RESEARCH ARTICLE ISSN 2730-2334 (Online)

วัสดุผสมซิลิกากับไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO_2-TiO_2) โดยใช้ซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าว เพื่อสลายสีของเมทิลีนบลู

SiO_2-TiO_2 NANOCOMPOSITE WITH SILICA FROM THE RICE HUSK FOR DECOMPOSITION OF METHYLENE BLUE

พัชราภรณ์ พิมพ์จันทร์*

Patcharaporn Pimchan*

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University.

**Corresponding author, e-mail: patcharaporn.pi@rmu.ac.th*

Received: *11 March 2022;* ***Revised:*** *6 September 2022;* ***Accepted:*** *14 November 2022*

บทคัดย่อ

งานวิจัยเรื่องการเตรียมวัสดุผสมซิลิกากับไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO_2-TiO_2) โดยใช้สารตั้งต้นจากแกลบข้าว มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในการสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ศึกษาลักษณะโครงสร้างของวัสดุผสมซิลิกากับไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO_2-TiO_2) ด้วยเทคนิค XRD FT-IR และ SEM ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์ด้วยเทคนิค Spectrophotometry จากผลการวิจัยพบว่าสามารถเตรียมซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าวได้ร้อยละ 6.62 จากนั้นเตรียมเป็นวัสดุผสมซิลิกากับไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO_2-TiO_2) ได้อนุภาคทรงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร วัสดุนาโนคอมโพสิตมีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์ร้อยละ 91.65 ที่เวลา 660 นาที ซึ่งสูงว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีประสิทธิภาพการสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์ร้อยละ 48.45 ที่เวลาเท่ากัน แสดงให้เห็นว่าวัสดุรูพรุนซิลิกาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสีของเมทิลีนบลูของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับโครงสร้างและขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) รวมถึงเกิดการดูดซับเมทิลีนบลูของซิลิกา (SiO_2) ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น วัสดุนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์ได้

คำสำคัญ: วัสดุผสม; วัสดุดูดซับ; ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง; แกลบข้าว; ไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

The study of SiO_2-TiO_2 nanocomposite (SiO_2-TiO_2) with silica from the rice husk was intended to be enhanced the photocatalytic of titanium dioxide (TiO_2) for decomposition of methylene blue. The morphology of the hybrid was characterized by XRD, FT-IR and SEM. The photocatalytic activity was study by using the degradation of methylene blue with spectrophotometry technique. From the study found that, Silica (SiO_2) can

be extracted from the rice husk at 6.62%. After prepared to SiO_2-TiO_2 composite, the hybrid presented the spherical particles at diameter of about 0.5 μm. The SiO_2-TiO_2 nanocomposite showed the photocatalytic activity at 91.65 % in sunlight at 660 min, while the pure titanium dioxide revealed the photocatalytic activity at 48.45 % in sunlight at the same time. The photocatalytic activity of SiO_2-TiO_2 nanocomposites was higher than pure titanium dioxide (TiO_2). Indicating that the mesoporous silica (SiO_2) can be improved the photocatalytic efficiency of titanium dioxide. It is related to the structure and particle sizes of the titanium dioxide (TiO_2) as well as adsorption of methylene blue of silica (SiO_2) were resulting photocatalytic activity in better. The prepared nanocomposite material was effective in degrading the color of methylene blue under sunlight.

Keywords: Nanocomposite; Adsorption; Photocatalytic; Rice Husk; Titanium Dioxide

บทนำ

แกลบข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการสีข้าวที่มีปริมาณมากจึงได้มีการนำแกลบข้าวมาใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงหุงต้มทั้งในครัวเรือนและในอุตสาหกรรม ใช้เป็นส่วนผสมในงานก่อสร้าง ใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน แต่ก็ยังมีแกลบจำนวนมากที่ต้องนำไปกำจัดโดยใช้วิธีฝังกลบหรือเผาทำให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาของ Pornsawan Assawasaengrat and pisan ponpo พบว่าในเถ้าแกลบมีปริมาณซิลิการ้อยละ 21-25 โดยน้ำหนัก [1] ซึ่งสามารถสกัดให้มีความบริสุทธิ์ได้ [2] แกลบข้าวจึงเป็นแหล่งซิลิกาชั้นดีที่มีราคาถูก

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ มีโครงสร้างที่พบมากในธรรมชาติ 3 รูปแบบ คือ ควอตซ์ (Quartz) ทริไดไมท์ (Tridymite) และคริสโตบาไลต์ (Cristobalite) [3] ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น SiO_2 ซิลิกาถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลาย เช่น ใช้เป็นสารตัวกลางที่นำพารสชาติ สารลดฟองในเครื่องดื่ม ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางและยา [4] นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุรูพรุนซิลิกา เช่น MCM-41 [5], SBA-15 [6] ใช้เป็นวัสดุดูดซับ [7] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอน [8] เป็นวัสดุเสริมแรงสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวัสดุรูพรุนซิลิกาสามารถควบคุมโครงสร้างและขนาดของสารที่ถูกดูดซับได้

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์และเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type มีโครงสร้าง 3 ชนิด ได้แก่ อนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูคไทล์ (Brookkite) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่พบมากในธรรมชาติ คือชนิดรูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นโครงสร้างวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นสารที่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดี การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในโครงสร้างอนาเทสมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด แต่อนาเทส มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำจึงทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอนาเทส ไปเป็นรูไทล์ได้ง่าย ที่ผ่านมาจึงมีงานวิจัยมากมายพยายามปรับปรุงหรือเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีต่าง ๆ [9-10]

จากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ทำให้ได้รับความสนใจในการใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลายแต่อย่างไรก็ตามก็มีข้อจำกัดในโครงสร้างที่มีประสิทธิภาพสูงสุดด้านเสถียรภาพการควบคุมขนาดอนุภาคและการกระจายตัวเพื่อให้มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดซึ่งทำได้ยาก ดังนั้นเพื่อควบคุมโครงสร้างและความเสถียรพร้อมทั้งเสริมประสิทธิภาพการทำงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาการเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (SiO_2) โดยใช้แกลบข้าวซึ่งเป็นวัสดุหาง่ายและราคาถูกเป็นสารตั้งต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายตัวของสีของเมทิลีนบลู

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (SiO_2จากแกลบข้าว

2. ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (SiO_2) ที่เตรียมได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ เมทิลีนบลู (Methylene blue) จากบริษัท Loba Chemie PVT., Ltd. ซิทิลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, $C_{19}H_{42}NBr$, CTAB) และ แอมโมเนีย (NH_3) จากบริษัท Carlo Erba Co., Inc. เมทานอล (CH_3OH) จาก RCI labscan limited Co., Inc. สารทุกชนิดใช้โดยไม่ได้มีการทำให้บริสุทธิ์ และตัวอย่างแกลบข้าวได้จากโรงสีข้าวในจังหวัดมหาสารคาม

2. การเตรียมซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าว [11]

1) นำแกลบข้าวจากโรงสีข้าวในพื้นที่อำเภอเมือง จังหวัดมหาสารคามมาล้างจนสะอาด อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2) ชั่งน้ำหนักแกลบข้าว 25 กรัม ใส่ในขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 โมลาร์ปริมาตร 125 มิลลิลิตร นำไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) ล้างด้วยน้ำกลั่นจนแกลบข้าวมีสภาพเป็นกลาง นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4) นำแกลบข้าวใส่ในถ้วยเผา 1 ใน 3 ของถ้วยเผา และเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ซิลิกาจากแกลบข้าวที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว ยืนยันซิลิกาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (Bruke D8 DISCOVER) เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Bruker รุ่นTENSOR27) และเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) (LEO รุ่น 1450VP)

3. การเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา (TiO_2-SiO_2) [12]

1) ชั่งซิทิลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB) 1.7 กรัม และไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.2 กรัม ใส่ในขวดแก้วขนาด 500 มิลลิลิตร

2) เติมเมทานอล (CH_3OH) 200 มิลลิลิตร แอมโมเนีย (NH_3) 7.2 มิลลิลิตร และน้ำกลั่นปราศจากไอออน (DI) 17.2 มิลลิลิตร ตามลำดับ กวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) นำซิลิกาจากแกลบข้าวที่เตรียมไว้ 0.5 กรัม ละลายด้วย 2.0 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 10.0 มิลลิลิตร คนสม่ำเสมอที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมลงในสารละลายผสมที่เตรียมไว้ในข้อ 2) และเขย่า 15 ครั้ง

4) เก็บที่อุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเก็บที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน

5) กรองตะกอน และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

6) นำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา (TiO_2-SiO_2)

7) พิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (Bruke D8 DISCOVER) เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Bruker รุ่นTENSOR27) และเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) (LEO รุ่น 1450VP)

4. ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา (TiO_2-SiO_2)

ชั่งวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา (TiO_2-SiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์(TiO_2) และซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าว อย่างละ 0.01 กรัม ใส่ในหลอดเซนติฟิวและเติมสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 60 ppm หลอดละ 5

มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันโดยใช้เครื่องเขย่า จากนั้นนำไปตั้งทิ้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์ (ทำการทดลองเวลากลางวัน 8.30 น. ถึง 15.30 น.) เป็นเวลา 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 นาที วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโตโฟโตมิเตอร์ เพื่อศึกษาอัตราการสลายตัวของเมทิลีนบลูและเปรียบเทียบการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูที่ไม่มีวัสดุเร่งปฏิกิริยาใด ๆ คำนวณร้อยละการสลายเมทิลีนบลู (% D) ดังสมการ

$$\%D = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) x\ 100$$

โดยที่ %D คือ ค่าของ photodegradation C_0 และ C คือ ความเข้มข้นของสีย้อมเริ่มต้น และ ณ เวลาต่าง ๆ ตามลำดับ

ผลการวิจัย

งานวิจัยการเตรียมวัสดุผสม SiO_2-TiO_2 โดยใช้สารตั้งต้นจากแกลบข้าว มีผลการวิจัยตามลำดับดังนี้

1. การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าวและวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา

1.1 การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว

นำแกลบข้าวจากโรงสีมาทำความสะอาดโดยแยกเอาเฉพาะแกลบข้าว ดอกหญ้าหรือเม็ดข้าวออก แล้วล้างด้วยน้ำ อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้แกลบลักษณะดังแสดงในภาพที่ 1(a) เมื่อผ่านการรีฟลักซ์จะได้ซิลิกาเป็นผงสีขาว ดังภาพที่ 1(b) โดยใช้แกลบ 10 กรัม หลังการเผาได้ผงสีขาวของซิลิกา 0.6854 กรัม เมื่อคำนวณหาร้อยละน้ำหนักซิลิกาที่ได้คิดเป็นร้อยละ 6.62 ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า ปริมาณซิลิกาในแกลบข้าวพบร้อยละ 12.1 และใบไผ่พบร้อยละ 19.3 [13] ในซังข้าวโพดพบร้อยละ 52.2 ในชานอ้อยพบร้อยละ 53.10 และซิลิกาจากฟางข้าวสาลีพบร้อยละ 55 [14] แสดงว่าในการเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าวได้ปริมาณน้อย แต่อย่างไรก็ตามแกลบข้าวส่วนใหญ่ก็มีการนำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นไม่มาก จึงเป็นทางเลือกในการใช้เป็นแหล่งซิลิกาได้



ภาพที่ 1 แกลบข้าว (a) ซิลิกาจากแกลบข้าว (b) และ วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา (c)

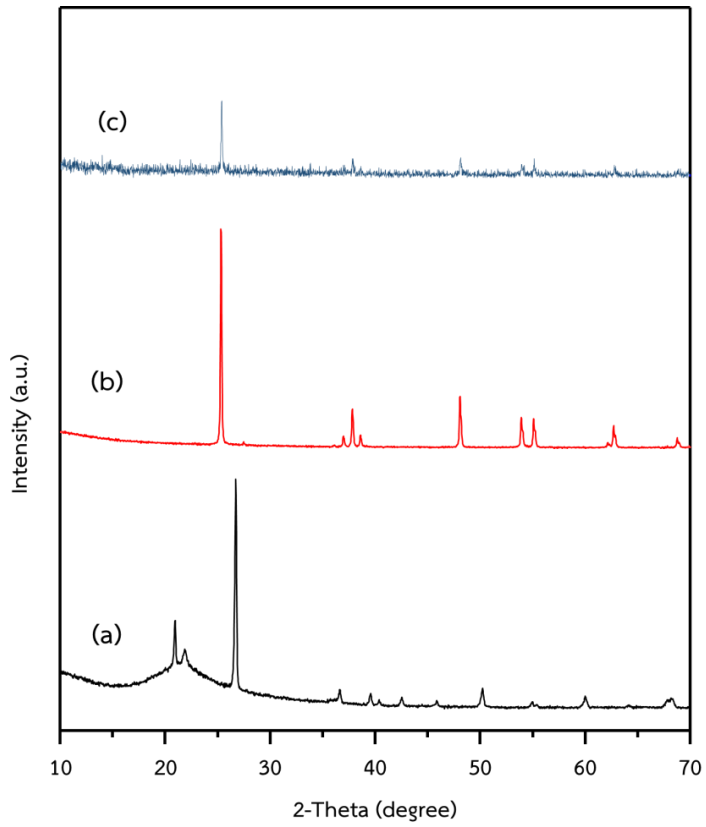
1.2 การเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกา

เตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับซิลิกาด้วย ไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (1.7 กรัม) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (0.2 กรัม) เมทานอล (200 มิลลิลิตร) แอมโมเนีย (7.2 มิลลิลิตร) น้ำกลั่นปราศจากไอออน (17.2 มิลลิลิตร) และซิลิกาจากแกลบข้าว 0.5 กรัม ใน 2.0 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น (10.0 มิลลิลิตร) พบว่าได้ผงสีขาว ดังภาพ 1(c) นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ต่อไป

2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา (TiO_2-SiO_2)

2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

จากการศึกษาลักษณะผลึกของผงสีขาวที่เตรียมจากแกลบข้าวด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) (ภาพที่ 2 (a)) พบตำแหน่งพีค 2θ ที่ 21.1 22.1 26.0 37.9 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกาแบบควอตซ์ (Quartz) [15-16] ยืนยันการเตรียมซิลิกา (SiO_2) ได้จากแกลบข้าว และจากสเปกตัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในภาพที่ 2 (b) พบตำแหน่งพีค 2θ ที่ 25.2 36.9 37.9 38.9 48.3 53.8 55.2 ตรงกับ jcpds 211272 ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงลักษณะของโครงสร้างแบบอนาเทส (Anatase) [17] และเมื่อทำการเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา (TiO_2-SiO_2) ระหว่าง TiO_2 กับซิลิกาจากแกลบข้าว (ภาพที่ 2 (c)) พบตำแหน่ง 2θ ตรงกับโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อย่างไรก็ตาม พีคที่ตำแหน่ง 25.2 36.9 และ 38.5 จะมีตำแหน่งพีคที่อ่อนลง ยืนยันการผสมระหว่างสารประกอบไทเทเนียมออกไซด์กับซิลิกา [17] และไม่พบตำแหน่งพีค 2θ ที่ 21.1 22.1 แสดงถึงความเป็นผลึกที่สูงขึ้นของวัสดุผสม [15-16]

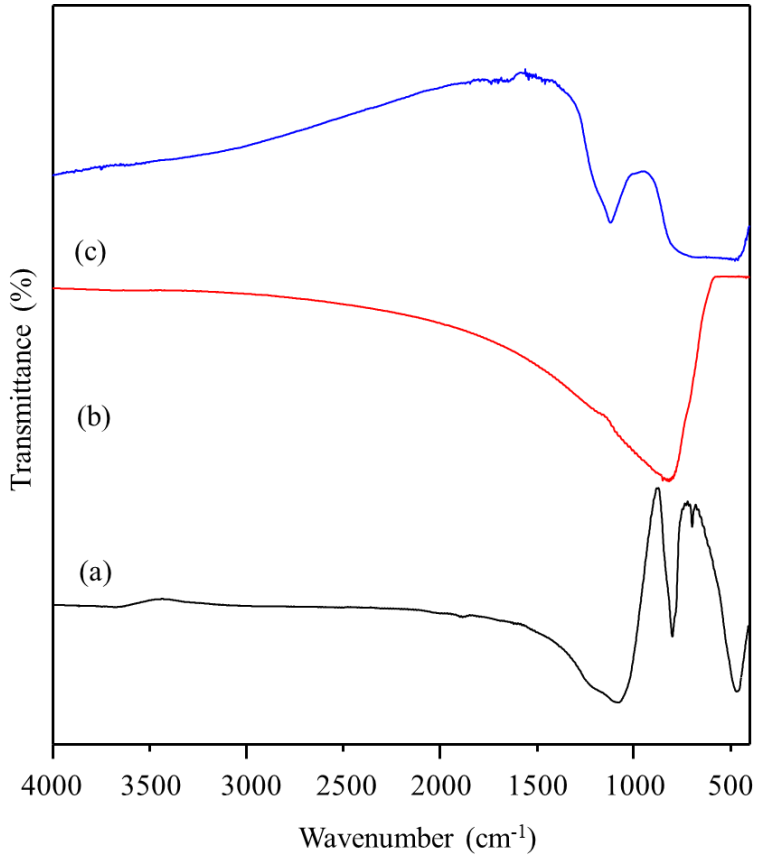


ภาพที่ 2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิลิกา (SiO_2) (a), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (b) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (c)

2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าว (ภาพที่ 3 (a)) พบการสั่นเอกลักษณะของ Si-O-Si ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1085 cm^{-1} และการสั่นเอกลักษณ์ของ Si-O-Si symmetric ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 800 cm^{-1} และ Si-OH ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 625.17 cm^{-1} [18-19] สเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (ภาพที่ 3 (b)) พบการสั่นของ Ti-O-Ti ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 838 cm^{-1} [20] และสเปกตรัมของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (ภาพที่ 3 (c)) พบการสั่นของ Si-O-Si ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1085 cm^{-1} และพบการสั่นของ Ti-O-Ti

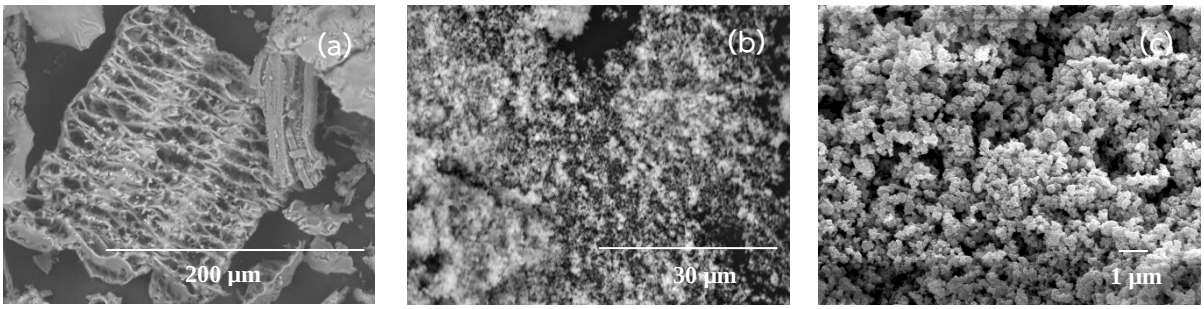
ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 838 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าวัสดุนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มีองค์ประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซิลิกา (SiO_2)



ภาพที่ 3 กราฟการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของ ของซิลิกา (SiO_2) (a), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (b) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (c)

2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

จากภาพ SEM ของซิลิกาจากแกลบข้าว (SiO_2) พบลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4μm และความยาวประมาณ 7 μm และลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุผสมมีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน เมื่อเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) และวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ได้ผลดังภาพที่ 4 จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของวัสดุผสมมีลักษณะเป็นทรงกลม เรียงชิดติดเป็นจำนวนมาก วัสดุผสมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร มีลักษณะเหมือนวัสดุรูพรุนของซิลิกาที่ผ่านการเตรียมโดยใช้ซิทิลไตรเมทธิวแอมโมเนียมโบไมด์เป็นแม่แบบ (template) [21] ยืนยันได้ว่าสามารถเตรียมวัสดุรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 ไมโครเมตร ของซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าวได้ และจากภาพ SEM ไม่พบอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อาจจะเนื่องจาก อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แทรกอยู่ภายในรูพรุนของซิลิกา (SiO_2) [22] หรือมีปริมาณน้อยมาก สามารถยืนยันการมีอยู่ของ อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้จาก FT-IR และ XRD ก่อนหน้า



ภาพที่ 4 SEM ของซิลิกา (SiO_2) (a), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (b) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (c)

3. ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลู

การทดลองเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 59.93 ppm เมื่อทำการทดลองภายใต้แสงอาทิตย์สารละลายเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยามีความเข้มข้นคงที่ ดังตารางที่ 1 และภาพที่ 5 (a) แสดงให้เห็นว่าในสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและอยู่ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 660 นาที เมทิลีนบลูไม่มีการสลายตัว

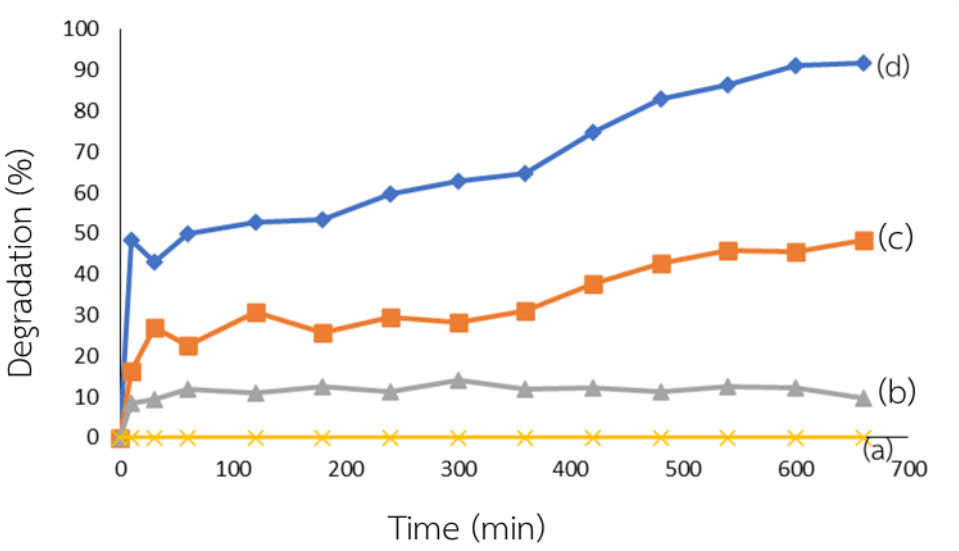
การทดสอบการสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 60 ppm โดยใช้ซิลิกา (SiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) 0.01 กรัม ทำปฏิกิริยาภายใต้แสงอาทิตย์ที่เวลา 0, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600 และ 660 นาที พบว่าสารละลายเมทิลีนบลูที่มีซิลิกา (SiO_2) มีแนวโน้มความเข้มข้นลดลงจนถึงนาทีที่ 180 จากนั้นความเข้มข้นของลารละลายเมทิลีนบลูจะลดและเพิ่มสลับกันทุก 60 นาที โดยค่าเฉลี่ยความเข้มข้นที่ลดลงอยู่ที่ร้อยละ 12 ดังตารางที่ 1 และ ภาพที่ 5 (b) และสีของผงซิลิกา (SiO_2) มีการเปลี่ยนแปลงจากสีขาวเป็นผงสีน้ำเงินเข้ม (ภาพที่ 6 (a)) ในขณะที่การสลายสีเมทิลีนบลูของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) พบว่ามีแน้วโน้มการสลายสีสูงขึ้นและหลังทำปฏิกิริยายังมีการเปลี่ยนแปลงสีจากสีขาวเป็นผงสีน้ำเงินอ่อน (ภาพที่ 6 (b, c))

เนื่องจาก ซิลิกา (SiO_2) ไม่มีคุณสมบัติในการสลายเมทิลีนบลูเชิงแสงการลดลงจึงเกิดจากการดูดซับและที่เวลา 660 นาที ซิลิกา (SiO_2) สามารถดูดซับเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 9.73 สารละลายสีเมทิลีนบลูมีความเข้มข้นลดลงเป็น 54.15 ppm ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 48.45 สารละลายสีเมทิลีนบลูมีความเข้มข้นลดลงเป็น 30.93 ppm และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) สลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 91.65 สารละลายสีเมทิลีนบลูมีความเข้มข้นลดลงเป็น 5.00 ppm

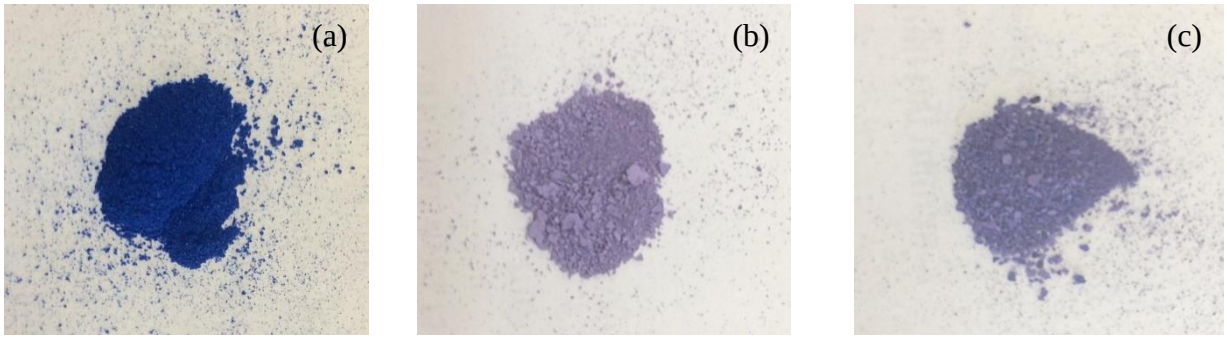
ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์ของซิลิกา (SiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2)

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (ppm)				ประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลู (เปอร์เซ็น)		
	MB	SiO_2	TiO_2	TiO_2-SiO_2	SiO_2	TiO_2	TiO_2-SiO_2
0	59.93	59.93	59.93	59.93	0	0	0
10	59.93	54.92	50.17	30.92	8.45	16.36	48.45
30	59.93	54.41	43.89	34.26	9.30	26.84	42.89
60	59.93	52.87	46.45	30.03	11.87	22.57	49.94
120	59.93	53.38	41.45	28.36	11.01	30.91	52.72
180	59.93	52.48	44.53	27.97	12.51	25.77	53.37

240	59.93	53.25	42.22	24.25	11.23	29.62	59.57
300	59.93	51.59	42.99	22.20	14.01	28.34	62.99
360	59.93	52.87	41.32	21.17	11.87	31.12	64.70
420	59.93	52.61	37.34	15.14	12.30	37.75	74.76
480	59.93	53.25	34.39	10.26	11.23	42.67	82.88
540	59.93	52.48	32.46	8.08	12.51	45.88	86.52
600	59.93	52.74	32.72	5.39	12.08	45.45	91.01
660	59.93	54.15	30.93	5.00	9.73	48.45	91.65



ภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลู (MB) (a) ที่เวลาต่าง ๆ เมื่อเติม ของซิลิกา (SiO_2) (b), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (c) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (d) ภายใต้แสงอาทิตย์



ภาพที่ 6 สีของ ซิลิกา (SiO_2) (a), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (b) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) (c) หลังทำปฏิกิริยากับสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ภายใต้แสงอาทิตย์

สรุปและอภิปรายผล

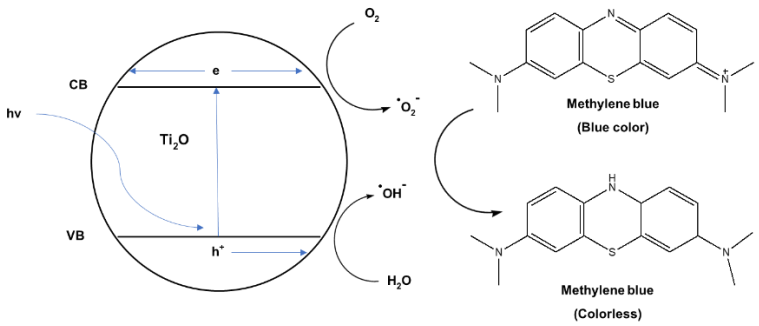
จากผลการวิจัยการเตรียมวัสดุผสมซิลิกากับไทเทเนียมไดออกไซด์ (SiO_2-TiO_2) โดยใช้สารตั้งต้นจากแกลบข้าว พบว่าสามารถเตรียมซิลิกา (SiO_2) จากแกลบข้าวได้ร้อยละ 6.62 จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงถึงซิลิกาที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีโครงสร้างแบบควอตซ์ (Quartz) [15-16] และเมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบข้าว เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเตรียมวัสดุผสมพบว่าจากภาพ SEM ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.5 ไมโครเมตร ยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ปรากฏพีค 2θ ของซิลิกา (SiO_2) และ 2θ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีโครงสร้างแบบอนาเทส (Anatase) [17] ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีที่สุด นอกจากนี้เทคนิค FT-IR พบการสั่นของพันธะ Ti-O-Ti ร่วมกับ Si-O-Si เป็นการยืนยันว่ามีไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ ซิลิกา (SiO_2) อยู่ในองค์ประกอบของสารที่เตรียมได้

เมื่อทำการการทดสอบการสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 59.93 ppm โดยใช้ซิลิกา (SiO_2) 0.01 กรัม ทำปฏิกิริยาภายใต้แสงอาทิตย์ที่เวลา 0, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600 และ 660 นาที พบว่าสารละลายเมทิลีนบลูที่มีซิลิกา (SiO_2) มีแนวโน้มความเข้มข้นลดลงจนถึงนาทีที่ 180 จากนั้นความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูจะลดและเพิ่มสลับกันทุก 60 นาที โดยค่าเฉลี่ยความเข้มข้นที่ลดลงอยู่ที่ร้อยละ 12 ดังตารางที่ 1 และ ภาพที่ 5 (b) แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นที่ลดลงของสารละลายเมทิลีนบลูเกิดจากการดูดซับของซิลิกา (SiO_2) เวลาการดูดซับอิ่มตัวคือ 300 นาที หลังจากนั้นจะมีกลไกการดูดซับและการคายซับทำให้ความเข้มข้นมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย [23] ดังจะเห็นได้จากสีของผงซิลิกา (SiO_2) มีการเปลี่ยนแปลงจากสีขาวเป็นผงสีน้ำเงินเข้ม (ภาพที่ 6 (a)) จากการศึกษาไอโซเทอร์มการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับไอโซเทอร์มแบบฟรุนด์ลิช ดังสมการ

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

เมื่อ q_e คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ K_F คือ ค่าคงที่ของฟรุนด์ลิชที่แสดงถึงความสามารถในการดูดซับ (L mg^{-1}) n คือ ค่าคงที่แสดงถึงความแข็งแรงในการดูดซับ และ C_e คือ ความเข้มข้นของสารละลายที่สภาวะสมดุล (mg g-1) ซึ่งได้ค่า สัมประสิทธิ์สหพันธ์ (R^2) 0.9924 อธิบายได้ว่ามีการดูดซับเมทิลินบลูที่ผิวของซิลิกา (SiO_2) หลายชั้นแบบวิวิธพันธ์ [24] ทำให้สามารถเกิดการดูดซับและการคายซับได้

การสลายสีเมทิลีนบลูของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เกิดโดยปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงที่ผิวของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่แถบพลังงานเวเลนซ์ (Valence band) จะเคลื่อนที่ไปยังแถบพลังงานคอนดักชัน (Conduction band) ทำให้เกิด hole ที่แถบพลังงานเวเลนซ์และอิเล็กตรอนที่แถบพลังงานคอนดักชัน ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และออกซิเจน (O_2) เกิดไฮดรอกซิลเรดิคอล ($\bullet OH^-$) และออกซิเจนซิลเรดิคอล ($\bullet O_2^-$) ไปออกซิไดซ์เมทิลีนบลูให้อยู่ในรูปไม่มีสี ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ต่อการสลายสารละลายเมทิลีนบลู (ปรับปรุงจาก Weerachai Sangchay [25])

การสลายสีเมทิลีนบลูของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยที่เวลา 660 นาที ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ทำให้สีเมทิลีนบลูสลายสูงสุดที่ร้อยละ 48.45 และวัสดุผสมสลายเมทิลีนบลูได้ร้อยละ 91.65 จากร้อยละการลดลงของสารละลายสีเมทิลีนบลูในตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่ทำปฏิกิริยาภายใต้แสงอาทิตย์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุรูพรุนซิลิกาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสีของเมทิลีนบลูได้ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับโครงสร้างโดยซิลิกา (SiO_2) ควบคุมให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อนาเทส และสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้รวมถึงเกิดการดูดซับเมทิลีนบลูเพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

เมื่อศึกษาจลนศาสตร์ของการสลายเมทิลีนบลู ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา (TiO_2-SiO_2) โดยพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first order) เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์สหพันธ์ (R^2) ใกล้เคียง 1 (ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า R^2 = 0.8905 และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ซิลิกา มีค่า R^2 = 0.9170) [26] ดังสมการ

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = -kt$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเมททิลีนบลูเริ่มต้น C_t คือ ความเข้มข้นเมททิลีนบลู ณ เวลาต่าง ๆ k คือ ค่าคงที่อัตรา และ t คือ เวลา

กิตติกรรมประกาศ

ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกสว.) จัดสรรงบประมาณผ่านกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (ววน.) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2565

เอกสารอ้างอิง

[1] Assawasaengrat, P., and Ponpo, P. (2012). *Adsorption of dye by adsorbent derived from rice husk*. In Research Report. Bangkok: King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

[2] Chumee, J. (2011). *Preparation of pure silica from rice husk and using as a silica source for synthesis of zeolite*. Bangkok: Suan Sunandha Rajabhat University.

[3] Tipsotnaiyana, N. (2014). *Synthesized nano-silica from rice husk to Improve printing quality of flexography on white kraft paper*. [Unpublished doctoral dissertation]. Kasetsart University.

[4] Harrison, J. A., Frings, P. J., Beusen, A. H. W., Conley, D. J., and McCrackin, M. L. (2012). Global importance patterns and controls of dissolved silica retention in lakes and reservoirs. *Global Biogeochemical Cycles, 26*(2), 1-12.

[5] Juang, L.-C., Wang, C.-C., and Lee, C.-K. (2006). Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*, *64*(11), 1920-1928.

[6] Chareonpanich, M., Nanta-ngern, A., and Limtrakul, J. (2007). Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique. *Materials Letters*, *61*, 5153-5156.

[7] Ding, H., Wang, Y. B., Liang, N., and Wang, B. K. (2011). Activation of Natural Zeolite and its Adsorption Property. *Advanced Materials Research*, *178*, 3-7.

[8] Teketel, S., Svelle, S., Lillerud, K. P., and Olsbye, U. (2009). Shape-Selective conversion of methanol to hydrocarbons over 10-ring unidirectional-channel acidic H-ZSM-22. *ChemCatChem*, *1*(1), 78-81.

[9] Phomcham, A., and Makla, V. (2014). Properties of titanium dioxide and silicon dioxide composite nanostructure by hydrothermal method. *Journal of Graduate School, Pitchayatat*, *9*(1), 143-148.

[10] Limkhajonkiat, K., and Tangkananurak, K. (2021). Treatment of reactive dyes in aqueous solution by TiO2-photocatalytic degradation process. *Srinakharinwirot University (Journal of Science and Technology), 13*(25), 1-12.

[11] Bakar, R. A., Yahya, R., and Gan, S. N. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chem, 19*, 189-195.

[12] Nakamura, K. J., Ide, Y., and Ogawa, M. (2011). Molecular recognitive photocatalytic decomposition on mesoporous silica coated TiO_2 particle. *Materials Letters, 65*(1), 24-26.

[13] Kow, K.-W., Yusoff, R., Aziz, A. R. A., and Abdullah, E. C. (2014). From bamboo leaf to aerogel: Preparation of water glass as a precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *386*, 76-84.

[14] Norsuraya, S., Fazlena, H., and Norhasyimi, R. (2016). Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). *Procedia Engineering, 148*, 839-846.

[15] Munasir, Triwikantoro, Zainuri, M., and Darminto. (2015). Synthesis of SiO_2 nanopoweders containing quartz and cristobalite phases from silica sands. *Materials Science-Poland*, *33*(1), 47-55.

[16] Liu, H., Deng, L., Sun, S., Li, J., and Zhu, Z. (2015). Titanium dioxide encapsulation of supported Ag nanoparticles on the porous silica bead for increased photocatalytic activity. *Applied Surface Science, 326*, 82-90.

[17] Klapiszewski, Ł., Siwińska-Stefańska, K., and Kołodyńska, D. (2017). Preparation and characterization of novel TiO_2/linin and TiO_2- SiO_2/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb(II). *Chemical Engineering Journal, 314,* 169-181.

[18] Liang, Y., Ouyang, J., Wang, H., Wang, W., Chui, P., and Sun, K. (2012). Synthesis and characterization of core–shell structured SiO_2@YVO_4: Yb^{3+}, Er^{3+} microspheres. *Applied Surface Science, 258,* 3689-3694.

[19] Bernal, Y. P., Alvarado, J., Juárez, R. L., Rojas, M. Á. M., de Vasconcelos, E. A., de Azevedo, W. M., Iniesta, S. A., and Cab, J. V. (2019). Synthesis and characterization of MCM-41 powder and its deposition by spin-coating. *Optik, 185*, 429-440.

[20] Haroun, A. A., and Youssef, A. M. (2011). Synthesis and electrical conductivity evaluation of novel hybrid poly (methylmethacrylate)/titanium dioxide nanowires. *Synthetic Metals*, *161*, 2063-2069.

[21] Kambara, K., Shimura, N., and Makoto, M. (2007). Larger Scale Syntheses of Surfactant-Templated Nanoporous Silica Spherical Particles by the Stöber Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, *115*(5), 315-318.

[22] Kim, Y. N., Shao, G. N., Jeon, S. J., Imran, S. M., Sarawade, P. B., and Kim, H. T. (2013). Sol–gel synthesis of sodium silicate and titanium oxychloride based TiO_2–SiO_2 aerogels and their photocatalytic property under UV irradiation. *Chemical Engineering Journal, 231*, 502-511.

[23] Jurkvon, T. Chiarakorn, S., and Chuangchote, S. (2015). Effect of Acid Treated Carbon Nanotube on Photocatalysis of Titanium Dioxide. In *Proceeding The 34th national graduate research conference.* (pp. 415-424). Khon Kaen: Khon Kaen University.

[24] Kahapana, C., and Phowan, N. (2020). A Study on Adsorption Efficiency of Methylene Blue Dye using Adsorbent Material Prepared from Water Hyacinth. *SWU Engineering Journal*, *15*(2), 58-70.

[25] Sangchay, W. (2016). Photocatalytic Properties of Fe-doped TiO_2 Thin Films Coated on Glass Fiber. *Industrial Technology Lampang Rajabhat University Journal, 9*(1), 87-99.

[26] Werapun, A., khunthongyim, N., Kongprasit, S., and Weerapan, W. (2018). Photodegradation of Methylene Blue with TiO_2 and TiO_2/SiO_2. *Journal of Science and Technology, Ubon Ratchathani University*, *20*(1), 126-134.