

การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดย TiO_2/WO_3 เคลือบบนเส้นใยไฟเบอร์อินจากไหม ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

Photocatalytic Degradation of Ethylene by TiO_2/WO_3 on Electrospun Silk Nanofiber

ไพลิน เงามะการวิวัฒน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20130

หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

โทรศัพท์ : 038102222, โทรสาร : 03874860

E-mail: pailin@eng.buu.ac.th

และ ฤดีมาศ ถาเป็ง

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ชลบุรี 20130

Manuscript received December 18, 2018

Revised February 22, 2019

บทคัดย่อ

เอทิลีนความเข้มข้นสูงเป็นสาเหตุหนึ่งในการก่อให้เกิดมลพิษ ในขณะที่เอทิลีนความเข้มข้นต่ำที่เกิดจากการหายใจของผลไม้สามารถเร่งให้ผลไม้เกิดการสุกเร็วขึ้น การควบคุมปริมาณเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เป็นแนวทางหนึ่งในการเก็บรักษาผลไม้ งานวิจัยจึงพัฒนาวัสดุรองรับไฟเบอร์อินจากเส้นใยไหม ขึ้นรูปด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง ที่สภาวะเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง 30 kV ระยะระหว่างปลายเข็มกับฉากรองรับ 8 cm และอัตราการป้อนสาร 4 mL/h และเคลือบทับด้วยโลหะออกไซด์ (TiO_2 และ WO_3) โดยศึกษาลำดับการเคลือบโลหะออกไซด์ 2 แบบ คือ TiO_2 เคลือบทับ WO_3 ที่ติดบนเส้นใย (TiO_2/WO_3) และ WO_3 เคลือบทับ TiO_2 ที่ติดบนเส้นใย (WO_3/TiO_2) อีกทั้งปรับสัดส่วนโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่ 1:0.4 ถึง 1:1.1 เพื่อกำจัดเอทิลีนในอากาศขึ้น ความเข้มข้นเริ่มต้น 40 ppm พบว่าการเคลือบ TiO_2/WO_3 บนเส้นใยสามารถกำจัดเอทิลีนได้สูงกว่า WO_3/TiO_2 บนเส้นใย ถึง 1-1.5 เท่า ที่สัดส่วน 1:0.7 และ

1:1.1 อาจเป็นเพราะการแยกกันของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้โฮลเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของ TiO_2 เกิดปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ที่สามารถสัมผัสกับเอทิลีนในอากาศได้ดี ทำให้ประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.7 สามารถกำจัดเอทิลีนได้ดีที่สุดคือ 22.13 mmolC₂H₄/molTiO₂ ซึ่งมากกว่า TiO_2 บนเส้นใย 1.4 เท่า โดยที่ WO_3 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อินไม่สามารถกำจัดเอทิลีนได้ แสดงให้เห็นถึงการทำงานร่วมกันระหว่าง TiO_2 - WO_3 ในการแยกอิเล็กตรอนกับโฮลทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีขึ้น

คำสำคัญ : เอทิลีน ไททาเนียมไดออกไซด์ ทังสเตนไดรอกไซด์ โฟโตแคตะไลติก ไฟเบอร์อิน อิเล็กโตรสปินนิง

ABSTRACT

Anthropogenic ethylene at high concentrations in air is considered to be one of pollutant sources while the low concentration of ethylene naturally releasing from

respiration in fruit could play an important role in the ripening. Controlling ethylene concentration in active packaging by photocatalytic reactions is an alternative way to prolong shelf-life after harvesting. This research aims to develop the electrospun nanofiber from silk fibroin as a support. Several electrospinning parameters were controlled by applied high voltage of 30 kV, the distance between the needle and the collector of 8 cm and the flow rate of fibroin solution at 4 ml/h. The as-prepared electrospun fiber were coated with TiO_2 and WO_3 with 2 different patterns; TiO_2 coated on WO_3 immobilized on fiber (TiO_2/WO_3) and vice versa (WO_3/TiO_2). Moreover, the effect of $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ mole ratios (1:0.4 to 1:1.1) on ethylene removal from humid air with the initial ethylene concentration of 40 ppm were also investigated. The results show that TiO_2/WO_3 exhibited ethylene removal 1-1.5 times higher than WO_3/TiO_2 at mole ratios of 1:0.7 and 1:1.1. This higher efficiency may attribute to the charge separation effect resulting from synergetic effect of TiO_2 and WO_3 , which can cause photo-excited holes to transfer to the surface of TiO_2 and further reacted with water to form hydroxyl radical. The radicals initially induced decomposition of ethylene to CO_2 and water. Furthermore, TiO_2/WO_3 at mole ratio of 1:0.7 showed the excellent ability to remove ethylene of $22.13 \text{ mmolC}_2\text{H}_4/\text{molTiO}_2$ which is 1.4-times higher than that of TiO_2 while WO_3 could not remove ethylene. This emphasized the charge separation could be enhanced the photocatalytic efficiency.

Keywords: ethylene; titanium dioxide; tungsten trioxide; photocatalytic; fibroin; electrospinning

1. บทนำ

เอทิลีนจัดเป็นมอนอเมอร์ (Monomer) ที่มีปริมาณการผลิตสูงเพื่อตอบสนองการผลิตพอลิเมอร์ การรั่วซึมของเอทิลีนจากกระบวนการผลิตทำให้เกิดการปนเปื้อนในอากาศ รวมถึงการปลดปล่อยเอทิลีนจากเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel) จึงทำให้เอทิลีนถูกจัดอยู่ในทำเนียบมลพิษ (National Pollutant Release Inventory: NPRI) ของประเทศแคนาดา [1] แม้ว่าประเทศไทยไม่ได้กำหนดให้เอทิลีนอยู่ในทำเนียบการปลดปล่อยและเคลื่อนย้ายมลพิษ (Pollutant Release and Transfer Registers: PRTR) หากแต่เอทิลีนในอากาศสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และโอโซน (O_3) เกิดเป็นไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ซึ่งเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต และหากทำปฏิกิริยาร่วมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง

เช่น การเผาไหม้ในสภาวะที่มีเอทิลีนในอากาศ จะนำไปสู่การเกิดเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งและถูกจัดให้เป็นมลพิษในทำเนียบ PRTR [2]

อย่างไรก็ตาม เอทิลีนสามารถนำมาใช้ในการควบคุมการสุกของผลไม้ (Ripening) แม้ว่าการปลดปล่อยเอทิลีนสามารถเกิดขึ้นได้จากกระบวนการหายใจของผลไม้ แต่การควบคุมความสดใหม่ของผลไม้ให้ถึงมือผู้บริโภคนับเป็นปัจจัยสำคัญในการส่งเสริมการส่งออก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง มะม่วง ซึ่งมีอัตราการปล่อยเอทิลีนสูงถึง $1\text{--}10 \mu\text{L/kg}\cdot\text{hr}$ ที่ 20°C [3] ดังนั้นการควบคุมปริมาณเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์ จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการยืดอายุการเก็บรักษาผลไม้

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic reactions) จัดเป็นแนวทางหนึ่งที่สามารถกำจัดเอทิลีนได้อย่างต่อเนื่อง ภายใต้แสงที่เหมาะสม จะเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (Photoexcited electrons and holes) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำตามลำดับ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลและไฮดรอกซิลแรดิคัล ที่มีความสามารถในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ได้ เช่น การเตรียม TiO_2 5 wt% บน Polyacrylonitrile ที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) สามารถกำจัดเอทิลีนเข้มข้น 100 ppm ได้ถึง 43% และสามารถยืดระยะเวลาการสุกของกล้วยได้อีก 4 วัน [4]

อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนถูกจำกัดด้วยการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล (e^- - hole recombination) จึงมีการพัฒนาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยการนำ TiO_2 มาใช้ควบคู่กับโลหะออกไซด์ที่มีระดับพลังงานที่เหมาะสม เช่น ทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) [5] เป็นต้น ซึ่ง WO_3 เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยม เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตโครมิกได้ดี และมีค่าของแถบการนำไฟฟ้ากับแถบวาเลนซ์ที่เหมาะสม สามารถทำงานร่วมกับ TiO_2 และช่วยลดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล แม้จะมีการนำ TiO_2 (Degussa P25) ใช้ควบคู่กับ WO_3 บนฟิล์ม Polypropylene เพื่อกำจัดเอทิลีนเข้มข้น 35 ppm และสามารถกำจัดเอทิลีนได้เพียง $0.012 \text{ mol/mol TiO}_2$ ภายใต้หลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 48 h [6] จึงเป็นไปได้ว่า หากเลือกใช้ตัวรองรับที่มีสมบัติเหมาะสม คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และสามารถดูดซับน้ำและเอทิลีนได้ดี น่าจะส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

หนึ่งในวัสดุรองรับที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คือ ไฟบรอน (Fibroin) ซึ่งเป็นโปรตีนหลักในเส้นไหม (Silk) ประกอบด้วย

โครงสร้าง 2 ส่วน คือ โดเมนไฮโดรฟิลิก (hydrophilic domains) ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำ เนื่องจากมีโมเลกุลของกรดอะมิโนที่มีขั้ว ทำให้มีปฏิสัมพันธ์ที่ดีกับน้ำ และโดเมนไฮโดรโฟบิก (hydrophobic domains) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของกรดอะมิโนที่ไม่มีขั้ว จึงมีปฏิสัมพันธ์ที่ดีกับเอทิลีน จึงทำให้เส้นใยนาโนไฟโบรอินสามารถดูดซับโมเลกุลของน้ำและเอทิลีนไว้บนผิวได้ดี จึงน่าจะส่งเสริมให้ประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนดียิ่งขึ้น [7] จากงานวิจัยที่ผ่านมา การเคลือบ TiO_2/WO_3 บนวัสดุรองรับจากไฟโบรอินรูปแบบฟองน้ำ (Sponge) ที่สัดส่วนโดยโมล $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่ 1:0.06 สามารถกำจัดโพลีเอทิลีนในอากาศ 6,579 ppm/min.mol [8] อีกทั้ง เป็นการเพิ่มมูลค่าเศษไหมจากการสาวเส้นไหมในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ซึ่งมีการขยายตัวร้อยละ 5.3 คิดเป็นมูลค่า 3,806 ล้านบาทหรือสหรัฐ ในปี 2560 [9] ดังนั้นการนำเศษไหมเหลือทิ้งมาแปรรูปเป็นวัสดุรองรับเพื่อกำจัดเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ (Active packaging) จะช่วยยืดอายุการเก็บรักษาผลไม้ส่งออก เป็นการสร้างรายได้ให้กับเกษตรกร และเป็น การเพิ่มมูลค่าของเศษไหมอีกด้วย

การเตรียมวัสดุรองรับจากไฟโบรอินที่มีพื้นที่ผิวสูง สามารถทำได้โดยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมขนาด และปริมาณการเกิดเส้นใยได้อีกด้วย [10] ทำให้ได้ไฟโบรอินขนาดนาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาการเตรียม TiO_2/WO_3 บนวัสดุรองรับไฟโบรอินจากไหม ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงเพื่อกำจัดเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การขึ้นรูปเส้นใยนาโนไฟโบรอินด้วยเทคนิคอิเล็กโตร-สปินนิง

เส้นใยนาโนไฟโบรอินสังเคราะห์จากเส้นใยไหมพันธุ์นางนอยศรีสะเกษ ที่ผ่านการกำจัดเซรีซิน (Sericin) ด้วยการต้มใน NaCO_3 (aq.) เข้มข้น 1 g/L เป็นเวลา 1 h นำเส้นใยที่ได้ไปล้างและตากแห้งเป็นเวลา 1 วัน จากนั้นนำเส้นใยไฟโบรอินที่ได้มาละลายด้วย LiBr (aq.) เข้มข้น 9.4 M แล้วนำสารละลายที่ได้ไปบรรจุในเซลล์โกลด์แมน เบรน (MWCO 3,500) และไดอะไลซิส 3 วัน แล้วนำไปแช่ใน Polyethylene glycol (aq.) (MW=20,000) เข้มข้น 66.7 %wt เป็นเวลา 15 h จะได้สารละลายไฟโบรอิน

จากนั้นขึ้นรูปด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง ที่สภาวะเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง 30 kV ระยะระหว่างปลายเข็มกับฉากรองรับ 8 cm และอัตราป้อนสารละลายไฟโบรอิน 0.5 mL/h

2.2 เตรียมโลหะออกไซด์บนเส้นใยนาโนไฟโบรอิน

เคลือบโลหะออกไซด์บนเส้นใยนาโนไฟโบรอินขนาด $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ด้วยวิธีจุ่มชุ่ม (Impregnation) โดยใช้โซล WO_3 เตรียมจาก $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีโซล-เจล [11] และใช้ TiO_2 (Degussa P25) แชนลอยในเอทานอล หยดลงบนเส้นใย โดยปรับสัดส่วนโดยโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ เท่ากับ 1:0.4, 1:0.7 และ 1:1 และปรับลำดับการเคลือบสาร โดยเคลือบอนุภาค TiO_2 บน WO_3 ที่เกาะติดอยู่บนเส้นใย (TiO_2/WO_3) และเคลือบ WO_3 บนอนุภาค TiO_2 ที่เกาะติดอยู่บนเส้นใย (WO_3/TiO_2) อีกด้วย

2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของโลหะออกไซด์บนเส้นใยนาโนไฟโบรอิน

การทดสอบกำจัดเอทิลีนทดลองในบรรจุภัณฑ์พลาสติกพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) เคลือบ 3 ชั้น เคลือบชั้นนอกด้วย Nylon66 ซึ่งแก๊สไม่สามารถผ่านเข้าออกได้ โดยบรรจุเอทิลีนเข้มข้น 40 ppm ในอากาศชื้น 60 %RH ปริมาตร 300 mL และบรรจุเส้นใยนาโนไฟโบรอินเคลือบด้วยโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่ความเข้มแสง 1 mW/cm^2 เป็นเวลา 8 h ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเอทิลีน ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ที่ใช้ He เป็นแก๊สตัวพา (Carrier gas)

2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

วิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของเส้นใยไฟโบรอินเคลือบด้วยโลหะออกไซด์ ด้วยเทคนิค SEM-EDX และวิเคราะห์แถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) ด้วยเครื่อง UV-Vis absorption spectra

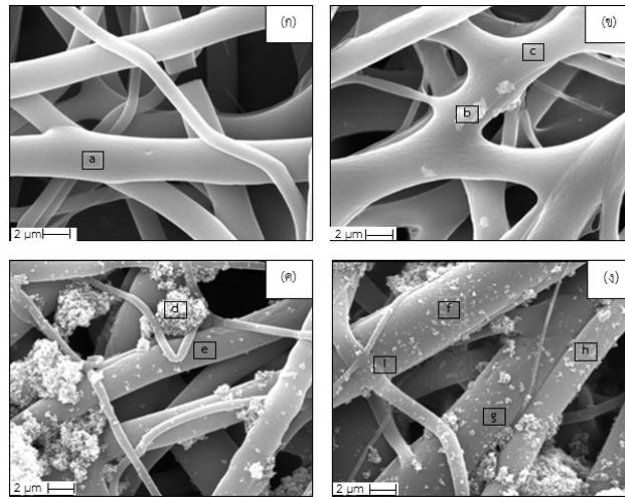
3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

3.1.1 ลักษณะวิทยาและองค์ประกอบของเส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วยโลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ

เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วง 400-3,400 nm และมีขนาดเฉลี่ย 800 nm ดังรูปที่ 1 (ก) และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบ

ของเส้นใยด้วยเทคนิค EDX ดังตารางที่ 1 พบองค์ประกอบของ C และ O เท่ากับ 59.5 และ 39.7% ตามลำดับ เนื่องจากเส้นใยเกิดจากการคละมินที่เป็นมอนอเมอร์ของโปรตีน อย่างไรก็ตาม แม้จะมีการตรวจพบ Ti และ W ในปริมาณน้อยมาก คาดว่าน่าจะเกิดจากความผิดพลาดของเครื่องมือวิเคราะห์



รูปที่ 1 ลักษณะวิทยาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (ก) เส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน (ข) เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินเคลือบ WO_3 (ค) เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินเคลือบ TiO_2 และ (ง) เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินเคลือบ TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.7

ตารางที่ 1 ร้อยละโดยอะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน

ธาตุ	ไฟเบอร์อิน	TiO_2 -ไฟเบอร์อิน			WO_3 -ไฟเบอร์อิน			TiO_2/WO_3 -ไฟเบอร์อิน				
	a	b	c	เฉลี่ย	d	e	เฉลี่ย	f	g	h	i	เฉลี่ย
C	59.5	47.7	48.3	48.0	31.0	49.5	40.3	41.0	48.5	47.2	56.2	51.7
O	39.7	44.9	46.8	45.9	56.8	41.5	49.2	50.0	45.3	41.7	35.8	38.8
Ti	0.3	0.2	0.2	0.2	11.1	6.7	8.9	6.5	3.2	4.6	3.2	3.9
W	0.5	7.2	4.7	6.0	1.1	2.3	1.7	2.5	3.0	6.5	4.8	5.7

สำหรับเส้นใยนาโนไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วยโซล WO_3 0.3 ml พบกลุ่มอนุภาคติดอยู่บนเส้นใย (บริเวณ b ในรูปที่ 1 (ข)) และผลการวิเคราะห์ EDX พบว่า มี W ร้อยละ 7.2 ยิ่งไปกว่านั้น แม้จะไม่เห็นกลุ่มอนุภาคบนเส้นใย (บริเวณ c ในรูปที่ 1 (ข)) ยังคงตรวจพบ W ถึงร้อยละ 4.7 แสดงให้เห็นว่า การกระจายตัวของ WO_3 บนเส้นใยเกิดอย่างสม่ำเสมอ ในขณะที่ เส้นใยที่เคลือบด้วย TiO_2 3.8 มิลลิกรัม พบกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่อยู่บนเส้นใย (บริเวณ d ในรูปที่ 1 (ค))

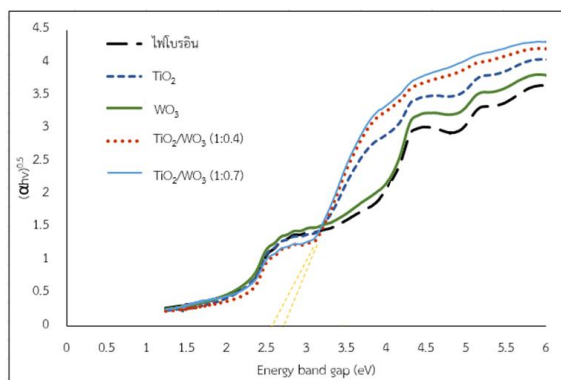
และอนุภาคเล็ก ๆ กระจายตัวบนเส้นใย (บริเวณ e ในรูปที่ 1 (ค))

และผลการวิเคราะห์ด้วย EDX ยืนยันว่าเส้นใยถูกเคลือบด้วย TiO_2

การเคลือบ TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล Ti:W เท่ากับ 1:0.7 ลงบนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน พบกระจายตัวของโลหะออกไซด์อยู่บนเส้นใย ดังรูปที่ 1 (ง) แม้ว่าสัดส่วนโดยโมลของ Ti:W ที่วิเคราะห์ด้วย EDX มีค่า 1:1.5 อาจเป็นเพราะการสุมวิเคราะห์ไม่ได้สุมตำแหน่งที่มี Ti เกาะกลุ่มกัน จึงทำให้ได้ค่าปริมาณ Ti น้อยกว่าค่าที่เคลือบจริง

3.1.2 แถบช่องว่างพลังงาน

ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) วิเคราะห์จาก Kubelka Munk equation ด้วยเทคนิค UV-Vis absorption spectra ดังรูปที่ 2 พบว่า การดูดกลืนแสงของเส้นใยไฟเบอร์อินและเส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย WO_3 มีลักษณะและค่าใกล้เคียงกัน และไม่สามารถวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงานได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความสามารถการดูดกลืนแสงไม่ชัดเจน ในขณะที่ เส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย TiO_2 มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.50 eV ซึ่งเป็นผลกระทบจากเส้นใยและปริมาณ TiO_2 ที่เกาะติดอยู่บนเส้นใยในปริมาณน้อย สำหรับเส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.4 และ 1:0.7 มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากัน คือ 2.75 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ TiO_2 ที่เกาะติดบนเส้นใย แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ TiO_2 และ WO_3 อยู่ร่วมกันแบบกายภาพ (Physical contact) จึงไม่ส่งผลต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน



รูปที่ 2 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของเส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วยโลหะออกไซด์ต่าง ๆ

3.2 การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

3.2.1 ผลกระทบของลำดับการเคลือบโลหะออกไซด์บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน

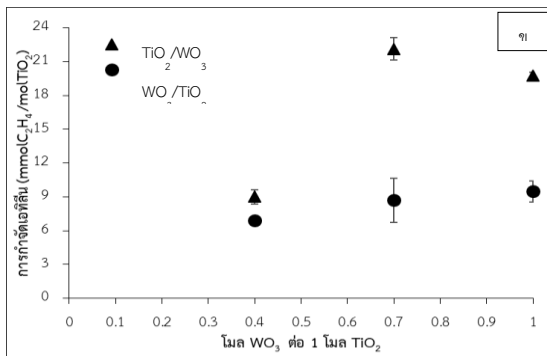
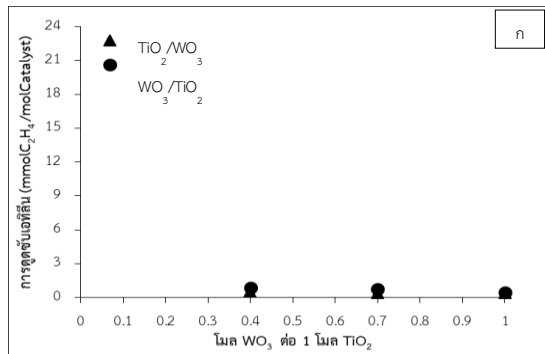
การเคลือบเส้นใยไฟเบอร์อิน ด้วย TiO_2 กับ WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.4, 1:0.7 และ 1:1 มีการเคลือบ 2 รูปแบบ คือ TiO_2 เคลือบบน WO_3 ที่เกาะติดบนเส้นใย (TiO_2/WO_3) และ WO_3 เคลือบบน TiO_2 ที่เกาะติดบนเส้นใย (WO_3/TiO_2) โดยที่ความสามารถในการกำจัดเอทิลีนเกิดจาก 2 ส่วน คือ การดูดซับในที่มืด และการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในสภาวะฉายแสง UV เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

โดยมีความเข้มข้นของเอทิลีนเริ่มต้น 30 ppm

เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินเคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.4, 1:0.7 และ 1:1 มีความสามารถในการดูดซับเอทิลีนเท่ากับ 0.49, 0.43 และ 0.39 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molCatalyst}$ ตามลำดับ ดังรูปที่ 3 (ก) ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเส้นใยนาโนไฟเบอร์อินเคลือบด้วย WO_3/TiO_2 ประมาณ 2 เท่า (ค่าการดูดซับเอทิลีนเท่ากับ 0.89, 0.78 และ 0.48 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molCatalyst}$ ตามลำดับ) อย่างไรก็ตามค่าการดูดซับเอทิลีนของ TiO_2/WO_3 และ WO_3/TiO_2 มีประสิทธิภาพไม่ต่างกันนัก เมื่อเทียบกับความสามารถในการกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ดังรูปที่ 3 (ข)

การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 30 ppm ฉายแสง UV เป็นเวลา 8 ชั่วโมง พบว่า การเคลือบ TiO_2/WO_3 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน สามารถกำจัดเอทิลีนได้ดีกว่าการเคลือบ WO_3/TiO_2 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน ในทุกสัดส่วนโดยโมลที่ทำการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เส้นใยนาโนไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ที่มีปริมาณ WO_3 ในสัดส่วนโดยโมลตั้งแต่ 1:0.7 จะทำให้ความสามารถในการกำจัดเอทิลีนสูงกว่า เส้นใยที่เคลือบด้วย TiO_2 และเส้นใยนาโนไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ประมาณ 1 เท่า ดังรูปที่ 3 (ข) โดยการคำนวณความสามารถในการกำจัดเอทิลีนจะคิดเทียบกับโมล TiO_2 เนื่องจาก WO_3 บนเส้นใยเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกน้อยมาก (กำจัดเอทิลีนได้เพียง 0.97 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molWO}_3$ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 40 ppm) ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะการอยู่ร่วมกันของ TiO_2 และ WO_3 เกิดการแยกกันของอิเล็กตรอนและโฮล (Charge separation) โดยอิเล็กตรอนจะไปรวมอยู่ที่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ของ WO_3 ในขณะที่โฮลจะไปรวมอยู่ที่แถบวาเลนซ์ (Valance band) ของ TiO_2 [13] ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเดชันของน้ำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์-เรดิคัล (O_2^-) และไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}^\cdot$) ตามลำดับ ในกรณีของการเคลือบ TiO_2/WO_3 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน ทำให้ TiO_2 สามารถทำปฏิกิริยากับไอน้ำในอากาศได้ง่าย เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลบนพื้นผิวของ TiO_2 ซึ่งสามารถสัมผัสโดยตรงกับเอทิลีนในอากาศได้ดี จึงมีประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนได้ดีกว่าการเคลือบ WO_3/TiO_2 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน ในทางกลับกัน สำหรับการเคลือบ WO_3/TiO_2 บนเส้นใย แม้จะเกิดซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลบนพื้นผิวของ WO_3 ได้ดี แต่ความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ด้วยซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลมีประสิทธิภาพต่ำกว่าไฮดรอก

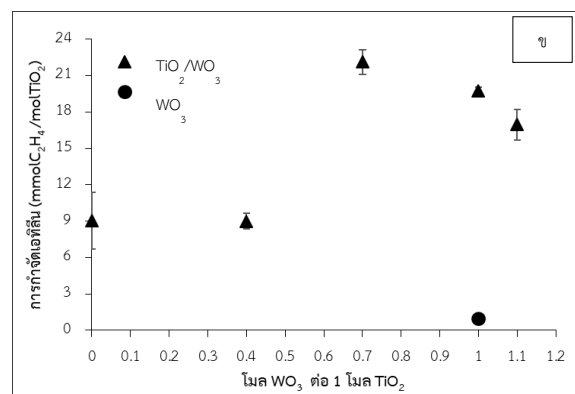
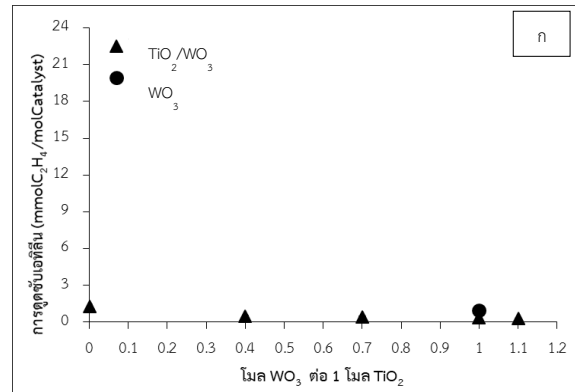
ซิลเรดิคัล [14]



รูปที่ 3 ผลกระทบของลำดับการเคลือบโลหะออกไซด์ที่มีต่อ (ก) การดูดซับเอทิลีน (ข) การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

3.2.2 ผลกระทบของสัดส่วนโดยโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$

เส้นใยไฟเบอร์อินที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ถูกนำมาศึกษาผลกระทบสัดส่วนโดยโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่มีต่อการกำจัดเอทิลีน ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 40 ppm พบว่า TiO_2 และ WO_3 บนเส้นใยสามารถดูดซับเอทิลีนได้ 1.31 และ 0.97 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molCatalyst}$ ตามลำดับ ในขณะที่ TiO_2/WO_3 บนเส้นใย ที่สัดส่วนโดยโมลต่าง ๆ มีค่าเพียง 0.4 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molCatalyst}$ ดังรูปที่ 4 (ก) อย่างไรก็ตาม ค่าการดูดซับเอทิลีนของ TiO_2 , WO_3 และ TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมลต่าง ๆ มีประสิทธิภาพไม่ต่างกัน เมื่อเทียบกับการกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ดังรูปที่ 4 (ข)



รูปที่ 4 ผลกระทบของสัดส่วนโดยโมล $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่มีต่อ (ก) การดูดซับเอทิลีน (ข) การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

การกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก พบว่า TiO_2 บนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน สามารถกำจัดเอทิลีนได้ถึง 9.06 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molTiO}_2$ ดังรูปที่ 4 (ข) ในขณะที่ WO_3 บนเส้นใยกำจัดเอทิลีนได้เพียง 0.97 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molWO}_3$ จึงทำให้การคำนวณความสามารถในการกำจัดเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกคิดเทียบต่อโมลของ TiO_2 การเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนทำได้โดยการควบคุมปริมาณ TiO_2 และเพิ่มปริมาณ WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมลต่าง ๆ พบว่า การเพิ่มปริมาณ WO_3 บนเส้นใยที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ตั้งแต่สัดส่วนโดยโมลที่ 1:0.7 พบว่า มีประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนสูงกว่า TiO_2 บนเส้นใย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เส้นใยที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ที่สัดส่วนโดยโมล 1:0.7 จะมีประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนสูงที่สุดเท่ากับ 22.13 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molTiO}_2$ ซึ่งสูงกว่า 1.4 เท่าของความสามารถในการกำจัดเอทิลีนด้วย TiO_2 บนเส้นใย อย่างไรก็ตาม

ปริมาณ WO_3 ที่มากเกินไป (มากกว่าสัดส่วนโดยโมล 1:0.7) ประสิทธิภาพการกำจัดจะลดลงตามลำดับ อาจเนื่องมาจาก ปริมาณ WO_3 ที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีกลุ่มอนุภาคของ WO_3 บนเส้นใยเพิ่มขึ้น และทำให้เกิดแรงต้านการเคลื่อนที่ (Electrical resistance) ของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่จากอนุภาค TiO_2 ไปยังอนุภาค WO_3 และในทางกลับกัน เกิดแรงต้านการเคลื่อนที่ของโฮลจากอนุภาค WO_3 ไปยัง TiO_2 ทำให้ประสิทธิภาพในการแยกกันของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง

4. สรุป

การเตรียม TiO_2/WO_3 เคลือบบนเส้นใยนาโนไฟเบอร์อิน สามารถใช้ควบคุมปริมาณเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 40 ppm ได้ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงอัลตราไวโอเลต 8 h โดยการเคลือบ TiO_2/WO_3 บนเส้นใยมีประสิทธิภาพการกำจัดเอทิลีนดีกว่าการเคลือบ WO_3/TiO_2 บนเส้นใย ประมาณ 1-1.5 เท่า ที่สัดส่วนโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่ 1:0.7 และ 1:1 อีกทั้งการปรับปริมาณ WO_3 ในเส้นใยที่เคลือบด้วย TiO_2/WO_3 ตั้งแต่สัดส่วนโมลของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่ 1:0.7 ถึง 1:1.1 ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ที่สัดส่วนโมล ของ $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ ที่ 1:0.7 มีประสิทธิภาพสูงสุดเท่ากับ 22.13 $\text{mmolC}_2\text{H}_4/\text{molTiO}_2$ ซึ่งสูงกว่า TiO_2 บนเส้นใยถึง 1.4 เท่า ส่งผลให้เกิดคอนเวอร์ชันของเอทิลีน (Conversion) สูงถึง 76%

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากทุนอุดหนุนการวิจัยและพัฒนาเพื่อส่งเสริมความร่วมมือกับหน่วยงานภายนอก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (วจร.๒/๒๕๖๑) ทุนวิจัยงบประมาณเงินรายได้ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (วพ. ๑/๒๕๕๖) และหน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่อภาคอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

เอกสารอ้างอิง

- [1] Government of Canada. (2016). Environment and Climate Change Canada Health Canada. 14 April 2562, Retrieved from <https://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=0C828850-1>
- [2] กรมควบคุมมลพิษ. (2561). ทำเนียบการปลดปล่อยและเคลื่อนย้ายมลพิษ. สืบค้นเมื่อ 13 เมษายน 2562, เข้าถึงได้จาก <http://prtr.pcd.go.th>.

- [3] Kader, A. A. (1985). Ethylene-induced senescence and physiological disorders in harvested horticultural crops. Hort Science, 1, 54-57
- [4] Zhu, Z., Zhang, Y., Shang, Y and Wen, Y. (2019). Electrospun nanofibers containing TiO_2 for the degradation of ethylene and delaying postharvest ripening of bananas. Food and Bioprocess Technology, 12(2), 281-287.
- [5] Mitrovi Chen, Z., Zhao, J., Yang, X., Ye, Huang, K., Hou, C and Li, Y. (2015). Fabrication of TiO_2/WO_3 composite nanofibers by electrospinning and photocatalytic performance of the resultant fabrics. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(1), 80-85.
- [6] ชลิตา นิมนวล. 2561. การพัฒนาฟิล์มถนอมอาหารด้วยอนุภาคโลหะออกไซด์ขนานนาโน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [7] DeBari, M. K and Abbott, R. D. (2019). Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 11(2), e1534.
- [8] ณัฐภูมิ ภูกิจนา และธนาคม นุอ่อน. 2559. การกำจัดโพลีเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ TiO_2/WO_3 บนตัวรองรับเส้นใยไหม. ปริญญานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี, วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [9] ฝ่ายเศรษฐกิจและศูนย์ข้อมูล หอการค้าไทย. (2560). การส่งออกสิ่งทอปี 60. สืบค้นเมื่อ 18 เมษายน 2562, เข้าถึงได้จาก <https://www.thaichamber.org/content/file/document/0830171504065087.pdf>
- [10] Kishimoto, Y., Morikawa, H., Yamanaka, S and Tamada, Y. (2017). Electrospinning of silk fibroin from all aqueous solution at low concentration. Materials Science and Engineering: C, 73, 498-506.
- [11] Tasaso, A and Ngaotakanwivat, P. (2015). Synthesis of Nano- WO_3 Particles with Polyethylene Glycol for Chromic Film. Energy Procedia, 79, 704-709.
- [12] Guayaquil-Sosa, J. F., Serrano-Rosales, B., Valadés-Pelayo, P. J and De Lasa, H. (2017). Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO_2 doped with Pt. Applied Catalysis B: Environmental, 211, 337-348.
- [13] Choi, T., Kim, J. S and Kim, J. H. (2016). Transparent nitrogen doped TiO_2/WO_3 composite films for self-cleaning glass applications with improved photodegradation activity. Advanced Powder Technology, 27(2), 347-353.
- [14] Zhang, L., Qin, M., Yu, W., Zhang, Q., Xie, H., Sun, Z and Guo, Z. (2017). Heterostructured TiO_2/WO_3 nanocomposites for photocatalytic degradation of toluene under visible light. Journal of The Electrochemical Society, 164(14), H1086-H1090.



ไพลิน เจาตระการวิวัฒน์ จบการศึกษา Ph.D.(Apply Chemistry), The university of Tokyo, Japan, M.Sc. (Petroleum Technology), The petroleum and petrochemical college, Chulalongkorn University, วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีเทคนิค) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยบูรพา และได้รับตำแหน่งผู้ช่วยศาสตราจารย์สาขาวิศวกรรมเคมี



ฤดีมาศ ถาเบ็ง วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา ปัจจุบันเป็นนิสิตระดับบัณฑิตศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยบูรพา