. จิรัชญา อายะวรรณ)

กรรมการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



(รศ. ร.อ. ดร. กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล



(รศ. ดร. พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อภิรักษ์ สีนจันทร : การเตรียม N-TiO₂ โฟโตคะตะไลติกเพื่อกำจัดสารก่อมะเร็งด้วย
กระบวนการโซล-เจล (PREPARATION OF N-TiO₂ PHOTOCATALYTIC FOR
CARCINOGEN DISPOSAL SYNTHESIZED BY SOL-GEL PROCESS)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุภเกษม วัชรมัยสกุล, 74 หน้า

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดสารละลายไนเตรตซึ่งถือได้ว่าเป็นสารตั้งต้น
การก่อมะเร็งในอาหารที่เกิดจากการรวมตัวกันของไนเตรตที่อยู่ในรูปสารประกอบอินทรีย์-ไนโตรเจน กับ
เอมีนทุติยภูมิ โดยการใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกภายใต้แหล่งกำเนิดแสงช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งมี
N-TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ไทเทเนียม (เตตระ)
มอนอกไซด์-บิวทอกไซด์ (Titanium (IV) butoxide) และแอมโมเนียมไนเตรตเป็นแหล่งกำเนิดของ
ไนโตรเจน โดยการศึกษาจะทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาที่มีผลต่อความสามารถ
ในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ และในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการกำจัดไนเตรตด้วยชั้นงาน
N-TiO₂ ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีการจุ่มชั้นงาน (Dipping)

จากผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ ที่เตรียมขึ้นจากกระบวนการโซล-เจลมีสมบัติ
เหมาะสมสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยเมื่อเผา ณ อุณหภูมิ 200 และ 250 องศา
เซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีโครงสร้างเป็นอนาเทสร่วมกับแอมโมเนียมไนเตรต และพบ
โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสเพียงชนิดเดียวที่การเผา ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในระดับนาโนเมตรประมาณ 20 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิว
ที่สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเติมไนโตรเจนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลและ
ไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า เมื่อนำไปขึ้นรูปจะได้ชั้นงานที่มีผง N-TiO₂ กระจายตัวอย่าง
สม่ำเสมออยู่บนผิวของฟองน้ำที่ใช้เป็นตัวรองรับ สำหรับประสิทธิภาพการกำจัดไนเตรต พบว่าใน
การทดสอบครั้งแรกชั้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300
องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60, 90 และ 120 นาที สามารถกำจัดไนเตรตได้ ซึ่งชั้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา
N-TiO₂(300-120) ที่เผา ณ อุณหภูมิ 300 เป็นระยะเวลา 120 นาที สามารถกำจัดไนเตรตได้มี
ประสิทธิภาพสูงสุด คิดเป็นร้อยละ 65.63 ในการทดสอบครั้งที่ 2 พบว่าชั้นงาน N-TiO₂ นั้นให้
ประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรตลดลง อย่างไรก็ตามชั้นงาน N-TiO₂(300-120) ยังคงสามารถกำจัด
ไนเตรตได้มีประสิทธิภาพสูงสุด คิดเป็นร้อยละ 61.52 ซึ่งในการทดสอบทั้ง 2 ครั้งยังให้ไนไตรต์
(NO₂⁻), แอมโมเนียม (NH₄⁺) และไนโตรเจน (N₂) ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายหลังการทดสอบ
ประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนักศึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ABHIRAK SINCHANGREED : PREPARATION OF N-TiO₂PHOTOCATALYTIC
FOR CARCINOGEN DISPOSAL SYNTHESIZED BY SOL-GEL PROCESS.

THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SUKASEM WATCHARAMAISAKUL,
D.Eng., 74 PP.

N-TiO₂, SOL-GEL PROCESS, PHOTOCATALYTIC PROCESS, CALCINATION

This research is focus on the performance of N-TiO₂ photocatalyst on the disposal of nitrate, a carcinogen derived from a combination of amines and N-nitroso compounds, via a photocatalytic process under visible light. The N-TiO₂ was synthesized by sol-gel process using titanium (IV) butoxide as a precursor and ammonium nitrate as a nitrogen source. The obtained N-TiO₂ gel was calcined under various conditions to find out the optimum calcination temperature and time in order to obtain a high photocatalytic efficiency for nitrate disposal.

The results showed that the N-TiO₂ photocatalysts were successfully synthesized by the sol-gel process and able to use in the photocatalytic process. The anatase phase and ammonium nitrate phase were presented after calcination at 200 °C and 250 °C. Meanwhile, the presence of the single anatase phase was observed at 300 °C. The N-TiO₂ photocatalysts were well uniform dispersed with 20 nm. The surface area of N-TiO₂ was higher than the sol-gel synthesized undoped-TiO₂ and the commercial-grade TiO₂. After the dipping process, the N-TiO₂ powder was well dispersed on the surface of the sponge substrate.

The first photocatalytic activity test showed that the N-TiO₂ samples synthesized at 200 °C, 250 °C and 300 °C for 60, 90 and 120 mins could remove the nitrate from the solution. The N-TiO₂ synthesized at 300 °C for 120 min (N-TiO₂ (300-120))

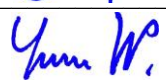
exhibited the highest photocatalytic activity with 65.63 percent degradation of nitrate. The nitrate removal efficiency was slightly reduced to 61.52 percent in the second photocatalytic activity test by N-TiO₂ (300-120) was still maintained the best for the removal of nitrate in this research. From the degradation, the nitrate (NO₂⁻), ammonium (NH₄⁺) and nitrogen (N₂) were produced as the final products from the photocatalytic efficiency test.



School of Ceramic Engineering

Academic Year 2019

Student's Signature 

Advisor's Signature 

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคล และกลุ่มบุคคลต่อไปนี้ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งในด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเกษม วัชรมัยสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่เมตตาให้การอบรมสั่งสอน ชี้แนะ ช่วยเหลือในด้านการดำเนินงานวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิจัยระดับนานาชาติ ตลอดจนให้คำแนะนำต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้เขียน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแนวทางการเขียนวิทยานิพนธ์ ตลอดจนการตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้จนเสร็จสมบูรณ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อ่อนลณี กมลอินทร์ ประธานกรรมการ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิรัชญา อาชะวรรณ กรรมการ ที่กรุณาให้คำแนะนำ ตลอดจนคำปรึกษาอันก่อให้เกิดการพัฒนาแนวความคิดและไต่ตรองปัญหาต่างๆ ได้อย่างรอบคอบมากยิ่งขึ้นจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

คณาจารย์สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่กรุณาอบรมสั่งสอน ให้ความรู้และให้คำปรึกษาแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่เปิดโอกาสมอบทุนการศึกษาให้สำหรับการเข้าศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษา และสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย

บุคลากรศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านเครื่องมือวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ต่างๆ สำหรับการทำวิจัย

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และพี่สาวที่ให้การอุปการะอบรมเลี้ยงดู ตลอดจนส่งเสริมการศึกษาและทักษะในด้านต่างๆ อีกทั้งกัลยาณมิตรของผู้เขียนทุกท่านที่ได้กล่าวถึง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้ผู้เขียนตลอดมา ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

อภิรักษ์ สินจันทร์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ง
สารบัญ.....	จ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2 ทัศนัวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 บทนำ.....	4
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาดำแสง.....	5
2.3 ไทเทเนียม ไดออกไซด์ (Titanium dioxide).....	9
2.4 วัสดุนาโนสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก.....	10
2.4.1 การลดช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน.....	13
2.4.2 วัสดุผสม (Composite material).....	15
2.5 การเติมไนโตรเจนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติก.....	16
2.6 ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก.....	18
2.7 กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process).....	18
2.8 ไนโตรซามีน.....	20
2.8.1 แหล่งที่พบไนโตรซามีน.....	21

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.8.2	ดินประสิว (Potassium nitrate)	22
2.9	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
2.9.1	วิธีการกำจัดสารปนเปื้อนไนเตรต	23
2.9.2	การกำจัดสารไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	24
3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	27
3.1	สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์	27
3.2	วิธีการทดลอง	35
3.2.1	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.2.2	การขึ้นรูปชิ้นงาน N-TiO ₂	40
3.2.3	การทดสอบการกำจัดสารไนเตรต ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	43
4	ผลการศึกษาและการอภิปรายผล.....	45
4.1	บทนำ	45
4.2	ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO ₂	45
4.3	ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของผง N-TiO ₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์	45
4.3.1	ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อวัฏภาค	45
4.3.2	ผลของเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อวัฏภาค	46
4.4	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area).....	48
4.5	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM).....	49
4.6	ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราดชนิดฟิวมิชชั่นและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (Field emission scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectrometer: FE-SEM/EDS)	53

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic efficiency)	55
5 สรุปผลการวิจัย	59
5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO ₂ ด้วยกระบวนการโซล-เจล	59
5.2 การทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก.....	59
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	60
รายการอ้างอิง	61
ภาคผนวก	68
ภาคผนวก ก. รูปชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO ₂ และ TiO ₂	68
ภาคผนวก ข. บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ ในระหว่างการศึกษา.....	72
ประวัติผู้เขียน	74

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเติมไนโตรเจนในสารไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก 16
2.2	ชนิดของสารไนโตรซามีนที่ทำให้เกิดมะเร็งในสัตว์ทดลอง..... 22
2.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก 26
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย..... 27
3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย 29
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ..... 33
4.1	ปัจจัยในการสังเคราะห์และองค์ประกอบทางวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO ₂ และ TiO ₂ 47
4.2	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO ₂ และ TiO ₂ 49
4.3	ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO ₂ และ TiO ₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 1 55
4.4	ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO ₂ และ TiO ₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 2 57

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง..... 5
2.2	กลไกการกำจัดไนเตรตในน้ำด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก..... 7
2.3	โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) รูไทล์ (Rutile) (b) อนาเทส (Anatase) (c) บรูคไคท์ (Brookite)..... 10
2.4	จำนวนงานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุนาโนตั้งแต่ปี ค.ศ. 1971-2016..... 11
2.5	แผนภาพวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ให้สามารถใช้งานได้ในช่วงคลื่นแสง visible light 12
2.6	แผนภาพเปรียบเทียบชั้นพลังงานระหว่าง TiO_2 และ $N-TiO_2$ 17
2.7	การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล..... 18
2.8	การเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis..... 19
2.9	การเกิดปฏิกิริยา Water condensation..... 19
2.10	การเกิดปฏิกิริยา Alcohol condensation 20
2.11	กระบวนการ โซลเจล..... 20
2.12	ปฏิกิริยาเคมีแสดงการเกิดไนโตรซามีนจากไนไตรต์..... 23
2.13	การเพิ่มขึ้นของไนไตรต์ แอมโมเนียม และไนโตรเจน หลังจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นเวลา 120 นาที โดยใช้ TiO_2 (P25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 24
2.14	ผลของการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้ Titanium dioxide (P25) กับ Silver doped titanium dioxide (P25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 120 นาที 25
3.1	ไทเทเนียม (เตตระ) มอนออล-บิวทอกไซด์..... 27
3.2	เอทานอล..... 27
3.3	กรดแอสซิติค 28
3.4	แอมโมเนียมไนเตรต 28
3.5	โพแทสเซียมไนเตรต 28

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์	29
3.7 หลอดไฟชนิดแอลอีดี.....	29
3.8 เครื่องกวนสาร	29
3.9 แท่งแม่เหล็ก.....	30
3.10 เตาเผา.....	30
3.11 เตาอบ.....	30
3.12 น้ำ DI	31
3.13 อุปกรณ์เครื่องแก้ว.....	31
3.14 ก่อทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก	31
3.15 ถ้วยหลอมอะลูมินา	32
3.16 โกร่งบดสาร	32
3.17 เครื่องบดแบบลูกบอล	32
3.18 ลูกบดอะลูมินา	33
3.19 ฟองน้ำ	33
3.20 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	33
3.21 ก่อจลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน และเอกซเรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน	34
3.22 ก่อจลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน	34
3.23 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ	34
3.24 เครื่อง Ion chromatography รุ่น IC Conductivity Dionex ICS5000	35
3.25 แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการโซล – เจล	36
3.26 การผสมสารละลาย A และสารละลาย B	37
3.27 เจล N-TiO ₂	37
3.28 การอบเจล N-TiO ₂	38
3.29 สาร N-TiO ₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์	38
3.30 ผง N-TiO ₂ ที่ผ่านการบดอย่างละเอียด	39

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.31	40
3.32	41
3.33	41
3.34	42
3.35	42
3.36	43
3.37	44
4.1	46
4.2	47
4.3	50
4.4	53
4.5	54
4.6	56
4.7	58

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของที่มาและปัญหา

โรคมะเร็งนับว่าเป็นปัญหาสาธารณสุขที่สำคัญอย่างยิ่งในปัจจุบัน จากสถิติพบว่าโรคมะเร็งนั้นเป็นสาเหตุการเสียชีวิตติดอันดับ 1 ใน 3 ของโลก รองจากอุบัติเหตุและโรคหัวใจ และเป็นสาเหตุของการเสียชีวิตอันดับ 1 ของประเทศไทย โดยประชากรไทยเสียชีวิตจากโรคมะเร็งปีละประมาณ 67,000 รายหรือเฉลี่ย 8 รายต่อชั่วโมง (McGuire, 2016) ซึ่งโรคมะเร็ง คือ ภาวะความผิดปกติของร่างกายที่เกิดจากความผิดปกติของดีเอ็นเอ (DNA) หรือสารพันธุกรรมที่อยู่ภายในเซลล์ของร่างกายแล้วส่งผลให้เซลล์นั้นมีการทำงานผิดปกติทางด้านการเจริญเติบโตและด้านการแบ่งตัวของเซลล์ จากการศึกษาวิจัยพบว่ามีปัจจัยหลายประการที่ก่อให้เกิดความผิดปกติของดีเอ็นเอ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเบสที่อยู่ภายในสายของดีเอ็นเอเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งที่ทำให้เกิดโรคมะเร็งซึ่งมีสาเหตุมาจากสารเคมีต่างๆ (Alkylating agents) ได้แก่ อนุมูลอิสระ (Free radical) อาหารที่รับประทาน แสงอัลตราไวโอเล็ต และสารเคมีที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม โดยที่สารเคมีเหล่านี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน (Alkylation) คือ การเติมหมู่อัลคิลเข้าที่อะตอมของออกซิเจนและไนโตรเจนเบส 4 ชนิด คือ Adenine, Guanine, Cytosine และ Thymine ในสายดีเอ็นเอ หรือจับกับเบสบนสายดีเอ็นเอด้วยพันธะโควาเลนต์ ทำให้เบสมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไปและก่อให้เกิดความผิดปกติของดีเอ็นเอที่เรียกว่า DNA adducts (Mitra & Kaina, 1993) โดย Alkylating agents ที่สำคัญคือ สารไนโตรซามีน ซึ่งการเกิดไนโตรซามีนโดยทั่วไปเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) กับเอมีนทุติยภูมิ (Kaina, Christmann, Naumann, & Roos, 2007) สารไนโตรซามีนเองนั้นเกิดจากสารประกอบเอ็น-ไนโตรโซ (N-nitroso compounds) ที่มีอยู่ทั่วไปในสิ่งแวดล้อม ซึ่งอาหารถือเป็นแหล่งสำคัญที่พบสารไนโตรซามีน และในปัจจุบันผู้บริโภคบริโภคอาหารประเภท ปิ้งย่าง อาหารหมักดอง ซึ่งในอาหารเหล่านี้มีวัตถุดิบเสียจำพวกดินประสีว หรือที่รู้จักกันในชื่อ โพแทสเซียมไนเตรต (KNO₃) ลงไปในอาหาร เพราะมีคุณสมบัติในการถนอมอาหารให้มีสี กลิ่น รส และรสชาติหม่อยู่เสมอ ในความจริงแล้วผลของสารที่ใช้ในการถนอมอาหารสำคัญคือสารไนเตรตเนื่องจากไนเตรตและไนไตรต์ มีคุณสมบัติพิเศษสามารถป้องกันไม่ให้เชื้อโรคกลุ่มคลอสตริเดียม โบทูลินัม (Clostridium botulinum) เจริญเติบโตได้ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ซึ่งเชื้อโรคชนิดนี้สามารถสร้างสารพิษที่อันตรายและร้ายแรงที่เรียกว่า โบทูลิน (Botulin) ได้ อย่างไรก็ตามหาก

ได้รับสารจำพวกไนเตรตและไนไตรต์มากเกินไปอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายอันเนื่องมาจากการผลิตไนโตรซามีนออกมาเจือปนในอาหาร อันเป็นสาเหตุที่สำคัญประการหนึ่งในการเกิดโรคมะเร็ง (Gangolli et al., 1994)

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมากระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) หรือกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ต้นทุนต่ำ ปลอดภัย และยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากสามารถเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นอกจากนี้ยังพบว่ามีการนำกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงไปประยุกต์ใช้ในหลากหลายด้าน เช่น การบำบัดน้ำเสีย การกำจัดมลพิษในอากาศ รวมไปถึงการฆ่าเชื้อโรคต่างๆด้วย (Huang et al., 2000) ในการนำไปประยุกต์ใช้นั้นส่วนใหญ่จะเป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งมักนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหลัก เนื่องจากมีแถบช่องว่างของพลังงาน (Energy band gap) ที่แคบและมีประสิทธิภาพที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์เกือบทุกชนิดได้

อย่างไรก็ตามไทเทเนียมไดออกไซด์ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของการใช้งานได้เพียงภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultra Violet, UV) เท่านั้นเนื่องจากการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนในไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างรวดเร็วหลังจากการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้นจึงมีการเติมสารจำพวกไอออนของโลหะและอโลหะบางชนิด เช่น Ag^+ , Fe^{3+} , Zn^{2+} , C, S และ N เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมให้มากขึ้น โดยสารที่ผสมเข้าไปนั้นจะเป็นตัวกักเก็บอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ไม่ให้กลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกในแถบเวเลนซ์ ช่วยให้เกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนที่สูงขึ้น ทำให้สามารถตอบสนองต่อแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ได้ (Tugaoen, Garcia-Segura, Hristovski, & Westerhoff, 2017)

งานวิจัยนี้มีความสนใจในการที่จะลดปัญหาการเกิดสารตั้งต้นการก่อมะเร็งจากกระบวนการผลิตอาหาร ที่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพ ได้แก่ น้ำปลาร้า อาหารแปรรูป และอาหารหมักดองชนิดต่างๆ เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่ศึกษาการสังเคราะห์สาร N-TiO₂ ด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel) เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งสามารถสลายหรือกำจัดสารก่อมะเร็ง โดยจะมีการศึกษาตัวแปรที่สำคัญและมีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปทำการขึ้นรูปด้วยวิธีการ Dipping ด้วยฟองน้ำเนื่องจากฟองน้ำเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวค่อนข้างสูง อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ จึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมการผลิตอาหารหรือสารละลายอันมีสารตั้งต้นการก่อมะเร็งปนเปื้อนอยู่

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์สาร N-TiO₂ ด้วยกระบวนการ โซล-เจล และศึกษาตัวแปร ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและเวลา ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสง
- 2) เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคและวิเคราะห์สัณฐานของสาร N-TiO₂ ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่แตกต่างกัน
- 3) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดสารไนเตรต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นการก่อมะเร็ง ทั้งก่อนและหลังกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงของวัสดุ N-TiO₂ ที่ผ่านการขึ้นรูป

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาตัวแปรอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร N-TiO₂ ที่อุณหภูมิ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส
- 2) ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร N-TiO₂ เป็นระยะเวลา 60, 90 และ 120 นาที
- 3) ศึกษาระยะเวลาในการใช้วัสดุ N-TiO₂ ที่ผ่านการขึ้นรูปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงเพื่อกำจัดไนเตรต ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงทุก 30 นาที เป็นระยะเวลา 180 นาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสง
- 2) ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสง ด้วยกระบวนการ โซล-เจล
- 3) สามารถกำจัดสารไนเตรต ซึ่งเป็นสารตั้งต้นการก่อมะเร็งในอาหาร ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินแสงของวัสดุ N-TiO₂ ที่ผ่านการขึ้นรูป

บทที่ 2

ปฏิกิริยารีดอกซ์และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

โฟโตเคมี (Photochemistry) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นโมเลกุลของสาร และหากมีการกระตุ้นด้วยแสงร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่ากระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic process) หรือกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งโดยรวมคำว่าโฟโตคะตะไลติก นั้น หมายถึง กระบวนการที่ใช้พลังงานแสงเป็นตัวกระตุ้นร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยกระบวนการนี้จะสามารถเกิดขึ้นได้นั้นจำเป็นต้องมีองค์ประกอบ 4 อย่าง คือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)
- 2) พลังงานแสง
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจนหรือตัวออกซิแดนซ์อื่นๆ

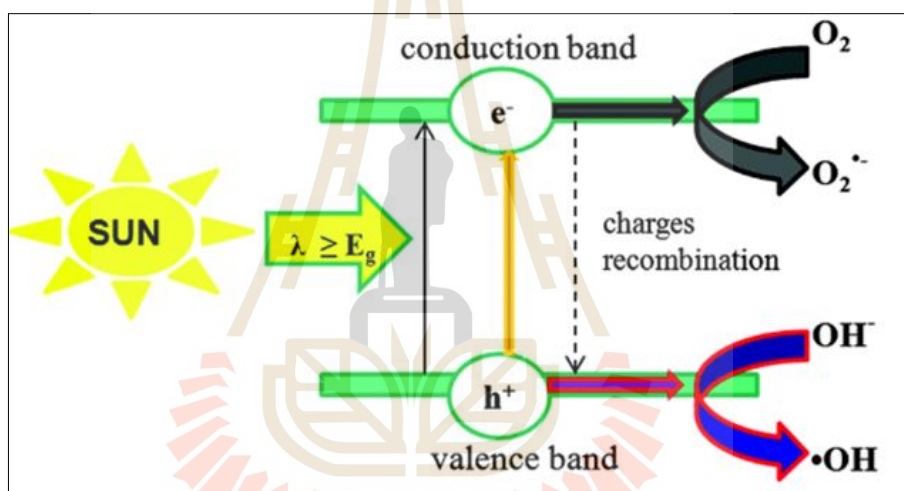
นอกจากนี้โฟโตคะตะไลติกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อได้รับแสง หรือพลังงานโฟตอน (Photon energy) ที่มากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกเกิดขึ้นได้ โดยจะเรียกพลังงานตัวนี้ว่า พลังงานกระตุ้น (Activation energy) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.1)

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \text{----- (2.1)}$$

เมื่อ	E	คือ	พลังงานของโฟตอน (Photon energy)(จูล)
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.625×10^{-34} จูล-วินาที)
	v	คือ	ความถี่ (เฮิร์ตซ์ หรือวินาที ⁻¹)
	c	คือ	ความเร็วของคลื่นแสง = 3×10^8 (เมตร/วินาที)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นแสง (นาโนเมตร)

2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยแสง

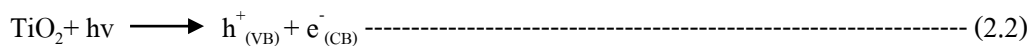
สารตัวนำและกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานอยู่ 2 แถบ คือแถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) โดยสารทั้ง 2 ประเภท มีความแตกต่างกันคือ หากเป็นสารตัวนำ แถบทั้งสองจะอยู่ติดกัน แต่สารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบพลังงานทั้งสอง กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเริ่มจากเมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบกระตุ้นหรือแถบการนำไฟฟ้านั่นเอง และทิ้งช่องว่างอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ไว้ เรียกว่า โฮล (Hole) ซึ่งมีประจุบวก ส่วนอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้านั้นจะสามารถกลับมาอยู่ในสถานะเดิมได้อีก เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ดังรูปที่ 2.1



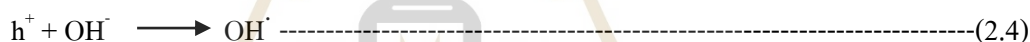
รูปที่ 2.1 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Colmenares & Luque, 2014)

โดยปกติระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้าจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกันระดับระดับพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮลที่เหลื่ออยู่ จากที่กล่าวไว้ระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำต่างจากโลหะ เพราะมีช่องว่างของระดับพลังงานคั่นอยู่ ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาในที่สุด

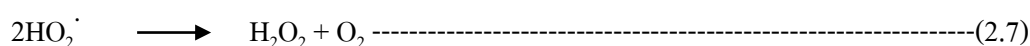
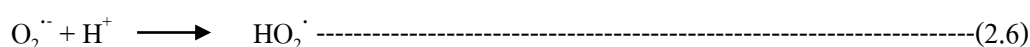
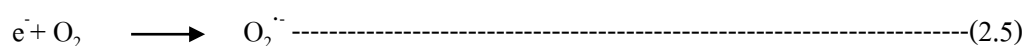
เมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน จะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นดังสมการที่ (2.2)

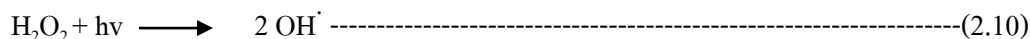
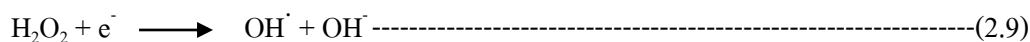
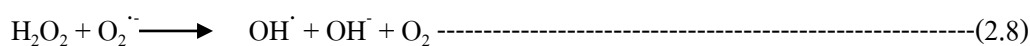


คู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจะมีชั่วชีวิต (Lifetime) ที่แตกต่างกัน โมเลกุลที่ปนเปื้อนภายในระบบ เช่น ลีซ้อม น้ำ ออกซิเจน หรือตำหนักในโครงสร้างจะช่วยตรึงอิเล็กตรอนและโฮลดังกล่าว โดยทำหน้าที่จับอิเล็กตรอนและโฮล (Electron and hole scavengers) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อถูกตรึงด้วยโมเลกุลดังกล่าวแล้ว จะไม่เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า การรวมตัวกันระหว่างคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Electron-hole pair recombination) ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญที่ยับยั้งกระบวนการโฟโตคะตะไลติก พาหะตัวนำชนิดโฮลมีประจุเป็นบวก เป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง ทำหน้าที่ออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ ปนเปื้อนในน้ำ อีกทั้งยังสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นๆ โดยเฉพาะโมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากและมีแนวโน้มที่จะให้อิเล็กตรอน เช่น โมเลกุลน้ำ หรือไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) เมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่างโฮล และ โมเลกุลน้ำจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงเช่นกันดังแสดงในสมการที่ (2.3) และ (2.4)

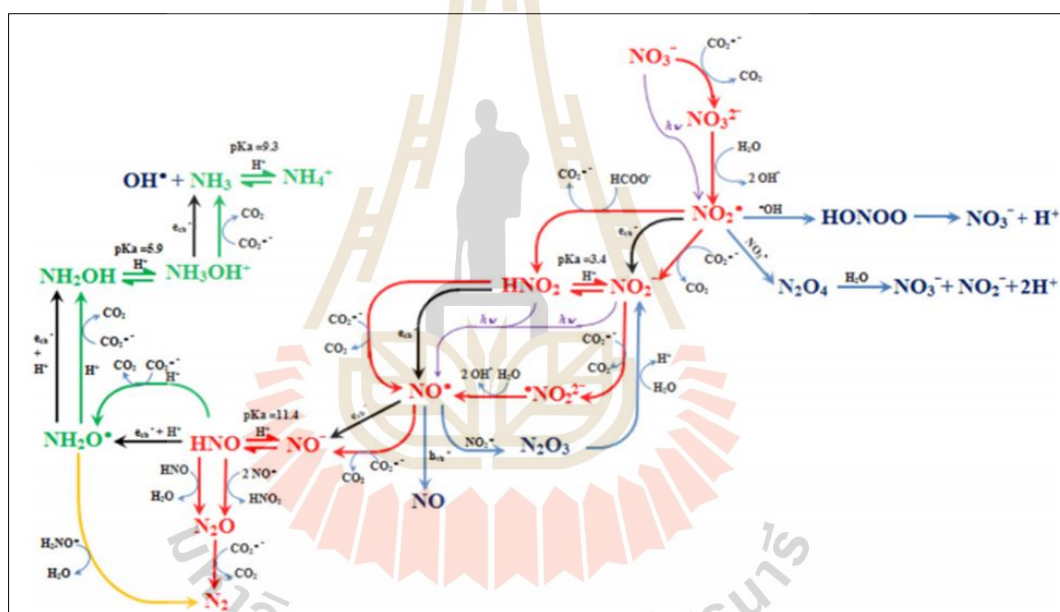


โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนมากจะช่วยตรึงอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง และป้องกันการรวมตัวกับโฮล เรียกว่าเป็นการเพิ่มความสามารถในการแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลช่วยเพิ่มชั่วชีวิตให้ยาวนานขึ้น โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนมากที่สำคัญอีกตัวคือ โมเลกุลออกซิเจน (O_2) เป็นตัวที่มีประสิทธิภาพสูง ในการรับอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง จากนั้นเปลี่ยนไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์ หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เรดิคัล หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งต่างก็มีความไวและความสามารถในการออกซิไดซ์สูง ดังสมการที่ (2.5)-(2.10)



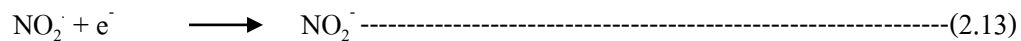
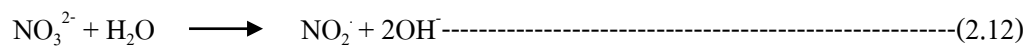
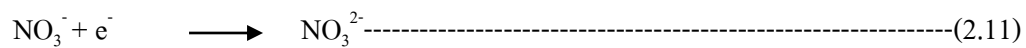


ในส่วนของกลไกการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้น ก่อนข้างจะมีความซับซ้อน เนื่องจากจะสามารถให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่แตกต่างกันได้ทั้งหมด 3 ชนิดด้วยกัน คือ สามารถเกิดได้ทั้ง แอมโมเนียม (NH_4^+) ไนโตรเจน (N_2) และไนไตรต์ (NO_2^-) ดังรูปที่ 2.2

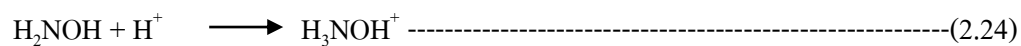
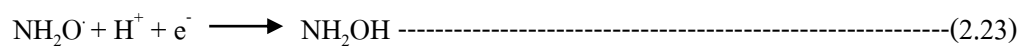
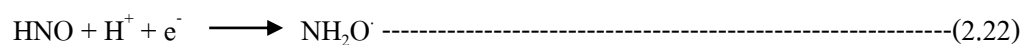
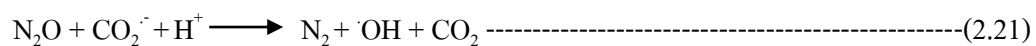
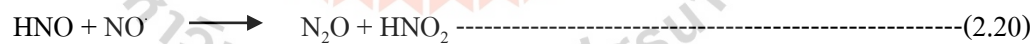
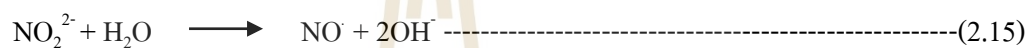
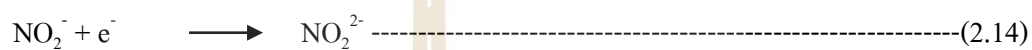


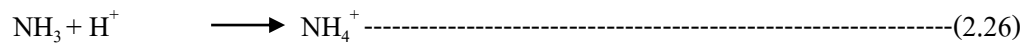
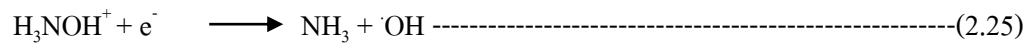
รูปที่ 2.2 กลไกการกำจัดไนเตรตในน้ำด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Tugaoen et al., 2017)

จากรูปที่ 2.2 สามารถอธิบายรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนได้ดังต่อไปนี้ คือ เส้นทางการเกิดไนไตรต์ (NO_2^-) เริ่มต้นจาก อิเล็กตรอน (e^-) ที่แถบคอนดักชันแบนทำปฏิกิริยากับไนเตรต (NO_3^-) ที่อยู่ในน้ำหรือสารละลายทำให้เกิด Nitrate dianion radical ($\text{NO}_3^{\cdot-}$) (ดังแสดงในสมการที่ 2.11) และเมื่อ Nitrate dianion radical ทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และได้ Nitrogen dioxide radical (NO_2^{\cdot}) เป็นผลิตภัณฑ์ (ดังแสดงในสมการที่ 2.12) จากนั้น Nitrogen dioxide radical จะจับกับอิเล็กตรอนตัวที่สองจากคอนดักชันแบน จนได้ไนไตรต์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (ดังแสดงในสมการที่ 2.13)



การเกิดไนโตรเจน (N_2) และแอมโมเนียม (NH_4^+) สามารถเกิดขึ้นได้ ดังสมการที่ (2.14) - (2.26)

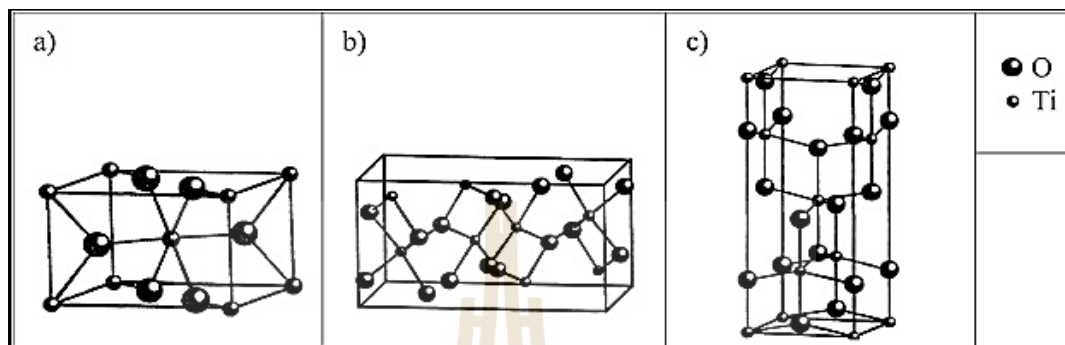




2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) นั้นเป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย ในการบำบัดน้ำ อากาศ และ ก๊าซพิษ เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและมีประสิทธิภาพที่สามารถสลายสารประกอบอินทรีย์เกือบทุกชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงเป็นที่นิยมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่สามารถย่อยสลายมลพิษได้ ทางด้านคุณสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น ได้ถูกจัดเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายภายใต้แสงสูง ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นอยู่ในรูปผลึก 3 รูปแบบด้วยกัน คือ อนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไคท์ (Brookite) ดังรูปที่ 2.3 (Bagheri, Hir, Yousefi, & Hamid, 2015) ส่วนใหญ่รูปผลึกอนาเทสและรูไทล์ซึ่งมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงมากกว่า บรูคไคท์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออโรธอมบิก มีรายงานว่าประสิทธิภาพของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอนาเทสเหนือกว่ารูไทล์เพราะมีอัตราการกลับปารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลด์ (Electron-hole recombination) น้อยกว่า อีกทั้งยังมีความสามารถในการดูดติดสารบนผิวสูงกว่ารูไทล์ นอกจากนี้ หากเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะ เช่น เหล็ก ดีบุก หรือโครเมียม จะช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนของไทเทเนียมให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ เพราะโลหะที่เจือปนในไทเทเนียมจะกักอิเล็กตรอนที่กระตุ้นแล้วไม่ให้กลับไปโฮล หรืออาจช่วยให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคลดลง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น หรือเป็นการเพิ่มตำแหน่งที่ว่างไว (Active site) ในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (Egerton, Kosa, & Christensen, 2006) อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไทเทเนียมไดออกไซด์จะต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการเจือด้วยโลหะและอโลหะ และการทำเป็นคอมโพสิตกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวัสดุบางชนิดนั้นจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายเทอิเล็กตรอนของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สูงขึ้น เพราะวัสดุนั้นจะกักอิเล็กตรอนที่กระตุ้นแล้วไม่ให้กลับไปโฮล หรืออาจช่วยให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็กลง ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น (H. Wang et al., 2014) อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมจะต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ผสม ที่ผ่านมามีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่น นำไปใช้ในการ

ลดมลภาวะรวมไปถึงสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ในน้ำเสีย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสลายสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายในสถานะก๊าซ รวมไปถึงมีการนำไปเคลือบวัสดุเป็นฟิล์มบางเพื่อช่วยในการลดมลพิษทางอากาศ (Nonami, Hase, & Funakoshi, 2004)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Bagheri et al., 2015)

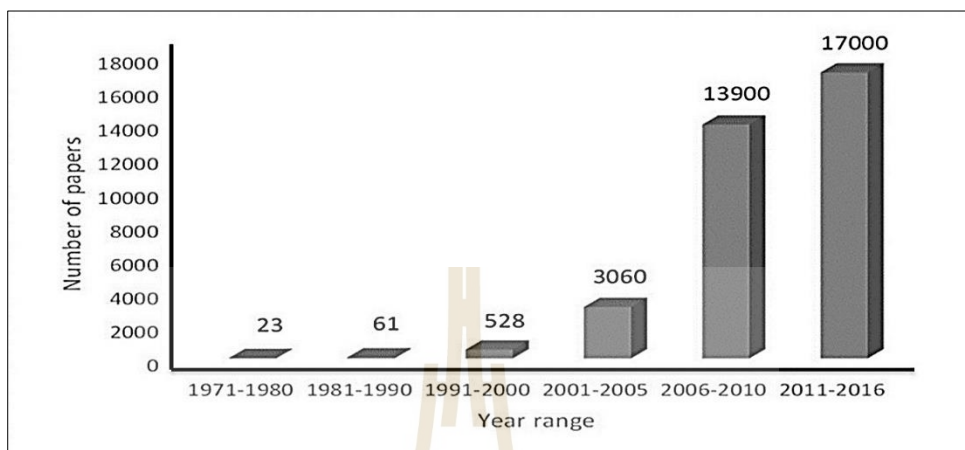
(a) รูไทล์ (Rutile) (b) อนาเทส (Anatase) (c) บรูคไคท์ (Brookite)

2.4 วัสดุนาโนสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

การให้ความสนใจทางด้านนาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) และวัสดุนาโน (Nanomaterials) นั้นได้เริ่มต้นขึ้นในช่วงของศตวรรษที่ 20 และได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากปี ค.ศ. 2006 ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ที่แสดงถึงจำนวนของงานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุนาโน หนึ่งในปัจจัยที่ก่อให้เกิดความสนใจทางด้านนี้เพิ่มมากขึ้นนั่นก็คือ การประดิษฐ์คิดค้นเครื่องวิเคราะห์ต่างๆขึ้นมา โดยเฉพาะอย่างยิ่งเครื่องวิเคราะห์ที่มีกล้องจุลทรรศน์เป็นองค์ประกอบ ยกตัวอย่างเช่น การประดิษฐ์ Scanning tunneling microscopy (STM) ในปี ค.ศ. 1981 และการประดิษฐ์ Atomic force microscopy (AFM) ในปี ค.ศ. 1982 (Binnig & Rohrer, 1983) ซึ่งทั้งสองเครื่องดังที่กล่าวมาข้างต้นนับได้ว่าเป็นเครื่องมือที่ช่วยให้นักวิจัยหลายๆท่านสามารถเห็นข้อมูลเชิงลึกของวัสดุลงไปถึงระดับอะตอมได้

นาโนเทคโนโลยีและวัสดุนาโนถือได้ว่าเป็นเรื่องที่น่าสนใจสำหรับนักวิจัยเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดระดับอนุภาคนาโนนั้นจะมีคุณสมบัติที่แตกต่างออกไป ซึ่งไม่สามารถพบได้จากวัสดุที่อนุภาคระดับไมโครเมตร โดยเฉพาะคุณสมบัติที่เกี่ยวกับพื้นที่ผิวและขนาดของควอนตัม (Roduner, 2006) นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างอะตอมบนพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนนั้นแตกต่างจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร (C. C. Yang & Mai, 2014) คุณสมบัติเหล่านี้ไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลเพียงเท่านั้น หากแต่ยังส่งผลต่อปฏิกิริยา

ทางเคมีและชีวเคมีอีกด้วย เนื่องจากการเกิดเปลี่ยนแปลงทางพันธะและขนาดในระดับอะตอมหรือโมเลกุล



รูปที่ 2.4 จำนวนงานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุนาโนตั้งแต่ปี ค.ศ.1971-2016

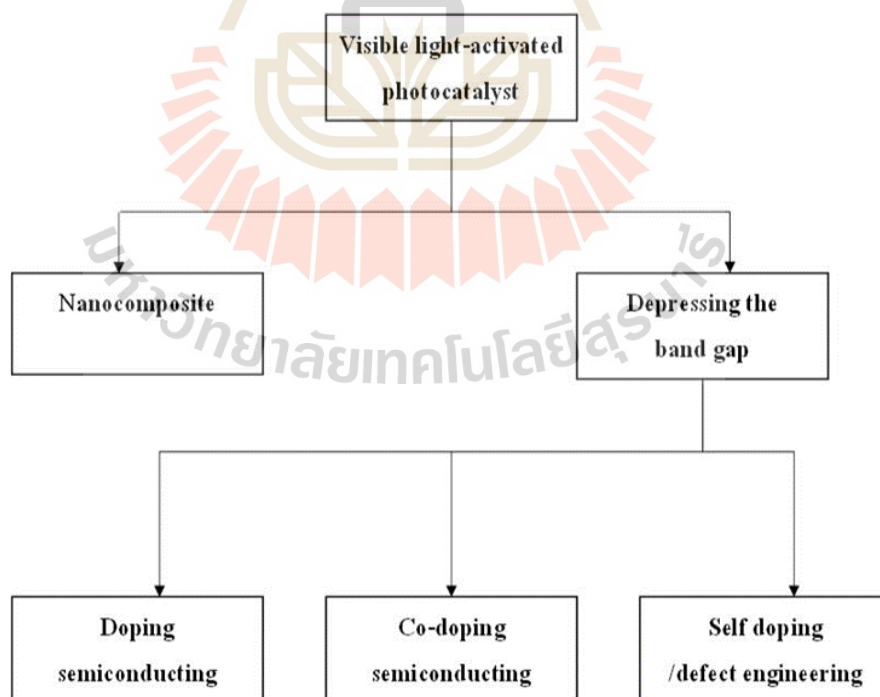
(Khan, Pradhan, & Sohn, 2017)

วัสดุที่มีขนาดอนุภาคนาโนนั้นได้ถูกพัฒนาขึ้นมาเมื่อประมาณปี ค.ศ.1985 โดย Sir Harold W. Kroto, Richard E. Smalley and Robert F. Curl, Jr. ซึ่งเป็นการค้นพบคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบใหม่ เรียกว่าฟูลเลอรีน (Fullerene) ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม (J. Wang, 2005) การค้นพบในครั้งนี้เป็นจุดเริ่มต้นที่ก่อให้เกิดการศึกษาวัดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนอีกหลายชนิด เช่น One-dimensional carbon nanotube (CNTs) และ Two-dimensional graphene ซึ่งทั้งสองชนิดดังกล่าวมาข้างต้นยังมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าของอิเล็กทรอนิกส์อันเนื่องมาจากการมีโครงสร้างระดับนาโนอีกด้วย (De Heer, Chatelain, & Ugarte, 1995)

ในปัจจุบันคาร์บอนที่มีอนุภาคเล็กในระดับนาโนนั้นมักจะมีคุณสมบัติทางแสงบางประการ เช่น การดูดซับแสงในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตไปจนถึงช่วงของแสงที่มองเห็นด้วยตาเปล่า จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลากหลายด้าน รวมไปถึงโฟโตคะตะไลติกด้วย วัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนไม่ได้มีเพียงแต่คาร์บอนเท่านั้น แต่ยังมีวัสดุอีกหลายประเภท เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer) ซึ่งยังมีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนก็จะยิ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเริ่มเป็นที่รู้จักหลังจากมีการค้นพบ Poly(sulfur nitride) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ดี ณ อุณหภูมิต่ำ (Greene, Street, & Suter, 1975) นอกจากนี้ยังมี Poly(acetylene) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ณ อุณหภูมิห้องอีกด้วย (Chiang et al., 1977) ในปีค.ศ.1985 พอลิเมอร์ไฟฟ้าได้ถูกนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ Poly(p-phenylene) เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นตัวกระตุ้นในภายหลังได้มีการศึกษาและพัฒนาพอลิเมอร์ให้สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้การใช้แสง visible light ได้ สารจำพวกกราฟิติกคาร์บอนไนไตรด์นั้น ได้ถูกนำมาศึกษาเป็นจำนวนมากเนื่องจากมีรูพรุนค่อนข้างเยอะทำให้มีพื้นที่ผิวที่สามารถดูดซับแสงได้ดีและเกิดปฏิกิริยาได้สูง

นอกจากสารจำพวกคาร์บอนและพอลิเมอร์แล้วยังมีสารจำพวกเมทัลออกไซด์ (Metal oxide) เช่น TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 และ WO_3 ซึ่งส่วนใหญ่ล้วนแต่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ อย่างไรก็ตามสารเหล่านี้มีข้อจำกัดของตัวเองที่สามารถถูกกระตุ้นในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตได้เท่านั้น ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น สารที่มีช่องว่างระหว่างพลังงานที่กว้างจะสามารถถูกกระตุ้นได้เพียงช่วงคลื่นแสงของอัลตราไวโอเล็ตได้เท่านั้น และมีรายงานว่าอัลตราไวโอเล็ตเป็นเพียงส่วนเล็กๆของช่วงคลื่นพลังงานจากแสงอาทิตย์ คิดเป็นร้อยละ 3-4 เท่านั้น (Zhou, Tan, Zhao, & Sun, 2007) ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายท่านได้ให้ความสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุนาโนให้สามารถใช้งานได้ในช่วงคลื่นแสง visible light เพราะถือได้ว่าเป็นส่วนหลักของช่วงคลื่นพลังงานจากแสงอาทิตย์ เพราะฉะนั้นหากต้องการที่จะใช้วัสดุนาโนในช่วงคลื่นแสง visible light จึงจำเป็นต้องใช้วัสดุจำพวกนาโนคอมโพสิต (Nanocomposite) หรือทำการลดช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานของวัสดุนาโน ดังรูปที่ 2.5 จึงจะสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงคลื่นแสง visible light ได้



รูปที่ 2.5 แผนภาพวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้สามารถใช้งานได้ในช่วงคลื่นแสง visible light (Khan et al., 2017)

2.4.1 การลดช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน

สามารถทำได้ 3 วิธีการ คือ 1. Doping semiconductor 2. Co-doping semiconductor 3. Self-doping/defect engineering

1. Doping semiconductor (การเติมสารกึ่งตัวนำชนิดอะตอมเดี่ยว)

1.1 Cation-doped semiconductor photocatalyst

Cation-doped semiconductor photocatalyst เป็นสารกึ่งตัวนำที่ทำให้ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานลดลงด้วยการเข้าไปแทรกที่ตำแหน่งใหม่บริเวณล่างของแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) หรืออยู่เหนือแถบเวเลนซ์ (Valence band) ทำให้เกิดการใช้พลังงานที่น้อยลงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ซึ่งช่วยให้วัสดุดังกล่าวสามารถถูกกระตุ้นและใช้งานในช่วงคลื่นแสง visible light ได้ (J. Yu, Xiang, & Zhou, 2009) โดยทั่วไปการเติมไอออนของโลหะนั้นมักจะถูกเติมเข้าไปเพื่อช่วยในการดักจับอิเล็กตรอนหรือโฮล ดังนั้นอาจก่อให้เกิดการลดอัตรารีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนโฮล (Yuan, Zhang, Li, & Li, 2007) ยกตัวอย่างเช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สามารถเติมสารกึ่งตัวนำที่เป็นไอออนของโลหะได้เพื่อช่วยในการเร่งกระบวนการโฟโตคะตะไลติกให้มีประสิทธิภาพในช่วงคลื่นแสง visible light ได้ ในกรณีนี้จะใช้หลักการในการเติมไอออนของโลหะที่มีขนาดใกล้เคียงกับ Ti^{4+} เช่น Cr, Fe, Ni, V และ Mn เป็นต้น ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Thimsen และคณะที่กล่าวไว้ว่าการเติมสารกึ่งตัวนำที่เป็นไอออนของโลหะจะช่วยให้ใช้พลังงานน้อยลงในการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า นอกจากนี้ยังพบว่าเติมสารกึ่งตัวนำที่เป็นไอออนของโลหะสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเฟสของวัสดุได้ (Thimsen, Biswas, Lo, & Biswas, 2009) จากงานวิจัยของ Kernazhitsky และคณะพบว่ายังมีหลายปัจจัยที่ส่งเสริมกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของการเติมสารกึ่งตัวนำที่เป็นไอออนของโลหะ เช่น ความเข้มข้นของสาร ตำแหน่งของไอออนที่เข้าไปแทรกในระดับชั้นพลังงานใหม่ รวมไปถึงการกระจายตัวของสารเติมสารกึ่งตัวนำที่เป็นไอออนของโลหะที่เติมลงไป (Kernazhitsky et al., 2013)

1.2 Anion-doped semiconductor photocatalyst

Anion-doped semiconductor photocatalyst เป็นการเติมสารชนิดที่เป็นอโลหะ เช่น C, N, F, S และ B เป็นต้น ลงไปในสารกึ่งตัวนำเพื่อช่วยให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกมีประสิทธิภาพในช่วงคลื่นแสง visible light ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารกึ่งตัวนำประเภทออกไซด์ มักจะถูกเติมสารอโลหะเข้าไปในโครงสร้างเพื่อแทนที่ในตำแหน่งของออกซิเจน ยกตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Rodriguez และคณะที่ศึกษาการเติมซัลเฟอร์ (S) ลงไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Rodríguez & Fernández-García, 2007) งานวิจัยของ Ho และคณะที่ศึกษาการสังเคราะห์

สาร S-doped TiO₂ ด้วยวิธีการ Hydrothermal โดยใช้อุณหภูมิต่ำ พบว่าอะตอมของซัลเฟอร์ได้เข้าไปแทนที่อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแสดงพันธะ Ti-S ในพีกของ XPS ให้เห็นที่ 160-161 eV (Ho, Jimmy, & Lee, 2006) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ Fluorine-doped TiO₂ เช่น งานวิจัยของ Yu และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ Fluorine-doped TiO₂ ด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสในสารละลาย NH₄F-H₂O จากการศึกษาพบว่า การเติม Fluorine จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า พบว่า Fluorine-doped TiO₂ นั้นให้ประสิทธิภาพสูงกว่าถึง 3 เท่า ทั้งในแสงอัลตราไวโอเล็ตและ visible light (J. C. Yu, Yu, Ho, Jiang, & Zhang, 2002) นอกจากนี้ยังพบงานวิจัยของ Hong และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ Iodine-doped TiO₂ ซึ่งถือได้ว่าเป็น anion-doped เช่นเดียวกัน พบว่าการเติม Iodine ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีประสิทธิภาพในช่วงคลื่นแสง visible light ได้ (Hong et al., 2005) เช่นเดียวกับกับ B-doped TiO₂ ก็ถูกให้ความสนใจจากนักวิจัยเช่นกัน ยกตัวอย่างงานของ Zhao และคณะ ได้รายงานว่าอะตอมของโบรอนจะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของออกซิเจน ในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ชั้นพลังงาน p ออบิทัล ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างพลังงานลดลง (Zhao, Ma, Chen, Zhao, & Shuai, 2004) นอกเหนือจากที่กล่าวมาข้างต้นยังมีคาร์บอน (C) และไนโตรเจน (N) ที่ถูกจัดหมวดหมู่ให้เป็น anion-doped semiconductor photocatalyst สามารถเติมเข้าไปในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้เป็นอย่างดี เช่น งานวิจัยของ Matos และคณะ ได้สังเคราะห์ C-doped TiO₂ และนำไปทดสอบประสิทธิภาพของโฟโตคะตะไลติกด้วยการสลายเมทิลีนบลู พบว่า C-doped TiO₂ สามารถสลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใต้การทดสอบด้วยแสง visible light จากผลงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า anion-doped semiconductor photocatalyst จะช่วยให้เกิดการถ่ายเทประจุระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลได้ดีขึ้น ส่งผลให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ (Matos, García, Zhao, & Titirici, 2010)

2. Co-doping semiconductor photocatalyst

Co-doping semiconductor photocatalyst คือการเติมสารกึ่งตัวนำด้วยอะตอมของสารสองชนิด เช่น ในปัจจุบันการเติมไนโตรเจน (N) ควบคู่กับธาตุอโลหะที่เป็น anion มักเป็นที่นิยมในการนำมาเติมในไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือสารกึ่งตัวนำจำพวกออกไซด์ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติมแบบอะตอมเดี่ยว เนื่องจาก co-doping นั้น จะช่วยให้ได้สารที่มีพื้นที่ผิวที่สูงขึ้น ได้เฟสอานาเทสที่ดีขึ้น มีความไวต่อแสง และสามารถดูดซับแสงในช่วง visible light ได้ดียิ่งขึ้น (Wu & Hung, 2009)

กลไกของ co-doping มักแตกต่างออกไปตามชนิดของสารที่เติมเข้าไปทั้งสองชนิด เช่น N-P codoped TiO₂ ซึ่งเป็นงานวิจัยของ Long และคณะ กล่าวว่า จะมีความซับซ้อนของกลไกมากยิ่งขึ้น เนื่องจากการเติมสารสองชนิดจะทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานใหม่ที่แตกต่างกันออกไป แต่โดยทั่วไป ยังคงมีการเข้าไปแทนที่อะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ อยู่ ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานนั้นแคบลงกว่าเดิมเล็กน้อย อย่างไรก็ตามผู้เขียนอธิบายว่า การเติมสารไนโตรเจน (N) และฟอสฟอรัส (P) ด้วยความเข้มข้นที่ต่ำก็สามารถทำให้ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานแคบลงได้ (Long & English, 2010) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัย N-Fe codoped ของ Jia และคณะรายงานว่า การเติมไนโตรเจนและเหล็กลงไปในโครงสร้าง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซเนื่องจากไดโพลโมเมนต์เกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้คู่อิเล็กตรอน-โฮล นั้นถูกกระตุ้นได้ดียิ่งขึ้น (Jia et al., 2011)

3. Self – doping/defect engineering

Self – doping/defect engineering ถือได้ว่าเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการลดช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานของสารกึ่งตัวนำ โดยการฉายลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam: EB) เพื่อให้เกิดตำหนิบนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีที่ปลอดภัยเนื่องจากไม่ต้องใช้สารเคมีที่อันตรายและสามารถทำได้ในบรรยากาศปกติ (Khan et al., 2014) วิธีการดังกล่าวจะใช้ลำแสงอิเล็กตรอนทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของอากาศ เพื่อให้เกิดออกซิไดซิงเอเจนต์ (Oxidizing agents) เช่น โอโซน หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น ออกซิไดซิงเอเจนต์เหล่านี้จะสามารถทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ (M. J. Kim et al., 2010) ส่งผลให้เกิดการลดประจุจาก Ti⁴⁺ เป็น Ti³⁺ หรือให้เกิดปรากฏการณ์สร้างออกซิเจนจำนวนมาก (Oxygen rich species) ไปจนถึงการขาดออกซิเจนในระบบเป็นจำนวนมาก (Oxygen deficient species) ได้เช่นกัน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้เองสามารถช่วยเสริมสร้างกระบวนการโฟโตคะตะไลติกให้มีประสิทธิภาพในช่วงคลื่นแสง visible light ได้

2.4.2 วัสดุผสม (Composite material)

นอกเหนือจากวิธีการที่ลดช่องว่างระหว่างพลังงานแล้วยังมีอีกหนึ่งวิธีการหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้นั้นก็คือ วัสดุผสม ซึ่งในที่นี้หมายถึง การรวมของตัวเร่งปฏิกิริยากับแสงสองชนิด หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยากับโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างระหว่างพลังงานที่แคบ รวมไปถึงพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต สารที่กล่าวมาข้างต้นล้วนแต่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในช่วงคลื่นแสง visible light เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างพลังงานที่ต่ำ มีพื้นที่ผิวมาก รวมไปถึงการมีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วย ประเภทของวัสดุที่ผสมที่ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกถูกจำแนกหลักๆ ได้ 4 ประเภทดังต่อไปนี้

1. Mixed metal oxide nanocomposite เช่น CdS-TiO₂, WO₃-TiO₂ และ Bi₂WO₆
2. Nanoporous nanocomposite materials เช่น ZnO nanorods และ Zn-doped TiO₂/C@SiO₂
3. Polymeric nanocomposite เช่น g-C₃N₄-based CdS, In₂O₃, g-C₉N₁₀/g-C₁₂N₇H₃ และ g-C₃N₄/Au/poly(3-hexylthiophene) (P₃HT)/Pt
4. Carbon-Based nanocomposite เช่น multiwalled carbon nanotube

2.5 การเติมไนโตรเจนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติก

โดยทั่วไปการสังเคราะห์สารด้วยการเติมไนโตรเจนในสารไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้นสามารถทำได้หลายวิธีการด้วยกัน ซึ่งแต่ละวิธีการนั้นก็จะมีแหล่งที่มาของไนโตรเจนที่แตกต่างกันออกไปดังตารางที่ 2.1

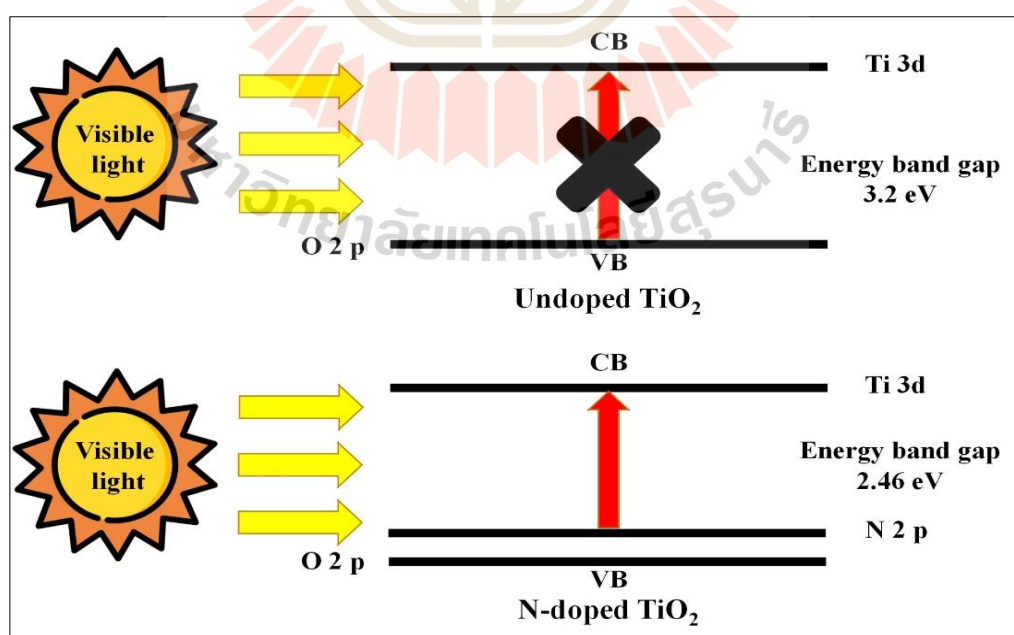
ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเติมไนโตรเจนในสารไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

วิธีการสังเคราะห์	แหล่งที่มาของไนโตรเจน	อ้างอิง
Anodic oxidation	TiN alloy	(D. Kim, Fujimoto, Schmuki, & Tsuchiya, 2008)
Atomic layer deposition	Ammonia (NH ₃)	(K.-I. Liu, Su, & Perng, 2015)
Ball milling	Ammonia (NH ₃)	(Rattanakam & Supothina, 2009)
Chemical vapor deposition	Ammonia (NH ₃)	(Sarantopoulos, Gleizes, & Maury, 2009)
Electrospinning	Ammonium acetate (C ₂ H ₇ NO ₂)	(Suphankij, Mekprasart, & Pecharapa, 2013)
Hydrothermal	Urea (CH ₄ N ₂ O)	(C. Liu et al., 2016)
Microemulsion	Triethylamine (C ₆ H ₁₅ N)	(Cong, Zhang, Chen, & Anpo, 2007)
Microwave	Ammonia (NH ₃)	(Lin, Lin, & Hung, 2015)
Sol-gel	Ammonia (NH ₃)	(Bangkedphol et al., 2010)

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเติมไนโตรเจนในสารไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (ต่อ)

วิธีการสังเคราะห์	แหล่งที่มาของไนโตรเจน	อ้างอิง
Solvothermal	Ethylenediamine (C ₂ H ₈ N ₂)	(G. Yang, Jiang, Shi, Xiao, & Yan, 2010)
Sputtering	Nitrogen gas	(Stegemann, Moraes, Duarte, & Massi, 2017)

โดยทั่วไปหากเติมไนโตรเจนในโครงสร้างของสารไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะสามารถเกิดได้ทั้งในกรณีการแทนที่ (substitution) ซึ่งเกิดขึ้นจาก interactive force โดยปกติจะส่งผลต่อบริเวณพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ และกรณีที่สองคือ การแทรกระหว่างพื้นที่ (interstitial) ซึ่งจะส่งผลต่อโครงสร้างแลตทิซของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าทั้งสองกรณีดังกล่าวมาข้างต้นสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ในช่วงคลื่นแสงที่มองเห็นได้ (visible light) ทั้งในตัวกลางที่มีสภาพเป็นของเหลวหรืออากาศ เนื่องจากการเติมไนโตรเจนลงไปนั้นจะทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานลดลง และจะทำให้เกิดชั้นพลังงานที่ N2p ซึ่งเป็นชั้นพลังงานที่อยู่เหนือกว่า O2p ณ บริเวณเวเลนซ์แบน ดังแสดงในรูปที่ 2.6



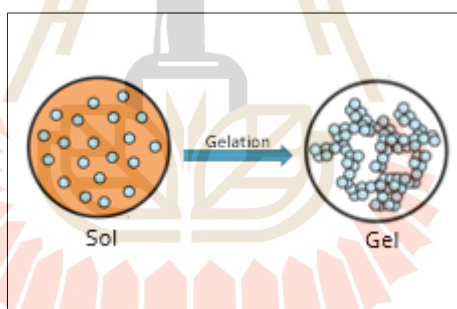
รูปที่ 2.6 แผนภาพเปรียบเทียบชั้นพลังงานระหว่าง TiO₂ และ N-TiO₂

2.6 ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

- 2.6.1 โครงสร้างผลึก ขนาด รูปร่าง และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2.6.2 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา
- 2.6.3 ค่า pH
- 2.6.4 ความเข้มข้นของแสง
- 2.6.5 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

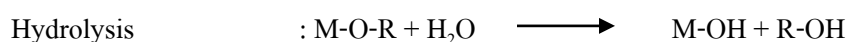
2.7 กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

กระบวนการโซลเจล เป็นกระบวนการทางเคมีแบบเปียก (Wet Process) ซึ่งมีประโยชน์หลายด้านในการผลิตเซรามิกและแก้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยในกระบวนการนี้จะเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีอนุภาค 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ซึ่งจะมีลักษณะจับตัวกันแข็งเป็นวุ้น ดังรูปที่ 2.7



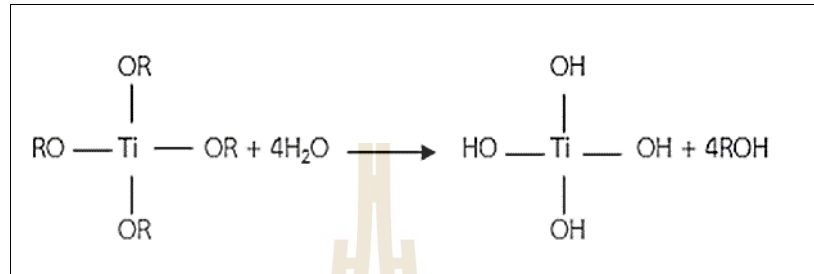
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล (Agiullin et al., 2016)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการ โซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Water condensation และ Alcohol condensation ดังสมการ



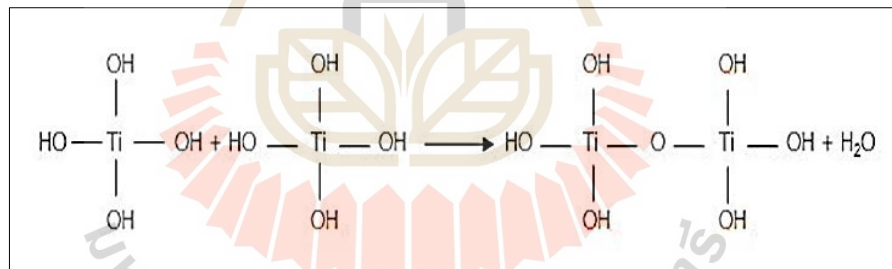
เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ R แทน Alkoxy group
ยกตัวอย่างเช่นแทน M เป็น Ti จะเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

Hydrolysis:



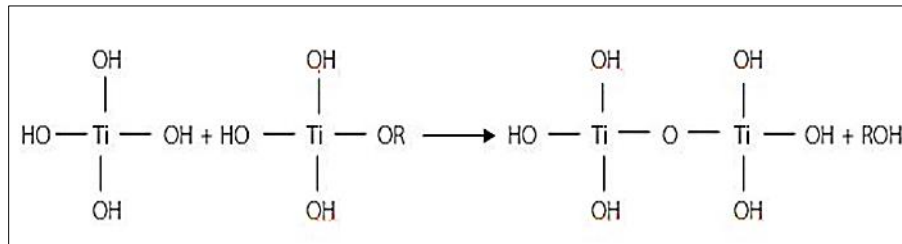
รูปที่ 2.8 การเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis

ในขณะที่เดียวกันจะเกิดปฏิกิริยา Water condensation:



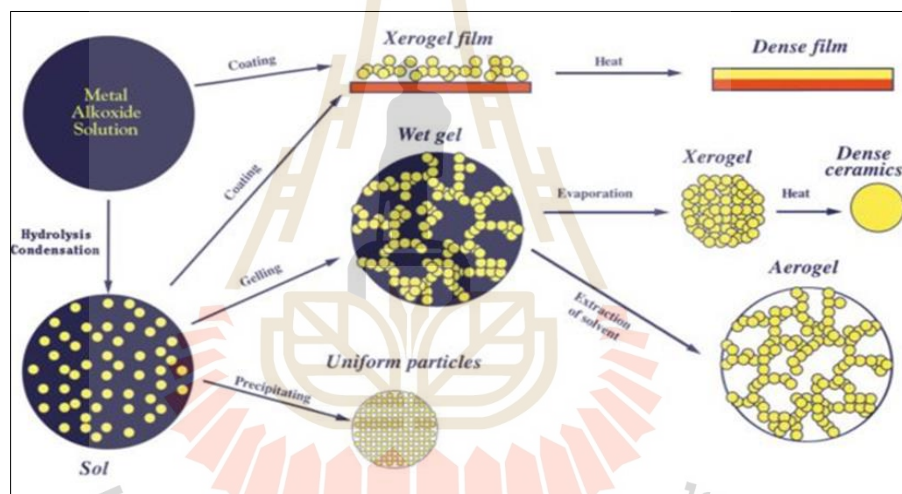
รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยา Water condensation

หรือเกิดปฏิกิริยา Alcohol condensation:



รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยา Alcohol condensation

ผลิตภัณฑ์ที่เป็น Sol และ Gel เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น Xerogel, Aerogel, Film และ Powder ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการโซลเจล (Brinker & Scherer, 2013)

2.8 ไนโตรซามีน

ไนโตรซามีนเป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogenic) ที่พบได้ทั่วไปในสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) กับเอมีนทุติยภูมิที่พบทั่วไปในอาหาร เครื่องดื่มและสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความผิดปกติของดีเอ็นเอที่ตรวจพบในรูปของ DNA adducts และก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้หลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งเป็นผลจากการทดลองการได้รับสารไนโตรซามีนเข้าสู่ภายในร่างกายของสัตว์ทดลอง

2.8.1 แหล่งที่พบไนโตรซามีน ได้แก่

(1) เนื้อสัตว์ พบว่าในเนื้อสัตว์ต่างๆ ที่ผ่านการถนอมอาหารด้วยกรรมวิธีต่างๆ เช่นการปิ้งย่าง รมควัน รวมถึงการหมักด้วยนั้น มีการปนเปื้อนของสาร N-nitrosamines อยู่ ซึ่งจะประกอบไปด้วยสารประกอบเอ็น-ไนโตรโซ (N-nitroso) ที่แตกต่างกันออกไป (Tricker et al., 1984)

(2) ผักและธัญพืช มีการสำรวจพบว่าอาหารในทวีปเอเชียมีสารไนโตรซามีนมากกว่าในซีกโลกตะวันตก นอกจากนี้ยังพบสารประกอบเอ็น-ไนโตรโซ (N-nitroso) ในอาหารจำพวกผักและเมล็ดพืชที่ผ่านการหมักดอง (Kawabata et al., 1980)

(3) เครื่องดื่มผสมแอลกอฮอล์ จากงานวิจัยของ Scanlan และคณะ ได้มีการสุ่มเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์เครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ได้แก่ เบียร์ วิสกี้ เป็นต้น พบว่ามีสาร N-nitrosodimethylamine (NDMA) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการก่อมะเร็ง (Scanlan, Barbour, & Chappel, 1990)

(4) ยาสูบ มีการค้นพบไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยาสูบ ซึ่งมนุษย์สามารถได้รับสารก่อมะเร็งเหล่านี้เข้าสู่ร่างกายจากการสูบบุหรี่ (Hoffmann & Hecht, 1990)

(5) ยารักษาโรค จากงานวิจัยของ Eisenbrand และคณะ พบว่ามีการตรวจพบ N-nitrosodimethylamine (NDMA) เจือปนในยาที่มี Aminopyrene กว่า 68 ประเภทที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน (Eisenbrand, Spiegelhalder, Kann, Klein, & Preussmann, 1979)

(6) ผลิตภัณฑ์ประเภทยาง พบว่ามีไนโตรซามีนอยู่หลายชนิดปนเปื้อนอยู่ในผลิตภัณฑ์ยาง เช่น N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-Nitrosopyrrolidine (NPYR), N-nitrosopiperidine (NPIP) และ N-nitrosodibutylamine (NDBA) ปนเปื้อนอยู่ในสารอีลาสโตเมอร์ (Elastomer) เป็นต้น (Fajen et al., 1979)

(7) ในสภาพแวดล้อมตามธรรมชาติ ได้แก่ในอากาศ ซึ่งเกิดจากการเผาผลาญเชื้อเพลิงดีเซลและปล่อยควันเสียและสารระเหยไนโตรซามีน (Volatile nitrosamines) สู่อากาศ (Goff, Coombs, Fine, & Baines, 1980) ส่วนในน้ำมีรายงานการเกิดสารประกอบไนโตรซามีนจำพวก N-nitrosodimethylamine (NDMA) ในน้ำเสียที่ทิ้งจากอุตสาหกรรม (Mitch & Sedlak, 2004)

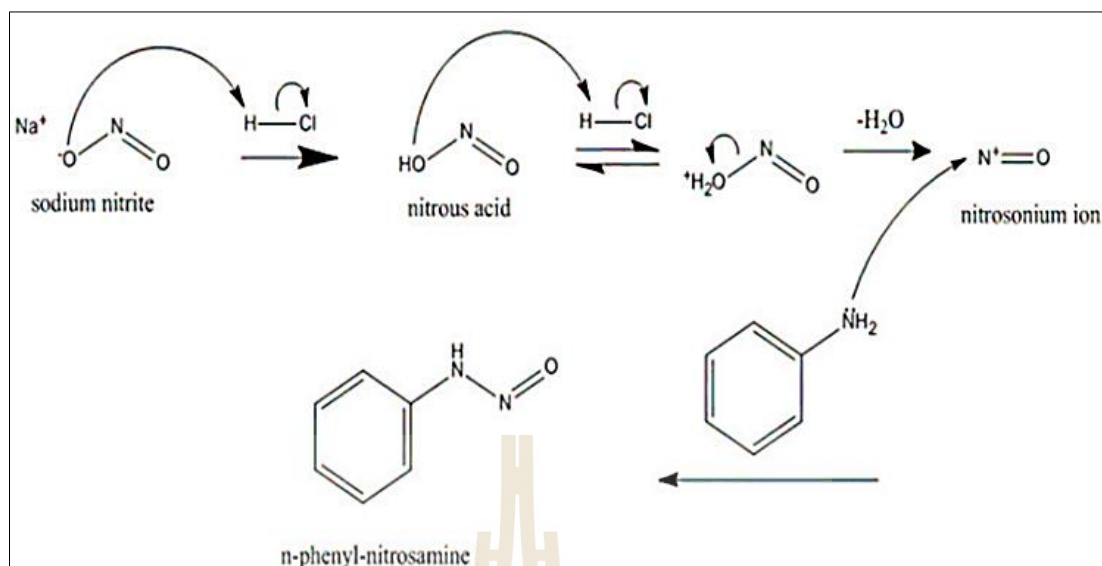
ตารางที่ 2.2 ชนิดของสารไนโตรซามีนที่ทำให้เกิดมะเร็งในสัตว์ทดลอง (Hill, 1988)

ชนิดของสารไนโตรซามีน	ชนิดของสัตว์ทดลอง	อวัยวะที่เกิดมะเร็ง
Dimethylnitrosamine	หนูขาว	ไต
	แฮมสเตอร์	ตับ
Dibutylnitrosamine	หนูขาว	กระเพาะปัสสาวะ
	หนูขาวเล็ก	กระเพาะปัสสาวะ
N-nitrosopiperidine	หนูขาว	หลอดอาหาร
	แฮมสเตอร์	ปอด
N-nitrosomorpholine	หนูขาว	ตับ
	แฮมสเตอร์	ปอด
N-nitrosopiperazine	หนูขาวเล็ก	ปอด
	หนูขาว	หลอดอาหาร
N-nitrosobutylethylamine	หนูขาวเล็ก	กระเพาะอาหารส่วนบน
	หนูขาว	หลอดอาหาร

2.8.2 ดินประสิว (Potassium nitrate)

ดินประสิว คือ สารเคมีชนิดหนึ่งที่เรียกว่า โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate) มีสูตรทางเคมี คือ KNO_3 มีลักษณะเป็นผงสีขาว ละลายน้ำได้ดี ไม่มีกลิ่น มีรสเค็มเล็กน้อย อาจมีการเปลี่ยนรูปได้ระหว่างไนเตรทกับไนไตรท์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อม ในทางธุรกิจอาหารใช้ดินประสิวะเป็นสารกันบูดและถนอมอาหาร ทำให้สีเนื้อสัตว์ดูสดอยู่เสมอ และนอกจากนี้ยังช่วยในการป้องกันการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียได้หลายชนิด เช่น คลอสทริเดียมโบทูลินัม ซึ่งชนิดของอาหารที่นิยมใส่ดินประสิวะได้แก่ เนื้อหมู เนื้อปลา เนื้อวัว เนื้อเค็ม ปลาเค็ม กุนเชียง ไข่กรอก เบคอน แหนม เนื้อสวรรค์ ไตปลาดิบ ปลาร้า ปลาเจ่า และอื่นๆ

แม้ว่าไนเตรตและไนไตรต์จะมีประโยชน์และจำเป็นสำหรับการบ่มเนื้อแปรรูป แต่ในบางสภาวะ เช่น ที่อุณหภูมิสูง ไนไตรต์ส่วนหนึ่งที่ตกค้างอยู่สามารถทำปฏิกิริยากับกรด เช่น กรดในกระเพาะอาหาร และกลายเป็นกรดไนตริก (HNO_2) และอาจทำปฏิกิริยากับสารประกอบจำพวกเอมีน (Amines) ได้เป็นสารไนโตรซามีน (Nitrosamines) ตามปฏิกิริยาที่แสดงในภาพที่ 2.12 นอกจากนี้ไนเตรตเองก็สามารถถูกกรดเป็นไนไตรต์ได้ จึงอาจทำให้เกิดสารไนโตรซามีนเช่นเดียวกัน แต่จะเกิดขึ้นช้าและมีความเสี่ยงน้อยกว่า (Hord, Tang, & Bryan, 2009)



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาเคมีแสดงการเกิดไนโตรซามีนจากไนไตรต์
(Lijinsky, Conrad, & Van de Bogart, 1972)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากแนวคิดในการศึกษาการสังเคราะห์สาร N-TiO_2 เพื่อกำจัดสารตั้งต้นในการก่อมะเร็ง ดังที่กล่าวข้างต้น ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารงานที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.9.1 วิธีการกำจัดสารปนเปื้อนในเตรต

ปัจจุบันการกำจัดสารจำพวกไนเตรต ในไตรต์ที่ปนเปื้อนอยู่ในแหล่งน้ำนั้น มีหลายวิธีการด้วยกัน เช่น การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) ซึ่งเป็นวิธีการที่แลกเปลี่ยนไอออนได้อย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถฟื้นฟูประสิทธิภาพของแหล่งน้ำได้ง่าย และยังสามารถทนต่อสารออกซิแดนท์ เช่น คลอรีน ได้ดีอีกด้วย อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้จำเป็นต้องล้างเรซินทุกๆ 1-2 เดือน ซึ่งขั้นตอนนี้ทำให้ไนเตรตปนเปื้อนในน้ำล้างและกลับเข้าสู่สิ่งแวดล้อมได้อีก

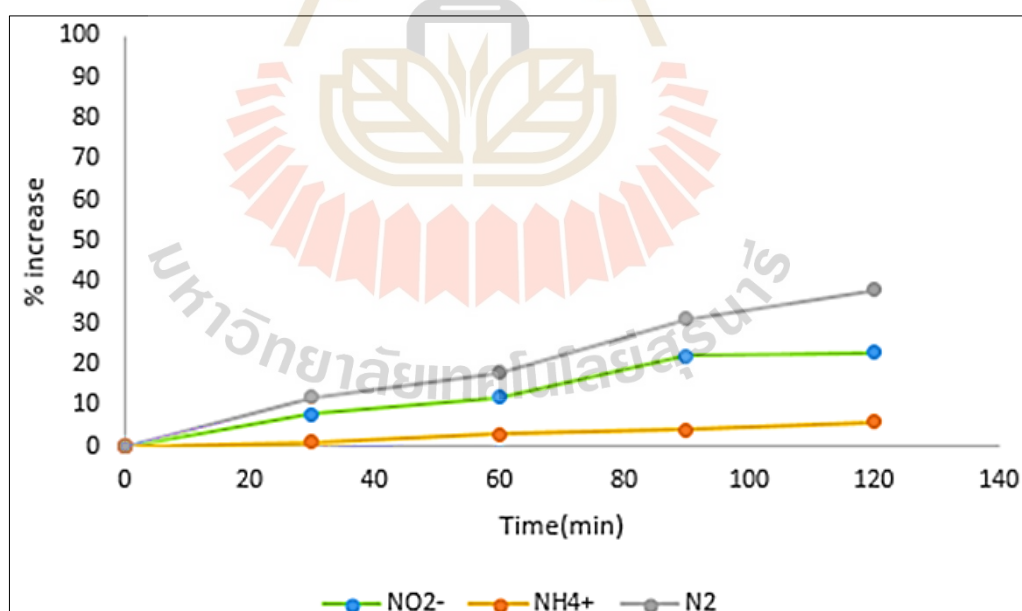
นอกจากนี้ยังมีการใช้ระบบบำบัดแบบดีไนตริฟิเคชัน (Denitrification reactor) ซึ่งใช้กระบวนการดีไนตริฟิเคชันในการกำจัดไนเตรตให้เปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจน ทำให้ใช้ระยะเวลาการเปลี่ยนถ่ายน้ำในระบบเลี้ยงสัตว์น้ำแบบปิด (Huiliñir, Aspé, & Roedel, 2011) เทคโนโลยีนี้ได้ถ่ายทอดให้กับหลายบริษัทเพื่อการใช้งานที่แตกต่างกันไป เช่น บริษัท อะควอดิก้า จำกัด สำหรับใช้ในตู้ปลาสวยงามขนาดใหญ่ บริษัท ซิปอร์นฟาร์ม จำกัด สำหรับติดตั้งในระบบผลิตลูกปลาในบ่อความหนาแน่นสูง และบริษัทไทยลักซ์ เอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด (มหาชน) สำหรับติดตั้งในบ่อดูดซับอาหารสัตว์น้ำ อย่างไรก็ตาม ระบบบำบัดชนิดนี้โดยทั่วไปจะใช้ตัวกรองชีวภาพไนตริฟิเคชันทำ

หน้าที่กำจัดแอมโมเนียที่เป็นพิษสูง โดยเปลี่ยนเป็นไนเตรตที่เป็นพิษต่ำกว่า อย่างไรก็ตามเมื่อไนเตรตสะสมมากขึ้นจะก่อให้เกิดความเครียดและกระทบการเจริญพันธุ์ของสัตว์น้ำ จึงจะต้องมีการเปลี่ยนถ่ายน้ำอยู่ตลอดเวลา อีกทั้งยังมีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูงอีกด้วย

2.9.2 การกำจัดสารไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

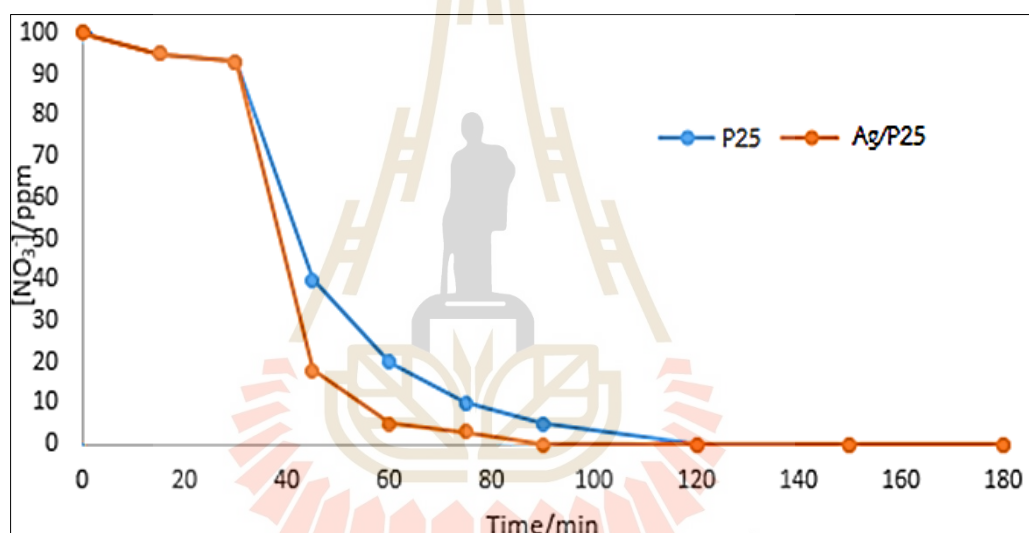
ปัจจุบันการกำจัดสารจำพวกไนเตรตในแหล่งน้ำต่างๆด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้น กำลังเป็นที่นิยมและได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ปลอดภัย ประหยัดค่าใช้จ่าย และมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากกระบวนการดังกล่าวสามารถกำจัดไนเตรตให้เปลี่ยนเป็นแอมโมเนียม(NH_4^+) และแก๊สไนโตรเจน (N_2) ได้ ทำให้เกิดความเป็นพิษน้อยลง

จากงานวิจัยของ Liu และคณะ (2016) ได้ศึกษาการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยใช้ TiO_2 (P25) ซึ่งเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีการฉายแสงด้วยหลอดยูวี เป็นเวลา 120 นาที พบว่าปริมาณไนเตรตนั้นมีการลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อครบ 120 นาทีพบว่าปริมาณของไนเตรตนั้นลดลงไปประมาณร้อยละ 52.50 และมีการแปรสภาพไปเป็นไนไตรต์ร้อยละ 23 นอกจากนี้ยังได้แอมโมเนียมและแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 6 และร้อยละ 38.1 ตามลำดับ (G. Liu, You, Ma, Huang, & Ren, 2016)



รูปที่ 2.13 การเพิ่มขึ้นของไนไตรต์ แอมโมเนียม และไนโตรเจนหลังจากกระบวนการโฟโตคะตะไลติกเป็นเวลา 120 นาที โดยใช้ TiO_2 (P25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (G. Liu et al., 2016)

จากงานวิจัยของ Sa และคณะ (2009) ได้ทำการทดสอบผสมธาตุเงิน (silver : Ag) กับ TiO_2 (P25) ซึ่งเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า เพื่อทำการเปรียบเทียบกับ TiO_2 (P25) โดยไม่มีการผสมสารอื่น หลังจากผ่านการฉายแสงด้วยหลอดยูวีเป็นเวลา 180 นาทีพบว่า สารทั้งสองชนิดนั้นสามารถกำจัดไนเตรตได้ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 2.14 จะพบว่า สาร TiO_2 (P25) ที่มีการผสมธาตุเงินลงไปนั้นจะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่า เนื่องจากสามารถกำจัดไนเตรตได้หมดในเวลาที้น้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีที่ว่า หากเติมสารบางชนิดผสมลงไปในสารกึ่งตัวนำนั้นจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกได้ โดยสารที่เติมไปนั้นจะช่วยลดช่องว่างระหว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นและดียิ่งขึ้น (Sa, Agüera, Gross, & Anderson, 2009)



รูปที่ 2.14 ผลของการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้ Titanium dioxide (P25) กับ Silver doped titanium dioxide (P25) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 180 นาที (Sa et al., 2009)

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้ศึกษาการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก ซึ่งแต่ละงานวิจัยจะใช้สารเร่งปฏิกิริยาและแหล่งกำเนิดแสงที่แตกต่างกันออกไป ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก



สารเร่ง ปฏิกิริยา	ปริมาณ (g)	ปริมาตร (mL)	เวลา (min)	Selectivity%			อ้างอิง
				NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂	
TiO ₂	0.2	80	120	0	100	0	(Li & Wasgestian, 1998)
Fe/TiO ₂	0.25	600	180	0	13.0	87.0	(Sa et al., 2009)
Ni/TiO ₂	0.05	5	360	0	100	0	(Kominami et al., 2001)
Pd/TiO ₂	0.05	5	180	3.1	76.9	20.0	(Kominami et al., 2001)
Pt/TiO ₂	0.05	5	180	1.2	31.3	67.5	(Kominami et al., 2001)
Ag/TiO ₂	0.125	250	180	2.0	8.0	90.0	(Sun et al., 2016)

ดังที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ เพื่อกำจัดสารตั้งต้นในการก่อมะเร็ง เนื่องจากการเติมไนโตรเจนลงไปโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำจะทำให้ช่องว่างระหว่างระดับชั้นพลังงานลดลงและเกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนสูงขึ้น ส่งผลให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้นมีประสิทธิภาพที่มากขึ้น โดยเฉพาะในช่วงคลื่นแสง visible light

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

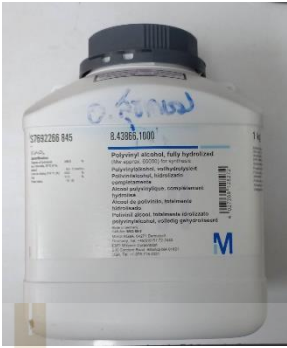
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	รูปสารเคมี	ผู้ผลิต
ไทเทเนียม (เตตระ) มอนอก-บิวทอกไซด์ (Titanium (IV) n-butoxide, 97%) สูตรเคมี : $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ หรือ $TiC_{16}H_{36}O_4$	 รูปที่ 3.1	ALDRICH
เอทานอล (Ethanol) สูตรเคมี : C_2H_5OH	 รูปที่ 3.2	RCI LABSCAN LIMITED

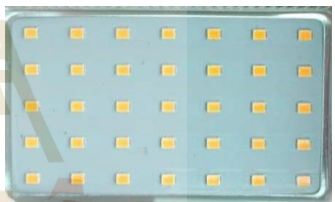

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	รูปสารเคมี	ผู้ผลิต
กรดแอซิติค (Acetic acid) สูตรเคมี : CH_3COOH	 รูปที่ 3.3	RCI LABSCAN LIMITED
แอมโมเนียมไนเตรต (Ammonium nitrate) สูตรเคมี : NH_4NO_3	 รูปที่ 3.4	KSK CHEMICAL AND LABORATORY APPLIANCE
โพแทสเซียมไนเตรต (Potassium nitrate) สูตรเคมี : KNO_3	 รูปที่ 3.5	




ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

สารเคมี	รูปสารเคมี	ผู้ผลิต
โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) สูตรเคมี : $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$	 รูปที่ 3.6	KSK CHEMICAL AND LABORATORY APPLIANCE




ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

วัสดุและอุปกรณ์	รูปวัสดุและอุปกรณ์
หลอดไฟชนิดแอลอีดี (LED light bar) 50 W, 220 V	 รูปที่ 3.7
เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer)	 รูปที่ 3.8

ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

วัสดุและอุปกรณ์	รูปวัสดุและอุปกรณ์
แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)	 <p data-bbox="1034 898 1134 943">รูปที่ 3.9</p>
เตาเผา (Furnace)	 <p data-bbox="1023 1301 1139 1346">รูปที่ 3.10</p>
เตาอบ (Oven)	 <p data-bbox="1023 1760 1139 1805">รูปที่ 3.11</p>

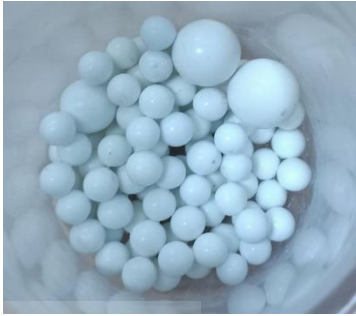

ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

วัสดุและอุปกรณ์	รูปวัสดุและอุปกรณ์
น้ำ DI (Deionization water)	 <p data-bbox="1023 779 1139 831">รูปที่ 3.12</p>
อุปกรณ์เครื่องแก้ว (Beaker)	 <p data-bbox="1023 1126 1139 1178">รูปที่ 3.13</p>
กล่องทดสอบประสิทธิภาพ กระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic box)	 <p data-bbox="1023 1529 1139 1581">รูปที่ 3.14</p>

ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

วัสดุและอุปกรณ์	รูปวัสดุและอุปกรณ์
ถ้วยหลอมอะลูมินา (Alumina crucible)	 <p data-bbox="1023 779 1139 831">รูปที่ 3.15</p>
โกร่งบดสาร (Mortar)	 <p data-bbox="1023 1240 1139 1292">รูปที่ 3.16</p>
เครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill)	 <p data-bbox="1023 1644 1139 1695">รูปที่ 3.17</p>

ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

วัสดุและอุปกรณ์	รูปวัสดุและอุปกรณ์
ลูกบดอะลูมินา	 <p data-bbox="1023 725 1139 770">รูปที่ 3.18</p>
ฟองน้ำ (Sponge substrate)	 <p data-bbox="1023 1189 1139 1234">รูปที่ 3.19</p>


ตารางที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ	รูปเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer : XRD) รุ่น D2 PHASER	 <p data-bbox="1107 1762 1224 1807">รูปที่ 3.20</p>

ตารางที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ (ต่อ)

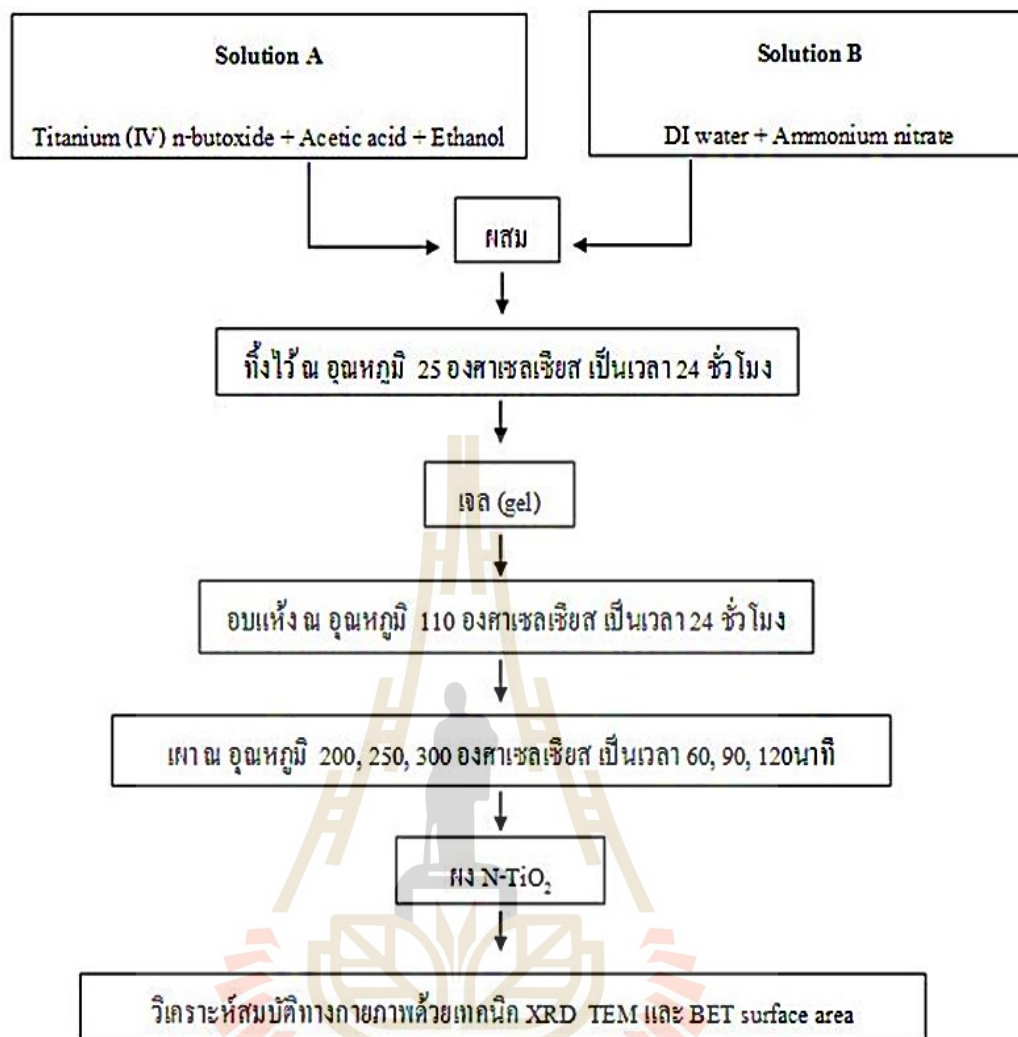
เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ	รูปเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ
<p>กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิตชันและเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน</p> <p>(Field Emission Scanning Electron Microscope /Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : FE-SEM / EDS) รุ่น JEOL / JSM-7800F</p>	 <p>รูปที่ 3.21</p>
<p>กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิตชัน</p> <p>(Transmission Electron Microscope : TEM) รุ่น FEI / Tecnai G2 20S-TWIN</p>	 <p>รูปที่ 3.22</p>
<p>เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุ (BET Surface Area Pore Size and Pore Volume Distribution Analyzer) Bel-Japan รุ่น Bel Sorp mini II</p>	 <p>รูปที่ 3.23</p>

ตารางที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ (ต่อ)

เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ	รูปเครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ
เครื่อง Ion chromatography รุ่น IC Conductivity Dionex ICS5000	 <p style="text-align: center;">รูปที่ 3.24</p>

3.2 วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ โดยในส่วนแรกนั้นเป็นการเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการ โซล-เจล และวิเคราะห์คุณสมบัติ ซึ่งจะแสดงขั้นตอนโดยสังเขปดังแผนผังรูปที่ 3.1 ในส่วนที่สองของงานวิจัยนั้นคือการนำสาร N-TiO₂ มาขึ้นรูปด้วยวิธีการจุ่มชิ้นงาน (Dipping) ดังแผนผังรูปที่ 3.2 และในส่วนที่สามคือการทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้ชิ้นงาน N-TiO₂



รูปที่ 3.25 แผนผังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการ โซล – เจล

3.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากรูปที่ 3.22 สามารถอธิบายรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

- 1) เตรียมสารละลาย A โดยผสม Titanium (IV) n-butoxide 34 กรัม ในสารละลายเอทานอลเข้มข้น 83 มิลลิลิตร ผสมกับกรดแอซติก 6 มิลลิลิตร
- 2) เตรียมสารละลาย B โดยผสมโดยผสมน้ำ DI 27 มิลลิลิตร กับ Ammonium nitrate 12 กรัม เทสารละลาย B ลงในสารละลาย A ที่ตั้งอยู่บนเครื่อง Magnetic stirrer และผสมให้เข้ากัน โดยใช้ Magnetic bar เป็นเวลา 60 นาที



รูปที่ 3.26 การผสมสารละลาย A และสารละลาย B

3) ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.27 เจล N-TiO₂

- 4) นำสารละลายที่กลายเป็นเจลแล้วไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.28 การอบเจล N-TiO₂

- 5) นำสารที่ผ่านการอบ 24 ชั่วโมง ไปเผา (Calcination) ในอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิต่างกันคือ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส และเวลาที่ในการเผาที่ต่างกันคือ 60 90 และ 120 นาที ตามลำดับ



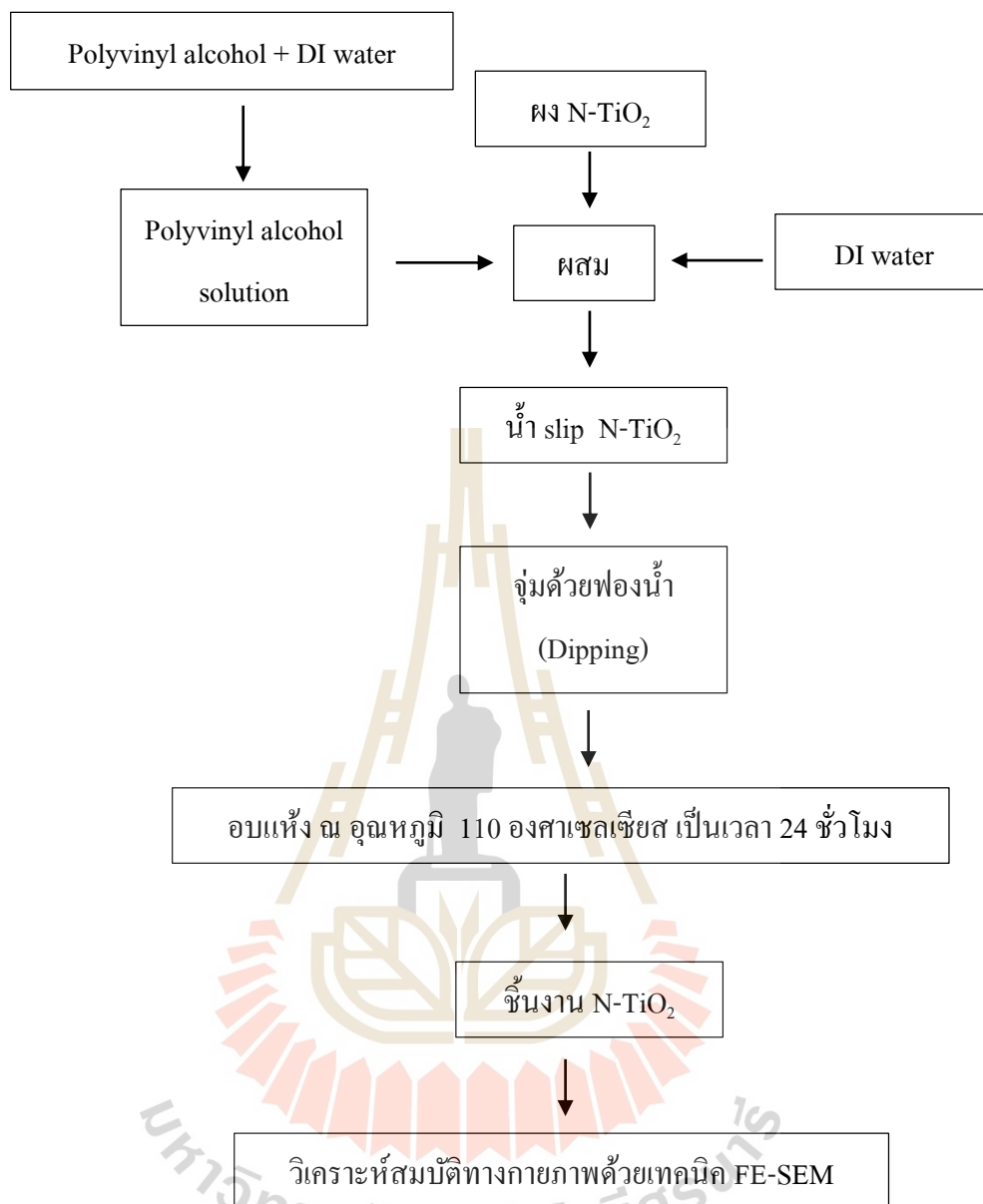
รูปที่ 3.29 สาร N-TiO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์

6) ทำการบดสารให้ละเอียด เพื่อนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 3.30 ผง N-TiO₂ ที่ผ่านการบดอย่างละเอียด

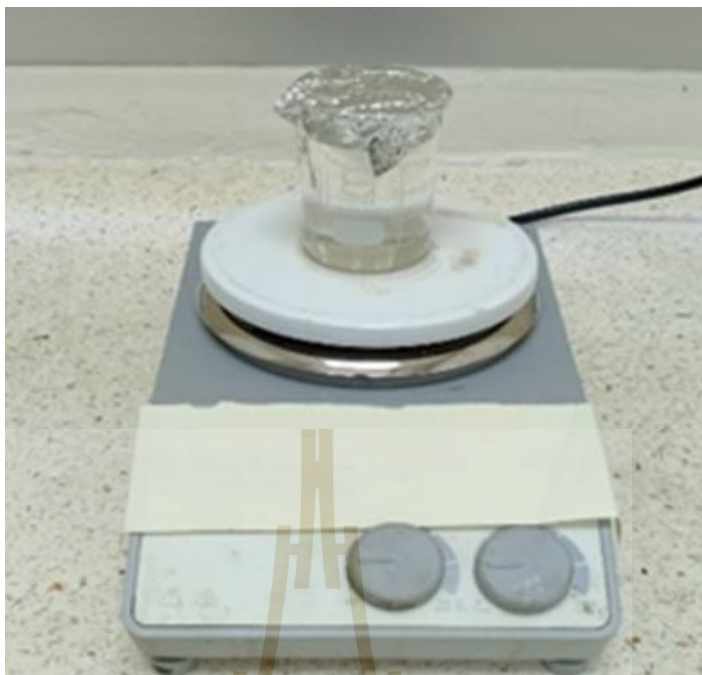
7) นำไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีและทางกายภาพด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) Transmission Electron Microscope (TEM) และ BET Surface Area Pore Size and Pore Volume Distribution Analyzer



รูปที่ 3.31 แผนผังการขึ้นรูปชั้นงาน N-TiO₂ ด้วยกระบวนการจุ่มชั้นงาน (Dipping)

3.2.2 การขึ้นรูปชั้นงาน N-TiO₂ ด้วยกระบวนการจุ่มชั้นงาน (Dipping) สามารถอธิบายรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

1) ผสมสาร โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) 3 กรัม ในน้ำ DI 100 มิลลิลิตรที่ตั้งอยู่บน Hotplate ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ Magnetic bar ปั่นผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.32 การปั่นสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

2) นำสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) 2.2 มิลลิลิตร ผสมกับผง N-TiO₂ 5 กรัมและน้ำ DI 5 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill) บดละเอียดให้เข้ากันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.33 การบดสารด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล

- 3) น้ำ slip ที่ได้จะถูกจุ่มเพื่อเป็นชิ้นงานด้วยฟองน้ำขนาด 2 ซม. × 3 ซม. × 0.5 ซม.



รูปที่ 3.34 การจุ่มชิ้นงาน

- 4) ชิ้นงานที่ได้จะถูกนำไปอบให้แห้งในเตาอบ ด้วยอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส



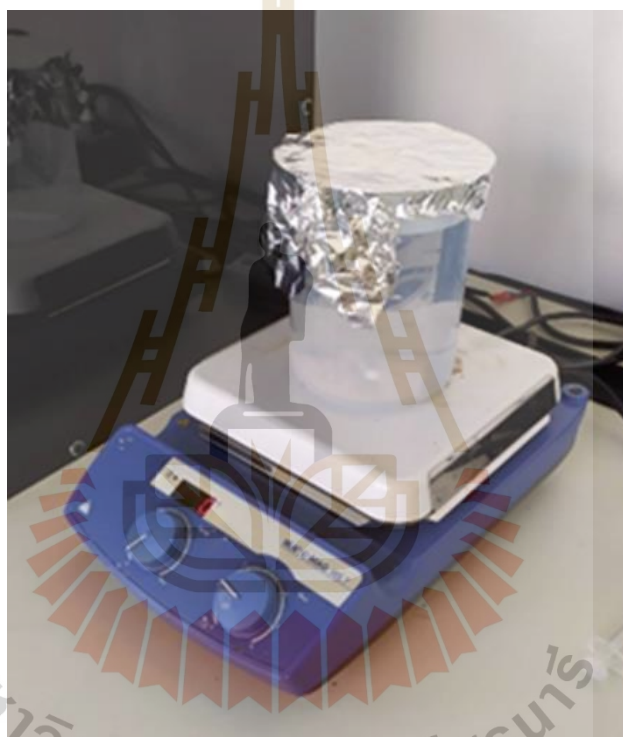
รูปที่ 3.35 ชิ้นงาน N-TiO₂ ที่ได้หลังจากการอบ

5) นำไปวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการทางเคมีและทางกายภาพด้วยเครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope /Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (FE-SEM / EDS)

3.2.3 การทดสอบการกำจัดสารไนเตรตด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

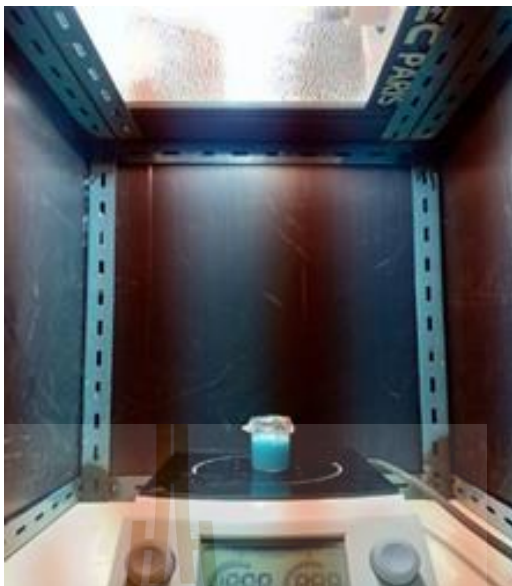
1) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต 20 ppm โดยใช้โพแทสเซียมไนเตรต 20 มิลลิกรัมต่อน้ำ 1000 มิลลิลิตร

2) ผสมให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน โดยใช้ Magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.36 การปั่นสารละลายโพแทสเซียมไนเตรต

3) ทำการทดสอบด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลติก โดยการใช้ Visible light จากหลอดไฟชนิดแอลอีดี (LED) เป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 3.37 การทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

- 4) นำไปทดสอบวัดความเข้มข้นของไนเตรตในสารละลายทั้งก่อนและหลังกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในทุกๆ 30 นาที ด้วยเครื่อง Ion chromatography



บทที่ 4

ผลการศึกษาและการอภิปรายผล

4.1 บทนำ

บทนี้มีความประสงค์ที่จะนำเสนอผลการศึกษาและวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล และการนำไปเผา (Calcination) ณ อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน รวมไปถึงผลของกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีการจุ่มชิ้นงาน (Dipping) และการทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการของโฟโตคะตะไลติกโดยใช้ N-TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากผลการศึกษาสามารถอธิบายผลได้ดังนี้

4.2 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂

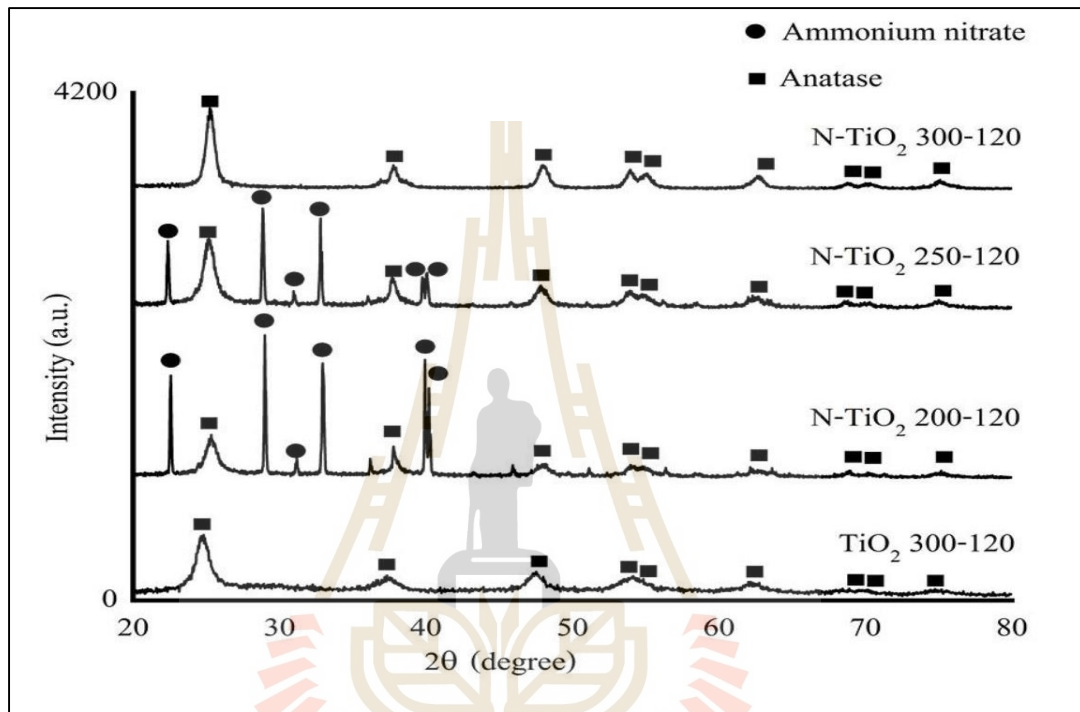
ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมสาร N-TiO₂ ด้วยกระบวนการโซล-เจล เพื่อให้ได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสอนาเทส และมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร จึงได้ทำการศึกษาทั้งหมด 2 ตัวแปร ตัวแปรแรกได้แก่อุณหภูมิในการเผา (Calcination) คือ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส และตัวแปรที่สองศึกษาระยะเวลาในการเผา คือ 60 90 และ 120 นาที ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของสาร N-TiO₂ พบว่าสีของผง N-TiO₂ หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียส ผงที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสีเหลือง แสดงให้เห็นถึงการคงเหลือสิ่งเจือปน หรือแอมโมเนียมไนเตรดถูกเผาไหม้ไม่หมด ส่วนผงของ N-TiO₂ หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสนั้นมีลักษณะสีขาว ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นสีของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่มีเฟสเป็นอนาเทส จากข้อสันนิษฐานดังกล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถพิสูจน์ข้อเท็จจริงโดยใช้เทคนิคต่างๆ ซึ่งผลของการวิเคราะห์จะแสดงในลำดับถัดไป

4.3 ผลการวิเคราะห์วัฏภาคของผง N-TiO₂ ที่ได้จากการสังเคราะห์

4.3.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อวัฏภาค

จากการศึกษาวัฏภาค โดยใช้ตัวอย่างของผง N-TiO₂ ด้วยเครื่องวิเคราะห์ X-ray Diffractometer จากรูปที่ 4.1 พบว่าวัฏภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างเป็นแบบอนาเทส ซึ่งความสูงพีก (Intensity) ของแต่ละตัวอย่างแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เปลี่ยน โดยที่ปริมาณอนาเทสจะเพิ่มขึ้นเมื่อ

อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียสนั้นแสดงให้เห็นถึงเฟสของแอมโมเนียมไนเตรดร่วมกับอนาเทส ส่วนตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสนั้นแสดงวิฤภาคเป็นอนาเทส แสดงให้เห็นว่าแอมโมเนียมไนเตรดนั้นมีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 4.1

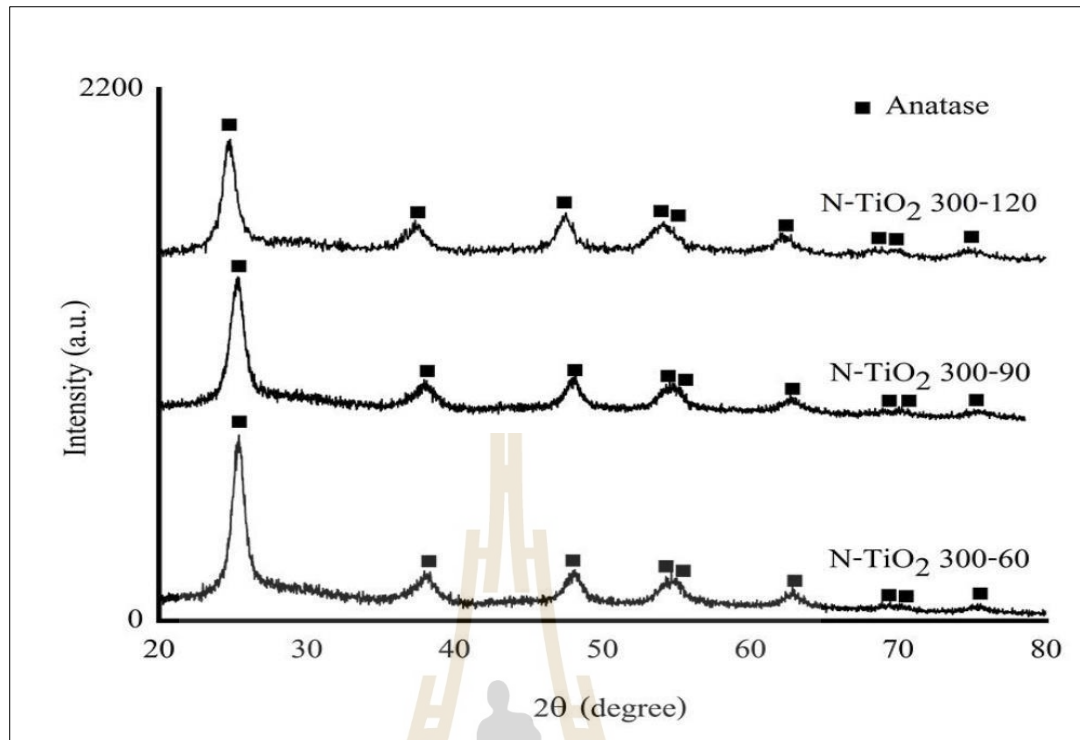


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂

สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างกัน 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที

4.3.2 ผลของเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อวิฤภาค

จากการศึกษาเรื่องระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์พบว่าที่อุณหภูมิการเผาเท่ากันที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที จะได้เฟสอนาเทสบริสุทธิ์ไม่พบแอมโมเนียมไนเตรด นอกจากนี้ยังพบว่าที่การเผาโดยใช้เวลา 120 นาที จะสามารถได้วิฤภาคเป็นอนาเทสมากกว่า 60 และ 90 นาที ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂ ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60, 90 และ 120 นาที

ตารางที่ 4.1 ปัจจัยในการสังเคราะห์และองค์ประกอบทางวิฤภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และTiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปัจจัยในการสังเคราะห์		องค์ประกอบทางวิฤภาค
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา(นาที)	
N-TiO ₂ (200-60)	200	60	อนาเทสและแอมโมเนียมไนเตรด
N-TiO ₂ (200-90)	200	90	อนาเทสและแอมโมเนียมไนเตรด
N-TiO ₂ (200-120)	200	120	อนาเทสและแอมโมเนียมไนเตรด
N-TiO ₂ (250-60)	250	60	อนาเทสและแอมโมเนียมไนเตรด

ตารางที่ 4.1 ปัจจัยในการสังเคราะห์และองค์ประกอบทางวิภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสง N-TiO₂ และTiO₂ (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปัจจัยในการสังเคราะห์		องค์ประกอบทางโครงสร้าง
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา(นาที)	
N-TiO ₂ (250-90)	250	90	อนาเทสและแอม โมเนียมไนเตรด
N-TiO ₂ (250-120)	250	120	อนาเทสและแอม โมเนียมไนเตรด
N-TiO ₂ (300-60)	300	60	อนาเทส
N-TiO ₂ (300-90)	300	90	อนาเทส
N-TiO ₂ (300-120)	300	120	อนาเทส
TiO ₂ (300-60)	300	60	อนาเทส
TiO ₂ (300-90)	300	90	อนาเทส
TiO ₂ (300-120)	300	120	อนาเทส

4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

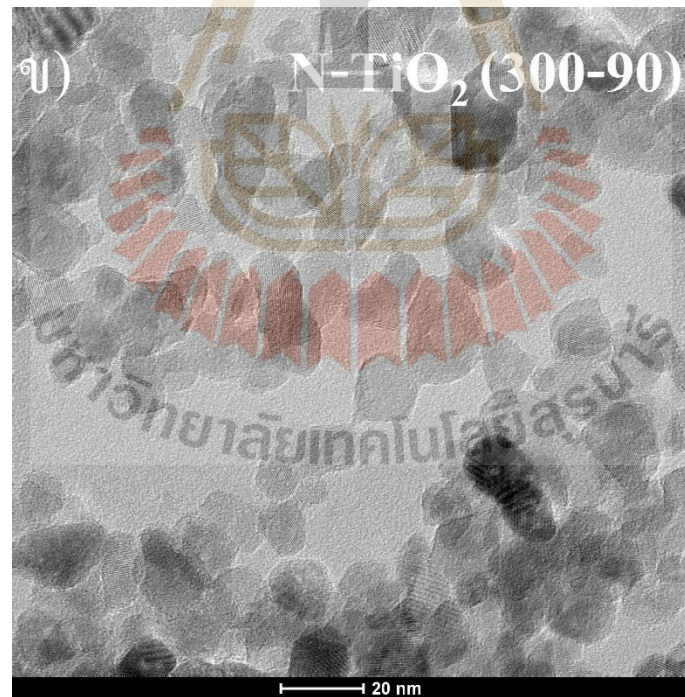
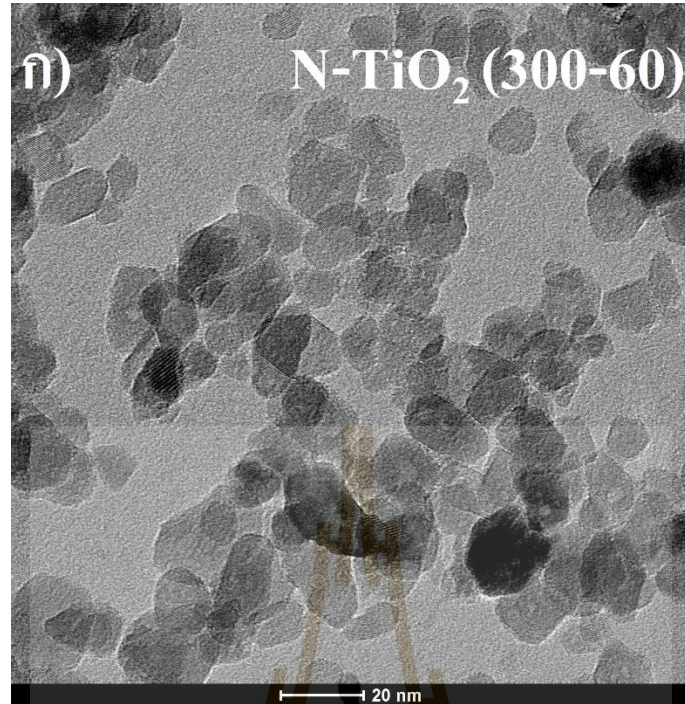
ผงตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลนั้น สามารถทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET (Brunauer-Emmett-Teller) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนในการดูดซับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ ที่เผา ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสนั้น มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผา ณ อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียสอยู่เพียงเล็กน้อย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ (300-120) มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดอยู่ที่ 101.75 m²/g เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมไนโตรเจน (N-TiO₂) กับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ (TiO₂) ที่สังเคราะห์โดยการไม่เติมไนโตรเจนนั้นพบว่า โดยเฉลี่ยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมไนโตรเจนนั้นจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมไนโตรเจน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมไนโตรเจนที่เผา ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาทีนั้น ได้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดอยู่ที่ 73.36 m²/g นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า TiO₂ (P25)(Suttiponparnit et al., 2011) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากกระบวนการโซล-เจลได้นั้น ทั้งที่เติมไนโตรเจนและไม่มีการเติมไนโตรเจนล้วนแต่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 57.40 m²/g

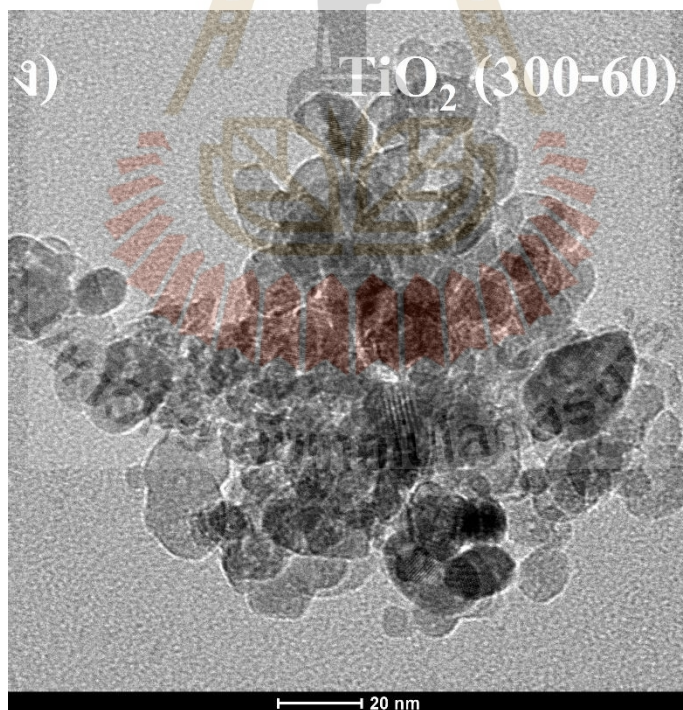
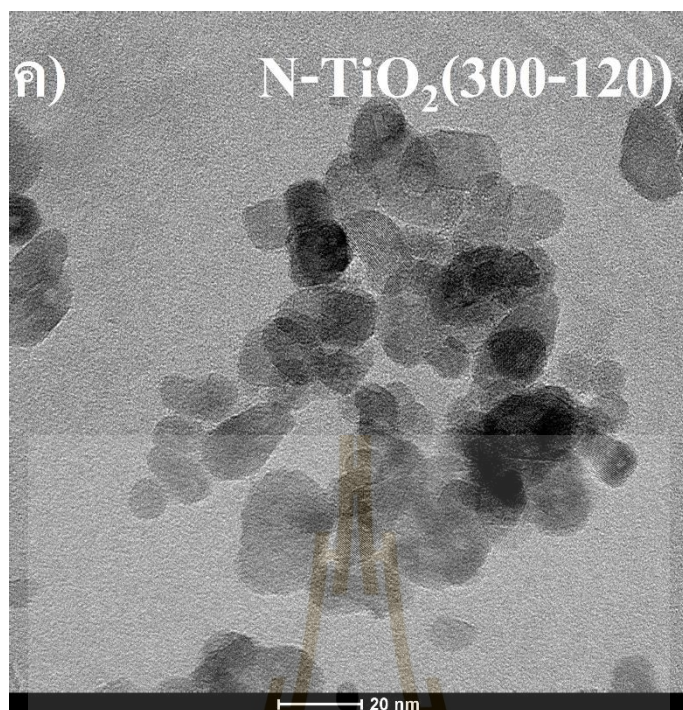
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂

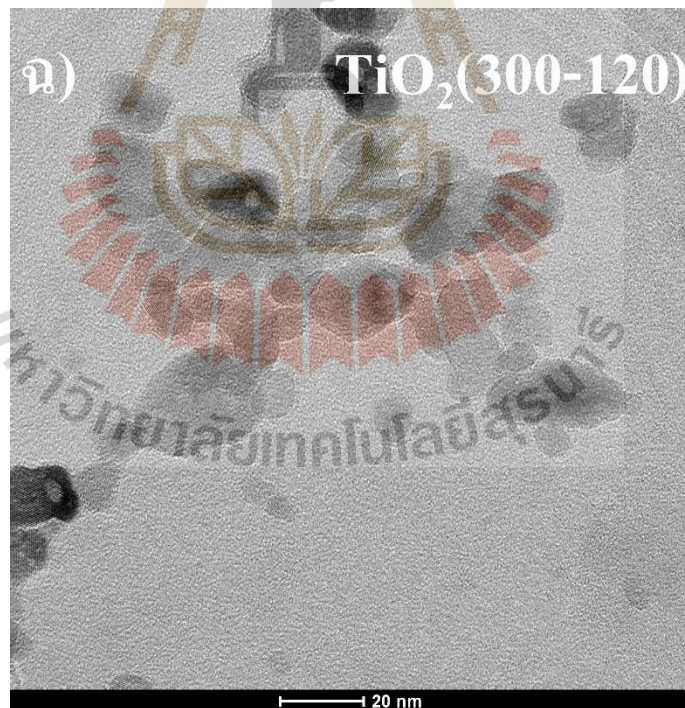
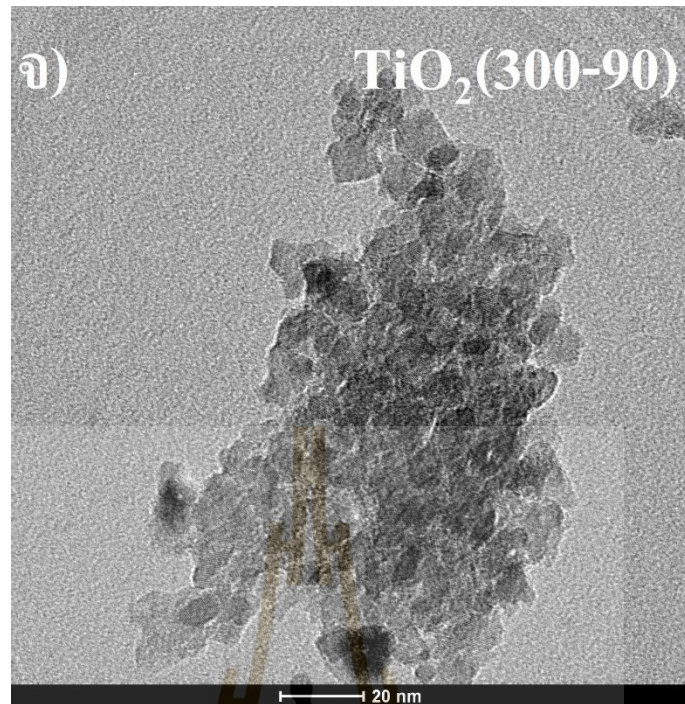
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
N-TiO ₂ (300-60)	101.75
N-TiO ₂ (300-90)	90.20
N-TiO ₂ (300-120)	104.18
N-TiO ₂ (250-60)	87.42
N-TiO ₂ (250-90)	85.21
N-TiO ₂ (250-120)	88.59
N-TiO ₂ (200-60)	89.37
N-TiO ₂ (200-90)	77.24
N-TiO ₂ (200-120)	83.35
TiO ₂ (300-60)	71.20
TiO ₂ (300-90)	73.36
TiO ₂ (300-120)	68.46
TiO ₂ (P25)	57.40

4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope : TEM)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล แสดงดังรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าลักษณะของผงเป็นไปในทางเดียวกัน กล่าวคือ ตัวอย่าง N-TiO₂ ที่เผา ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60, 90 และ 120 นาทีและตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ TiO₂ ที่เผา ณ อุณหภูมิ 60, 90 และ 120 นาทีนั้นจะมีขนาดอนุภาคและรูปร่างใกล้เคียงกันซึ่งอยู่ในระดับนาโน ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ N-TiO₂ และ TiO₂ อยู่ที่ประมาณ 20 นาโนเมตรมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เกรดการค้า TiO₂ (P25) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 27 นาโนเมตร ตามคำอ้างอิงจากงานวิจัยของ Suttiponparnit และคณะ(Suttiponparnit et al., 2011) นอกจากนี้ยังมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wetchakun และคณะ(Wetchakun & Phanichphant, 2008) ที่กล่าวว่ากระบวนการโซล-เจล นั้นสามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนได้



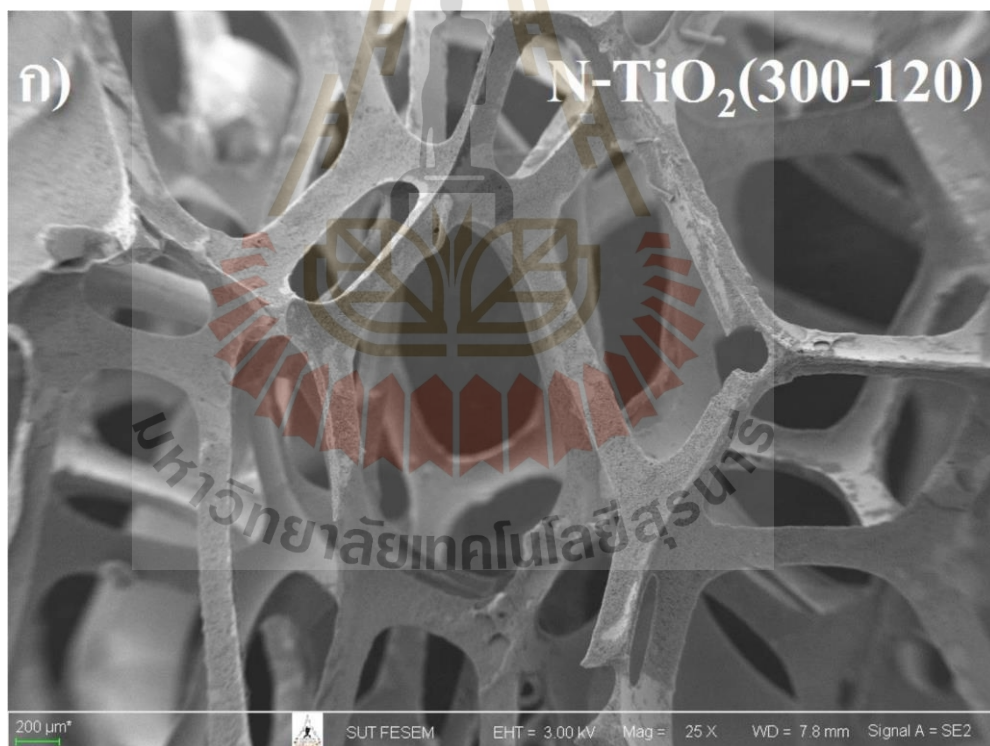


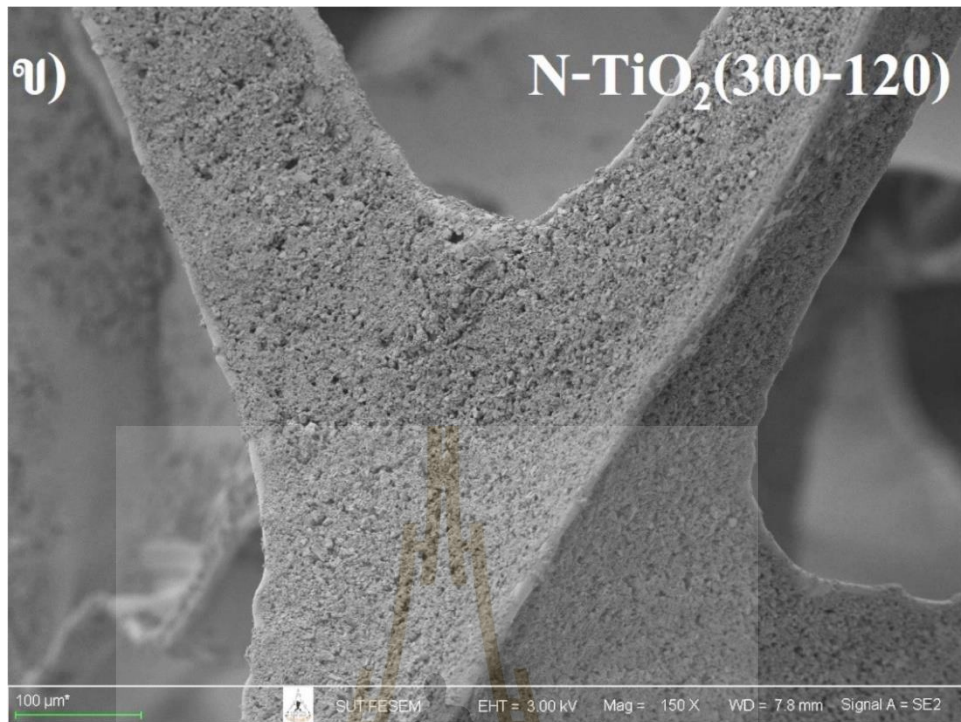


รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂ ที่กำลังขยาย 50000 เท่า
 ก) N-TiO₂(300-60) ข) N-TiO₂(300-90) ค) N-TiO₂(300-120)
 ง) TiO₂(300-60) จ) TiO₂(300-90) ฉ) TiO₂(300-120)

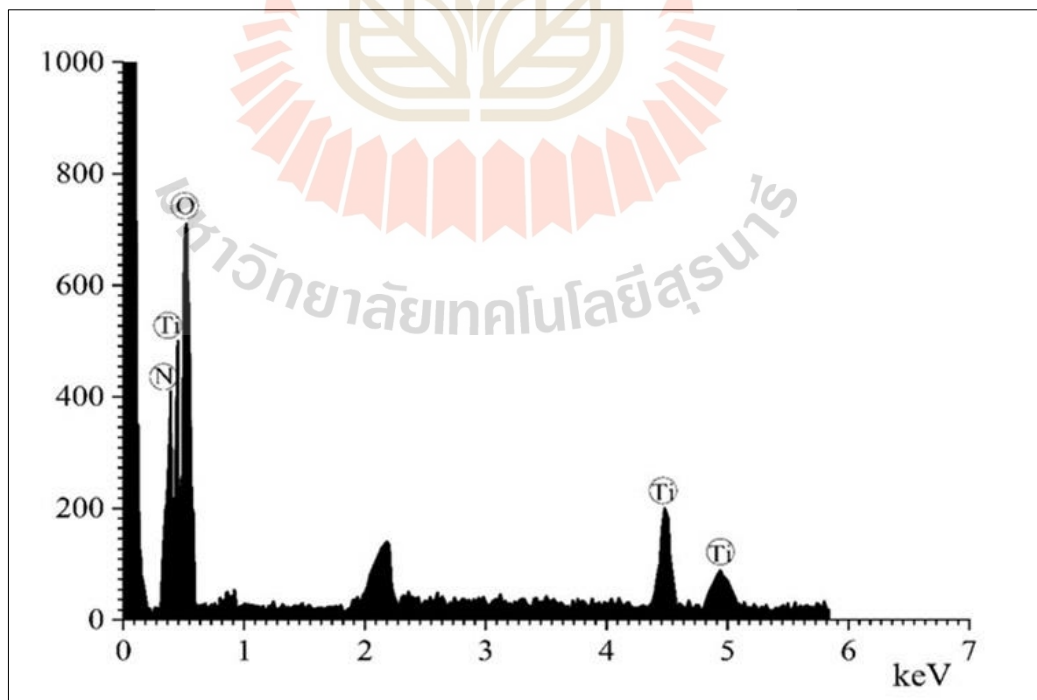
4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิชชันและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (Field emission scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectrometer: FE-SEM/EDS)

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้กระบวนการจุ่มชิ้นงาน (Dipping) มาใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ทำให้ N-TiO₂ สามารถกระจายได้ทั่วทุกบริเวณของฟองน้ำ ซึ่งเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในอาหารได้ โดยเฉพาะอาหารที่มีลักษณะเป็นของเหลว เนื่องจากชิ้นงานมีลักษณะพื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก จากผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิชชันแสดงดังรูปที่ 4.3 ก) และ ข) ที่กำลังขยาย 25 เท่า และ 150 เท่าตามลำดับ ของตัวอย่าง N-TiO₂(300-120) พบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปนั้นประกอบไปด้วยผง N-TiO₂ ติดอยู่บนผิวของฟองน้ำและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ เมื่อนำไปวิเคราะห์ธาตุเพื่อระบุองค์ประกอบของชิ้นงานดังรูปที่ 4.4 ซึ่งผลการวิเคราะห์พบธาตุไนโตรเจน ออกซิเจน และไทเทเนียม ในชิ้นงาน N-TiO₂





รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายชิ้นงาน N-TiO₂ (300-120) ก) กำลังขยาย 25 เท่า ข) กำลังขยาย 150 เท่า



รูปที่ 4.5 แผนภาพการวิเคราะห์ธาตุของชิ้นงาน N-TiO₂ (300-120)

4.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic efficiency)

ชิ้นงาน N-TiO₂ จะถูกนำไปกำจัดสารละลายไนเตรตที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ที่ 15.57 ppm ซึ่งถือได้ว่าเป็นสารตั้งต้นการก่อมะเร็งในอาหาร โดยใช้ระยะเวลาในการฉายแสงด้วยหลอดไฟชนิดแอลอีดี (LED) ที่ติดตั้งในกล่องทดสอบประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติกเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและเก็บตัวอย่างนำไปวิเคราะห์ในทุก 30 นาที ดังรูปที่ 4.5 และเมื่อครบ 3 ชั่วโมงนั้น ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรตลดลง โดยชิ้นงาน N-TiO₂ มีปริมาณความเข้มข้นของไนเตรตลดลงที่ใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 53.50 – 65.63 ชิ้นงาน N-TiO₂ (300-120) นั้นสามารถกำจัดไนเตรตได้สูงสุด ซึ่งสามารถวัดค่าความเข้มข้นของไนเตรตได้อยู่ที่ 5.35 ppm คิดเป็นร้อยละ 65.63 หากเปรียบเทียบกับชิ้นงาน TiO₂ ที่ไม่มีการเติมไนโตรเจนนั้น พบว่าชิ้นงาน TiO₂ สามารถกำจัดไนเตรตได้น้อยกว่าชิ้นงาน N-TiO₂ ซึ่งกำจัดได้เพียงร้อยละ 13.23-16.44 เท่านั้น โดยชิ้นงาน TiO₂ (300-120) สามารถกำจัดไนเตรตได้สูงสุดที่ซึ่งสามารถวัดค่าความเข้มข้นของไนเตรตหลังการทดสอบประสิทธิภาพได้ อยู่ที่ 13.01 ppm คิดเป็นร้อยละ 16.44 นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในทุกชิ้นงานจะให้สารหลักๆ ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย 3 ชนิดด้วยกันคือ ไนไตรต์ (NO₂⁻), แอมโมเนียม (NH₄⁺) และไนโตรเจน (N₂) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 สอดคล้องจากบทที่ 2 ซึ่งได้ระบุที่มาของผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดไว้ อันได้แก่ สมการที่ 11-13 กล่าวถึงที่มาของไนไตรต์ (NO₂⁻) สมการที่ 14-21 กล่าวถึงที่มาของไนโตรเจน (N₂) และสมการที่ 22-26 กล่าวถึงที่มาของแอมโมเนียม (NH₄⁺)

ตารางที่ 4.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 1

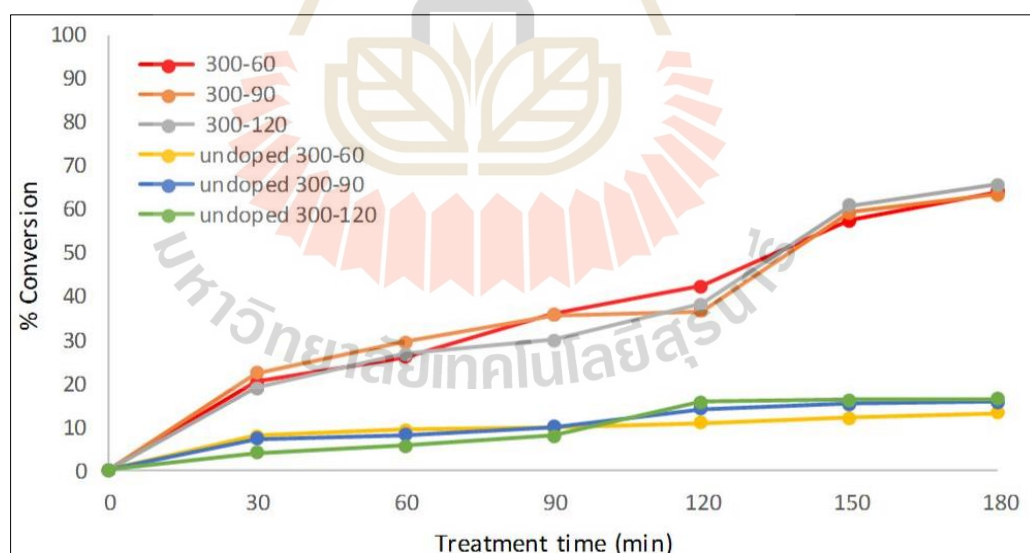
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรต (ppm)		Conversion (%)	Selectivity (%)		
	ก่อน	หลัง		NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
N-TiO ₂ (300-60)	15.57	5.61	63.97	0.81	50.18	49.01
N-TiO ₂ (300-90)	15.57	5.71	63.32	0.83	56.72	42.45
N-TiO ₂ (300-120)	15.57	5.35	65.63	0.73	74.26	25.01
N-TiO ₂ (250-60)	15.57	6.28	59.67	0.75	22.78	76.47
N-TiO ₂ (250-90)	15.57	6.56	57.86	0.63	52.70	46.67

ตารางที่ 4.3 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 1 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรต (ppm)		Conversion (%)	Selectivity (%)		
	ก่อน	หลัง		NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
N-TiO ₂ (250-120)	15.57	5.91	62.04	0.82	80.40	18.78
N-TiO ₂ (200-60)	15.57	7.24	53.50	0.66	66.42	32.92
N-TiO ₂ (200-90)	15.57	6.38	59.02	0.94	76.17	22.89
N-TiO ₂ (200-120)	15.57	7.17	53.95	0.89	47.90	51.21
TiO ₂ (300-60)	15.57	13.51	13.23	0.67	71.89	27.44
TiO ₂ (300-90)	15.57	13.15	15.54	0.14	35.13	64.73
TiO ₂ (300-120)	15.57	13.01	16.44	0.86	22.37	76.77

หมายเหตุ * Conversion หมายถึง ร้อยละของความเข้มข้นไนเตรตที่เปลี่ยนแปลงไป

Selectivity หมายถึง ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสลายตัวของไนเตรต



รูปที่ 4.6 ประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรดครั้งที่ 1 ของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂ ในทุกๆ 30 นาที

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการนำชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง จึงได้มีการนำชิ้นงานที่เคยทดสอบในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในครั้งที่ 1 นำมาทำความสะอาดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น (DI water) และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากการทดสอบกระบวนการโฟโตคะตะไลติกครั้งที่ 2 ผลแสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อเก็บตัวอย่างในทุกๆ 30 นาทีจนครบ 3 ชั่วโมงนั้น เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดสอบกับในครั้งแรกพบว่า ประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในการกำจัดไนเตรต ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ครั้งที่ 2 นั้นมีประสิทธิภาพลดลงจากครั้งแรกเพียงเล็กน้อย ชิ้นงาน N-TiO₂ (300-120) นั้นสามารถกำจัดไนเตรตได้สูงสุดซึ่งสามารถวัดค่าความเข้มข้นของไนเตรตได้อยู่ที่ 5.99 ppm คิดเป็นร้อยละ 61.52 หากเปรียบเทียบกับชิ้นงาน TiO₂ ที่ไม่มีการเติมไนโตรเจนนั้น พบว่าชิ้นงาน TiO₂ สามารถกำจัดไนเตรตได้น้อยกว่าชิ้นงาน N-TiO₂ ซึ่งกำจัดได้เพียงร้อยละ 10.27-14.25 เท่านั้น โดยชิ้นงาน TiO₂ (300-120) สามารถกำจัดไนเตรตได้สูงสุดที่ซึ่งสามารถวัดค่าความเข้มข้นของไนเตรตหลังการทดสอบประสิทธิภาพได้อยู่ที่ 13.35 ppm คิดเป็นร้อยละ 14.25 นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในทุกชิ้นงานจะให้สารหลักๆ ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย 3 ชนิดด้วยกันคือ ไนไตรต์ (NO₂⁻), แอมโมเนียม (NH₄⁺) และไนโตรเจน (N₂) เช่นเดียวกับการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 1

ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 2

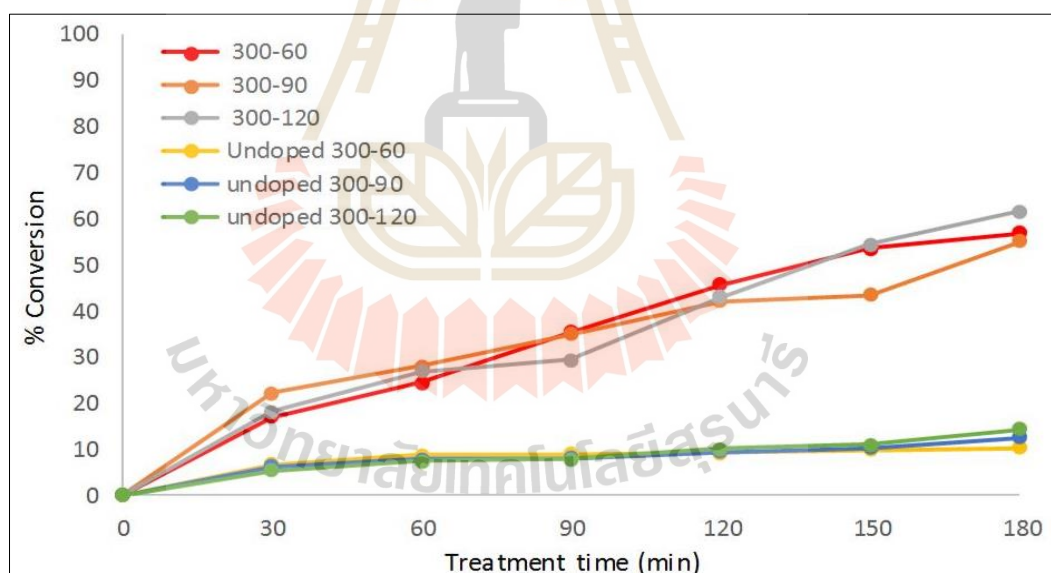
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรต (ppm)		Conversion (%)	Selectivity (%)		
	ก่อน	หลัง		NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
N-TiO ₂ (300-60)	15.57	6.74	56.71	0.63	18.81	80.56
N-TiO ₂ (300-90)	15.57	7.02	54.91	0.78	55.22	44.00
N-TiO ₂ (300-120)	15.57	5.99	61.52	0.10	62.21	37.69
N-TiO ₂ (250-60)	15.57	7.52	51.70	0.57	26.92	72.51
N-TiO ₂ (250-90)	15.57	7.64	50.93	0.50	68.11	31.39
N-TiO ₂ (250-120)	15.57	7.33	52.92	0.49	26.85	72.66
N-TiO ₂ (200-60)	15.57	7.71	50.48	0.66	34.68	64.66
N-TiO ₂ (200-90)	15.57	7.12	54.27	0.92	54.72	44.36

ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂ ในการกำจัดไนเตรต ครั้งที่ 2 (ต่อ)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณความเข้มข้นของไนเตรต (ppm)		Conversion (%)	Selectivity (%)		
	ก่อน	หลัง		NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
N-TiO ₂ (200-120)	15.57	7.56	51.44	0.39	56.18	56.57
TiO ₂ (300-60)	15.57	13.97	10.27	1.90	46.08	47.98
TiO ₂ (300-90)	15.57	13.63	12.45	1.45	38.55	60.00
TiO ₂ (300-120)	15.57	13.35	14.25	1.41	59.29	39.30

หมายเหตุ * Conversion หมายถึง ร้อยละของความเข้มข้นไนเตรตที่เปลี่ยนแปลงไป

Selectivity หมายถึง ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสลายตัวของไนเตรต



รูปที่ 4.7 ประสิทธิภาพในการกำจัดไนเตรดครั้งที่ 2 ของชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂ ในทุกๆ 30 นาที

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ ด้วยกระบวนการโซล-เจล การขึ้นชิ้นงานด้วยวิธีการจุ่ม (Dipping) และการทดสอบประสิทธิภาพในกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยการกำจัดไนเตรต ซึ่งถือได้ว่าเป็นสารตั้งต้นการก่อมะเร็งในอาหารภายใต้การฉายแสง visible light สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ ด้วยกระบวนการโซล-เจล

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรสามารถเตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล ดังผลของการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) ซึ่งมีอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 20 นาโนเมตร เมื่อศึกษาการเผา ณ อุณหภูมิ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นมีผลต่อผลึกโครงสร้าง เมื่อเผา ณ อุณหภูมิ 200 และ 250 องศาเซลเซียส จะได้ผลึกโครงสร้างเป็นอนาเทสและแอมโมเนียมไนเตรต แต่เมื่อเผา ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะได้ผลึกโครงสร้างเป็นแบบอนาเทสเพียงชนิดเดียวเนื่องจากแอมโมเนียมไนเตรตเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับในส่วนของพื้นที่ผิวจำเพาะนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่า เนื่องจากการเติมไนโตรเจนลงไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ จะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ (300-120) มีพื้นที่ผิวสูงสุด ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ 104.18 m²/g

5.2 การทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก

การนำไปทดสอบการประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกโดยใช้แสง visible light เพื่อกำจัดสารละลายไนเตรตมีความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่ที่ 15.57 ppm เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าการเติมไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในการกำจัดไนเตรตนั้นให้ประสิทธิภาพดีกว่าการไม่เติมไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์คิดเป็นร้อยละ 49.19 เมื่อนำชิ้นงานมาทดสอบกำจัด

ไนเตรตในครั้งที่สองพบว่า การเติมไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น ยังคงให้ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกในการกำจัดไนเตรตนั้นให้ดีกว่าการไม่เติมไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์คิดเป็นร้อยละ 47.27 แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อยจากการทดสอบครั้งแรกเพียงร้อยละ 4.11 ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นตามอนุกรมการสังเคราะห์ แสดงให้เห็นถึงพื้นที่ผิวจำเพาะนั้นมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เมื่อพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นก็จะเพิ่มการดูดซับแสงได้เยอะขึ้น ส่งผลให้กระบวนการโฟโตคะตะไลติกนั้นมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น

5.3 ข้อเสนอแนะ

แนวทางการพัฒนาและปรับปรุงงานวิจัยสามารถทำได้ ดังต่อไปนี้

- (1) ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสลายสารละลายไนเตรตในเบื้องต้น ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง ดังนั้นจึงควรนำไปศึกษาและพัฒนาการกำจัดสารก่อมะเร็งที่ปนเปื้อนในอาหารต่อไปได้ เช่น อาหารหมักดอง เป็นต้น
- (2) ควรมีการศึกษาออกแบบเครื่องมือและชุดอุปกรณ์ทดสอบให้มีความเหมาะสมต่อการศึกษาวิจัยการกำจัดสารก่อมะเร็งที่ปนเปื้อนในอาหาร เช่น การขึ้นรูปชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงให้มีแบบและขนาดที่เหมาะสมต่อการกำจัดไนเตรตในอาหาร เป็นต้น

รายการอ้างอิง

- Agliullin, M. R., Danilova, I. G., Faizullin, A. V., Amarantov, S. V., Bubennov, S. V., Prosochkina, T. R., . . . Kutepov, B. I. (2016). Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene. **Microporous and Mesoporous Materials**, 230, 118-127.
- Bagheri, S., Hir, Z. A. M., Yousefi, A. T., & Hamid, S. B. A. (2015). Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, 218, 206-222.
- Bangedphol, S., Keenan, H., Davidson, C., Sakultantimetha, A., Sirisaksoontorn, W., & Songsasen, A. (2010). Enhancement of tributyltin degradation under natural light by N-doped TiO₂ photocatalyst. **Journal of hazardous materials**, 184(1-3), 533-537.
- Binnig, G., & Rohrer, H. (1983). Scanning tunneling microscopy. **Surface science**, 126(1-3), 236-244.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**: Academic press.
- Chiang, C. K., Fincher Jr, C., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., . . . MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, 39(17), 1098.
- Colmenares, J. C., & Luque, R. (2014). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, 43(3), 765-778.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., & Anpo, M. (2007). Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111(19), 6976-6982.
- De Heer, W. A., Chatelain, A., & Ugarte, D. (1995). A carbon nanotube field-emission electron source. **Science**, 270(5239), 1179-1180.

- Egerton, T. A., Kosa, S. A., & Christensen, P. A. (2006). Photoelectrocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by iron doped TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8(3), 398-406.
- Eisenbrand, G., Spiegelhalter, B., Kann, J., Klein, R., & Preussmann, R. (1979). Carcinogenic N-nitrosodimethylamine as a contamination in drugs containing 4-dimethylamino-2, 3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one (amidopyrine, aminophenazone). **Arzneimittel-Forschung**, 29(6), 867-869.
- Fajen, J., Carson, G., Rounbehler, D., Fan, T., Vita, R., Goff, U., . . . Reinhold, V. (1979). N-nitrosamines in the rubber and tire industry. **Science**, 205(4412), 1262-1264.
- Gangolli, S. D., Van Den Brandt, P. A., Feron, V. J., Janzowsky, C., Koeman, J. H., Speijers, G. J., . . . Wishnok, J. S. (1994). Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. **European Journal of Pharmacology: Environmental Toxicology and Pharmacology**, 292(1), 1-38.
- Goff, E. U., Coombs, J. R., Fine, D. H., & Baines, T. M. (1980). Determination of N-nitrosamines from diesel engine crankcase emissions. **Analytical chemistry**, 52(12), 1833-1836.
- Greene, R. L., Street, G. B., & Suter, L. (1975). Superconductivity in polysulfur nitride (SN)_x. **Physical Review Letters**, 34(10), 577.
- Hill, M. J. (1988). Nitrosamines, toxicology and microbiology: Introduction. **ELLIS HORWOOD SERIES IN FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY**. 13, 1988.
- Ho, W., Jimmy, C. Y., & Lee, S. (2006). Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, 179(4), 1171-1176.
- Hoffmann, D., & Hecht, S. (1990). Advances in tobacco carcinogenesis. In **Chemical carcinogenesis and mutagenesis I** (pp. 63-102): Springer.
- Hong, X., Wang, Z., Cai, W., Lu, F., Zhang, J., Yang, Y., . . . Liu, Y. (2005). Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide. **Chemistry of materials**, 17(6), 1548-1552.
- Hord, N. G., Tang, Y., & Bryan, N. S. (2009). Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. **The American journal of clinical nutrition**, 90(1), 1-10.

- Huang, Z., Maness, P.-C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L., & Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 130(2-3), 163-170.
- Huiliñir, C., Aspé, E., & Roeckel, M. (2011). Modeling of the denitrification/anaerobic digestion process of salmon fishery wastewater in a biofilm tubular reactor. **Journal of environmental management**, 92(6), 1591-1608.
- Jia, L., Wu, C., Han, S., Yao, N., Li, Y., Li, Z., . . . Jian, L. (2011). Theoretical study on the electronic and optical properties of (N, Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, 509(20), 6067-6071.
- Kaina, B., Christmann, M., Naumann, S., & Roos, W. P. (2007). MGMT: key node in the battle against genotoxicity, carcinogenicity and apoptosis induced by alkylating agents. **DNA repair**, 6(8), 1079-1099.
- Kawabata, T., Uibu, J., Ohshima, H., Matsui, M., Hamano, M., & Tokiwa, H. (1980). Occurrence, formation and precursors of N-nitroso compounds in the Japanese diet. **IARC scientific publications**(31), 481-492.
- Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Kshnyakin, V., & Khalyavka, T. (2013). A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO₂ doped with transition metal cations. **Journal of Solid State Chemistry**, 198, 511-519.
- Khan, M. M., Ansari, S. A., Pradhan, D., Ansari, M. O., Lee, J., & Cho, M. H. (2014). Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. **Journal of Materials Chemistry A**, 2(3), 637-644.
- Khan, M. M., Pradhan, D., & Sohn, Y. (2017). **Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis**: Springer.
- Kim, D., Fujimoto, S., Schmuki, P., & Tsuchiya, H. (2008). Nitrogen doped anodic TiO₂ nanotubes grown from nitrogen-containing Ti alloys. **Electrochemistry Communications**, 10(6), 910-913.
- Kim, M. J., Kim, K.-D., Tai, W. S., Seo, H. O., Luo, Y., Kim, Y. D., . . . Park, O. K. (2010). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by high-energy electron-beam treatment under atmospheric pressure. **Catalysis letters**, 135(1-2), 57-61.

- Kominami, H., Furusho, A., Murakami, S.-y., Inoue, H., Kera, Y., & Ohtani, B. (2001). Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium (IV) oxide particles in the presence of oxalic acid. **Catalysis letters**, 76(1-2), 31-34.
- Li, Y., & Wasgestian, F. (1998). Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO₂ by oxalic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 112(2-3), 255-259.
- Lijinsky, W., Conrad, E., & Van de Bogart, R. (1972). Carcinogenic nitrosamines formed by drug/nitrite interactions. **nature**, 239(5368), 165-167.
- Lin, H. H. H., Lin, A. Y. C., & Hung, C. L. (2015). Photocatalytic oxidation of cytostatic drugs by microwave-treated N-doped TiO₂ under visible light. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 90(7), 1345-1354.
- Liu, C., Zhang, L., Liu, R., Gao, Z., Yang, X., Tu, Z., . . . Xu, C. (2016). Hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 656, 24-32.
- Liu, G., You, S., Ma, M., Huang, H., & Ren, N. (2016). Removal of nitrate by photocatalytic denitrification using nonlinear optical material. **Environmental science & technology**, 50(20), 11218-11225.
- Liu, K.-I., Su, C.-Y., & Perng, T.-P. (2015). Highly porous N-doped TiO₂ hollow fibers with internal three-dimensional interconnected nanotubes for photocatalytic hydrogen production. **RSC Advances**, 5(107), 88367-88374.
- Long, R., & English, N. J. (2010). First-principles calculation of synergistic (N, P)-codoping effects on the visible-light photocatalytic activity of anatase TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, 114(27), 11984-11990.
- Matos, J., García, A., Zhao, L., & Titirici, M. M. (2010). Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. **Applied Catalysis A: General**, 390(1-2), 175-182.
- McGuire, S. (2016). World cancer report 2014. Geneva, Switzerland: World Health Organization, international agency for research on cancer, **WHO Press, 2015**. In: Oxford University Press.

- Mitch, W. A., & Sedlak, D. L. (2004). Characterization and fate of N-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. **Environmental science & technology**, 38(5), 1445-1454.
- Mitra, S., & Kaina, B. (1993). Regulation of repair of alkylation damage in mammalian genomes. In **Progress in nucleic acid research and molecular biology** (Vol. 44, pp. 109-142): Elsevier.
- Nonami, T., Hase, H., & Funakoshi, K. (2004). Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. **Catalysis today**, 96(3), 113-118.
- Rattanakam, R., & Supothina, S. (2009). Visible-light-sensitive N-doped TiO₂ photocatalysts prepared by a mechanochemical method: effect of a nitrogen source. **Research on Chemical Intermediates**, 35(3), 263-269.
- Rodríguez, J. A., & Fernández-García, M. (2007). **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**: John Wiley & Sons.
- Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, 35(7), 583-592.
- Sa, J., Agüera, C. A., Gross, S., & Anderson, J. A. (2009). Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 85(3-4), 192-200.
- Sarantopoulos, C., Gleizes, A. N., & Maury, F. (2009). Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates. **Thin Solid Films**, 518(4), 1299-1303.
- Scanlan, R. A., Barbour, J. F., & Chappel, C. I. (1990). A survey of N-nitrosodimethylamine in US and Canadian beers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 38(2), 442-443.
- Stegemann, C., Moraes, R., Duarte, D., & Massi, M. (2017). Thermal annealing effect on nitrogen-doped TiO₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering plasma power source. **Thin Solid Films**, 625, 49-55.
- Sun, D., Yang, W., Zhou, L., Sun, W., Li, Q., & Shang, J. K. (2016). The selective deposition of silver nanoparticles onto {1 0 1} facets of TiO₂ nanocrystals with co-exposed {0 0 1}/{1 0 1} facets, and their enhanced photocatalytic reduction of aqueous nitrate under simulated solar illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, 182, 85-93.

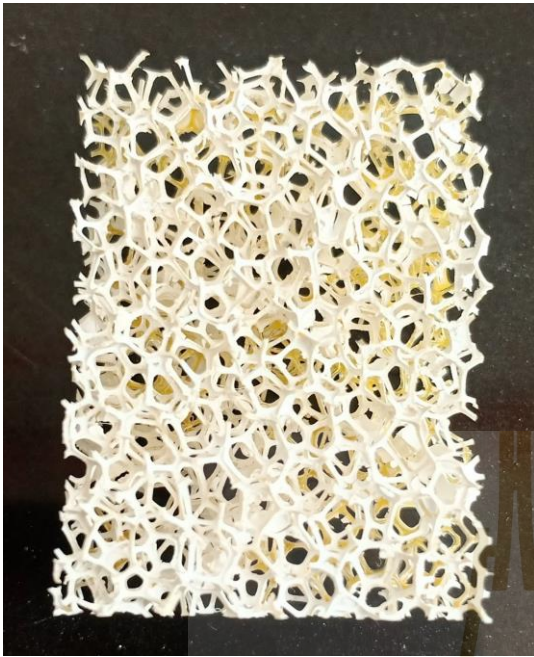
- Suphankij, S., Mekprasart, W., & Pecharapa, W. (2013). Photocatalytic of N-doped TiO₂ nanofibers prepared by electrospinning. **Energy Procedia**, 34, 751-756.
- Suttiponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. **Nanoscale Res Lett**, 6(1), 27.
- Thimsen, E., Biswas, S., Lo, C. S., & Biswas, P. (2009). Predicting the band structure of mixed transition metal oxides: theory and experiment. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(5), 2014-2021.
- Tricker, A., Perkins, M., Massey, R., Bishop, C., Key, P., & McWeeny, D. (1984). Incidence of some non-volatile N-nitroso compounds in cured meats. **Food Additives & Contaminants**, 1(3), 245-252.
- Tugaoen, H. O. N., Garcia-Segura, S., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2017). Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology. **Science of The Total Environment**, 599, 1524-1551.
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., . . . Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 43(15), 5234-5244.
- Wang, J. (2005). Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 17(1), 7-14.
- Wetchakun, N., & Phanichphant, S. (2008). Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Current Applied Physics**, 8(3-4), 343-346.
- Wu, K.-R., & Hung, C.-H. (2009). Characterization of N, C-codoped TiO₂ films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, 256(5), 1595-1603.
- Yang, C. C., & Mai, Y.-W. (2014). Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 79, 1-40.
- Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Xiao, T., & Yan, Z. (2010). Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. **Journal of Materials Chemistry**, 20(25), 5301-5309.

- Yu, J., Xiang, Q., & Zhou, M. (2009). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. **Applied Catalysis B: Environmental**, 90(3-4), 595-602.
- Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., & Zhang, L. (2002). Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. **Chemistry of materials**, 14(9), 3808-3816.
- Yuan, Z., Zhang, J., Li, B., & Li, J. (2007). Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method. **Thin Solid Films**, 515(18), 7091-7095.
- Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J., & Shuai, Z. (2004). Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-x B x under visible irradiation. **Journal of the American Chemical Society**, 126(15), 4782-4783.
- Zhou, L., Tan, X., Zhao, L., & Sun, M. (2007). Photocatalytic degradation of NO_x over platinum and nitrogen codoped titanium dioxide under visible light irradiation. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, 72(3), 379-391.

ภาคผนวก ก

รูปชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยา N-TiO₂ และ TiO₂

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ชิ้นงาน N-TiO₂(200-60)



ชิ้นงาน N-TiO₂(200-90)



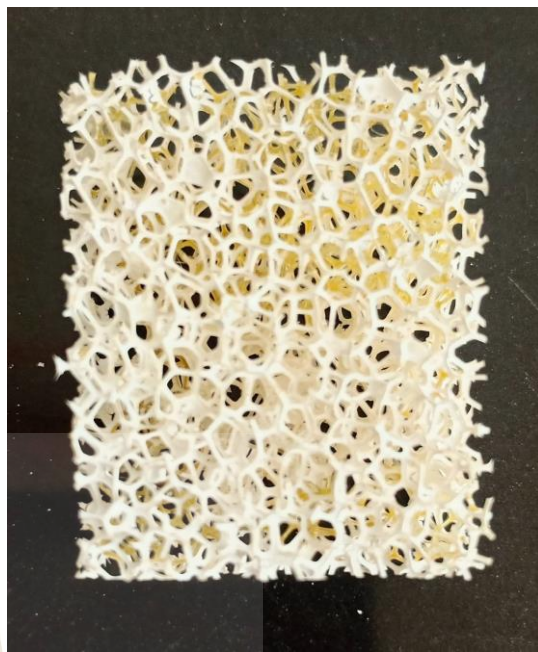
ชิ้นงาน N-TiO₂(200-120)



ชิ้นงาน N-TiO₂(250-60)



ชิ้นงาน N-TiO₂(250-90)



ชิ้นงาน N-TiO₂(250-120)



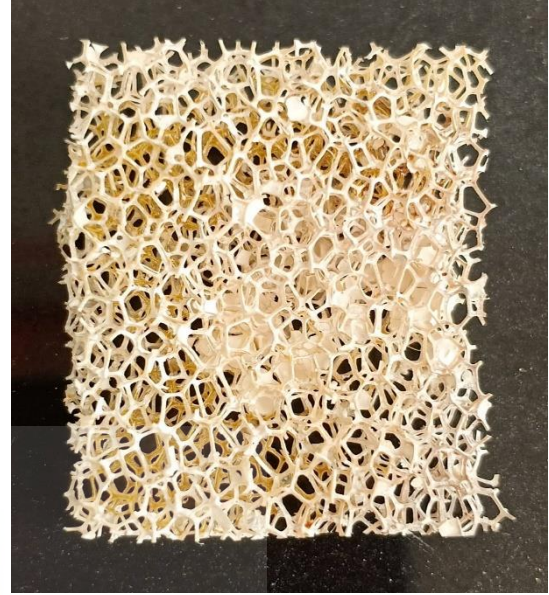
ชิ้นงาน N-TiO₂(300-60)



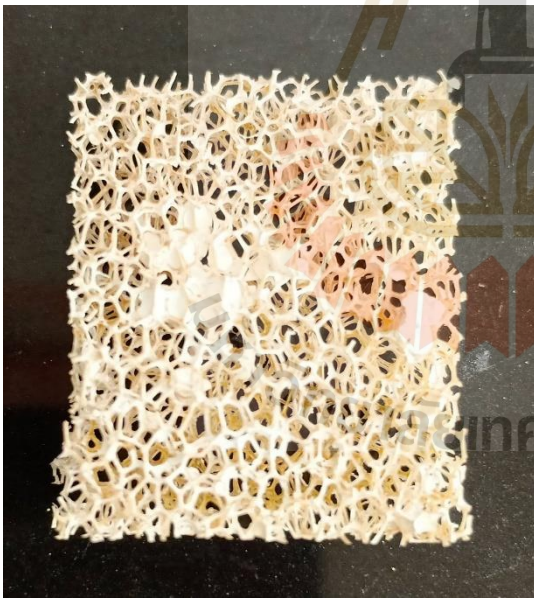
ชิ้นงาน N-TiO₂(300-90)



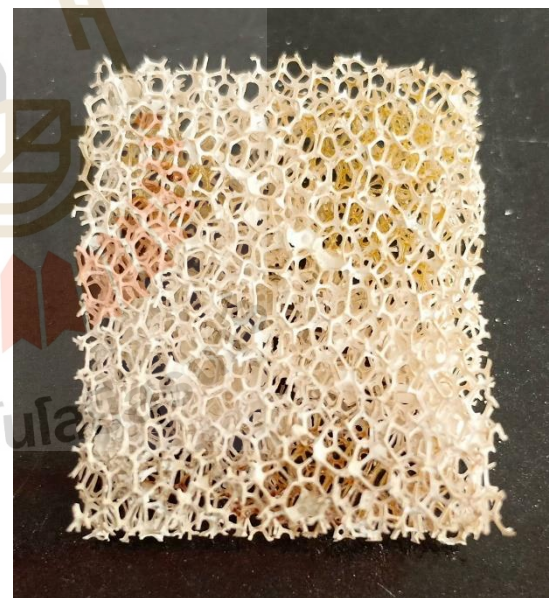
ชิ้นงาน N-TiO₂(300-120)



ชิ้นงาน TiO₂(300-60)



ชิ้นงาน TiO₂(300-90)



ชิ้นงาน TiO₂(300-90)

รูปที่ 1ก ชิ้นงานตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง N-TiO₂ และ TiO₂

ภาคผนวก ข

บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

- A. Sinchangreed, S. Watcharamaisakul. “Preparation of N-TiO₂ photocatalytic synthesized by sol-gel method for inhibitive formation of carcinogen in foods”. Suranaree Journal of Science and Technology, (2020).(inpress).



ประวัติผู้เขียน

นายอภิรักษ์ สิ้นจ้งหรีด เกิดเมื่อวันที่ 20 มิถุนายน พ.ศ. 2537 ณ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จ การศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนมารีย์รังษย์ อำเภอปักธงชัย จังหวัดนครราชสีมา ในปี การศึกษา 2549 และสำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนมารีย์วิทยา อำเภอเมือง จังหวัด นครราชสีมา ในปีการศึกษา 2555 หลังจากนั้นได้ศึกษาต่อระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี (หลักสูตรนานาชาติ) สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ สำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2559 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญา โท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี การศึกษา 2560 โดยได้รับทุนการศึกษาแก่นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่คณาจารย์ได้รับทุนวิจัยจาก แหล่งทุนภายนอก (OROG) นอกจากนี้ยังมีผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติที่ได้รับการตีพิมพ์ เผยแพร่ ดังปรากฏในภาคผนวก ข



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี