

การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือรวมเพื่อใช้เป็น  
ส่วนผสมในสารเคลือบผิว

CO-DOPED TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLE DEVELOPMENT  
FOR ADDITIVES IN SURFACE COATED SOLUTION

ณัฐนันท์ รุ่งฟ้า

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือรวมเพื่อใช้เป็น  
ส่วนผสมในสารเคลือบผิว



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2564  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์      การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมเพื่อใช้เป็น  
ส่วนผสมในสารเคลือบผิว

Co-doped Titanium Dioxide Nanoparticle Development for  
Additives in Surface Coated Solutions

ชื่อ - นามสกุล            นายณัฐนันท์ รุ่งฟ้า

สาขาวิชา                เคมีประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษา        ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเชมฤทัย, Ph.D.

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม    อาจารย์ศิริพร ลากเกียรติถาวร, Ph.D.

ปีการศึกษา              2564

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ธัญกร เมืองนาโพธิ์, Ph.D.)



..... กรรมการ

(อาจารย์ศิริพร ลากเกียรติถาวร, Ph.D.)



..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ฉัตรชัย พลเชี้ยว, D.Eng.)



..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สกุลเชมฤทัย, Ph.D.)

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์  
ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นิพัทธ์ จงสวัสดิ์, ปร.ด.)

วันที่ 18 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2564

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือรวมเพื่อใช้เป็น ส่วนผสมในสารเคลือบผิว
ชื่อ - นามสกุล	นายณัฐนันท์ รุ่งฟ้า
สาขาวิชา	เคมีประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิงห์โต สุกุลเขมฤทัย, Ph.D.
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ศิริพร ลากเกียรติถาวร, Ph.D.
ปีการศึกษา	2564

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มที่มีอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน (Ag-doped TiO<sub>2</sub>) เป็นองค์ประกอบสำหรับเคลือบแผ่นอะลูมิเนียมโดยเทคนิคอิเล็กโทรโพสิทีก โดยทำการศึกษาสภาวะ การเตรียมต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณลักษณะของฟิล์มที่ได้ คือ ความเข้มข้นของอนุภาคเงิน (ร้อยละ 0.1, 0.5 และ 1.0 โดยน้ำหนัก) ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ (20-80 โวลต์) เวลาในการตกตะกอน (1-3 นาที) ทำการ วิเคราะห์คุณลักษณะของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มที่มีอนุภาคนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวิเคราะห์การ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เครื่องวัดขนาดอนุภาค และทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะทาไลติกของ อนุภาคนาโนและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไว โอเล็ตหรือแสงช่วงตามองเห็น

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ภายใต้การฉายแสง อัลตราไวโอเล็ต มีแนวโน้มในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุด คือร้อยละ 95 ภายในเวลา 60 นาที อนุภาค ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักมีแนวโน้มในการสลายสีเมทิลีนบลูดีที่สุด ได้ถึงร้อยละ 77 ภายในเวลา 60 นาที ภายใต้การฉายแสงช่วงตามองเห็น ซึ่งตรงข้ามกับไทเทเนียมได ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือรวมที่ไม่ตอบสนองต่อช่วงแสงช่วงตามองเห็น ทำให้ประสิทธิภาพทางโฟโตคะทาไลติ กด้อยลง ในส่วนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วย วิธีที่ 1 ได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติทางโฟโตคะทาไลติกที่มีประสิทธิภาพดีกว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 2 โดยฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักจากวิธีที่ 1 มีแนวโน้มในการ สลายสีย้อมอินทรีรี่ได้ดีที่สุด คือร้อยละ 30 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง

ผลการวิจัยแสดงว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่พัฒนาขึ้นนี้มีศักยภาพในการนำมาใช้เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับระบบบำบัดน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมภายใต้สภาวะแสงช่วงตามองเห็น

คำสำคัญ : ไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กโทรโฟรีติก การบำบัดน้ำเสีย



<b>Thesis Title</b>	Co-doped Titanium Dioxide Nanoparticle Development for Additives in Surface Coated Solutions
<b>Name - Surname</b>	Mr. Nutthanun Rungfa
<b>Program</b>	Applied Chemistry
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Singto Sakulphaemaruehai, Ph.D.
<b>Thesis Co-Advisor</b>	Ms. Siriporn Larpkiattaworn, Ph.D.
<b>Academic year</b>	2021

## ABSTRACT

Films containing Ag-doped titanium dioxide (Ag-doped TiO<sub>2</sub>) nanoparticles coated on aluminium plates by electrophoretic deposition technique (EPD), various preparing conditions affecting the characteristics of film, Ag concentrations (0.1-1.0wt%) and applied electrical potential deposition (20-80 V) and deposition time (1-3 min) were studied. TiO<sub>2</sub> nanoparticles and films containing Ag-doped TiO<sub>2</sub> were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction analysis (XRD), particle size analysis and photocatalytic oxidation of organic dye.

It was found that TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with 1% by weight Ag (1% Ag-TiO<sub>2</sub>) demonstrated the best degradation tendency of methylene blue dye by up to 95% within 60 minutes under ultraviolet irradiation. 0.1% Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles were most likely to degrade the methylene blue dye, degrading up to 77% within 60 minutes under the visible light irradiation while undoped titanium dioxide did not respond to the photocatalytic performance under visible light irradiation. As for Ag-TiO<sub>2</sub> films, the results indicate that the film preparation method 1 yielded a film with better photocatalytic properties than the film preparation method 2 with 0.1% Ag-TiO<sub>2</sub> film. Method 1 also had the best tendency for organic dye decomposition: up to 30% of organic dye within 12 hours.

The results indicate that the developed Ag-doped TiO<sub>2</sub> film has the potential to be an alternative material for industrial wastewater treatment systems under visible light irradiation.

**Keywords:** titanium dioxide, electrophoretic deposition, wastewater treatment



## กิตติกรรมประกาศ

สำหรับการจัดทำวิทยานิพนธ์ เรื่อง การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมเพื่อใช้เป็นส่วนผสมในสารเคลือบผิว ในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความรู้และความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิงห์โต สกฤตเมธทัย ที่ได้ให้คำปรึกษาและแนะนำสิ่งดี ๆ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ด้านวัสดุ เครื่องมือในการทำวิจัย และเครื่องมือวิเคราะห์จากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ขอขอบพระคุณ ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวรที่ให้แนวคิด คำแนะนำและข้อมูลที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่องานวิจัยเสมอมา และพนักงานในศูนย์เชี่ยวชาญนวัตกรรมวัสดุ (ศนว.) ทุกท่าน

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่และห้องปฏิบัติการสำหรับการดำเนินโครงการในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิประสาทวิชาความรู้และคำแนะนำต่าง ๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้จัดทำโครงการนี้ขึ้น รวมไปถึงสามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการปฏิบัติงานจริง

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจหากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ขาดตกบกพร่อง หรือไม่สมบูรณ์ประการใด ผู้วิจัยกราบขออภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ณัฐนันท์ รุ่งฟ้า

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
สารบัญตาราง	(10)
สารบัญรูปภาพ	(11)
บทที่ 1 บทนำ	14
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	14
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	16
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	16
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	17
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide; TiO <sub>2</sub> )	18
2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ	20
2.3 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis process)	21
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	24
2.5 กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition, EPD)	26
2.6 ตัวทำละลาย (Solvent)	28
2.7 ตัวประสาน (Binder)	29
2.8 การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกในสารแขวนลอย	30
2.9 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบ	31
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	37

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า	
บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย	42
3.1	สารเคมี	42
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์	42
3.3	วิธีการทดลอง	43
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล	53
4.1	ผลการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินโดยกระบวนการตรึงและการวิเคราะห์คุณลักษณะ	53
4.2	ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินโดยกระบวนการตรึง	59
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	71
5.1	สรุปผลการทดลอง	71
บรรณานุกรม		73
ภาคผนวก		77
ประวัติผู้เขียน		87

## สารบัญตาราง

		หน้า	
ตารางที่	2.1	คุณสมบัติต่างๆของโครงสร้างผลึก 3 แบบของไทเทเนียมไดออกไซด์	18
ตารางที่	4.1	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและความกว้างของการกระจายตัว	56
ตารางที่	4.2	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู	57
ตารางที่	4.3	ค่าแถบพลัง (Eg) ของแผ่นฟิล์มตัวอย่าง	67
ตารางที่	4.4	ค่าแถบพลัง (Eg) ของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1	68
ตารางที่	4.5	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู	70



## สารบัญรูปภาพ

			หน้า
รูปที่	2.1	ลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	18
รูปที่	2.2	โครงสร้างผลึก 3 แบบของไทเทเนียมไดออกไซด์	20
รูปที่	2.3	กลไกการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์	22
รูปที่	2.4	ลักษณะของกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติก (a) แคโทดิก (b) แอโนดิก	27
รูปที่	2.5	ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer	32
รูปที่	2.6	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer : XRD)	33
รูปที่	2.7	ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	36
รูปที่	2.8	ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR	37
รูปที่	2.9	ภาพ SEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน(a) และอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์(b)	39
รูปที่	3.1	ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO <sub>2</sub> Particle)	43
รูปที่	3.2	ขั้นตอนการเตรียมสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์	44
รูปที่	3.3	เครื่องมืออุปกรณ์ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติก	45
รูปที่	3.4	ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO <sub>2</sub> Flim)	46
รูปที่	3.5	เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	47
รูปที่	3.6	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)	48
รูปที่	3.7	ขั้นตอนการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยใช้ FT-IR	49
รูปที่	3.8	โครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue)	49
รูปที่	3.9	แผนผังการทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	50
รูปที่	3.10	ภาพกล่องทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	51
รูปที่	3.11	แผนผังการทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	52

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

		หน้า
รูปที่	3.12 ภาพกล้องทดสอบโพโตคะตะลิติกแอกติวิตีของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	52
รูปที่	4.1 ตัวอย่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน ความเข้มข้นร้อยละ 0.1(b), 0.5(c), 1(d) โดยน้ำหนัก ตามลำดับ	53
รูปที่	4.2 XRD patterns ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน	54
รูปที่	4.3 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(a) 10,000 เท่า(a')	55
รูปที่	4.4 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')	55
รูปที่	4.5 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')	55
รูปที่	4.6 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')	56
รูปที่	4.7 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1(b), 0.5(c), 1(d) โดยน้ำหนัก	57
รูปที่	4.8 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต	58
รูปที่	4.9 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามองเห็น	58
รูปที่	4.10 การทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารแขวนลอยที่ pH 1-6	59
รูปที่	4.11 แผ่นฟิล์มไปก่อนผ่านการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กในน้ำกลั่น เป็นเวลา 2 ชม.	60
รูปที่	4.12 แผ่นฟิล์มไปหลังผ่านการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กในน้ำกลั่น เป็นเวลา 2 ชม.	60
รูปที่	4.13 แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินด้วยวิธีที่ 1	61
รูปที่	4.14 แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินด้วยวิธีที่ 2	61

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

		หน้า
รูปที่	4.15 XRD patterns ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(c )และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1(d) วิธีที่ 2(e) เทียบกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และแผ่นอะลูมิเนียม(b)	62
รูปที่	4.16 ภาพ SEM ของแผ่นอะลูมิเนียม(d') และชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินร้อยละ 0.1, 0.5, 1 ตามลำดับ ทั้งวิธีที่ 1 (a,b,c) วิธีที่ 2 (a',b',c') และภาพตัดขวาง(d)	63
รูปที่	4.17 สเปกตรัม EDS ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 1	64
รูปที่	4.18 สเปกตรัม EDS ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 2	65
รูปที่	4.19 DRS Spectrum ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(b) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 1(d) และวิธีที่ 2(c) เปรียบเทียบกับฐานรองอะลูมิเนียม(a)	66
รูปที่	4.20 DRS Spectrum แสดงค่าแถบพลังงานของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 1(c) และวิธีที่ 2(b)	67
รูปที่	4.21 DRS Spectrum แสดงค่าแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 2 ที่ความเข้มข้น 0.1%(d), 0.5%(b), 1.0%(c)	68
รูปที่	4.22 FT-IR spectrum ของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a), ซิลเวอร์ไนเตรท(b) และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงิน(c)	69
รูปที่	4.23 กราฟแสดงการย่อยสลายสีของเมทิลลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามมองเห็นของฟิล์มวิธีที่ 1	69
รูปที่	4.24 กราฟแสดงการย่อยสลายสีของเมทิลลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามมองเห็นของฟิล์มวิธีที่ 2	70

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีได้รับความสนใจจากนักวิจัยและอุตสาหกรรมต่างๆ เพราะวัสดุนาโนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและสมบัติใหม่ให้กับวัสดุ รวมถึงเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี โดยเฉพาะในยุคสมัยนี้ที่ผู้คนให้ความสำคัญกับผลิตภัณฑ์ที่ผสมผสานเข้ากับนาโนเทคโนโลยี ผู้วิจัยจึงเห็นถึงความสำคัญที่จะพัฒนาอนุภาคนาโนเพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งสำหรับวัสดุและสารเคลือบ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแนวโน้มของทิศทางการพัฒนาสารเคลือบในอนาคต ยังคงมุ่งเข้าไปที่สารเคลือบผิวที่มีสมบัติต่างๆ เช่น สารเคลือบผิวทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning coatings) สารเคลือบผิวต้านหรือยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ (Antimicrobial coatings) สารเคลือบต้านการขีดข่วน (Scratch resistant coatings) และสารเคลือบสะท้อนรังสี UV/IR (UV/IR reflective coatings) เป็นต้น

อย่างไรก็ตามผู้วิจัยเล็งเห็นว่าวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ต่างๆ มีความเสี่ยงต่อการเป็นแหล่งสะสมเชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งจุลินทรีย์หลายชนิดเป็นสาเหตุในการเกิดโรคต่างๆ ต่อเด็กและผู้ใหญ่ ปัญหาด้านสุขภาพที่เกิดจากเชื้อจุลินทรีย์มีแนวโน้มประสบปัญหาเพิ่มขึ้นทุกวันโดยเฉพาะในเด็กและผู้สูงอายุที่มีภูมิคุ้มกันต่ำ เชื้อจุลินทรีย์นั้นไม่ได้เพียงแค่สะสมอยู่ในวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ต่างๆ แต่ยังมีเชื้อจุลินทรีย์ที่ปะปนมาทางอากาศ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพร่างกายมนุษย์เป็นอย่างมากเพราะในทุกๆ วันมนุษย์เรามีการหายใจเข้า-ออก รับเอาอากาศจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบทางเดินหายใจ ซึ่งการหายใจเอาอากาศเข้าสู่ร่างกายไม่ได้มีเพียงแค่ก๊าซออกซิเจน ( $O_2$ ) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) หรือก๊าซไนโตรเจน ( $N_2$ ) แต่ยังมีเชื้อจุลินทรีย์หรือสารเคมีต่างๆ ที่ปะปนอยู่ในอากาศเข้าไปในร่างกายด้วย เช่น ฝุ่นละออง เชื้อโรค เชื้อรา แบคทีเรียก่อโรค สารเคมีกลิ่นอันไม่พึงประสงค์ต่างๆ เป็นต้น สิ่งเหล่านี้หากมนุษย์ได้รับเข้าไปในร่างกายเป็นเวลานานอาจทำให้เกิดการสะสมและส่งผลกระทบต่อสุขภาพในระยะยาวได้ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาอนุภาคนาโนสำหรับใช้เป็นสารเติมแต่งในวัสดุและสารเคลือบผิวที่มีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide,  $TiO_2$ ) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่ถูกนำมาใช้ในงานด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความเสถียรสูง คงทนต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ และมีราคาถูก ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารสีขาว เป็นสารที่ทำให้เกิดการทึบแสง ไม่มีกลิ่น มีความสามารถในการดูดซับและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ผลจากการศึกษาในหลาย ๆ

งานวิจัยบ่งบอกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออนุภาคเล็กลง อนุภาคนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีที่ผิว ที่เรียกว่า โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดอนาเทส (Anatase) เมื่ออยู่ภายใต้สภาวะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยมีกลไกการเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ภายใต้การเร่งจากแสงที่มีพลังงานเหมาะสม ช่องว่าง (Hole;  $h^+$ ) จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดในแถบวาเลนซ์ (Valence band: VB) โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจาก VB ไปยังแถบการนำ (Conduction band: CB) โดยอิเล็กตรอนในชั้น CB จะไปรีดิวซ์ ออกซิเจน ( $O_2$ ) ให้กลายเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัล ( $O_2^{\cdot-}$ ) ซึ่งจะมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์และต้านเชื้อแบคทีเรียได้เป็นอย่างดี ในขณะที่เดียวกัน  $h^+$  ที่เกิดขึ้นในชั้น VB ก็มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์และต้านเชื้อแบคทีเรียได้โดยตรง ทำให้กระบวนการดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์และต้านเชื้อแบคทีเรียที่ผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ รวมไปถึงความสามารถในการทำมาสะอาดด้วยตัวเองของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้น การประยุกต์ใช้อุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัสดุหรือสารเคลือบทำให้มีสมบัติการออกซิไดซ์สารอินทรีย์และต้านเชื้อแบคทีเรีย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งในแสงธรรมชาติหรือแสงอาทิตย์มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับแสงช่วงตามองเห็นหรือวิสิเบิล (Visible) [1-3] ทางผู้วิจัยมีความสนใจที่พัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีการเร่งปฏิกิริยาในแสงช่วงตามองเห็นหรือวิสิเบิล โดยทำการเจืออนุภาคอื่นๆ เข้าไปในวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพด้านโฟโตคะตะไลติกและสมบัติด้านต่างๆ ให้ดียิ่งขึ้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเจืออนุภาคโลหะบางชนิดเข้าไป เช่น ทอง (Au) เงิน (Ag) สังกะสี (Zn) และ ทองแดง (Cu) เป็นต้น [4, 5] และการเจืออนุภาคโลหะบางชนิด เช่น ไนโตรเจน (N) ซัลเฟอร์ (S) คาร์บอน (C) เป็นต้น การเจืออนุภาคเหล่านี้เข้าไปเพื่อช่วยให้ประสิทธิภาพและสมบัติต่างๆ ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพดีขึ้น เช่น ความเป็นผลึกของโครงสร้าง เพิ่มความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นหรือแสงวิสิเบิล ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของโครงสร้างเนื่องจากความเป็นรูพรุน ความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์ สมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย และความสามารถในการดูดซับ เป็นต้น [6-9]

กระบวนการสำหรับการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีหลายวิธี ได้แก่ โซล-เจล (sol-gel), ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคดังกล่าว ฟิล์มเกิดการแตกหัก ไม้มีความสม่ำเสมอ รวมไปถึงบางเทคนิคต้องใช้เวลาในการเตรียมนาน แต่ทางผู้วิจัยมีความสนใจในเทคนิคกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition ; EPD) ซึ่งเป็นกระบวนการหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบัน เพราะเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพ มีการใช้อย่างกว้างขวางในทางอุตสาหกรรมการเคลือบอนุภาคคอลลอยด์ ปัจจุบันได้มีการนำเอากระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมได

ออกไซด์ โดยมีจุดเด่นคือ ต้นทุนต่ำ สามารถใช้งานกับชิ้นส่วนที่มีความซับซ้อนได้ และประหยัดเวลา โดยต้องเตรียมอนุภาคให้อยู่ในรูปของสารแขวนลอย (Suspension) โดยความหนาของแผ่นฟิล์มที่ได้ถูกกำหนดโดยระยะห่างระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดกับผิวของวัสดุรองรับ สารแขวนลอยที่ใช้ในกระบวนการตกสะสมอิเล็กโตรโฟรีติกประกอบด้วยผงเซรามิกที่กระจายตัวในตัวกลาง โดยมีสารช่วยกระจายตัว (Dispersant) สารยึดประสาน และสารเติมแต่งอื่นๆ ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีความสม่ำเสมอ มีความหนาแน่นสูงและมีขนาดที่ถูกต้องแม่นยำ สารแขวนลอยต้องมีการกระจายตัวที่ดีและมีสภาวะที่เหมาะสม เช่น พีเอช (pH) การนำไฟฟ้า (Conductivity) แรงดันไฟฟ้าและเวลาดตกสะสม เพื่อให้ได้สารแขวนลอยที่มีการกระจายตัวที่ดีปริมาณของแข็งต้องสูงความเสถียรสูงสำหรับนำไปขึ้นรูป เพื่อลดการหลุดตัวของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายหลังการเผา

งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะพัฒนาฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมบนวัสดุรองรับที่นำไฟฟ้า โดยกระบวนการตกสะสมอิเล็กโตรโฟรีติก เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพด้านโฟโตคะตะไลติกและสมบัติด้านต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้สามารถเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในช่วงตามองเห็นหรือวิสิเบิลได้ เพราะอนุภาคเจือเหล่านั้น ช่วยในเรื่องการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band: CB) ป้องกันกระบวนการกลับมารวมกันของอิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole recombination) สำหรับใช้เป็นวัสดุบำบัดน้ำเสียสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือร่วม
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมโดยกระบวนการตกสะสมอิเล็กโตรโฟรีติกบนชิ้นงานอะลูมิเนียม
- 1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม
- 1.2.4 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม สำหรับใช้ในการบำบัดน้ำเสียสีย้อมเมธิลีนบลู

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนฐานรองแผ่นอลูมิเนียม โดยใช้กระบวนการตกสะสมอิเล็กโตรโฟรีติก (Electrophoretic deposition, EPD) เป็นกระบวนการหลักในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเจือร่วมกับอนุภาคเงิน ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจะได้ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม สำหรับใช้เป็นวัสดุบำบัดน้ำเสียสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม

1.3.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) โดยสภาวะหรือปัจจัยที่ทำการศึกษา มีดังต่อไปนี้

- อัตราส่วนของสารตั้งต้นและปริมาณของอนุภาคโลหะเงินที่เจือเข้าไปเป็นองค์ประกอบ
- อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

1.3.2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$  flim) และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน ( $\text{Ag-TiO}_2$  flim) บนฐานรองแผ่นอลูมิเนียม โดยสภาวะหรือปัจจัยที่ทำการศึกษา มีดังต่อไปนี้

- อัตราส่วนของสารแขวนลอยที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ
- ปริมาณของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผสมลงไปในการแขวนลอยสำหรับใช้ในการเคลือบแผ่นอลูมิเนียม
- ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบแผ่นอลูมิเนียม
- เวลาในการเกาะติดในกระบวนการเคลือบ
- อุณหภูมิที่ใช้การเผาตัวอย่างหลังการเคลือบผิว

1.3.3 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของอนุภาคและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) เช่น ลักษณะพื้นผิว ลักษณะทางโครงสร้าง ขนาดอนุภาค สมบัติทางโฟโตคะตะไลติกดังนี้

- จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)
- การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis; XRD)
- เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Laser particle size distribution analyzer)

1.3.4 ศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic activity) ในการกำจัดสีย้อมจากตัวอย่างน้ำสีย้อมเมธิลีนบลูภายใต้สภาวะของแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) และแสงช่วงตามองเห็น (Visible)

1.3.5 วิเคราะห์ผลการทดลองและจัดทำรายงานวิทยานิพนธ์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 เข้าใจเทคนิคและวิธีการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม ที่มีสมบัติทางโฟโตคะตะไลติกที่ดี

1.4.2 ได้เรียนรู้การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม โดยกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟรีติก (Electrophoretic deposition)

1.4.3 สามารถเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วม ที่มีสมบัติทางโฟโตคะตะไลติกที่ดี และมีความสามารถในการบำบัดน้ำสีย้อม

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงหลักการและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ซึ่งประกอบไปด้วยหัวข้อหลัก ได้แก่ การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมบนฐานรองแผ่นอะลูมิเนียม ด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition, EPD) โดยกล่าวถึงส่วนที่เป็นประโยชน์หรือถูกกล่าวอ้างถึงการดำเนินงานวิทยานิพนธ์นี้ ทั้งนี้เพื่อให้เนื้อหา มีความกระชับและชัดเจนยิ่งขึ้น

#### 2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide,  $TiO_2$ ) มีลักษณะเป็นผงสีขาว แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมสี กระจก และพลาสติก นอกจากนี้ก็นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยพลังงานแสงในการประยุกต์ใช้เพื่อการบำบัดทางสิ่งแวดล้อม โดยมีข้อดีคือ ประสิทธิภาพสูง มีความโปร่งแสงจึงทำให้แสงส่องผ่านได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกาะติดผิว มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดการกัดกร่อน อีกทั้งไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม เมื่อได้รับพลังงานจากแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์จะสร้างสารที่มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูงจากน้ำและออกซิเจนในอากาศ ได้แก่ อนุมูลไฮดรอกซิล ( $OH^{\cdot}$ ) และซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ( $O_2^{\cdot-}$ ) ซึ่งจะเข้าไปทำปฏิกิริยาสลายสารพิษต่าง ๆ ซึ่งปนเปื้อนอยู่ในน้ำเสีย [10]

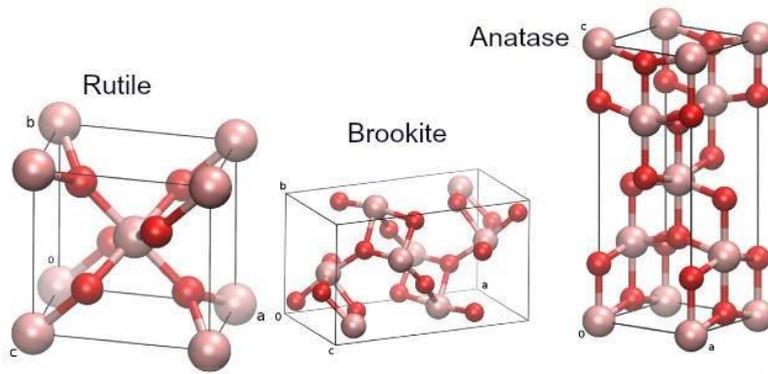
ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำประเภท n-type ซึ่งโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มี 3 แบบคือ อะนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) โดยโครงสร้างผลึกชนิดบรูคไคท์มีระบบผลึกเป็นออร์โธโรมบิกไม่มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง ส่วนโครงสร้างผลึกชนิดอะนาเทส และรูไทล์มีระบบผลึกเป็นเตตระโกนอล ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมใช้ผลิตโดยบริษัทในประเทศเยอรมัน คือ Degussa P-25 ซึ่งประกอบด้วยอะนาเทส 80 เปอร์เซ็นต์ และรูไทล์ 20 เปอร์เซ็นต์ [11]



รูปที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติต่างๆของโครงสร้างผลึก 3 แบบของไทเทเนียมไดออกไซด์ [12]

คุณสมบัติเฉพาะ	
มวลโมเลกุล	79.9 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	3.84-4.26 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดเดือด	2,500 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1,850 องศาเซลเซียส
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ
คุณสมบัติทางกายภาพ และเชิงกล	
สถานะภาพ	ของแข็งสีขาว
พื้นที่ผิว	50 ตารางเมตร/กรัม
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย	20 นาโนเมตร
ความหนาแน่น	130 กรัม/ลิตร
ความถ่วงจำเพาะ	0.7 กรัม/ลูกบาศก์เดซิเมตร
Modulus of Rupture	140 Mpa
กำลังแรงกด	680 Mpa
Poisson's Ratio	0.27
Fracture Toughness	3.2 Mpa·m <sup>-1/2</sup>
Shear Modulus	90 GPa
Modulus of Elasticity	230 GPa
Microhardness(HV0.5)	880
ค่าความต้านทาน (Resistivity, 25°C)	1012 ohm·cm
ค่าความต้านทาน (Resistivity, 700°C)	2.5×10 <sup>4</sup> ohm·cm
Dielectric Constant (1MHz)	85
Dissipation factor (1MHz)	5×10 <sup>-4</sup>
Dielectric strength	4 k·V·m <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
Thermal expansion (RT-1000°C)	9 × 10 <sup>-6</sup>
Thermal Conductivity (25°C)	11.7 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึก 3 แบบของไทเทเนียมไดออกไซด์ [13]

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพดี เนื่องจากเป็นสารเคมีที่เสถียร ต่อปฏิกิริยาเคมี ราคาไม่แพง และไม่ละลายน้ำทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีความโปร่งแสงจึงทำให้แสงส่องผ่านได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวหน้าสูงซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกาะติดผิว มีความคงตัวไม่เปลี่ยนรูปเมื่อเกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดการกัดกร่อน อีกทั้งไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละแบบมีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแตกต่างกันในรูปผลึกของอะนาทาสมีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ที่ดีกว่าผลึกของรูไทล์และผลึกของบรูไคท์ แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกมีผลต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

## 2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ

ปัจจุบันมีการศึกษาเพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้แก่วัสดุทึบตัวนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น การเจือด้วยโลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก เงิน ทองคำ แพลตินัม ฟลาเดียม และสังกะสี เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางการดูดกลืนแสงเพราะพบว่าหากเจือธาตุบางชนิดให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์จะสามารถขยายช่วงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ครอบคลุมแสงย่านที่ตามองเห็นซึ่งเป็นย่านที่มีความเข้มสูงที่สุดของแสงอาทิตย์ได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ได้ดีขึ้น อีกทั้งยังทำให้โครงสร้างของวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้เพิ่มขึ้นทำให้สามารถประสิทธิภาพในการย่อยสลายเพิ่มขึ้นตามไปด้วย [14] นอกจากการเจือด้วยโลหะทรานซิชันแล้วยังพบว่าสามารถเจือด้วยโลหะ เช่น ท่อนาโนคาร์บอนได้อีกด้วย ซึ่งทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถนำไฟฟ้าได้ [15]

ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาย่อยสลายด้วยแสงนั้น ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความคงตัวสูง ราคาถูก ไม่เป็นพิษ แต่อย่างไรก็ตามไทเทเนียมไดออกไซด์ก็มีข้อด้อยเนื่องจากมีอัตราการกลับไประวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole recombination) สูง อีกทั้งยังมี

ช่องว่างระหว่างแถบสูง ทำให้เป็นข้อจำกัดในเรื่องประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่หันมาศึกษาการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะและโลหะชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาปัจจัยที่ทำให้อัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง

ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงเมื่อนำไปใช้งานจะมีข้อเสียในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวภายหลังผ่านกระบวนการย่อยด้วยแสง อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผงจะมีแนวโน้มที่จะมารวมกันเป็นก้อนในขณะที่เกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะลดปัญหาดังกล่าวด้วยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในโครงสร้างอื่นเพื่อให้ง่ายต่อการแยกออก [16]

## 2.3 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis process)

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเป็นการเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นอนุภาคของโฟโตคะตะลิสต์ ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อได้รับพลังงานของโฟตอนที่มากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้ [17]

$$E = h \nu = hc / \lambda$$

เมื่อ  $E$  คือ พลังงานควอนตัม (Quantum Energy) , จูล

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) =  $6.625 \times 10^{-34}$ , จูล-วินาที

$\nu$  คือ ความถี่ของคลื่นแสง, วินาที<sup>-1</sup>

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นแสง , เมตร

$c$  คือ ความเร็วของคลื่นแสง =  $2.997 \times 10^8$ , เมตร/วินาที

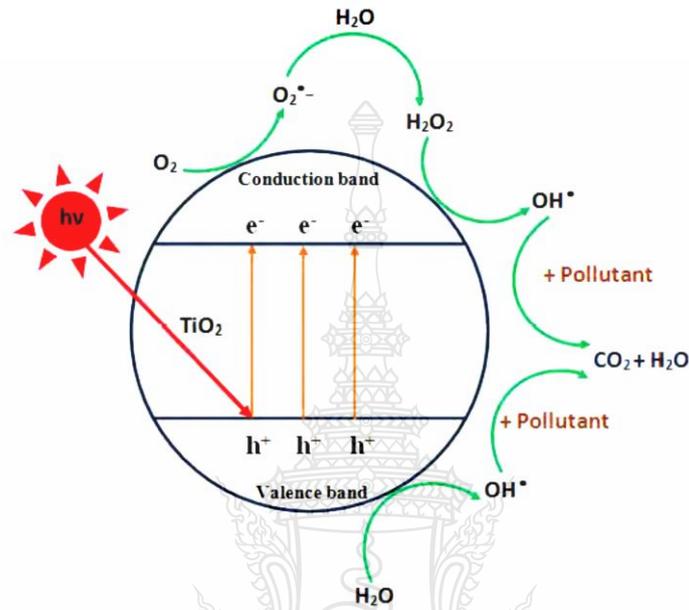
โฟโตคะตะลิสต์ที่นิยมใช้ส่วนมากเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ), แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น

กลไกของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

### 2.3.1 การดูดซับ (Adsorption process) [17]

เป็นการเคลื่อนย้ายของเหลวหรือแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (adsorbate) มายังผิวของแข็งหรือคอลลอยด์ส่วนของแข็งที่มีผิวเป็นที่เกาะจับเรียกว่าตัวดูดซับ (adsorbent) การเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพหรือด้วยแรงทางเคมีหรือทั้งสองอย่างรวมกัน

### 2.3.2 การฉายแสง (Photocatalytic oxidation process ) [17]



รูปที่ 2.3 กลไกการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์

แหล่งที่มา : Daneshvar, et al., 2004

เมื่ออนุภาคของสารกึ่งตัวนำถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำไฟฟ้าเกิดเป็นคู่ของอิเล็กตรอน-โฮล ( $e^-_{cb} - h^+_{vb}$ ) ดังสมการที่ (2.1) ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการ photo-oxidation ซึ่งความสามารถที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับ (adsorbed species) ขึ้นอยู่กับระดับแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำและระดับพลังงานศักย์ (potential energy) ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ของสารที่ถูกดูดซับโดยปกติระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำ จะเป็นระดับของพลังงานศักย์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นไป (excited electron) และระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์ จะเป็นระดับพลังงานศักย์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ด้วยโฮล (hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว ส่วนที่ผิวของสารกึ่งตัวนำที่มี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล และเรดิคัลตัวอื่น ดังแสดงในสมการที่ (2.2) และสมการที่ (2.3) ส่วนที่ผิวสารกึ่งตัวนำที่มี

อิเล็กตรอน จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวสารกึ่งตัวนำ เกิดเป็น superoxide radical anion เปอร์ไฮดรอกซิล-เรดิคัล ดังสมการที่ (2.4) และสมการที่ (2.5) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) แสดงในสมการที่ (2.6) และสมการที่ (2.7) ในขณะที่สภาวะในการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนซึ่งเกิดจากการแตกตัวของน้ำ จะเข้ามามีบทบาทเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (Hydrogen Radical,  $H^\bullet$ ) ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสเพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาซึ่งรองจาก  $F^-$  แต่สูงกว่า  $Cl^-$  และทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด การเกิดเรดิคัลต่างๆ แสดงไว้ดังต่อไปนี้

การกระตุ้น



การเกิดเรดิคัลจาก  $e^-/h^+$



การบำบัดสารอินทรีย์



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-Hole Recombination)



เมื่อ  $h^+$  คือ โฮลที่แถบเวเลนซ์ (Valence Band Hole)  
 $e^-$  คือ อิเล็กตรอน (Electron)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรติคอลลและโพลีเมอร์ของตัวคะตะลิสต์มีสมบัติเป็นประจุบวกการออกซิไดซ์ของโพลีเมอร์ไฮดรอกไซด์ไอออน ได้ไฮดรอกซิลเรติคอลลและขณะเดียวกันโพลีเมอร์เกิดจากการออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ด้วยดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพลีคะตะลิสต์จึงเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทาง คือ

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพลีเมอร์ไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำได้ไฮดรอกซิลเรติคอลล และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนได้ซูเปอร์ออกไซด์เรติคอลลไอออนเปอร์ไฮดรอกซิลเรติคอลล หรือไฮโดรเจนเรติคอลล

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนตัวคะตะลิสต์กับโพลีเมอร์ ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนไทเทเนียมไดออกไซด์หรือตัวคะตะลิสต์อื่น

## 2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ ได้แก่ ค่า pH, ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์, อุณหภูมิ, ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen) และความเข้มของแสงดังนี้

### 2.4.1 ค่าพีเอช (pH)

ประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ขึ้นอยู่กับค่า pH ในสารละลายซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากค่า pH มีผลต่อความสามารถในการดูดเกาะของสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากประจุไฟฟ้าที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปเมื่อค่า pH สูงหรือต่ำ โดยเป็นบวกที่ค่า pH ต่ำ และเป็นลบเมื่อค่า pH สูงขึ้น สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ค่า pH ที่ทำให้ประจุเป็นกลาง (Isoelectric Point) คือ 6 – 6.3 จากการศึกษาโพลีเมอร์จะมีอิทธิพลต่อโฟโตคะตะลิสต์ เมื่อค่า pH < 3 ขณะที่ไฮดรอกซิลเรติคอลลมีความสำคัญในการทำปฏิกิริยาที่ค่า pH < 3 [18]

### 2.4.2 ความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub> Dosage)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารละลาย ทำหน้าที่ให้ไฮดรอกซิลเรติคอลลซึ่งเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการกำจัดสารปนเปื้อน และทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารอินทรีย์ในสารละลายยึดเกาะ โดยการยึดเกาะของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ขึ้นอยู่กับปริมาณและขนาดของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงเป็นปัจจัยหนึ่งในปัจจัยการควบคุมการเกิดปฏิกิริยา แต่ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากเกินไปในสารละลาย จะทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ลดลงเนื่องจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะไปขัดขวางแสงที่

ส่องไปยังสารละลาย ทำให้ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยอนุภาคแสงและปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคัลลดลง ปริมาณไทเทเนียมที่ใช้ในการศึกษาเรื่องโฟโตออกซิเดชัน ส่วนใหญ่มีความเข้มข้น 1–5 กรัมต่อลิตร [18]

### 2.4.3 อุณหภูมิ (temperature)

ทางจลนศาสตร์ อุณหภูมิถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยค่าคงที่อัตราที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิดังสมการของอาร์เรเนียส (สมการที่ 2.12)

$$k = Ae^{-E_a / RT} \quad (2.12)$$

เมื่อ  $k$  = Reaction rate constant ( $\text{min}^{-1}$ )

$A$  = Frequency factor ( $\text{min}^{-1}$ )

$E_a$  = Activation energy ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$R$  = Gas constant ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$T$  = Absolute temperature (K)

โดยสามารถหาพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ได้จากความชันของกราฟที่เขียนระหว่างค่าคงที่อัตราการทำปฏิกิริยา ( $k$ ) กับส่วนกลับของค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ ( $1/T$ )

$$\ln k = (-E_a / RT) + \ln A \quad (2.13)$$

โดยอัตราของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการทำปฏิกิริยาของ  $e^-_{CB}$  และ  $h^+_{VB}$  กับสารปนเปื้อนในสารละลายมีค่ามากกว่าอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ  $e^-_{CB}$  และ  $h^+_{VB}$  และอาจเนื่องจากความถี่ในการชนกันของโมเลกุลมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเนื่องมาจากการลดลงของพลังงานกระตุ้นในการทำปฏิกิริยา [18]

### 2.4.4 ปริมาณออกซิเจนละลาย (Dissolved oxygen)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนละลายในสารละลายเพิ่มขึ้น ออกซิเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส เพราะออกซิเจนจะยึดเกาะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ยึดจับ  $e^-_{CB}$  ที่แถบนำไฟฟ้าทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์ไอออน และจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) ต่อไปได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกซิเจนจึงทำหน้าที่เป็นตัวยึดเวลาการกลับมารวมตัวกันใหม่ของ  $e^-_{CB}$  และ  $h^+_{VB}$  นอกจากนี้ออกซิเจนยังทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลด้วย [18]

#### 2.4.5 ความเข้มของแสง (Light intensity)

เนื่องจากความเข้มของแสง (คือ พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลาหรืออนุภาคแสง 1 โฟตอน ที่มีความถี่  $\nu$  มีพลังงาน  $E = h\nu$  คิดเป็น 1 ควอนตัม) ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานของแสงโดยตรงถ้าให้พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบบนหนึ่งหน่วยพื้นที่ของผิวหน้าโลหะเป็น  $E_r$  ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบ} &= \text{พลังงานของแสงทั้งหมดที่ตกกระทบ} \\ \text{พลังงานของแสง 1 โฟตอน} &= E_r / h\nu \\ \text{จำนวนโฟตอนที่ตกกระทบต่อ 1 วินาที} &= \text{ความเข้มแสง } h\nu \end{aligned}$$

การที่จะกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ให้เกิด  $e^-_{CB}$  และ  $h^+_{VB}$  ต้องใช้ความยาวคลื่นประมาณ 390 nm หรือต้องใช้พลังงานอย่างน้อย 3.2 eV ผลของความเข้มแสงที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ระดับความเข้มแสงต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มแสงที่ระดับความเข้มแสงปานกลางอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามรากที่สองของความเข้มแสงและที่ระดับความเข้มแสงสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มแสง [18]

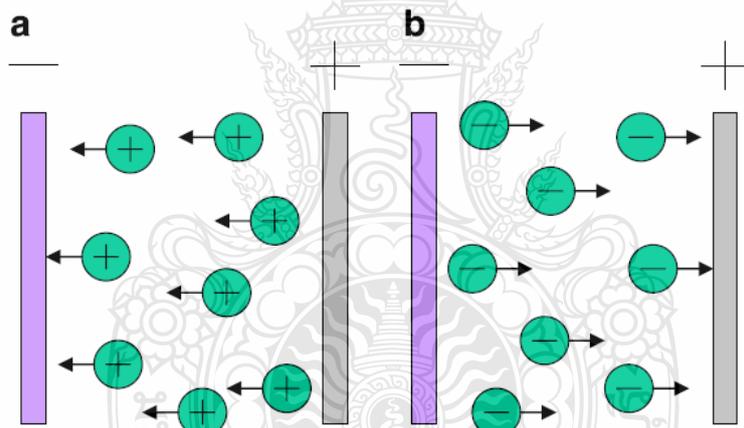
#### 2.5 กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition, EPD) [19-22]

ถูกค้นพบใน 1808 โดย Reuss ของมหาวิทยาลัยมอสโก ได้อธิบายกระบวนการต่างๆเกี่ยวกับกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก รวมทั้งการสะสมของความหนาของฟิล์มและรูปร่าง การพัฒนาวิธีการที่สำคัญในกระบวนการเซรามิก มีสองกระบวนการในการขึ้นรูปฟิล์มเซรามิกโดยอ้อมคือ กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก สารแขวนลอยของอนุภาคเซรามิกขึ้นอยู่กับการใช้สารละลาย กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกที่มีเสถียรภาพและโครงสร้างผงนาโนช่วยเรื่องการเกาะติดของฟิล์มบางเซรามิกซึ่งมีรูปแบบที่หลากหลาย

กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (Electrophoretic deposition; EPD) เป็นหนึ่งในกระบวนการเกี่ยวกับคอลลอยด์ทางการผลิตเซรามิก มีข้อดีคือ ใช้เวลาในการผลิตน้อย อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ไม่กำหนดรูปร่างของฐานรองและจำเป็นต้องใช้ตัวเชื่อมประสาน (Binder) เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคขึ้นรูปขั้นสูงอื่นๆ กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกเป็นกระบวนการที่มีความหลากหลายมาก เนื่องจากสามารถปรับเปลี่ยนกระบวนการให้เหมาะสมกับงานที่มีความเฉพาะ สามารถทำการตกสะสมบนฐานรอง (Substrate) แบบแผ่น แบบทรงกระบอก หรือรูปแบบอื่นๆหรืออาจปรับเปลี่ยนการออกแบบและการวางตำแหน่งขั้วไฟฟ้าได้ตามความต้องการ ซึ่งแม้กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับ

ของเหลว แต่สามารถควบคุมความหนาและสัญญาณวิทยาของฟิล์มที่ตกสะสมรวมทั้งสามารถปรับเปลี่ยนเวลาในการตกสะสมได้ โดยหลักการของกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก คือการให้อนุภาคผงที่มีประจุกระจาย (Dispersed) หรือสารแขวนลอย (Suspension) ในตัวกลางของเหลว จากนั้นทำการสะสมอนุภาคดังกล่าวโดยใช้สนามไฟฟ้ากระแสตรงบนฐานรองตัวนำซึ่งมีประจุตรงกันข้ามกับประจุของอนุภาคเท่านั้น

กระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก แบ่งเป็น 2 ประเภท ขึ้นอยู่กับชนิดขั้วที่อนุภาคตกสะสมเมื่ออนุภาคมีประจุบวกการตกสะสมเกิดขึ้นบนขั้วลบ (Cathod) และกระบวนการนี้ เรียกว่าการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกชนิดแคโทดิก (Cathodic electrophoretic deposition) ส่วนการตกสะสมของอนุภาคประจุลบก็เกิดบนขั้วไฟฟ้าบวก (Anode) เรียกว่าการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติกชนิดแอโนดิก (Anodic electrophoretic deposition) โดยกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งสองแบบขึ้นอยู่กับปรับเปลี่ยนประจุบนพื้นผิวอนุภาคอย่างเหมาะสม ลักษณะของกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก ทั้ง 2 ประเภท แสดงดังรูป 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะของกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก (a) แคโทดิก (b) แอโนดิก [21]

สำหรับคุณสมบัติของสารแขวนลอยต้องพิจารณาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องซึ่งมีหลายปัจจัยที่ต้องพิจารณา เช่น สมบัติทางเคมี (Physicochemical) ของทั้งอนุภาคแขวนลอยและตัวกลางของเหลว สมบัติพื้นผิวของอนุภาค (Surface properties of the power) และอิทธิพลของชนิดรวมถึงความเข้มข้นของสารเติมแต่ง (Additives) ที่ใส่เข้าไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารช่วยกระจายอนุภาค (Dispersants) โดยกล่าวดังต่อไปนี้

ขนาดอนุภาค (Particle size) ขนาดอนุภาคที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรโฟเรติก กระบวนการที่ดีที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์ม มีการรายงานว่าอยู่ในช่วง 1 - 20 ไมโครเมตร แต่สิ่งนี้ก็ไม่ได้หมายความว่า การตกสะสมของอนุภาคนอกเหนือจากช่วงดังกล่าวไม่เหมาะสม เนื่องจากปัจจุบันได้เริ่มใช้

เทคนิคนี้ก็วัสดุโครงสร้างนาโนแล้ว ซึ่งสิ่งสำคัญคืออนุภาคต้องกระจายอย่างสมบูรณ์และเสถียรเพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีความเรียบและสม่ำเสมอในขณะที่อนุภาคขนาดใหญ่ ปัญหาหลักคืออนุภาคมีแนวโน้มที่ตกตะกอนเนื่องจากแรงโน้มถ่วง ดังนั้นความสามารถในการเคลื่อนที่ของอนุภาคต้องมากกว่าแรงโน้มถ่วงมิฉะนั้นได้ฟิล์มที่ไม่สม่ำเสมอ ในกรณีที่อนุภาคแขวนลอยมีลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดเรเดียนท์ในการตกตะกอน เช่น ฟิล์มบริเวณด้านบนบางและด้านล่างหนา เมื่อขั้วไฟฟ้าที่ใช้ตั้งอยู่ในแนวตั้งนอกจากนี้อนุภาคขนาดใหญ่ทำให้มีประจุพื้นผิวสูงมาก หรือมีบริเวณชั้นซ้อนของประจุ (Electrical double layer) เพิ่มขนาดมากขึ้นซึ่งมีการพบว่าขนาดอนุภาคมีอิทธิพลสำคัญในการควบคุมการแตก (Cracking) ของฟิล์มระหว่างการทำให้แห้ง

สภาพการนำไฟฟ้าของสารแขวนลอย (Conductivity of suspension) เป็นปัจจัยหลักและจำเป็นต้องพิจารณาเพื่ออธิบายการทดลองเกี่ยวกับกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกโดยได้ตั้งสมมติฐานว่าหากสารแขวนลอยมีสภาพการนำไฟฟ้าสูงเกินไป การเคลื่อนที่ของอนุภาคต่ำมาก และหากสารแขวนลอยมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงเกินไป อนุภาคสูญเสียเสถียรภาพ นอกจากนี้พวกเขาได้ทำการทดลองเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าของสารแขวนลอยด้วยการเพิ่มทั้งกระแสไฟฟ้าและความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัว แต่กลับพบว่ามีเพียงค่าสภาพนำไฟฟ้าไม่กี่ค่าเท่านั้นที่มีประโยชน์ต่อกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกโดยเป็นค่าที่อยู่ในช่วงแคบๆ จากนั้นเมื่อปรับเปลี่ยนปริมาตรสารกระจายตัวและกระแสไฟฟ้า ยังพบอีกว่าหากสภาพนำไฟฟ้าที่ไม่อยู่ในช่วงดังกล่าว แสดงว่าสารแขวนลอยนั้นไม่เหมาะสมสำหรับกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกทำให้การสร้างฟิล์มถูกจำกัดลง ซึ่งช่วงที่เหมาะสมของสภาพการนำไฟฟ้านี้ คาดว่าแตกต่างกันไปในแต่ละระบบ อย่างไรก็ตามขอบเขตของสภาพการนำไฟฟ้าเหมาะสมสำหรับกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกสามารถเพิ่มได้โดยการให้กระแสไฟฟ้าแก่ระบบ

## 2.6 ตัวทำละลาย (Solvent)

ตัวทำละลายเป็นสารที่ใช้ในการละลายสารที่มีสถานะของแข็ง เพื่อให้อยู่ในรูปของเหลวโดยทำให้อยู่ในรูปของเหลวโดยทำให้น้ำเกลือมีการไหลตัวดี แต่ทั้งนี้สารที่นำมาเป็นตัวทำละลายต้องไม่ทำปฏิกิริยาหรือละลายผงเซรามิก นอกจากนี้สารละลายที่ใช้ต้องระเหยออกมาได้ง่ายภายหลังการขึ้นรูปโดยไม่มีสารตกค้างหรือทำให้เกิดสารเจือปนขึ้น ตัวทำละลายแบ่งได้ 2 กลุ่มคือ

2.6.1 Non-aqueous solution ได้แก่ ตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับโทลูอีน เป็นต้น สารเหล่านี้ทำไปใช้ในการผลิตเป็นส่วนใหญ่ทั้งนี้เนื่องจากเป็นสารที่ระเหยได้ง่าย และทำให้สารคอลลอยด์มีค่าความหนืดที่เหมาะสมในกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติก

2.6.2 Aqueous Solution คือ ตัวทำละลายที่ประกอบด้วยน้ำ มีสมบัติที่น่าสนใจ คือไม่เป็นพิษและมีราคาถูก แต่ตัวทำละลายประเภทนี้ก็มีข้อจำกัดหลายประการ ได้แก่ การระเหยออกจากแผ่นฟิล์มช้า สมบัติที่สำคัญของสารละลายคือ มีค่าความหนืดต่ำ มีอัตราการระเหยช้าไม่ทำปฏิกิริยากับผงเซรามิกซ์

## 2.7 ตัวประสาน (Binder)

ตัวประสานเป็นวัสดุประเภทพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทางเคมีอยู่ในรูปสารอินทรีย์เป็นที่ยอมรับใช้ตัวประสานมาช่วยในการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิก เพื่อเพิ่มคุณสมบัติความแข็งแรงของชิ้นงานก่อนเผาทำให้ชิ้นงานมีความคงรูปได้จนกว่าผ่านกระบวนการเผาผนึก ในการขึ้นรูปชิ้นงานตลอดจนการเคลื่อนย้ายหากชิ้นงานไม่มีความแข็งแรงเพียงพอทำให้เกิดการแตกหักและเสียหายได้ง่ายมีผลกระทบที่สำคัญต่อสมบัติและโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานภายหลังการเผาผนึกได้ ด้วยเหตุนี้จำเป็นต้องมีการเติมตัวประสานลงในระบบเพื่อช่วยลดการเกิดความเค้นตึงภายในชิ้นงานเพราะอนุภาคมีการดูดซับตัวประสานที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคและระหว่างอนุภาค ช่วยให้ชิ้นงานก่อนเผาผนึกมีความแข็งแรงสูงโดยทั่วไปตัวประสานที่ใช้เป็นสารเติมแต่งในกระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิกส์มีสมบัติความแตกต่างทางด้านน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) เนื่องจากในการเตรียมสารแขวนลอยน้ำหนักโมเลกุลตัวประสานมีผลทางด้านความหนืดของสารแขวนลอยให้ค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้นโดยไปเพิ่มปริมาตรของอนุภาค (Dynamic volume) ทำให้ศักย์ไฟฟ้า (Zeta potential) ลดลง เนื่องจากลักษณะการเปลี่ยนแปลงประจุสองชั้น (Electrical double layer) เกิดการดูดซับตัวประสานบนพื้นผิวอนุภาค และค่าอิเล็กโทรโฟรีซิส (Electrophoresis) ลดลงเมื่อตัวประสานมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้การเลือกใช้ตัวประสานต้องพิจารณาจากสมบัติของสารเป็นหลัก เพื่อให้เหมาะสมกับกระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิก

สมบัติทั่วไปที่นำมาพิจารณาการเลือกใช้ชนิดของตัวประสาน คือ

- 1) สามารถกำจัดออกได้ง่ายภายหลังกระบวนการเผา
- 2) ยึดเกาะกับอนุภาคผงได้ดี
- 3) สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับสารเติมแต่งอื่นๆ
- 4) ราคาไม่แพง

สมบัติที่กล่าวมาข้างต้นมีความสอดคล้องกันในการพิจารณาเลือกใช้ตัวประสาน คือเลือกตัวประสานที่มีการยึดเกาะกับอนุภาคได้ดี ทำให้ชิ้นงานก่อนเผาผนึกมีความหนาแน่นและแข็งแรงสูงและสามารถใช้ตัวประสานในปริมาณที่น้อยได้ ซึ่งทำให้สามารถกำจัดออกไปได้ง่ายระหว่างการเผาผนึกและสามารถลดเวลาในขั้นตอนการ

เผา ส่วนความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย ส่วนใหญ่สารยึดเกาะละลายกับตัวทำละลายซึ่งนิยมใช้เป็นตัวกลางในการเตรียมสารแขวนลอยและเมื่อเติมปริมาณตัวประสานเพิ่มขึ้นในระบบการเตรียมสารแขวนลอย และผ่านกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟเรติก ได้เป็นฟิล์มบนฐานรองรับชิ้นงาน ทำให้ได้ชิ้นงานก่อนการเผาที่มีความแข็งแรงสูงตามไปด้วยตัวประสานที่นิยมนำมาใช้ในการเตรียมสำหรับกระบวนการตกตะกอน

## 2.8 การกระจายตัวของอนุภาคเซรามิกในสารแขวนลอย

การเติมผงเซรามิกลงในตัวทำละลาย ผงเซรามิกไม่สามารถกระจายตัวได้และมีแนวโน้มที่เกาะตัวกันเป็นกลุ่มของผงที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และส่งผลให้เกิดการตกตะกอนของอนุภาคซึ่งการตกตะกอนนี้ทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการขึ้นรูปหรือตำหนิบนผลิตภัณฑ์ได้ สำหรับกระบวนการขึ้นรูปเซรามิกที่มีความเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของเหลว มักต้องมีการเติมสารเติมแต่ง (Additives) บางชนิดลงไปด้วย เช่น สารช่วยกระจายตัว (Dispersant) สารเชื่อมประสาน (Binder) และ สารเพิ่มความเหนียว (Plasticizers) เป็นต้น

วิธีการทำให้อนุภาคแขวนลอยอยู่ในสารแขวนลอยได้อย่างเสถียรโดยไม่จับกันแล้วตกตะกอนลง เรียกว่า Stabilization อาจทำได้ 3 วิธี คือ

- 1) Electrostatic Stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบๆ ผิวของอนุภาคอนุภาคผลักกันเอง จึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอนลงมา
- 2) Steric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยการใส่ชั้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค ชั้นของพอลิเมอร์ที่ใส่ลงไปทำหน้าที่เหมือนกับเกาะกันชนไม่ให้อนุภาคเซรามิกเข้าไปใกล้กันอนุภาคจึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอน
- 3) Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียรโดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ 2 รวมกัน กล่าวคือเป็นการใส่พอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบรอบๆ ผิวของอนุภาคทำให้อนุภาคดูดจับกันไม่ได้

### 2.8.1 การปรับค่าพีเอชของสารแขวนลอย

เป็นผลจากการปรับสภาพของประจุที่ผิวอนุภาคให้มีความแรงของประจุเพิ่มขึ้นจนมีค่าเป็นบวกหรือลบ ทำให้อนุภาคเกิดการผลักกันด้วยความแรงของประจุที่เหมือนกัน

## 2.8.2 การเติมสารช่วยกระจายตัว

สารช่วยกระจายตัว มีบทบาทต่อกระบวนการเตรียมสารแขวนลอยมาก ซึ่งช่วยทำให้ออนุภาคที่เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนเกิดการกระจายตัว โดยมีการดูดซับไว้บนพื้นผิวของอนุภาคทำให้เกิดประจุไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคทำให้ออนุภาคเกิดการกระจายตัวอยู่ในสารแขวนลอยซึ่งใช้หลักการที่ว่าเมื่อเกิดประจุไฟฟ้าเหมือนกันเกิดแรงผลักกัน ทำให้เกิดความเสถียรในการแขวนลอยจึงไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน หรือเกาะตัวกันจนมีน้ำหนักรวมมากพอที่ทำให้เกิดการตกตะกอน

## 2.8.3 การเติมสารพอลิเมอร์โมเลกุลต่ำ

การเติมสารพอลิเมอร์โมเลกุลต่ำทำงานโดยการใช้สายโซ่พอลิเมอร์เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคที่มีประจุซึ่งส่งผลต่อการกระจายของเคาเตอร์ไอออน (Counter-ion) กล่าวคือ ทำให้เคาเตอร์ไอออนอยู่ห่างออกไปจาก Stern plane มากขึ้น จึงทำให้ขอบเขตของดิฟฟิวส์เลเยอร์ อยู่ไกลจากผิวของอนุภาคเพิ่มขึ้น จึงทำให้การผลักกันระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้นในการทำให้ออนุภาคมีความเสถียรและกระจายตัวดีแบบสเตอริกนั้น สายโซ่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ปกคลุมและเกาะบนผิวอนุภาค ทำให้โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่มีอยู่เดิมหลุดออก (Desorption) หรือเคลื่อนย้ายไปในแนวด้านข้าง (Lateral migration) โดยชั้นของสารที่ทำให้เกิดการเสถียรต้องมีความหนาแน่นมากพอที่ทำให้ผลของแรงดึงดูดประเภทแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals) มีค่าต่ำสุด ซึ่งขนาดอนุภาคมีผลต่อความเสถียรด้วยโดยแรงดึงดูดมีค่ามากเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น

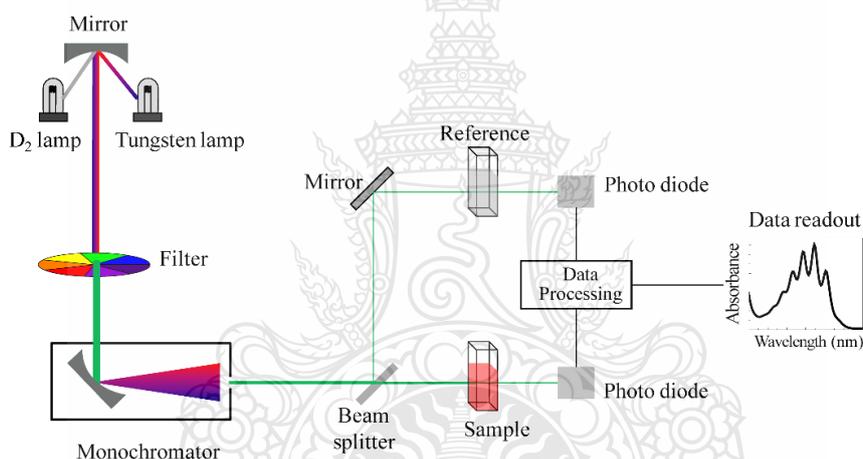
## 2.9 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบ

### 2.9.1 เทคนิค UV-Vis spectroscopy [23]

ยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาว ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณ และชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ในปัจจุบันได้รับการพัฒนาให้มีขนาดเล็กกะทัดรัด มีความไวมากขึ้น ให้ผลลัพธ์ที่ถูกต้องแม่นยำมากยิ่งขึ้น รวมไปถึงการพัฒนาโปรแกรมที่ใช้ควบคู่กันกับเครื่องมือในการวิเคราะห์ และการพ่วงต่อด้วยเทคนิคอื่นๆ ทำให้สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขึ้น

เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ค่าการดูดกลืนแสงหรือค่าแอมซอร์ปแบนซ์ (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสงดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

โดยหลักการแล้ว สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนแสง ในช่วงรังสียูวีและแสงขาวของสารตัวอย่างจะแสดงคุณสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ ทำให้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์สารชนิดต่างๆ ได้ แต่ทั้งนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคจะให้ผลได้เพียงคร่าวๆ จึงต้องใช้เทคนิคอื่นๆ ร่วมวิเคราะห์ด้วย สำหรับการวิเคราะห์สารในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ทำได้โดยใช้วิธีการทำกราฟมาตรฐานระหว่างค่าแอมซอร์ปแบนซ์และค่าความเข้มแสง



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

แหล่งที่มา : <https://www.slideshare.net/woravith/analchem-uv-vis>

สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้น แสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิง ขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัว เพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจากตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมี เครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียวโดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว beam chopper ซึ่งจะทำหน้าที่กักแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง เครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้

โดยหลักการแล้ว สเปกตรัมซึ่งเกิดจากการดูดกลืนแสง ในช่วงรังสียูวีและแสงขาวของสารตัวอย่างจะแสดงคุณสมบัติเฉพาะของสารนั้นๆ ทำให้สามารถนำไปใช้วิเคราะห์สารชนิดต่างๆ ได้ แต่ทั้งนี้การ

วิเคราะห์ด้วยเทคนิคจะให้ผลได้เพียงคร่าวๆ จึงต้องใช้เทคนิคอื่นๆ ร่วมวิเคราะห์ด้วย สำหรับการวิเคราะห์สารในเชิงปริมาณด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ทำได้โดยใช้วิธีการ ทำกราฟมาตรฐานระหว่างค่าแอมพลิจูดของแอมป์และค่าความเข้มแสง

UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างยิ่งในการอธิบายลักษณะเฉพาะของสภาพแวดล้อมไททาเนียม DRS spectrum แสดงแถบดูดกลืนสามารถแยกแยะได้ระหว่าง 190–400 นาโนเมตร แถบที่ 230 นาโนเมตรสอดคล้องกับสปีชีส์ Ti ที่มีการประสานกันแบบเตตระฮีดรอล DRS จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถระบุคุณลักษณะของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้

### 2.9.2 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis; XRD) [24]

หลักการของเทคนิคนี้สารตัวอย่างจะถูกบิดจนเป็นผงละเอียดและถูกวางไว้ในแนวที่รังสีเอกซ์จะไปกระทบบนผงสารตัวอย่างด้วย  $\theta$  ตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์ และรังสีเอกซ์จะหักเหออกจากผงสารตัวอย่างทำมุม  $2\theta$  เมื่อเทียบกับลำรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ ดังนั้นตัวตรวจวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ที่หักเหออกมาจะกางมุม  $2\theta$

เครื่องมือที่ใช้วัดความเข้มแสงของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนจากสารตัวอย่างที่เป็นผง เรียกว่า powder diffractometer (XRD) อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อมุมของลำรังสีเอกซ์ตกกระทบเปลี่ยนไปอย่างต่อเนื่อง การหักเหจากระนาบต่างๆ จะเกิดขึ้น ความเข้มของลำรังสีเอกซ์ที่หักเหจะเป็นฟังก์ชันกับชนิดและตำแหน่งของแต่ละธาตุ เมื่อสารตัวอย่างหมุนไปด้วยอัตราความเร็วคงที่ สัญญาณจากตัววัดสัญญาณจะถูกส่งไปยังตัวบันทึกสัญญาณออกมาในรูปแบบสเปกตรัม โดยมีแกน Y แทนความเข้มของรังสีเอกซ์ในหน่วย counts และแกน X แทนตำแหน่งของมุม



## รูปที่ 2.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer : XRD)

แหล่งที่มา : <https://www.slri.or.th/bdd/th>

ความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg's Law คือ

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่	$\lambda$	แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	$n$	แทน ลำดับการสะท้อน
	$d_{hkl}$	แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่เลี้ยวเบนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด เครื่อง XRD สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็นผงได้ ในกรณีที่เป็นตัวอย่างของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ ส่วนในกรณีที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 mesh หรือ ประมาณ 40 micron (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง จะอยู่ประมาณ 1-2 กรัมในกรณีที่เป็นก้อน ต้องมีขนาดกว้างยาว ไม่เกิน 10 cm ทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบ จะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 mm เท่านั้น กรณีที่ตัวอย่าง มีปริมาณน้อยมากๆ ก็อาจทำการทดสอบได้ โดยทางห้องปฏิบัติการจะใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่าง เพื่อทำการทดสอบ

### 2.9.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) [25]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) หรือเรียกสั้นๆว่า SEM ใช้ศึกษาผิวของเซลล์หรือผิวของตัวอย่างวัตถุที่นำมาศึกษา โดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของวัตถุ ทำให้ได้ภาพซึ่งมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ มีกำลังขยายสูงถึง 200,000 เท่า สามารถรองรับงานในการศึกษาโครงสร้างบนชั้นผิวของตัวอย่างทางชีวภาพ รวมถึงตัวอย่างทางวัสดุศาสตร์ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานได้ โดยการวัดสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ที่หลุดจากผิวตัวอย่างจากการชนของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ และแปลงเป็นสัญญาณภาพ ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี อิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวของ

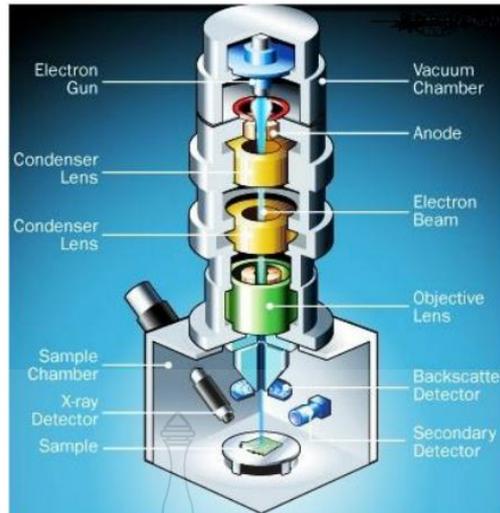
ชิ้นงานเกิดการกระเจิงกลับและและเกิดสัญญาณเอ็กซ์เรย์ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีส่วนประกอบของเครื่องแสดงดังรูปที่ 9 อิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าแก่ขดลวดทั้งสแตท ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิซึ่งมีพลังงานสูงวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงานและเกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้เป็น

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆ ที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

3. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความร้อนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาสามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

แหล่งที่มา : <https://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>

#### 2.9.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

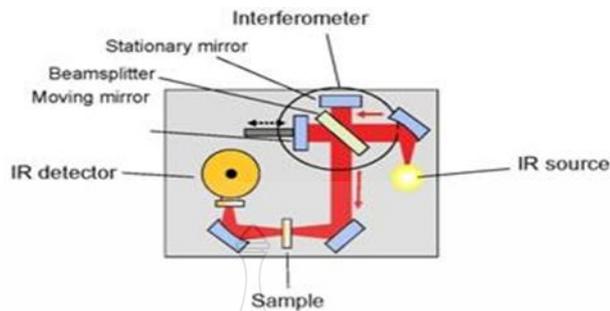
เป็นเทคนิคที่อาศัยการวัดความเข้มเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างกันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา (Time - Domain Spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการ Fourier Transform ด้วยคอมพิวเตอร์จะได้ออกมาเป็น Fourier Transform Spectrum ด้วยวิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้นและทั้ง Resolution ก็ดีขึ้น [14]

FT-IR เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการบันทึก FT-IR สเปกตรัมคือให้ผ่านลำแสงอินฟราเรดผ่านไปที่สารตัวอย่างโดยตรงโดยทั่วไปรังสีอินฟราเรดมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 0.78 mm ถึง 1,000 mm หรือ มี Wave Number ที่  $12,500\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $5\text{ cm}^{-1}$  จะจัดช่วงสเปกตรัมของรังสีอินฟราเรดออกเป็น 3 ช่วงซึ่งแต่ละช่วงเมื่อทำการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี จะให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ต่างกันออกไปคือ

1. Near Infrared Region Wavenumber (NIR)  $12,500 - 4,000\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงที่จะให้สเปกตรัมที่ได้จาก โอเวอร์โทน (Overtone Band)

2. Middle Infrared Region Wavenumber (MIR)  $4,000 - 400\text{ cm}^{-1}$  เป็นช่วงที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากใช้ประโยชน์ได้มากในการวิเคราะห์

3. Far Infrared Region Wavenumber (FIR)  $400 - 5 \text{ cm}^{-1}$  สเปกตรัมที่ได้จะเป็นการ สั่นทั้งแกนของโครงสร้างโมเลกุลเรียกว่า ช่วงลายพิมพ์นิ้วมือของสาร (Fingerprint Region) ซึ่งมีประโยชน์ใน การเปรียบเทียบสาร เนื่องจากลายพิมพ์นิ้วมือของสารเดียวกันจะให้สเปกตรัมที่เหมือนกัน



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR

แหล่งที่มา : G.E.A. Swann and S.V. Patwardhan, Application of Fourier Transform

Infrared spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research, *Clim. Past* 7 (2011) 65-74.)

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.10.1 การเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเติมสารเจือ

D.M. Tobaldi et al. (2016) งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของวัสดุนาโน  $\text{TiO}_2$  ที่ทำการปรับปรุงด้วยการเติม 1 mol% Cu, Zn, Cu + Zn ในขั้นตอนการเตรียมจะได้สารละลายและเจลสีเขียว แล้วนำไปผ่านการให้อุณหภูมิที่  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ในครั้งแรก จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลกระทบของการปรับปรุงด้วยสารเดี่ยวและการปรับปรุงด้วยสารร่วม โดยมีการตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ X-ray diffraction (XRD), Spectroscopy (Raman, UV-Vis) เพื่อศึกษาคุณสมบัติต่างๆ คุณสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียของ Cu และ Zn ไม่ได้เข้าไปที่โครงสร้างแต่เป็นที่พื้นผิวของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นจึงเกิดเป็นการรวมตัวกันระหว่างอนุภาคนาโนกับสารกึ่งตัวนำ เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ เมื่อทำการเปรียบเทียบการทำงานพบว่า การปรับปรุงด้วย Zn เกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่า Cu ตรงข้ามกับสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียที่ Cu แสดงให้เห็นว่าเป็นสารมีสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียที่ดีกว่า การปรับปรุงแบบร่วมของโลหะทั้งสองไม่มีผลต่อพฤติกรรมการต้านเชื้อแบคทีเรีย แต่นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในบางกรณี [26]

Veres A et al. (2014) ทำการเตรียมอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) ที่ปริมาณอนุภาคเงิน 0.5 wt% อนุภาคเงินถูกเตรียมบนพื้นผิว  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  การปรากฏของอนุภาคนาโนเงินบนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกระบุโดยสเปกตรัมยูวี-วิสิเบิล ซึ่งแสดงให้เห็นแถบการดูดกลืนแสงในช่วงที่

ตามองเห็น ( $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ ) การวัด XPS ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคเงินอยู่ในรูปแบบออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-TiO<sub>2</sub> และ TiO<sub>2</sub> ถูกฝังอยู่ใน [Poly(ethyl acrylate-co-methyl methacrylate; p(EA-co-MMA))] copolymer เกิดความเสถียรทางกลไกได้สำเร็จ, फिल्मนาโนคอมโพสิตมีสมบัติโฟโตคะตะไลติก การย่อยสลายของเอทานอลที่พื้นผิวฟิล์มนาโนคอมโพสิตระหว่าง photocatalyst กับ polymer ช้าลง แต่มีผลเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยการฉายรังสีด้วยแสง UV การฉายแสงถูกนำไปใช้ในขั้นตอนหลังการเตรียมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของกิจกรรมโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มนาโนคอมโพสิต เกิดการเปลี่ยนแปลงของลักษณะพื้นผิวและเกิดการทำลายบางส่วนของพอลิเมอร์ ได้รับยืนยันจากผลของ AFM และ FTIR [27]

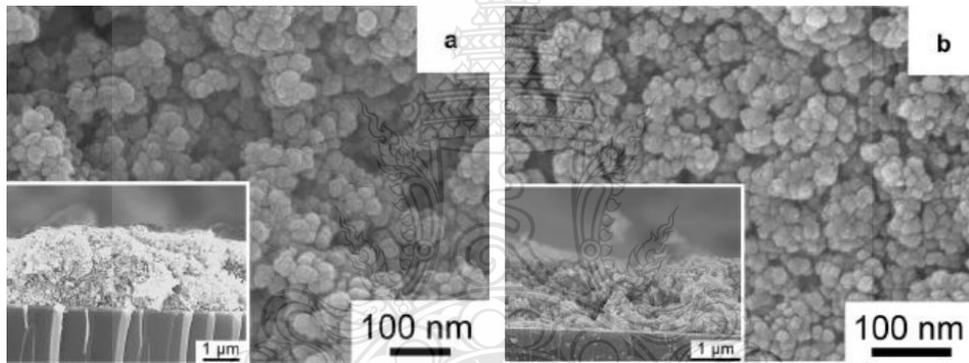
X.F. Lei et al. (2014) ทำการเตรียมวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยเงิน (Ag-TiO<sub>2</sub>) โดยวิธีโซล-เจล โครงสร้างของวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยเงิน มีการตรวจสอบคุณลักษณะโดยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ X-ray diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS), X-ray photoluminescence (PL) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Transmission electron microscope (TEM), Scanning electron microscopy (SEM) และ Nitrogen adsorption-desorption isotherms การทดสอบสมบัติทางโฟโตคะตะไลติกทดสอบผ่านการกำจัด Cr (VI) โดยแบบจำลองสารประกอบภายใต้การฉายรังสีแสงช่วงที่ตามองเห็น ผลการศึกษาพบว่า การเจือ Ag และอุณหภูมิในการเผามีบทบาทสำคัญต่อการทำงานของโครงสร้างทางจุลภาคและโฟโตคะตะไลติกของตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือเงินที่อุณหภูมิ 400°C แสดงปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกที่สูงกว่าตัวอย่างอื่น ๆ ภายใต้การฉายแสงที่มองเห็นได้ [28]

L. Jiang et al. (2012) ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้าง 1 มิติ ที่เจือด้วยเงิน (1D anatase TiO<sub>2</sub> / Ag) ที่ตอบสนองต่อช่วงแสงตามองเห็นได้สำเร็จ ผ่านวิธีการทำให้เปียกที่ง่ายต่อการใช้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนเงินปกคลุมบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างสม่ำเสมอและมีโครงสร้างเป็น heterogeneous ที่มีประสิทธิภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1D anatase TiO<sub>2</sub> / Ag ที่ได้รับ แสดงปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกที่ยอดเยี่ยม (เกือบ 100% ภายใน 2 ชั่วโมง) สำหรับการย่อยสลาย 2,4-dichlorophenol ในน้ำเสีย ซึ่งขนาดอนุภาคที่เหมาะสมของอนุภาคนาโนเงินมีผลในการเสริมเรโซแนนซ์ของพื้นผิวและโครงสร้างเกิดข้อได้เปรียบของการส่งผ่านของอิเล็กตรอน-โฮล หลังจากนำกลับมาใช้ใหม่สิบครั้ง คอมโพสิตยังคงมีโฟโตคะตะไลติกสูงกิจกรรมแสดงความมั่นคงที่ดีเยี่ยม [29]

Trang T.T. Nguyen et al. (2015) เตรียมฟิล์มบาง TiO<sub>2</sub> และ Ag / TiO<sub>2</sub> โดยเทคนิคการจุ่มเคลือบบนฐานรองแก้ว ฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นนั้นมีการตรวจสอบคุณลักษณะโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) ปฏิกิริยาโฟโตคะ

ตาไลติกของฟิล์มถูกประเมินโดยปฏิกิริยาการสลายตัวของเมธิลลอเรนจ์ภายใต้รังสี UV ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสี้อมมีผลต่อการสลายตัวของสี้อมเมธิลลอเรนจ์และการเติมผงตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในสารละลายช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  บริสุทธิ์ การเปลี่ยนเป็นแร่ธาตุของเมธิลลอเรนจ์ได้รับการยืนยันโดยค่าความต้องการออกซิเจนทางเคมี (COD) และการวัดปริมาณอินทรีย์คาร์บอน (TOC) [30]

Chuang H-Y. et al. (2011) สังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคเงินเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาการแยกน้ำ (water splitting) ในย่านที่ตามองเห็น รูปที่ 2.8 (a) และ (b) แสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 10-20 นาโนเมตร และเกิดการเกาะติดที่ดีติดอยู่บนขั้วไฟฟ้า [31]



รูปที่ 2.9 ภาพ SEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน(a) และอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์(b) [31]

#### 2.10.2 การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยเทคนิคอิเล็กโทรโพรีติก

A. K. Singh et al. (2014) การตกสะสมอิเล็กโทรโพรีติกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$  thin film) บนฐานรองเหล็กกราไฟท์ ดำเนินการที่ห้องอุณหภูมิจำกัดโดยใช้ไมโครเวฟในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$  NPs) อนุภาคนาโนและฟิล์มบางสังเคราะห์ได้รับการทดสอบในขั้นตอนต่าง ๆ ของการสังเคราะห์ ได้แก่ โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา การวิเคราะห์องค์ประกอบและพื้นที่ผิว โดยลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคทรงกลมและการก่อตัวของ  $\text{TiO}_2$  ได้รับการยืนยันโดยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectrometer (EDS) และ X-ray diffraction (XRD) อนุภาคนาโนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นในเฟสแอนาเทสมีขนาดผลึกประมาณ 12.3 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิว  $43.52 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีขนาดอนุภาค 33 นาโนเมตร พฤติกรรมโฟโตคะตะไลติก (PC) ของ  $\text{TiO}_2$  NPs และฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  บนพื้นที่ผิวเหล็กถูกตรวจสอบภายใต้แสง UV สำหรับการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการย่อยสลาย

สองสีย้อม อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์แสดงประสิทธิภาพที่ดีกว่าสำหรับสีย้อมเมธิลีนบลู (MB) มากกว่าฟิล์ม ในขณะที่ฟิล์มแสดงกิจกรรมโฟโตคะตะไลติกที่สูงขึ้นสำหรับสีย้อมเมทิลเรด (MR) [32]

F. Nyongesa et al. (2017) ในการศึกษาครั้งนี้ใช้เทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโพรติค เพื่อนำฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ไปเคลือบบนฐานรองแก้วสำหรับการใช้งานในการทำน้ำให้บริสุทธิ์จากสารปนเปื้อนอินทรีย์ ฟีนอลถูกใช้เป็นแบบจำลองมลพิษ พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับสารแขวนลอย EPD และสถานะการตกตะกอนได้รับการปรับให้เหมาะสมที่สุดสำหรับฟิล์มคุณภาพดี สารแขวนลอยมีความเสถียรและสถานะการตกตะกอนที่ส่งผลให้เกิดการเกาะติดที่ดีของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบเป็นชั้นฟิล์มที่เป็นเนื้อเดียวกันบนพื้นผิวของแก้ว เอธานอลมีค่า pH 3.0, ปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ที่เติม 4.0 wt%, ความเข้มข้นไฮโดรเจน 0.2 wt% ในตัวทำละลาย และแรงดันไฟฟ้าสะสม 20.0 โวลต์ ในเวลา 210.0 วินาที โฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบาง  $\text{TiO}_2$  ลดลงทวีคูณด้วยแสงอุลตราไวโอเลต (UV) เวลาที่ฉายแสง และยังคงขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์ม อุณหภูมิในการเผา และความเข้มของแสง UV อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกสูงสุดที่ความหนาฟิล์มที่เหมาะสม  $95.0 \pm 2.0 \mu\text{m}$  เผาที่  $300.0^\circ\text{C}$  ผลลัพธ์เหล่านี้ถูกกล่าวถึงเพื่อการออกแบบระบบบำบัดน้ำให้บริสุทธิ์ที่ไม่แพงสำหรับอุตสาหกรรมก่อนปล่อยน้ำสู่ระบบนิเวศ [33]

M. Nun˜o et al. (2015) ใช้การตกตะกอนอิเล็กโทรโพรติคเพื่อกำจัดมลพิษทางอากาศโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทส (anatase  $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารเคลือบที่ตอบสนองต่อแสง ในศึกษานี้รูปแบบอะนาเทสของ  $\text{TiO}_2$  ถูกนำไปใช้กับกระจก FTO, สแตนเลส และไทเทเนียม โดยใช้ไอโซโพรพานอลและอะซิโตนเป็นสารละลายพื้นฐาน ที่ศักย์ไฟฟ้า 20, 40, 60 และ 80 โวลต์. เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของอินเทอร์เฟซระหว่างฐานรองกับ  $\text{TiO}_2$  เพื่อเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทน์ ตัวอย่างถูกเผาที่  $450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การเคลือบผิวที่เกิดขึ้นมีการตรวจสอบลักษณะโดยเทคนิค Raman spectroscopy, X-ray diffraction, non-contact optical profilometry และ scanning electron microscopy คุณสมบัติโฟโตคะตะไลติกของการเคลือบผิวประเมินผลจากการกำจัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) โดยเทคนิค Electron ionisation mass spectrometry ฉายรังสีด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 376–387 นาโนเมตร เป็นเวลา 100 นาที เฟสอะนาเทสที่เคลือบบนกระจก FTO แสดงปฏิกิริยาเชิงแสงสูงสุดสำหรับการกำจัด  $\text{NO}_2$  นี้คือสาเหตุของการสร้างโครงสร้างนาโนสามมิติพร้อมคุณสมบัติที่กำหนดโดยสถานะการตกตะกอน งานนี้เป็นทางเลือกสำหรับการพัฒนาการเคลือบวัสดุเชิงแสงที่มีต้นทุนต่ำและพื้นที่ขนาดใหญ่เพื่อควบคุมมลพิษ [34]

M. Laamari et al. (2016) การตกตะกอนอิเล็กโทรโพรติคถูกนำมาใช้ในการผลิตฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) บนฐานรองทองแดงในตุ๊กกลางที่เป็นน้ำสำหรับการใช้งานด้านโฟโตคะตะไลติก

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) ด้วยอัตราน้ำหนักร้อยจาก 0 ถึง 15% ถูกเพิ่มเข้าไปในสารแขวนลอย  $\text{TiO}_2$ -P25 เพื่อเพิ่มการยึดเกาะของฟิล์ม ฟิล์มได้รับการตรวจสอบคุณลักษณะโดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, กล้องจุลทรรศน์, การวัดมุมสัมผัส, การทดสอบการเกาะยึด และ การตอบสนองเชิงแสง กิจกรรมโฟโตคะตาไลติกของฟิล์มทดสอบด้วย amido black 10B ภายใต้การฉายรังสี UV ผลการวิจัยพบว่าสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของฟิล์มขึ้นอยู่กับปริมาณ PVP ที่เพิ่มเข้ามา การทดสอบรอยขีดข่วนแสดงให้เห็นว่าความแข็งแรงยึดเกาะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PVP เพิ่มขึ้น สมบัติโฟโตคะตาไลติกของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ด้วย PVP 13% มีประสิทธิภาพสูงสุด [35]



## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงขั้นตอนและวิธีการทดลองรวมไปถึงเครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ที่ใช้ในการวิจัย การพัฒนาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือรวมเพื่อใช้เป็นส่วนผสมในสารเคลือบผิว โดยเทคนิคกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟเรติก จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยมีรายละเอียดแสดงไว้ตามลำดับดังนี้

#### 3.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1.Titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> -P25)	Commercial	Evonik
2.Isopropyl Alcohol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	Analytical Reagent	Merck
3.Acetone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	Analytical Reagent	Emsure
4.Acetylacetone (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
5.Nitric acid (HNO <sub>3</sub> )	Analytical Reagent	Merck
6.Silver nitrate (AgNO <sub>3</sub> )	Analytical Reagent	Sigma-aldrich
7.Methylene blue (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS·2H <sub>2</sub> O)	Analytical Reagent	Unilab

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

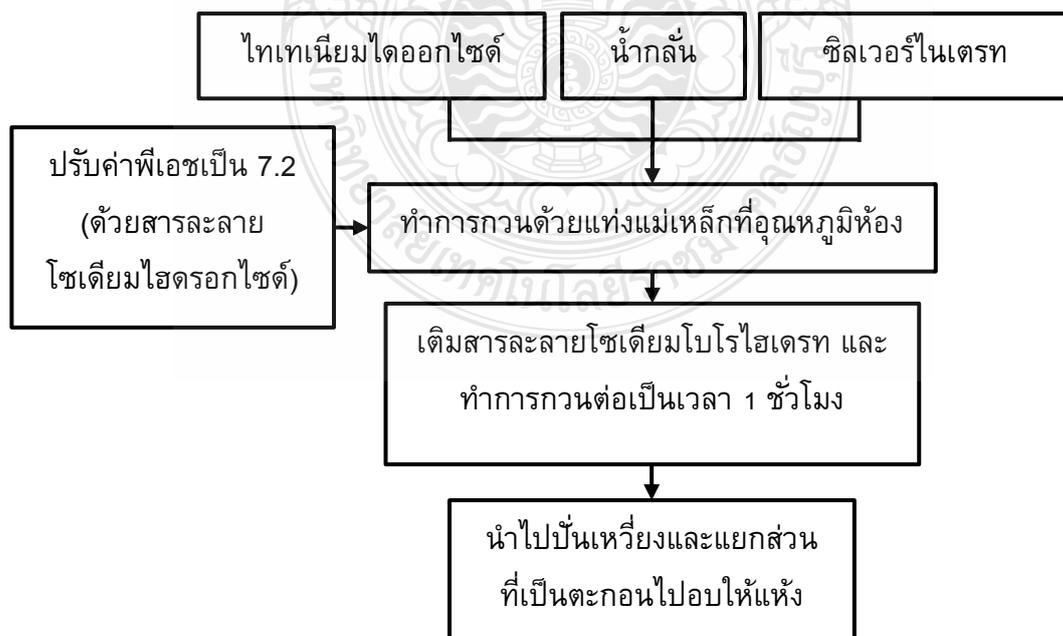
ชื่อเครื่อง	รุ่น	ยี่ห้อ
1.เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffraction, XRD)	XRD-6000	Shimadzu
2.เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer)	CE1010	CECIL
3.กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	JSM-6510	JEOL
4.เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Mastersizer 2000	Malvern

ชื่อเครื่อง	รุ่น	ยี่ห้อ
5.เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (Power supply)	GPR-30H10D	GW Instek
6.เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer)	CIMAREC	THERMOLYNC
7.แหล่งกำเนิดแสงยูวี (UV lamp)	TUV F17T8	PHILIPS
8.แหล่งกำเนิดแสงวิสิเบิล (Visible lamp)	X-Fire	EVE

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO<sub>2</sub> Particle)

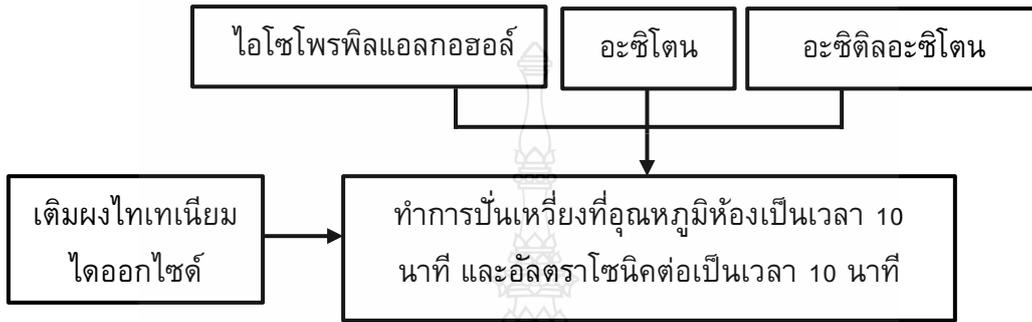
ทำการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคเงินโดยทำการผสมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ น้ำกลั่น และสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.1, 0.5, 1 ร้อยละ โดยน้ำหนัก โดยทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการปรับค่าพีเอชของสารละลายให้มีค่า 7.2 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่อมาทำการเติมสารละลายโซเดียมโบโรไฮเดรทความเข้มข้น 0.04 โมลาร์แล้วทำการกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกส่วนที่เป็นตะกอนออกมา แล้วนำตะกอนที่ได้ไปอบด้วยตู้อบลมร้อนจนตะกอนแห้ง



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO<sub>2</sub> Particle)

### 3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์

ทำการเตรียมสารแขวนลอยที่มีส่วนประกอบของไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์เป็นองค์ประกอบหลัก ผสมกับอะซิโตนและอะซิติดอะซิโตนซึ่งเป็นสารที่ช่วยในเรื่องการเคลือบฟิล์มให้ยึดเกาะได้ดีขึ้นตามสัดส่วนที่ทำการศึกษา ผสมให้เข้ากันและเติมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ตามปริมาณที่ศึกษาจากนั้นทำการปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง และอัลตราโซนิกต่อเป็นเวลา 10 นาที นำสารแขวนแขวนลอยที่ได้ไปใช้ในขั้นตอนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟเรติก



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์

### 3.3.3 ขั้นตอนการทดสอบวิเคราะห์สารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์

3.3.3.1 วัดค่า pH เพื่อหาจุดที่เหมาะสม ด้วยกระดาษวัด pH

3.3.3.2 ทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารแขวนลอย

### 3.3.4 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับกระบวนการอิเล็กโทรโฟเรติก

3.3.4.1 ตัดแผ่นอะลูมิเนียม ขนาด 6x7 เซนติเมตร เพื่อทำเป็นขั้วบวก

3.3.4.2 ตัดแผ่นอะลูมิเนียม ขนาด 3x5 เซนติเมตร เพื่อทำเป็นขั้วลบ

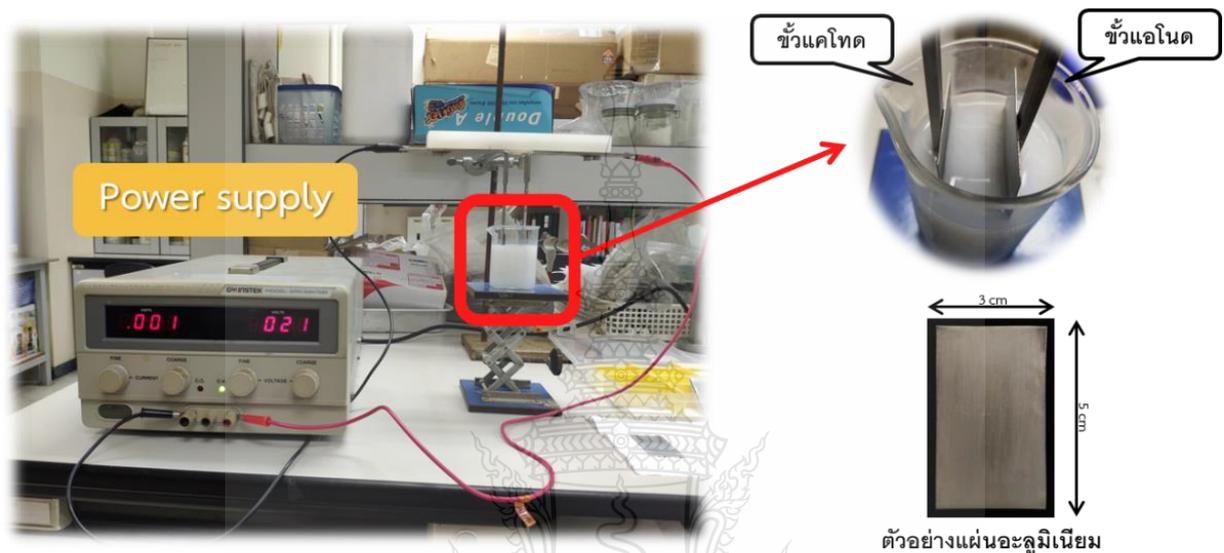
3.3.4.3 นำแผ่นอะลูมิเนียมแช่ลงในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 5 โมลาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำกลั่น

3.3.4.4 นำแผ่นอะลูมิเนียมมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทราย (เบอร์ 600) เพื่อขจัดออกไซด์ จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นตามลำดับ

3.3.4.5 สูดทำนำแผ่นอะลูมิเนียมล้างด้วยอะซิโตน และตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง

### 3.3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟเรติก

เตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนฐานรองแผ่นอะลูมิเนียมโดยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกในสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ทำการจัดวางอุปกรณ์ในการเตรียมฟิล์มดังรูปที่ 3 โดยทำการศึกษาสภาวะการเตรียมต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณลักษณะของฟิล์มที่ได้ คือ ความเข้มข้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ (ร้อยละ 0.1-0.5 โดยน้ำหนัก) ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ (20-80 โวลต์) เวลาในการตกตะกอน (1-3 นาที) จากนั้นนำชิ้นงานอะลูมิเนียมที่มีชั้นฟิล์มไปทำการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 เครื่องมืออุปกรณ์ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติก

### 3.3.6 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO<sub>2</sub> Film)

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ 2 วิธี ได้แก่

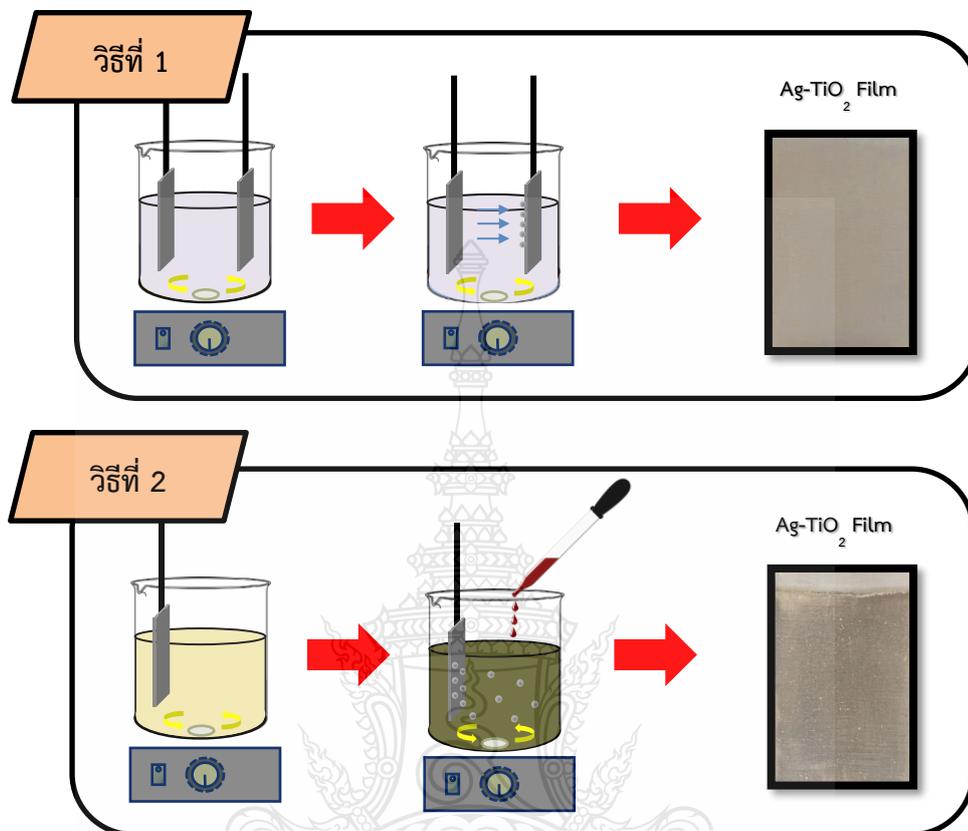
#### 1) เตรียมฟิล์มจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมด้วยเงิน

เตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน (Ag-doped TiO<sub>2</sub>) บนฐานรองแผ่นอะลูมิเนียมโดยเทคนิคการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกในสารแขวนลอยไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินกระจายในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ทำการจัดวางอุปกรณ์ในการเตรียมฟิล์มดังรูปที่ 3 โดยใช้ความเข้มข้นของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบคือ 40 โวลต์ เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นนำชิ้นงานอะลูมิเนียมที่มีชั้นฟิล์มไปอบด้วยตู้อบลมร้อนจนแห้ง

#### 2) เตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วทำการตรึงอนุภาคเงิน

ทำการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคเงินโดยทำการแช่แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากกระบวนการตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรีติกลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทที่มีความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.1, 0.5, 1 ร้อยละโดยปริมาตร ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง จากนั้น

ทำการปรับค่าพีเอชของสารละลายให้มีค่า 7.2 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่อมาทำการหยดสารละลายโซเดียมโบโรไฮเดรตความเข้มข้น 0.04 โมลาร์ แล้วทำการกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วนำแผ่นตัวอย่างไปอบด้วยตู้อบลมร้อนจนแห้ง



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag-TiO<sub>2</sub> Film)

### 3.3.7 การตรวจสอบคุณลักษณะของอนุภาคและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้

ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มที่มีอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), เครื่องวัดขนาดอนุภาค, เครื่องวัดการเกาะติดของฟิล์มบาง และทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคนาโนในฟิล์มบนฐานรองอะลูมิเนียมในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้ฉายแสงยูวีและวิสิเบิล

#### 3.3.7.1 การศึกษาพื้นผิวของอนุภาคและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

1) นำอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ไปรองบนแท่งคาร์บอนสองหน้าซึ่งติดกับแท่นวาง(Stub) และฉาบชิ้นงานด้วยทองเพื่อให้ชิ้นงานนำไฟฟ้าได้

2) นำชิ้นงานฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์วางลงบนแท่นวาง (Stub) ที่มีเทปคาร์บอนสองหน้าโดยด้านที่ต้องการวัดอยู่ด้านบน และฉาบชิ้นงานด้วยทองเพื่อให้ชิ้นงานนำไฟฟ้าได้

3) นำแท่นวางเข้าเครื่อง SEM โดยกำหนดสภาวะการทดลองให้กระแสที่ 20 kV กำลังขยาย 1,000 เท่า 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า นำผลที่ได้มาศึกษาและวิเคราะห์พื้นผิวของอนุภาคและฟิล์มเพื่อดูรูปร่างและลักษณะของรูพรุนบริเวณต่างๆ



รูปที่ 3.5 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

### 3.3.7.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffraction Analysis; XRD)

1) นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเงินใส่เพลทกระจกพร้อมทั้งนำแผ่นสไลด์กดตัวอย่างให้เรียบกับเพลทกระจก จากนั้นนำเพลทตัวอย่างใส่เข้าเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD) ดังรูปที่ 3.6 การวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD) ใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแส 40 มิลลิแอมป์ Scattering slit 1.0 องศา Divergence slit 1.0 องศา Receiving slit 20 mm โดย Scan ในช่วง  $2\theta = 5-80$  องศา ด้วยอัตราเร็ว 5 องศา/นาที

2) นำแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนฐานรองอะลูมิเนียมใส่เข้าเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD) ดังรูปที่ 2.5 การวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD) ใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแส 40 มิลลิแอมป์ Scattering slit 1.0 องศา Divergence slit 1.0 องศา Receiving slit 20 mm โดย Scan ในช่วง  $2\theta = 5-80$  องศา ด้วยอัตราเร็ว 5 องศา/นาที

3) นำแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือเงินบนฐานรองอะลูมิเนียมใส่เข้าเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD) ดังรูปที่ 2.5 การวิเคราะห์เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD) ใช้แรงเคลื่อนไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแส 40 มิลลิแอมป์ Scattering slit 1.0 องศา Divergence slit 1.0 องศา Receiving slit 20 mm โดย Scan ในช่วง  $2\theta = 5-80$  องศา ด้วยอัตราเร็ว 5 องศา/นาที



รูปที่ 3.6 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD)

### 3.3.7.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

นำผงตัวอย่างและแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

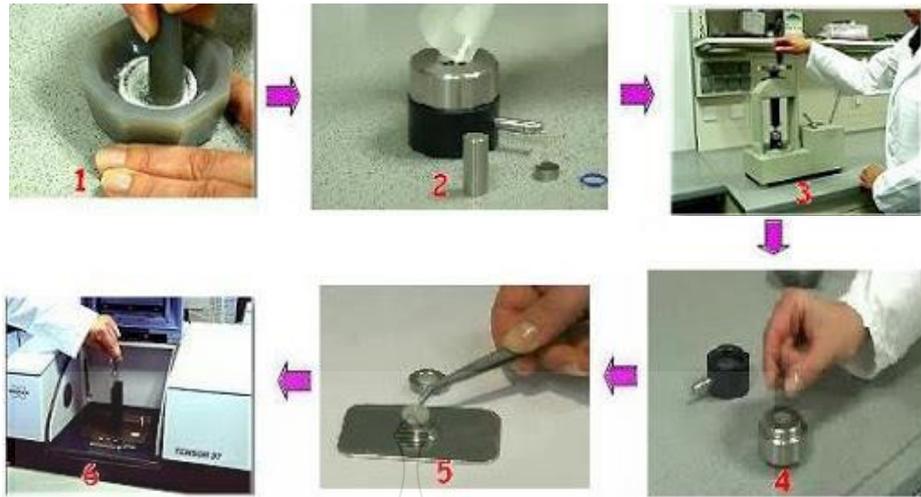
#### 1) การวิเคราะห์ผงตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์

บดผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ให้ละเอียด และอบที่อุณหภูมิ 80 °C จากนั้นนำผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บดละเอียดแล้วบรรจุใส่เซลล์ก่อนนำไปวิเคราะห์

#### 2) การวิเคราะห์แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

นำแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C

3) นำผงตัวอย่างและแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ไปวัดหาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer ที่ wavenumber 500-4000  $\text{cm}^{-1}$



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารโดยใช้ FT-IR

### 3.3.7.4 การวิเคราะห์ค่าแถบพลังงาน (Band gap energy ; $E_g$ ) ของไทเทเนียมด้วยเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy

หาค่าแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของตัวอย่างแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ ก่อนทำการวิเคราะห์นำแผ่นฟิล์มตัวอย่างไปอบที่  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นฟิล์มตัวอย่างไปวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มตัวอย่างในช่วง  $200\text{--}800\text{ nm}$  ด้วยเครื่อง UV-Visible Diffuse Reflection Spectrometer

### 3.3.7.5 การทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy

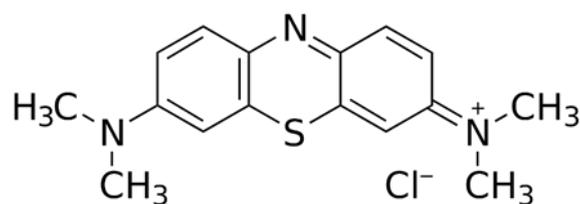
1) การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร

ปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร 8.33 มิลลิลิตร ลงในขวดปรับปริมาตร 500 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนครบ 500 มิลลิลิตร

2) การเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 3 มิลลิกรัมต่อลิตร

ปิเปตสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 300 มิลลิกรัมต่อลิตร 5 มิลลิลิตร ลงในขวดปรับปริมาตร 500 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นจนครบ 500 มิลลิลิตร

จากนั้นทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัดค่า Absorbance ของสีเมทิลีนบลู โครงสร้างของเมทิลีนบลูแสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 โครงสร้างของสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue)

### 3) การทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน

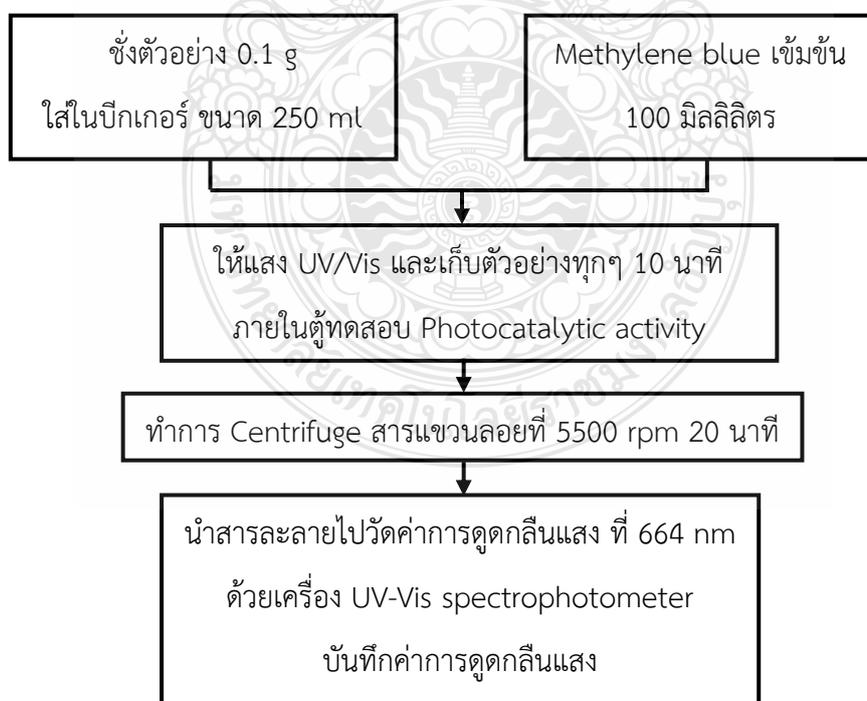
การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูอยู่ในรูปผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และผงไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน โดยทำการชั่งผง 0.1 g ต่อสารละลายเมทิลีนบลู 100 ml ในบีกเกอร์ 250 ml ตั้งทิ้งไว้ 10 นาทีจากนั้นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กไว้ในกล่องทดสอบ ทำการให้แสงที่ 2 สภาวะ คือ คือ ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต(เมทิลีนบลูความเข้มข้น 5 ppm) และแสงช่วงตามองเห็น(เมทิลีนบลูความเข้มข้น 3 ppm) โดยระยะห่างระหว่างบีกเกอร์กับหลอดยูวีและฟลูออเรสเซนต์เป็น 15 cm. สุ่มเก็บตัวอย่างทุกๆ 10 นาที ทำการวัดค่า absorbance ของสารละลายเมทิลีนบลู ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ทำซ้ำจนครบ 60 นาที โดยทดสอบสภาวะละ 2 ตัวอย่าง

การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูสามารถคำนวณได้จากสมการ

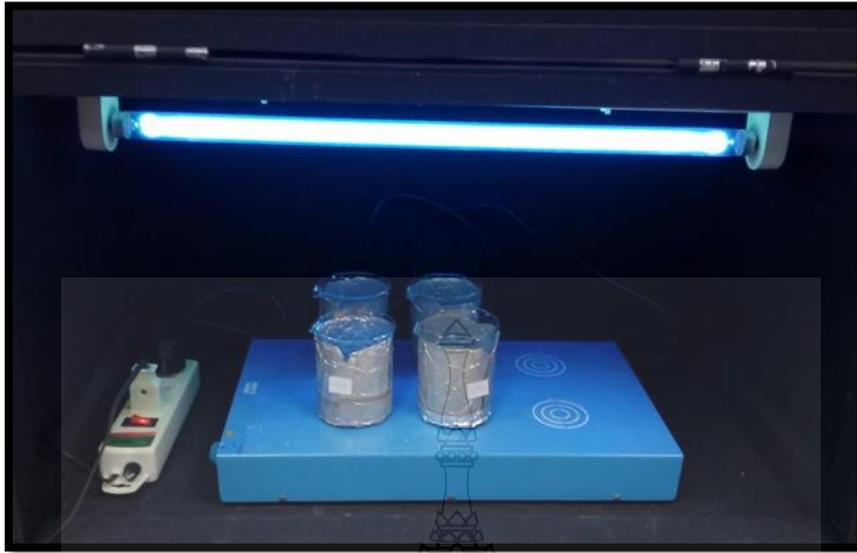
$$\% \text{ การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู} = \frac{(C-C_0)}{C_0} \times 100$$

$C_0$  = ความเข้มข้นเริ่มต้น (หน่วยโมลาร์)

$C$  = ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (หน่วยโมลาร์)



รูปที่ 3.9 แผนผังการทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.10 ภาพกล่องทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์

4) การทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน

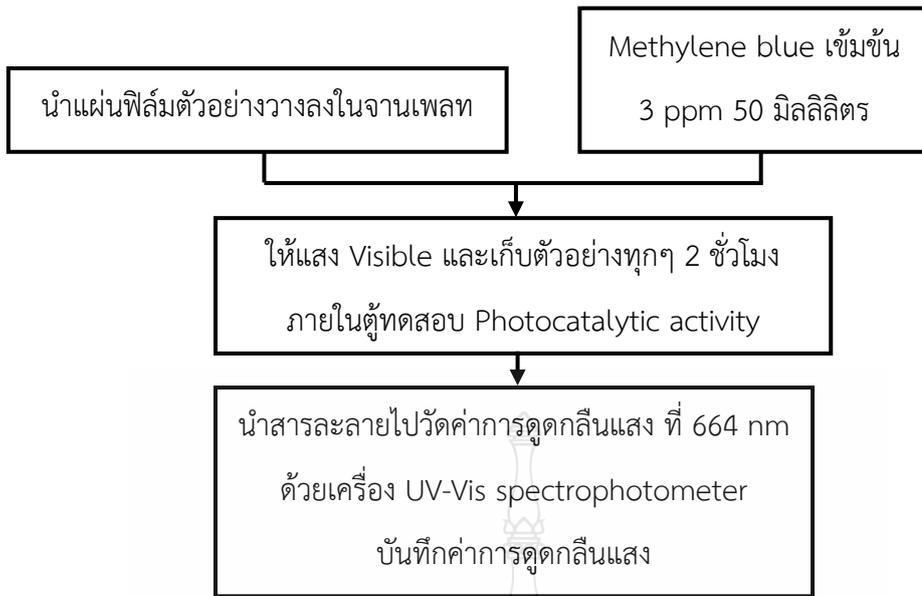
การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูอยู่ในรูปแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน โดยนำแผ่นฟิล์มตัวอย่างวางลงในจานเพลท จากนั้นใส่สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 3 ppm 50 ml ตั้งทิ้งไว้ในกล่องทดสอบ 10 นาที แล้วทำการให้แสงช่วงตามองเห็น โดยระยะห่างระหว่างจานเพลทกับหลอดฟลูออเรสเซนต์เป็น 15 cm. สุ่มเก็บตัวอย่างทุกๆ 2 ชั่วโมง ทำการวัดค่า absorbance ของสารละลายเมทิลีนบลู ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ทำซ้ำจนครบ 12 ชั่วโมง โดยทดสอบสภาวะละ 2 ตัวอย่าง

การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\% \text{ การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู} = \frac{(C - C_0)}{C_0} \times 100$$

$C_0$  = ความเข้มข้นเริ่มต้น (หน่วยโมลาร์)

$C$  = ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (หน่วยโมลาร์)



รูปที่ 3.11 แผนผังการทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.12 ภาพกล่องทดสอบโฟโตคะตะลิติกแอกติวิตีของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

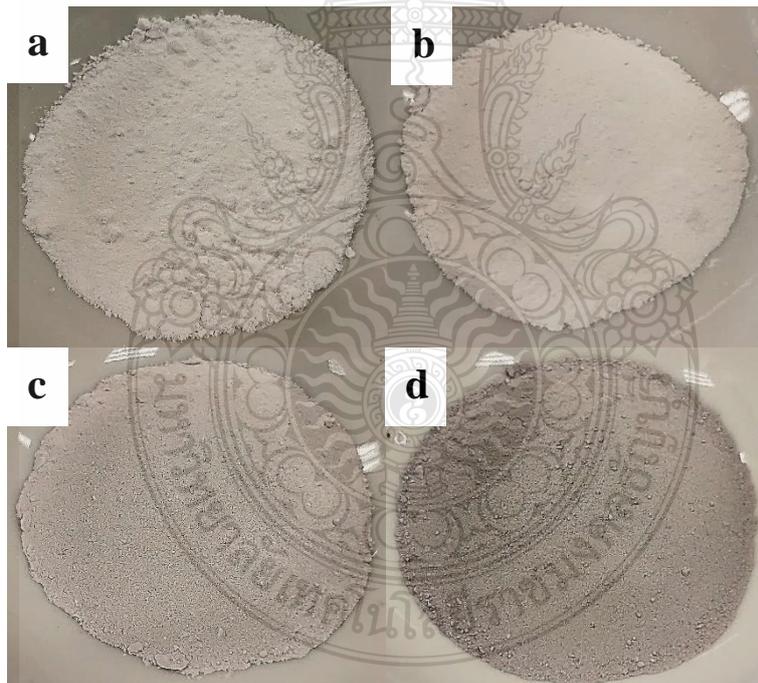
## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือร่วมด้วยโลหะเงิน และสภาวะการเตรียมแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินโดยกระบวนการตกสะสมอิเล็กโทรเฟอริติก (Electroferetic deposition) รวมไปถึงการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและเคมี ลักษณะเชิงโครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว และคุณสมบัติทางโฟโตคะทาไลติก (Photocatalytic)

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินโดยกระบวนการตรึง

เมื่อทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์โดยศึกษาความเข้มข้นของเงินที่ใช้ในการเจือในช่วงร้อยละ 0.1 ถึง 1 โดยน้ำหนัก โดยกระบวนการตรึง พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน (Ag-doped  $\text{TiO}_2$ ) มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวอมม่วงและมีสีม่วงเข้มขึ้นตามปริมาณของอนุภาคเงินที่มากขึ้น ส่วน P-25  $\text{TiO}_2$  มีลักษณะทางการภาพเป็นผงสีขาวขุ่น (แสดงดังรูปที่ 4.1)

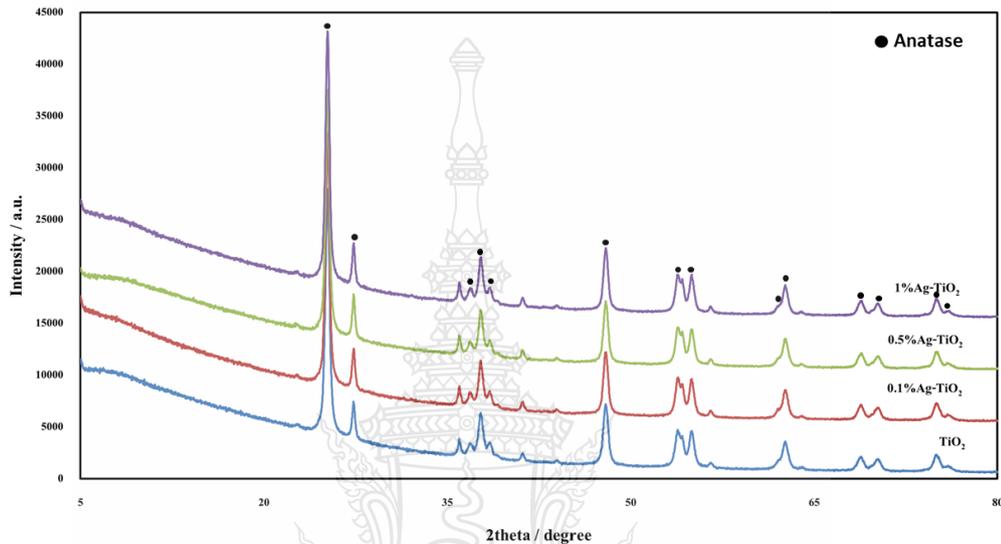


รูปที่ 4.1 ตัวอย่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1(b), 0.5(c), 1(d) โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis; XRD)

นำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มาศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคโดยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แสดงดังรูปที่ พบว่าทั้ง P-25  $\text{TiO}_2$  (แสดงดังรูปที่ 4.1) แสดง

โครงสร้างเฟสผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ โดยปรากฏสัญญาณฟีกของโครงสร้างอนาเทสที่  $2\Theta = 25.4^\circ, 37.8^\circ, 48.5^\circ, 54.0^\circ, 55.4^\circ, 62.9^\circ, 68.9^\circ, 70.3^\circ,$  และ  $75.2^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) และ (215) ตามลำดับ (JCPDS, No.82-0514) ในส่วนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินนั้นไม่ปรากฏสัญญาณฟีกของเงินเพราะความเข้มข้นของเงินที่มีปริมาณน้อยเกินไปที่จะตรวจพบโดย XRD และสัญญาณจุดยอดฟีกของเงินที่  $2\Theta$  คือ  $37.8^\circ$  ซึ่งถูกทับซ้อนโดยยอดสูงสุดของเฟสอนาเทส ดังรูปที่ 4.2

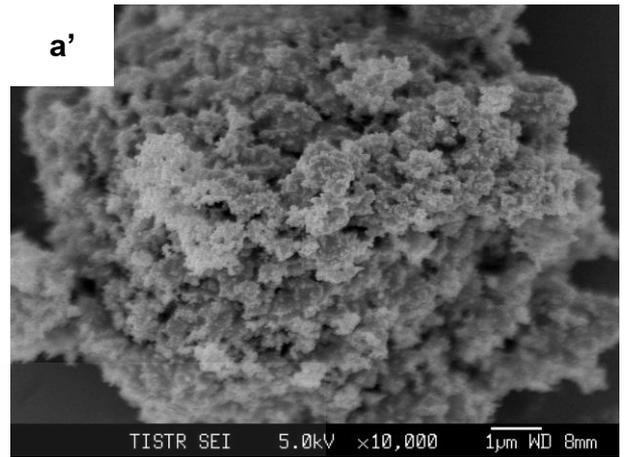
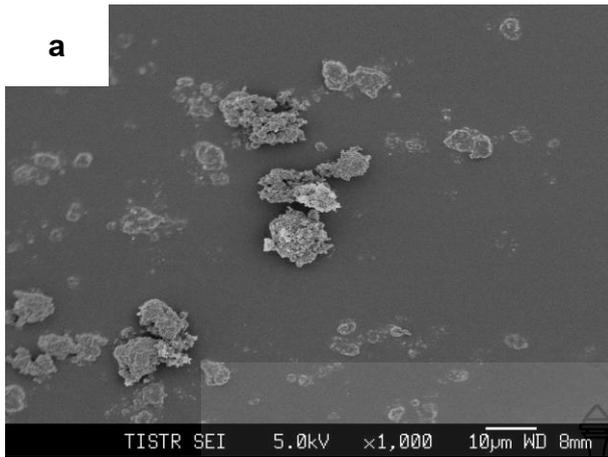


รูปที่ 4.2 XRD patterns ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน

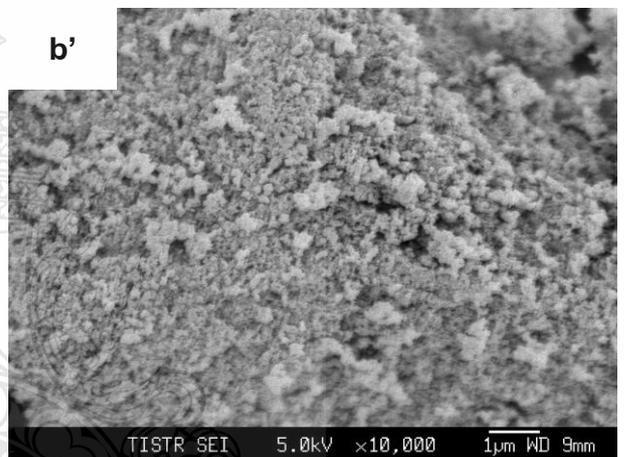
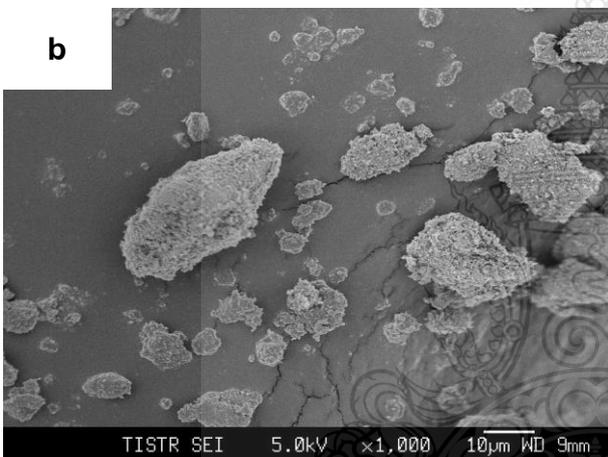
เมื่อทำการศึกษา XRD pattern ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่เตรียมโดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเงินในช่วงร้อยละ 0.1-1 โดยน้ำหนัก อนุภาคตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงโครงสร้างอนาเทส แสดงดังรูปที่ ซึ่งไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับ P-25 แสดงดังรูปที่ อย่างไรก็ตาม XRD Pattern ของตัวอย่าง อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินไม่ปรากฏสัญญาณฟีกของเงิน เนื่องจากความเข้มข้นของเงินที่มีปริมาณน้อยเกินไปที่จะตรวจพบโดย XRD และสัญญาณจุดยอดฟีกของเงินที่  $2\Theta$  คือ  $37.8^\circ$  ซึ่งถูกทับซ้อนโดยยอดสูงสุดของเฟสอนาเทส ดังรูปที่ 6

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

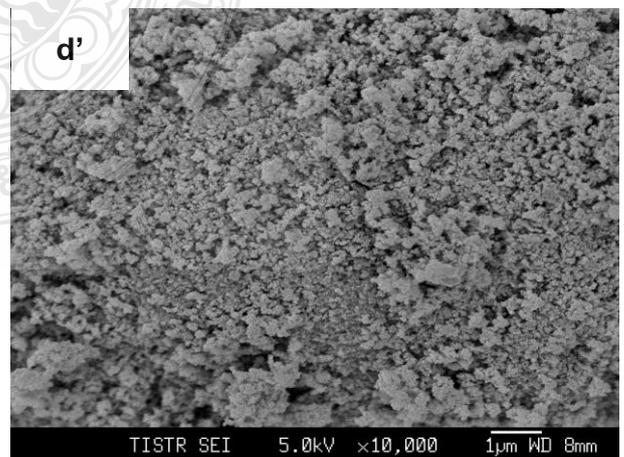
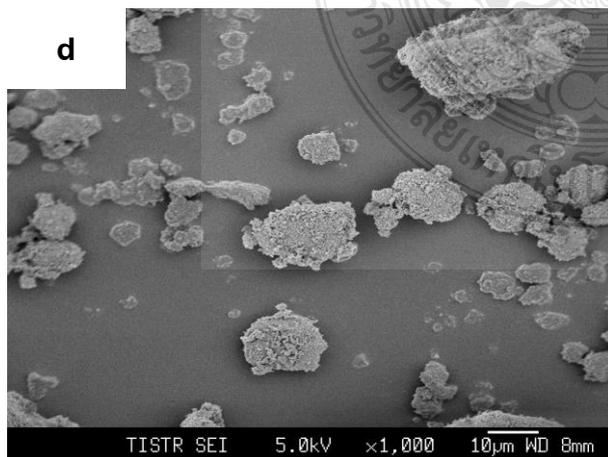
อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(แสดงดังรูปที่ 4.3) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน (แสดงดังรูปที่ 4.4-4.6) ทั้งสองตัวอย่างแสดงลักษณะเป็นอนุภาคที่อยู่ในลักษณะเกาะกลุ่มกัน (Aggregation) ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร เมื่อศึกษาตัวอย่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่ความเข้มข้นของเงินต่างๆ ด้วย SEM (แสดงดังรูปที่ 4.4-4.6) เมื่อสารเจือเพิ่มขึ้นทำให้ความไม่สม่ำเสมอของอนุภาคที่เพิ่มขึ้น มีอนุภาคขนาดเล็กเกาะอยู่ที่พื้นผิวมากกว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ



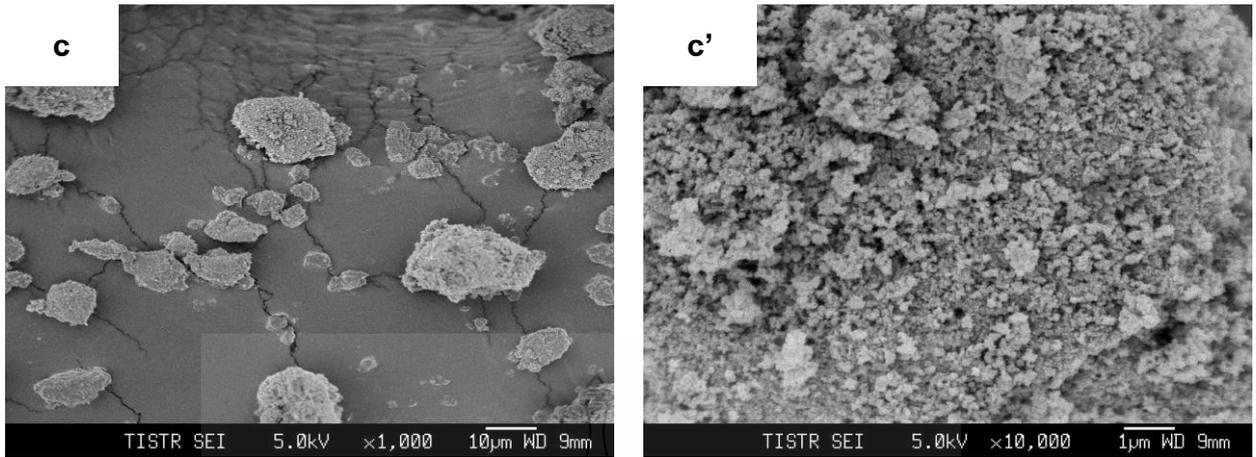
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(a) 10,000 เท่า(a')



รูปที่ 4.4 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')



รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')



รูปที่ 4.6 ภาพ SEM ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินร้อยละ 1 โดย  
น้ำหนัก ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า(b) 10,000 เท่า(b')

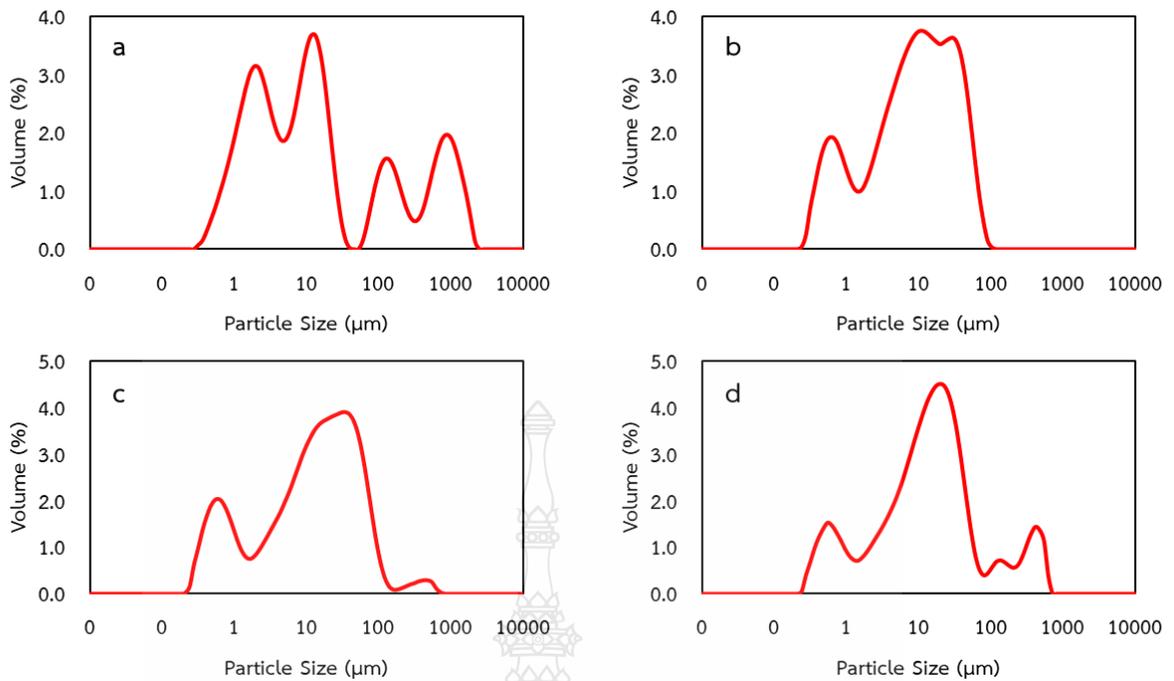
#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายตัว (Particle Size Distribution)

ทำการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1(b), 0.5(c), 1(d) โดยน้ำหนัก โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Laser scattering ด้วยเครื่อง Malvern Instrument 2000 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวแสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและความกว้างของการกระจายตัว

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	ความกว้างของการกระจายตัว (ไมโครเมตร)
TiO <sub>2</sub>	9.604	170.282
0.1%Ag-TiO <sub>2</sub>	9.177	41.700
0.5%Ag-TiO <sub>2</sub>	12.859	56.217
1%Ag-TiO <sub>2</sub>	15.115	155.376

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินตามลำดับ ผลการวิเคราะห์พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคเงินจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของอนุภาคเงินที่เพิ่มขึ้น แต่สังเกตเห็นว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดอยู่ที่ไมโครเมตร ซึ่งอาจเกิดจากการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Aggregation) ของอนุภาคนาโน ดังนั้นอนุภาคเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้อาจจะไม่ใช่มูลค่าที่แท้จริงของอนุภาคนาโนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้



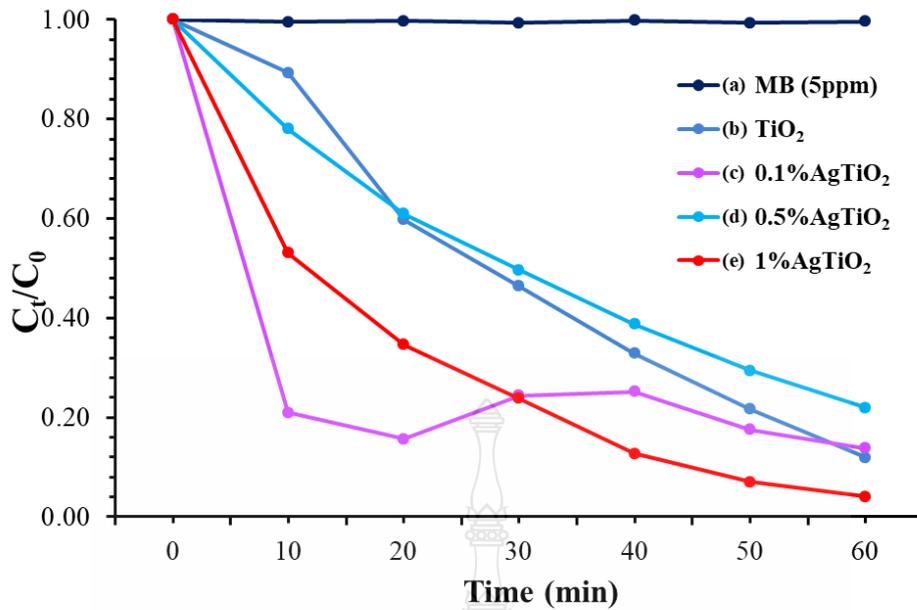
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1(b), 0.5(c), 1(d) โดยน้ำหนัก

#### 4.1.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic activity)

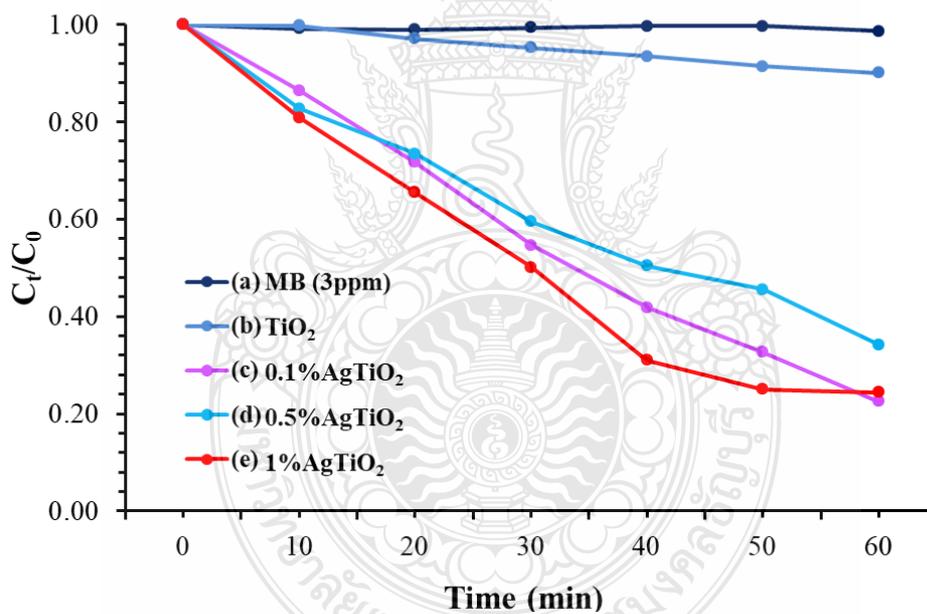
ทำการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะตะไลติกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอนุภาคเงินที่ความเข้มข้นต่างๆ ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต และการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 3 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงช่วงตามองเห็นและคนสารละลายตลอดเวลา โดยทำการสุ่มตัวอย่างสารละลายมาวัดค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูทุกๆ 10 นาทีจนครบเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

Sample	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย	
	ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต	ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น
TiO <sub>2</sub>	88%	10%
0.1% Ag-TiO <sub>2</sub>	86%	78%
0.5% Ag-TiO <sub>2</sub>	78%	66%
1% Ag-TiO <sub>2</sub>	95%	76%



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามองเห็น

เมื่อทำการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงช่วงตามองเห็น พบว่าภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งเจือและไม่เจืออนุภาคเงินมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู แต่จะเห็นว่าที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ในช่วง 10 นาทีแรกมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมได้รวดเร็วแต่เมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพยังคงที่อยู่ที่ร้อยละ 80-90 แต่ในส่วนของที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีความคงที่ของประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมอย่างสม่ำเสมอ สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ถึงร้อยละ 95 ภายในเวลา 1 ชั่วโมง ดังนั้นที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มในการย่อยสลายได้ดีที่สุด

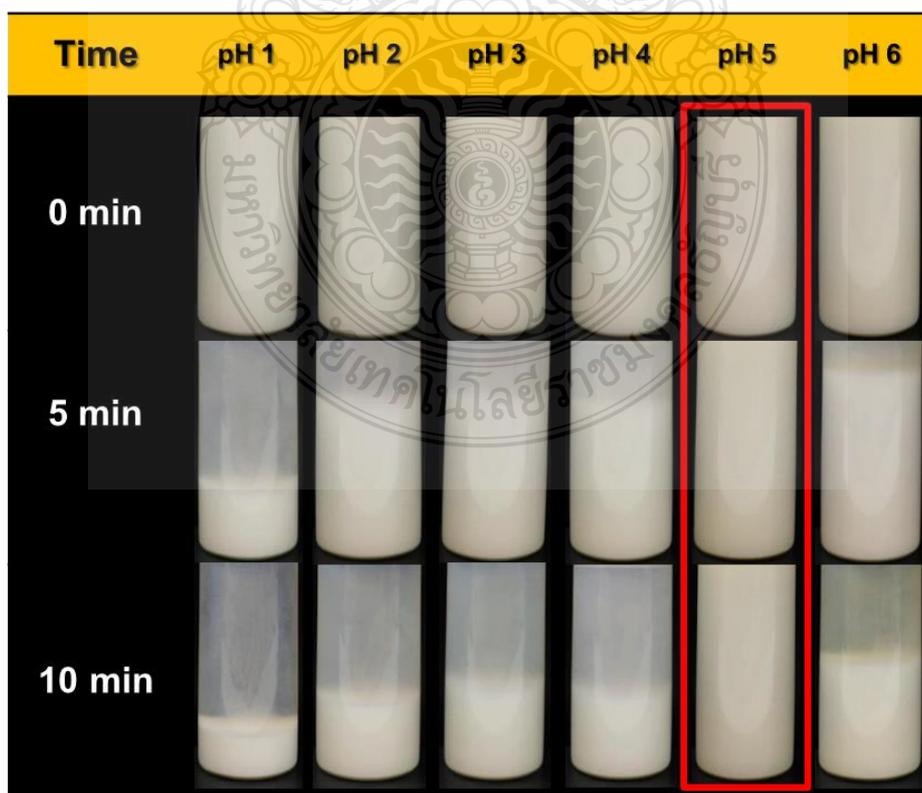
ภายใต้แสงช่วงตามองเห็นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินมีความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลู แต่กลับกันในส่วนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เจืออนุภาคเงินนั้นไม่เกิดการเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสีย้อมเนื่องจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ตอบสนองต่อช่วงแสงตามองเห็นสำหรับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินทั้ง 3 ความเข้มข้นมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูอยู่ที่ร้อยละ 60-80 โดยที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มในการย่อยสลายได้ดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ถึงร้อยละ 76 ภายในเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินโดยกระบวนการตรึง

ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของฟิล์มที่มีอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), เครื่องวัดขนาดอนุภาค, เครื่องวัดการเกาะติดของฟิล์มบาง และทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะทาไลติกของอนุภาคนาโนในฟิล์มบนผิวแผ่นอะลูมิเนียมในการสลายสีย้อมเมทิลลีนบลูภายใต้แสงยูวีหรือวิสิเบิล

##### 4.2.1 ผลการทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารแขวนลอย

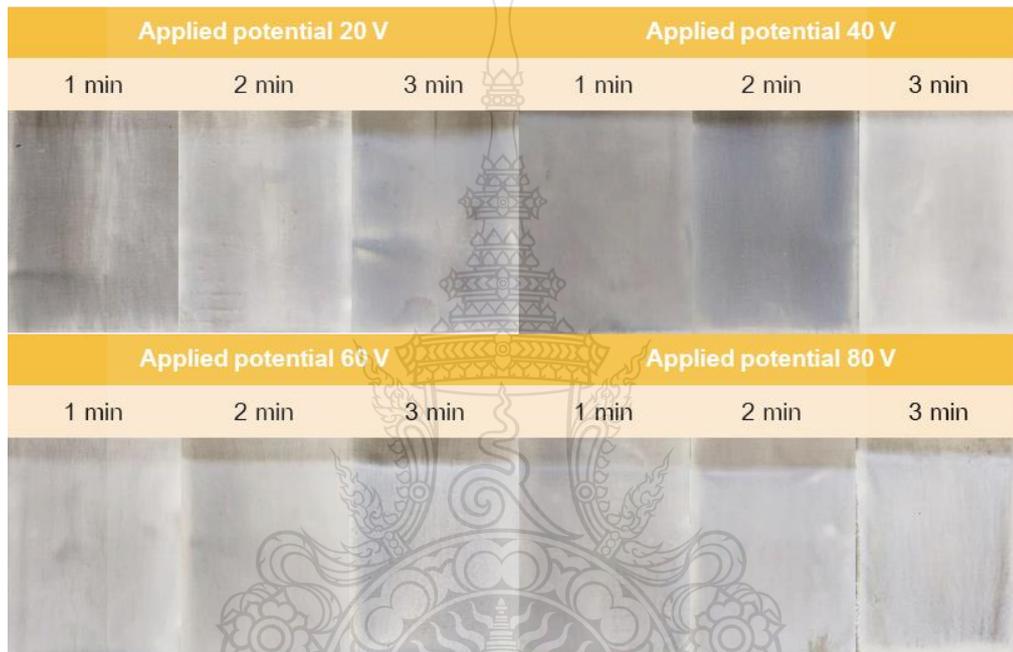
ทำการทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารแขวนลอยที่ pH 1-6 สำหรับใช้ในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรี พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป สารแขวนลอยที่ pH 5 มีการกระจายตัวอนุภาคดีที่สุด อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ตกตะกอนเร็วเหมือนกับสารแขวนลอยที่ pH อื่นๆ ซึ่งเหมาะสมสำหรับใช้ในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคตกตะกอนอิเล็กโทรโฟรี



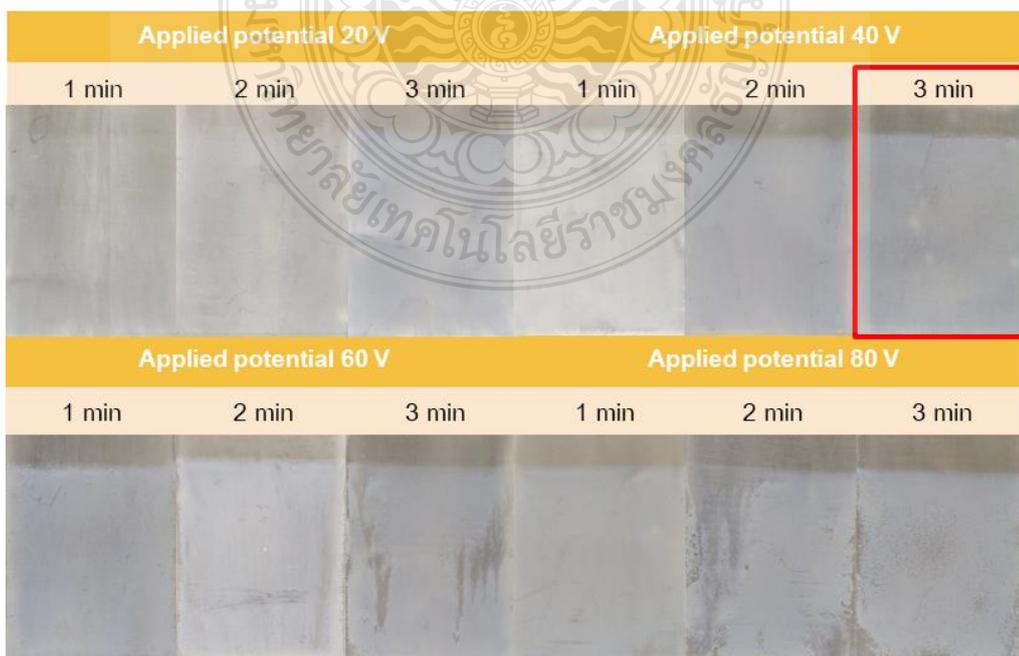
รูปที่ 4.10 การทดสอบการกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ในสารแขวนลอยที่ pH 1-6

#### 4.2.2 ผลการทดสอบการเกาะติดของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ทำการทดสอบด้วยการนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ มาทดสอบการเกาะติดของฟิล์มด้วยการนำแผ่นฟิล์มไปผ่านการกวาดด้วยแท่งแม่เหล็กในน้ำกลั่น เป็นเวลา 2 ชม. พบว่าที่ศักย์ไฟฟ้า 60V และ 80V มีการหลุดร่อนของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และที่ศักย์ไฟฟ้า 20V ชั้นฟิล์มมีความบางมากเกินไปทำให้น้ำไม่มีการซึมผ่านเข้าไปในชั้นฟิล์มจึงไม่เหมาะที่จะใช้สำหรับงานด้านการบำบัดน้ำ และในส่วนที่แผ่นตัวอย่างที่ใช้ศักย์ไฟฟ้า 40 V นั้น ที่เวลาการเคลือบที่ 1 นาที และ 2 นาที น้ำมีการซึมผ่านเป็นบางจุด ผมจึงเลือกใช้แผ่นตัวอย่างที่ 3 นาที มาศึกษาในขั้นตอนต่อไปเพราะน้ำสามารถซึมผ่านได้ทั่วทั้งแผ่นรวมไปถึงยังคงมีการเกาะติดของชั้นฟิล์มที่ดีไม่หลุดร่อนง่าย



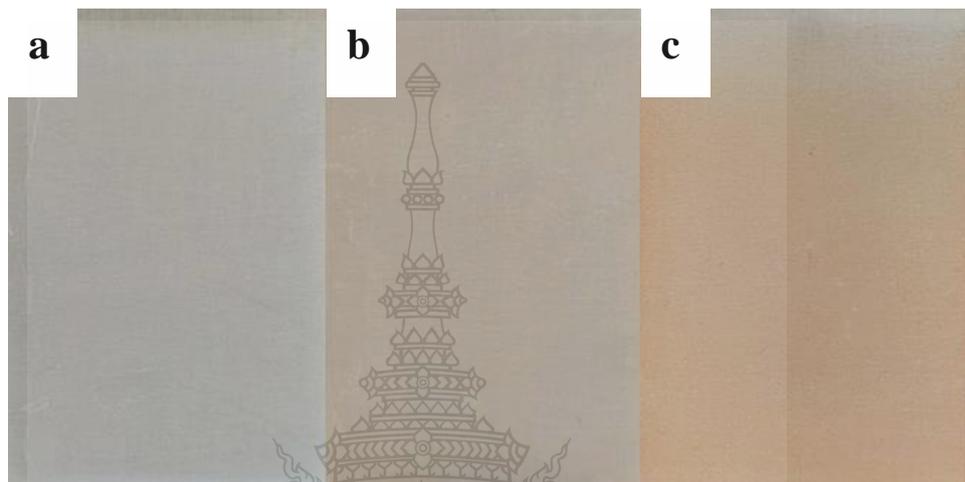
รูปที่ 4.11 แผ่นฟิล์มก่อนผ่านการกวาดด้วยแท่งแม่เหล็กในน้ำกลั่น เป็นเวลา 2 ชม.



รูปที่ 4.12 แผ่นฟิล์มหลังผ่านการกวาดด้วยแท่งแม่เหล็กในน้ำกลั่น เป็นเวลา 2 ชม.

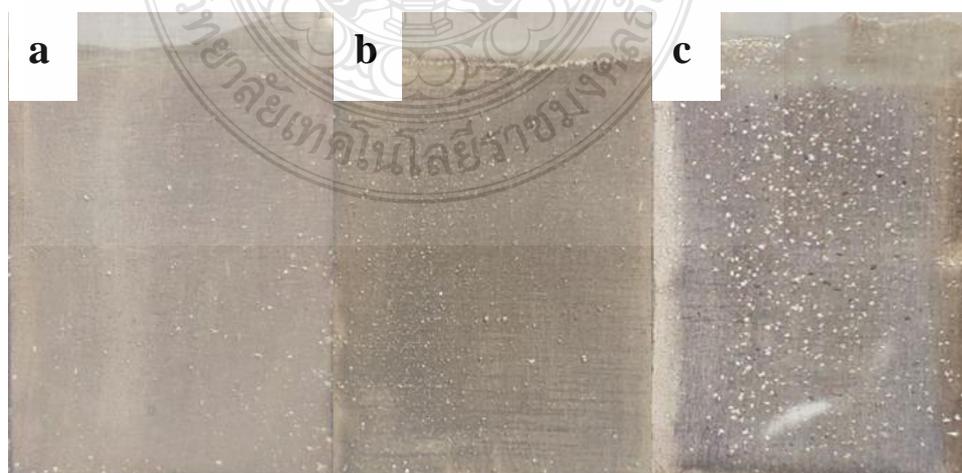
#### 4.2.3 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2

เมื่อทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินร้อยละ 0.1 ถึง 1 โดยน้ำหนัก โดยกระบวนการตรึงทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่ยังไม่ผ่านการเผา พบว่าฟิล์มที่เตรียมได้จากวิธีที่ 1 มีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กเกาะอยู่ที่ผิวของแผ่นอะลูมิเนียม โดยที่ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.1 มีลักษณะฟิล์มสีขาวขุ่น ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.5 มีลักษณะฟิล์มสีน้ำตาลอ่อน และความเข้มข้นเงินร้อยละ 1 มีลักษณะฟิล์มสีน้ำตาล (แสดงดังรูปที่ 4.13)



รูปที่ 4.13 แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินด้วยวิธีที่ 1 ที่ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.1(a), 0.5(b) และ 1(c) โดยน้ำหนัก

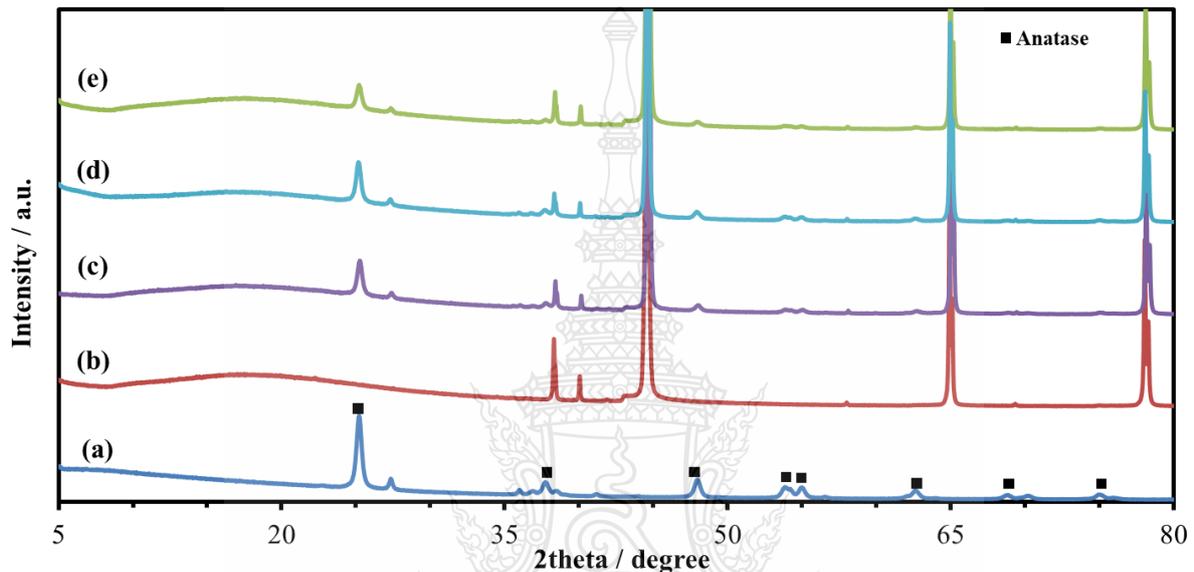
ในส่วนของวิธีที่ 2 มีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็กและมีผลึกสีเงินเกาะอยู่ที่ผิวของแผ่นอะลูมิเนียม โดยที่ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.1 มีลักษณะฟิล์มสีขาวขุ่นมีผลึกขนาดเล็ก ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.5 มีลักษณะฟิล์มสีเทาอ่อนมีผลึกขนาดเล็กเพิ่มขึ้น และความเข้มข้นเงินร้อยละ 1 มีลักษณะฟิล์มสีเทาอ่อนมีผลึกขนาดค่อนข้างใหญ่ (แสดงดังรูปที่ 4.14)



รูปที่ 4.14 แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินด้วยวิธีที่ 2 ที่ความเข้มข้นเงินร้อยละ 0.1(a), 0.5(b) และ 1(c) โดยน้ำหนัก

#### 4.2.4 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Analysis; XRD)

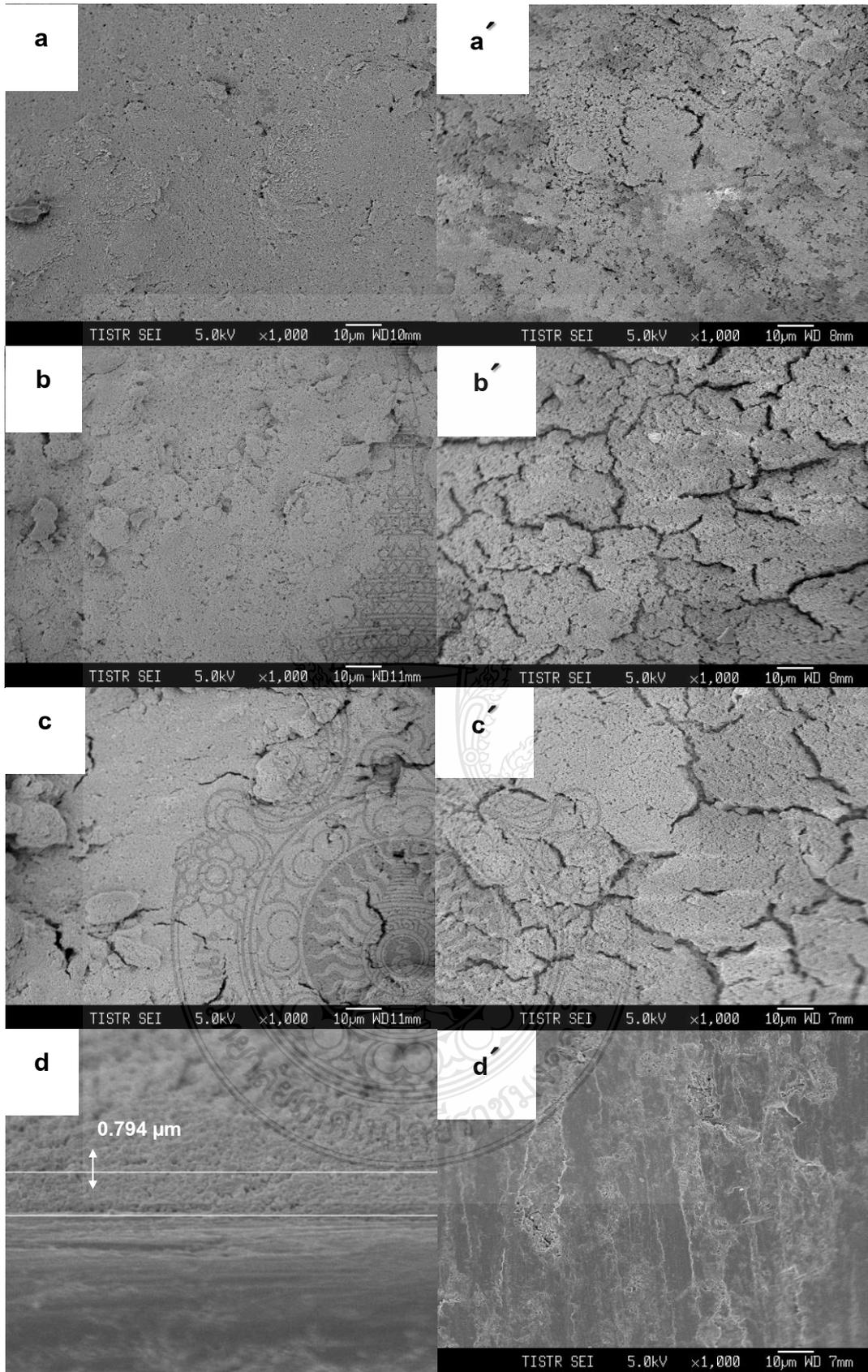
ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(c) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินทั้งวิธีที่ 1(d) และวิธีที่ 2(e) โดยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยจะเห็นว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน ปรากฏสัญญาณพิกตรงกับพิกของไทเทเนียมไดออกไซด์(a) เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นอะลูมิเนียม(b) ซึ่งบ่งบอกลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ว่ามีพิกหลักที่  $2\theta$  คือ  $25.53^\circ$  ของเฟสอนาเทส (anatase) ปรากฏขึ้นบนฐานรองอะลูมิเนียมที่ทำการเคลือบของทั้ง 2 วิธี ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 XRD patterns ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(c) และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1(d) วิธีที่ 2(e) เทียบกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์(a) และแผ่นอะลูมิเนียม(b)

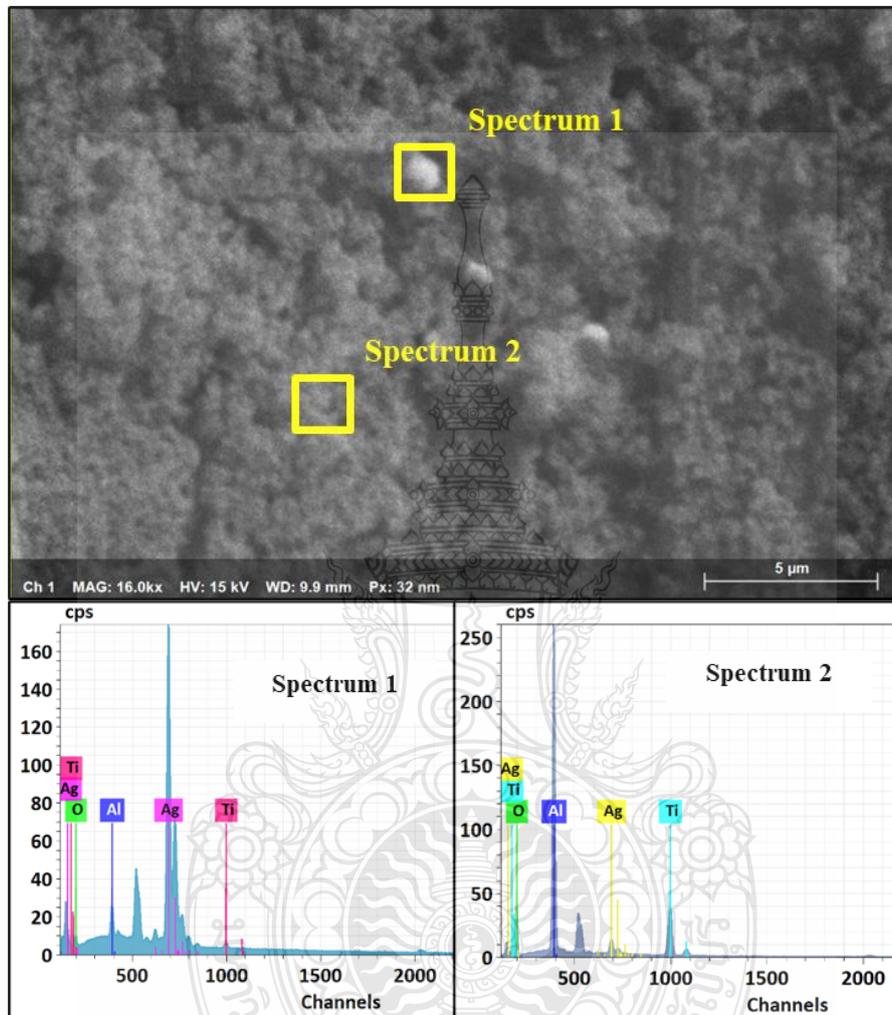
#### 4.2.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่เตรียมได้ของทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 มาทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวที่กำลังขยายต่างๆ เพื่อดูลักษณะของชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้น จากรูปจะเห็นว่าเกิดชั้นฟิล์มของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินบนฐานรองอะลูมิเนียม แต่ยังคงมีรอยแตกร้าวของชั้นฟิล์ม แต่จะเห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 นั้นได้ลักษณะของชั้นฟิล์มที่ดีกว่าวิธีที่ 2 ซึ่งเกิดรอยแตกร้าวอยู่มากบนชั้นฟิล์ม เนื่องจากการเตรียมด้วยวิธีที่ 1 นั้นเตรียมโดยการให้กระแสไฟฟ้าเหนี่ยวนำอนุภาคให้ไปเกาะที่พื้นผิวอะลูมิเนียมโดยตรงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาคจนการเป็นชั้นฟิล์มที่สม่ำเสมอ แต่การเตรียมด้วยวิธีที่ 2 นั้นเกิดจากการนำฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มาทำการตรึงอนุภาคเงินในภายหลัง การกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กจึงมีผลให้ชั้นฟิล์มเกิดได้ไม่สม่ำเสมอเท่าที่ควร และอนุภาคเงินที่เกิดบนชั้นฟิล์มเกิดการจับตัวเป็นผลึก ทำให้อนุภาคเงินไม่กระจายไปทั่วพื้นผิวของฟิล์ม ดังนั้นจากภาพแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีที่ 1 ได้ชั้นฟิล์มที่มีความสม่ำเสมออย่างชัดเจน และภาพตัดขวางของชั้นฟิล์มแสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มโดยมีความหนาประมาณ 1 ไมครอน (ดังรูปที่ 4.16)



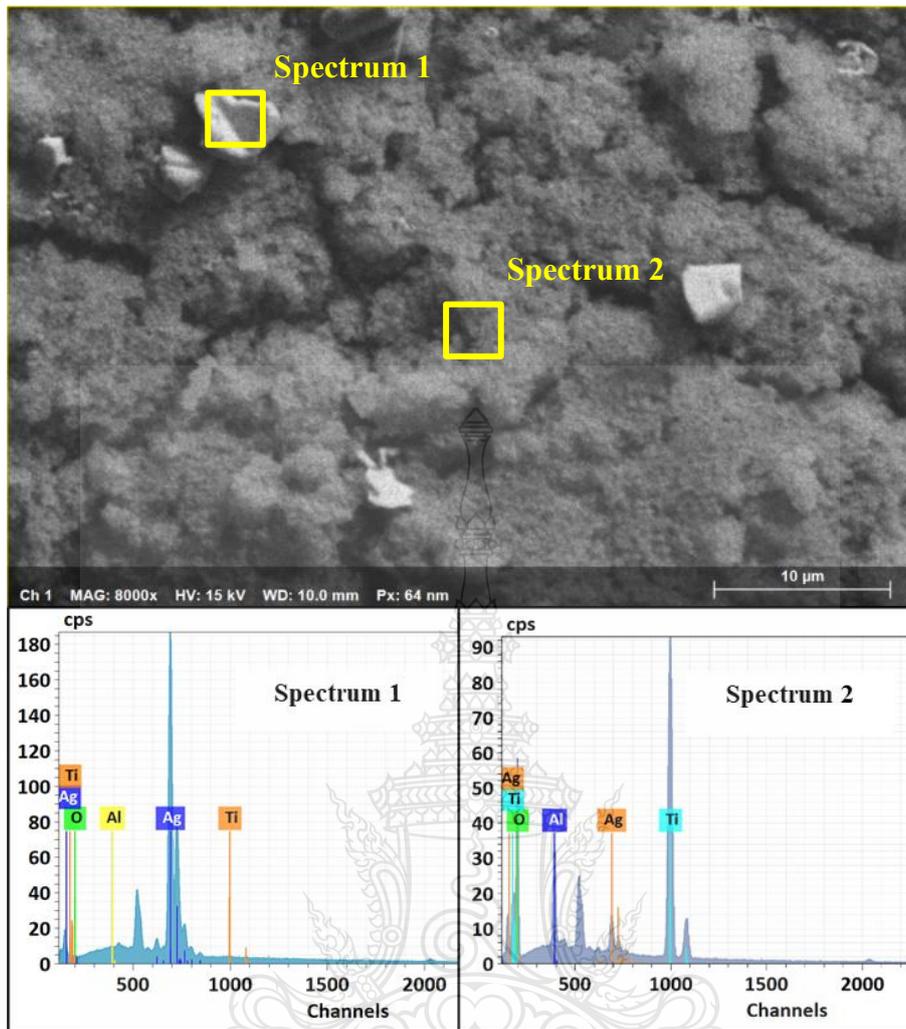
รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของแผ่นอะลูมิเนียม(d') และชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินร้อยละ 0.1, 0.5, 1 ตามลำดับ ทั้งวิธีที่ 1 (a,b,c) วิธีที่ 2 (a'.b'.c') และภาพตัดขวางแผ่นฟิล์ม(d)

สเปกตรัม EDS การวิเคราะห์องค์ประกอบของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 1 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของธาตุในชั้นฟิล์มได้แก่ ไทเทเนียม(Ti), ออกซิเจน (O), อะลูมิเนียม(Al) และ เงิน (Ag) โลหะเงินที่ปรากฏบนพื้นผิวของชั้นฟิล์มในลักษณะผลึกเงินขนาดเล็กอยู่ที่ร้อยละ 67 และในชั้นฟิล์มอยู่ที่ ร้อยละ 3 ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม EDS ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 1

สเปกตรัม EDS การวิเคราะห์องค์ประกอบของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน วิธีที่ 2 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของธาตุในชั้นฟิล์มได้แก่ ไทเทเนียม(Ti), ออกซิเจน (O), อะลูมิเนียม(Al) และ เงิน (Ag) ดังรูปที่ 4.18



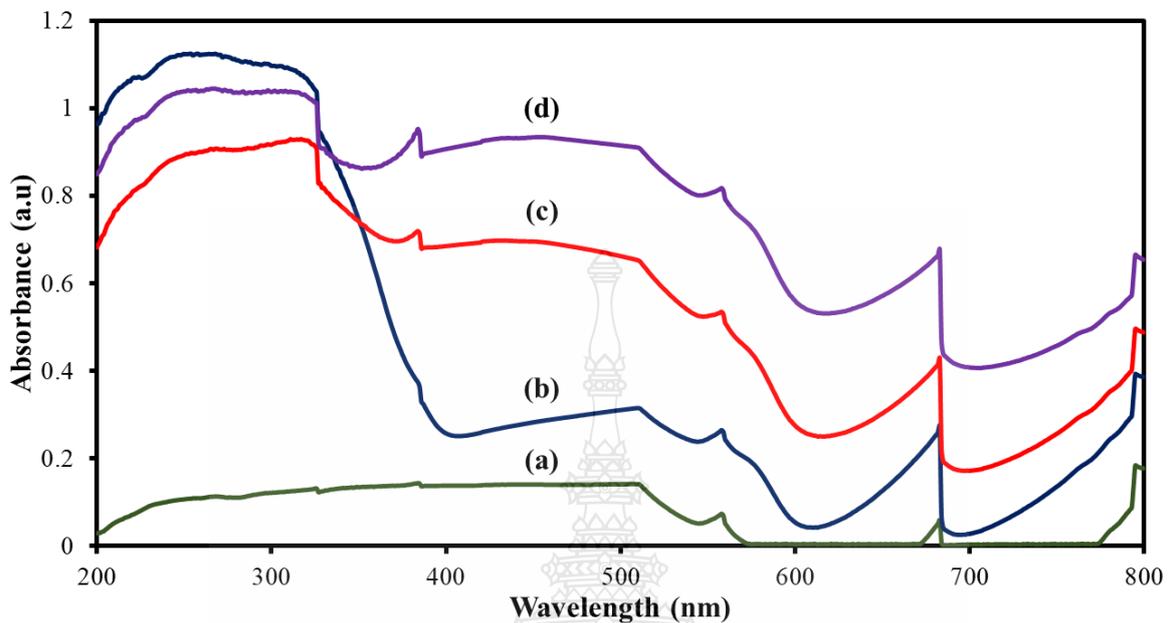
รูปที่ 4.18 สเปกตรัม EDS ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 2

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของธาตุเงินบนพื้นผิวและในชั้นฟิล์ม พบว่าที่พื้นผิวของฟิล์มวิธีที่ 2 มีปริมาณของเงินมากกว่าเพราะว่าเกิดผลึกเงินขนาดใหญ่บนพื้นผิวทำให้ค่าที่แสดงมีมากกว่า แต่ในส่วนของชั้นเนื้อฟิล์มนั้นฟิล์มของวิธีที่ 1 มีปริมาณของเงินอยู่ในชั้นฟิล์มมากกว่าวิธีที่ 2 เล็กน้อย

#### 4.2.6 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 แสดงให้เห็นว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (200 ถึง 400 นาโนเมตร) เหมือนกัน เกิดจากการที่อิเล็กตรอนของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ ในส่วนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินมีการดูดกลืนแสงต่อเนื่องในช่วงแสงตามมองเห็น (400 ถึง 800 นาโนเมตร) เนื่องจากอนุภาคเงินจำนวนเล็กน้อยที่เจือบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในช่วงตามมองเห็นได้ซึ่งเป็นผลทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลติกเพิ่มขึ้นเช่นกัน

แต่จากสเปกตรัมจะเห็นว่าสเปกตรัมของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 1 นั้นมีการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุด ดังนั้นแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินวิธีที่ 1 มีแนวโน้มว่าจะมีคุณสมบัติทางโฟโตคะทาไลติกดีกว่าฟิล์มจากวิธีที่ 2



รูปที่ 4.19 DRS Spectrum ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(b) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 1(d) และวิธีที่ 2(c) เปรียบเทียบกับฐานรองอะลูมิเนียม(a)

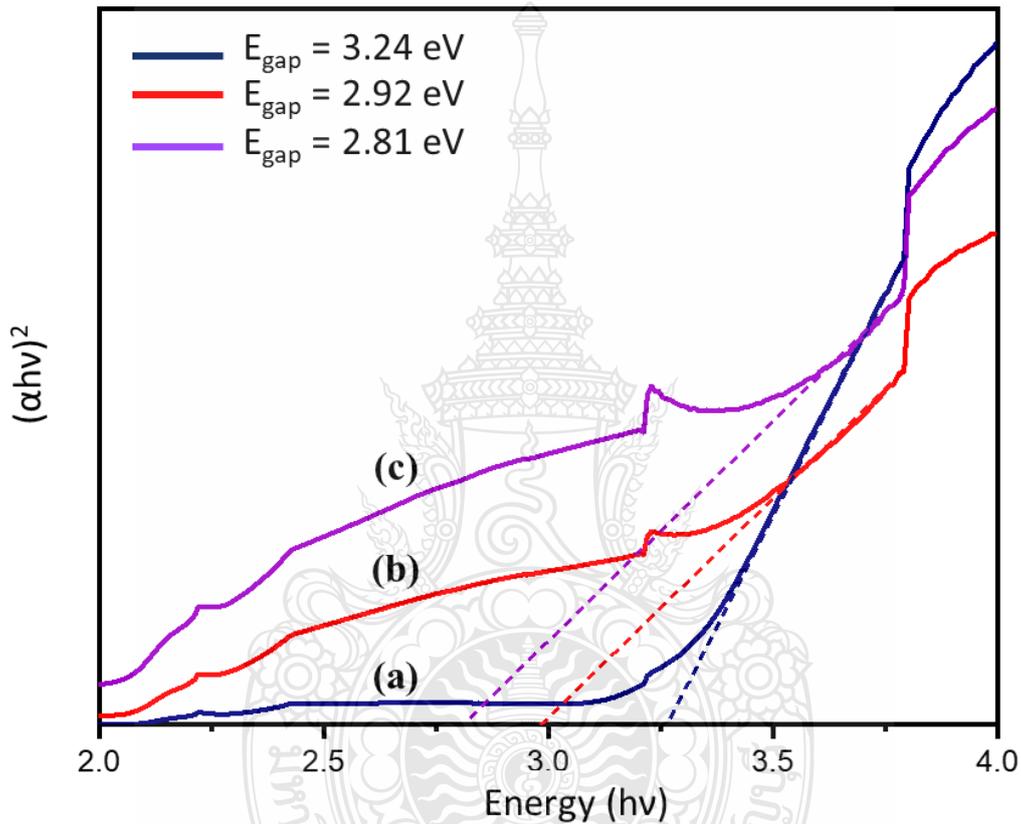
เทคนิค UV-vis diffuse reflectance spectroscopy ถูกนำมาตรวจสอบการดูดกลืนของช่วงความยาวคลื่นและการดูดกลืนของช่วงความยาวคลื่นนี้มาคำนวณหาค่าแถบพลังงานได้จากสมการดังนี้

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,240}{\lambda}$$

เมื่อ  $E_g$  คือ ค่าช่องว่างพลังงาน (eV),  $h$  คือ ค่าคงที่ของ Planck's ( $4.16 \times 10^{-15}$  eV·s),  $c$  คือ ค่าความเร็วของแสง ( $3 \times 10^{17}$  nm/s) และ  $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืน(nm) [36] การดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงของ  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  ดังแสดงใน รูปที่ 4.20 พบว่า  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  มีช่วงการดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงที่สูงกว่า pure  $\text{TiO}_2$  โดยค่าแถบพลังงานลดลงเมื่อมีการเจือเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือเงินเกิดการเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีม่วงอ่อนเพราะเงินที่ปนอยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการแพร่จากเนื้อของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ออกมาสู่ผิวหน้ากลายเป็น  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  หรือ  $\text{AgO}$  นอกจากนี้ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นแถบเวเลนซ์กับแถบการนำไฟฟ้านั้นลดลง และโดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาและเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า ดังนั้นการที่แถบพลังงานของอิเล็กตรอนแคบลง จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น โดยในขั้นแรกได้ทำการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์( $\text{TiO}_2$ ) และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) ของทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ได้ค่าแถบพลังงานดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของแผ่นฟิล์มตัวอย่าง

Sample	ค่าแถบพลังงาน (eV)
TiO <sub>2</sub> Film	3.24
Ag-TiO <sub>2</sub> Film-Method 1	2.81
Ag-TiO <sub>2</sub> Film-Method 2	2.92

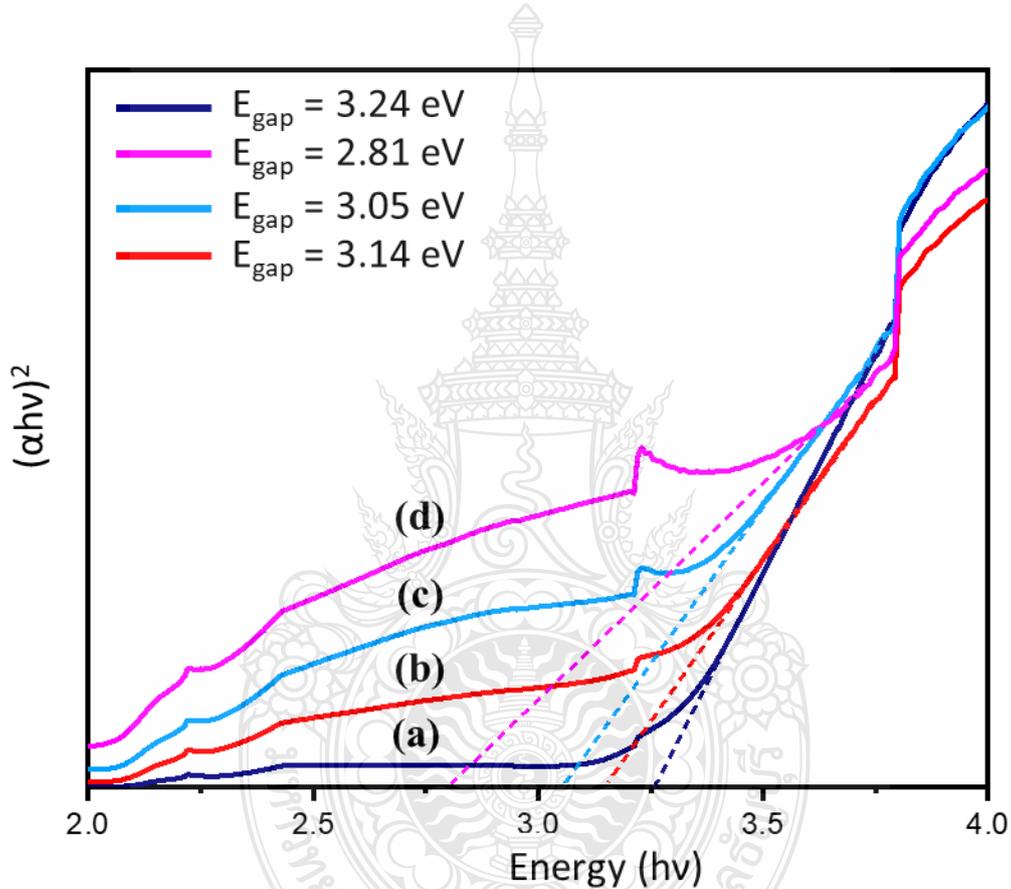


รูปที่ 4.20 DRS Spectrum แสดงค่าแถบพลังงานของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 1(c) และวิธีที่ 2(b)

ต่อมาพบว่าแผ่นฟิล์มตัวอย่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1 ให้ค่าแถบพลังงานลดลงกว่าแผ่นฟิล์มตัวอย่างของวิธีที่ 2 จึงทำการทดสอบแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยของวิธีที่ 1 ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อศึกษาค่าแถบพลังงานของแผ่นฟิล์ม ได้ค่าแถบพลังงานดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่1

Sample	ค่าแถบพลังงาน (eV)
TiO <sub>2</sub> Film	3.24
0.1% Ag-TiO <sub>2</sub> Film-Method 1	2.81
0.5% Ag-TiO <sub>2</sub> Film-Method 1	3.14
1% Ag-TiO <sub>2</sub> Film-Method 1	3.05

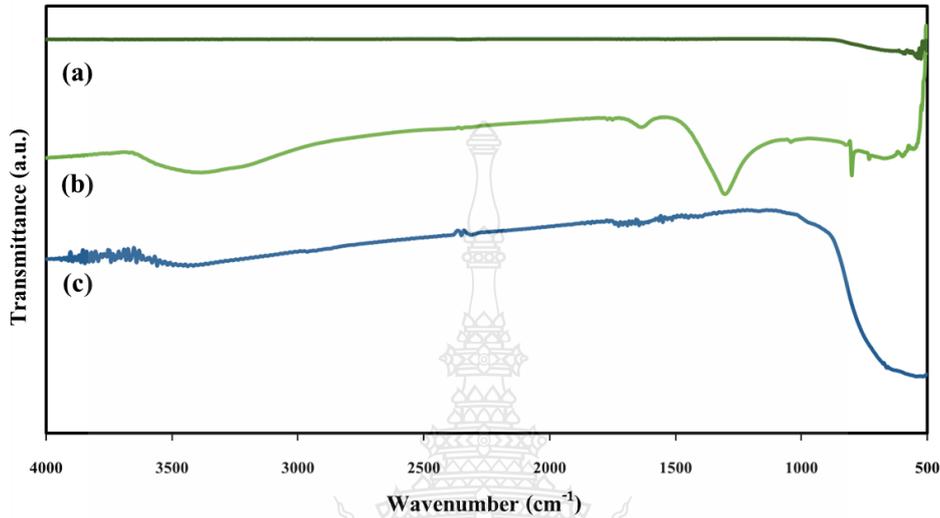


รูปที่ 4.21 DRS Spectrum แสดงค่าแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงินของวิธีที่ 2 ที่ความเข้มข้น 0.1%(d), 0.5%(b), 1.0%(c)

จากผลการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-vis diffuse reflectance spectroscopy พบว่าแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1 นั้นมีค่าแถบพลังงานลดลงมากที่สุด และเมื่อทำการทดสอบแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยเงินที่ปริมาณต่างๆ พบว่าแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก มีค่าแถบพลังงานลดลงมากที่สุดคือ 2.81 eV แสดงให้เห็นว่าแผ่นฟิล์มนี้มีแนวโน้มที่ดีต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic activity)

#### 4.2.7 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy

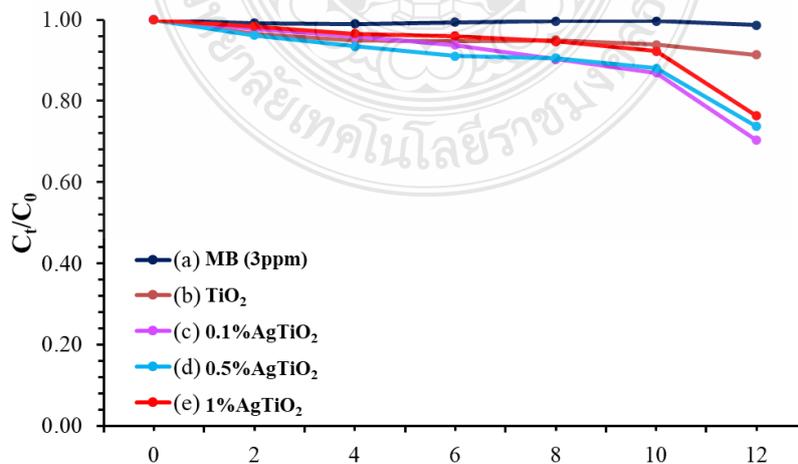
สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  ของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน (รูปที่ 4.22) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น ประมาณ 3400  $\text{cm}^{-1}$  แสดงลักษณะการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H นอกจากนี้ FT-IR สเปกตรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังแสดงพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 500-600  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของการสั่นแบบยืด ของพันธะ Ti-O stretching



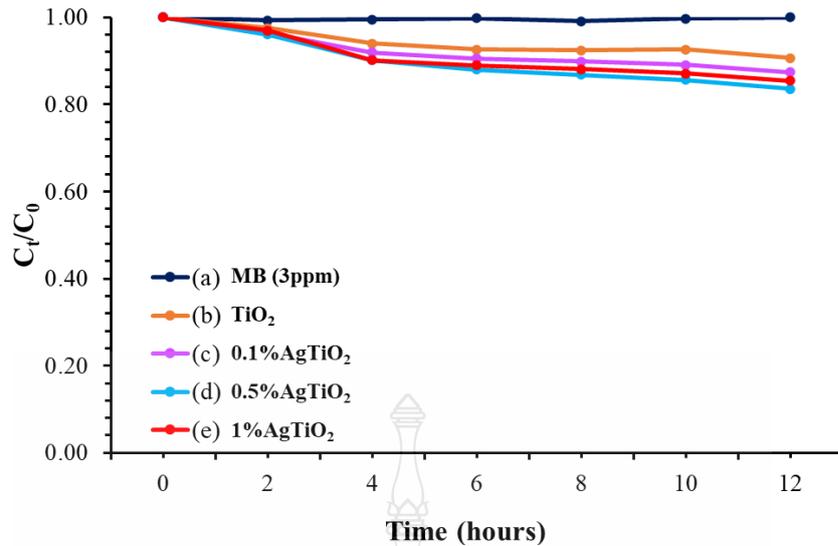
รูปที่ 4.22 FT-IR spectrum ของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์(a), ซิลเวอร์ไนเตรท(b) และแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคเงิน(c)

#### 4.2.8 ผลทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะทาไลติก (Photocatalytic activity)

ทำการทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตคะทาไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยอนุภาคเงินของทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 3 มิลลิกรัมต่อลิตร ภายใต้แสงช่วงตามองเห็น โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูทุกๆ 10 นาทีจนครบเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามองเห็นของฟิล์มวิธีที่ 1



รูปที่ 4.24 กราฟแสดงการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามมองเห็นของฟิล์มวิธีที่ 2

ตารางที่ 4.5 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

Sample	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย	
	แผ่นฟิล์มวิธีที่ 1	แผ่นฟิล์มวิธีที่ 2
TiO <sub>2</sub>	9%	9%
0.1% Ag-TiO <sub>2</sub>	30%	13%
0.5% Ag-TiO <sub>2</sub>	26%	16%
1% Ag-TiO <sub>2</sub>	23%	15%

จากการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามมองเห็นของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 พบว่าในส่วนของ การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มในการย่อยสลายได้ดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ถึงร้อยละ 30 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง และการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 2 ภายใต้แสงช่วงตามมองเห็นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มในการย่อยสลายได้ดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ร้อยละ 16 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง ดังนั้นผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 นั้นได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติทางโฟโตคะทาไลติกที่มีประสิทธิภาพดีกว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 2

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงิน (Ag-doped  $\text{TiO}_2$ ) เป็นองค์ประกอบสำหรับเคลือบแผ่นอะลูมิเนียมด้วยเทคนิคการตกสะสมอิเล็กโทรโฟรีติก (Electrophoretic deposition) โดยศึกษาการเตรียมฟิล์มทั้งหมด 2 วิธี คือ การเตรียมฟิล์มจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินเป็นวิธีที่ 1 และการเตรียมฟิล์มจากอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วค่อยทำการเจือด้วยเงินในภายหลังเป็นวิธีที่ 2 โดยทำการศึกษาคณสมบัติต่างๆ เพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าอนุภาคและแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งที่เจือด้วยเงินและไม่เจือ มีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟสอนาเทส (anatase) ซึ่งบ่งบอกได้ว่าอนุภาคและฟิล์มที่เตรียมขึ้นมีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี และสัญญาณจุดยอดพีคของโลหะเงินไม่ปรากฏชัดเจนเพราะถูกทับซ้อนโดยยอดสูงสุดของเฟสอนาเทส

ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินมีอนุภาคขนาดเล็กเกาะอยู่ที่พื้นผิวมากกว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือและเกิดความไม่สม่ำเสมอของอนุภาคอันเนื่องมาจากปริมาณเงินที่เจือแตกต่างกัน ในส่วนของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ยังคงมีรอยแตกร้าวของชั้นฟิล์ม แต่จะเห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 ได้ชั้นฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอกว่าอย่างชัดเจน และสเปกตรัม EDS จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของธาตุในชั้นฟิล์มได้แก่ ไทเทเนียม (Ti), ออกซิเจน (O), อะลูมิเนียม (Al) และ เงิน (Ag) แสดงให้เห็นว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมขึ้นทั้งวิธีที่ 1 และวิธีที่ 2 ในส่วนของพื้นผิวและชั้นเนื้อฟิล์มนั้นมีโลหะเงินอยู่

ผลการวิเคราะห์ค่าแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV-vis diffuse reflectance spectroscopy พบว่าการดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงของแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินมีช่วงการดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นแสงที่สูงกว่าแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินของวิธีที่ 1 นั้นมีค่าแถบพลังงานลดลงมากที่สุด และเมื่อทำการทดสอบแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยเงินที่ปริมาณต่างๆ พบว่าแผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก มีค่าแถบพลังงานลดลงมากที่สุดคือ 2.81 eV แสดงให้เห็นว่าแผ่นฟิล์มนี้มีแนวโน้มที่ดีต่อกระบวนการโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic activity) มากที่สุด

เมื่อนำมาวิเคราะห์ Photocatalytic activity พบว่าภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินร้อยละ 1 โดยน้ำหนักมีประสิทธิภาพดีที่สุดคือร้อยละ 95 ภายใน 60

นาที่ และภายใต้การฉายแสงช่วงตามองเห็นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักมีประสิทธิภาพดีที่สุดคือร้อยละ 77 ภายใน 60 นาที รวมไปถึงอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเจือด้วยเงินร้อยละ 0.5 และ 1 โดยน้ำหนัก ที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงตามองเห็นเช่นกัน ซึ่งตรงข้ามกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือร่วมที่ไม่ตอบสนองต่อช่วงแสงตามองเห็น ทำให้ประสิทธิภาพทางโฟโตคะทาไลติกด้อยลง ในส่วนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 นั้นได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติทางโฟโตคะทาไลติกที่มีประสิทธิภาพดีกว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 2 โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เจืออนุภาคเงินที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักจากวิธีที่ 1 มีแนวโน้มในการย่อยสลายได้ดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีย้อมได้ถึงร้อยละ 30 ภายในเวลา 12 ชั่วโมง

จากการศึกษาสภาวะการเตรียม การวิเคราะห์ การทดสอบถึงคุณลักษณะและคุณสมบัติต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินจาก 2 วิธีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม ทางผู้วิจัยสังเกตเห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีที่ 1 คือการนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงินมาเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค EPD นั้นมีความเหมาะสมมากกว่าและมีคุณสมบัติในการย่อยสลายนําสีย้อมเมทิลีนบลูในช่วงแสงตามองเห็นได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อยอดแนวความคิดในงานด้านการบำบัดน้ำได้ต่อไป



## บรรณานุกรม

- [1] W. Choi, Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications, *Catalysis Surveys from Asia*, 10 (2006) 16-28.
- [2] G. Doganli, B. Yuzer, I. Aydin, T. Gultekin, A.H. Con, H. Selcuk, S. Palamutcu, Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO<sub>2</sub> coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement, *Journal of Coatings Technology and Research*, 13 (2016) 257-265.
- [3] I.U. Rathnayake, H. Ismail, C.R. De Silva, N.D. Darsanasiri, I. Bose, Antibacterial effect of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated natural rubber latex foam under visible light conditions, *Iranian Polymer Journal*, 24 (2015) 1057-1068.
- [4] L. Zhang, Q. Gao, Y. Han, Zn and Ag Co-doped Anti-microbial TiO<sub>2</sub> Coatings on Ti by Micro-arc Oxidation, *Journal of Materials Science & Technology*, 32 (2016) 919-924.
- [5] Y. Miao, X. Xu, K. Liu, N. Wang, Preparation of novel Cu/TiO<sub>2</sub> mischcrystal composites and antibacterial activities for Escherichia coli under visible light, *Ceramics International*, 43 (2017) 9658-9663.
- [6] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, A novel Ce, C-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light, *Applied Surface Science*, 256 (2009) 884-888.
- [7] G. Cheng, F. Xu, J. Xiong, F. Tian, J. Ding, F.J. Stadler, R. Chen, Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized TiO<sub>2</sub>-carbon materials hybrids, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 1949-1962.
- [8] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 6656-6665.

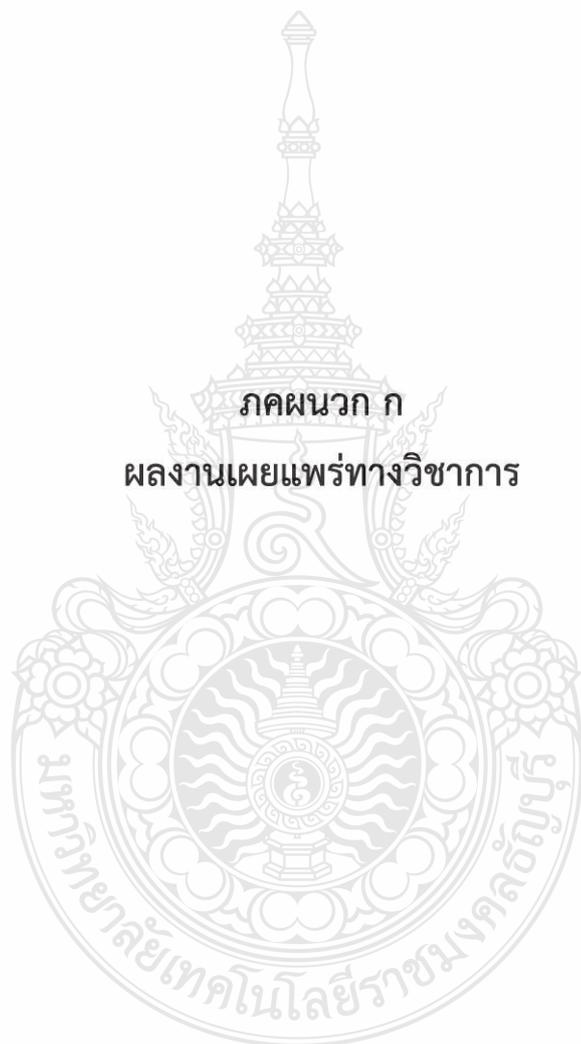
- [9] Y. Park, W. Kim, H. Park, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, Carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 355-361.
- [10] H. Andreas, M. Piotr, Z. Adriana, H. Jan, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> Immobilized on glass beads, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 45 (2010) 49-56.
- [11] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [12] M. Pelaez, et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [13] สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Online), Available:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide)
- [14] S.J. Bao, Q.L. Bao, C.M. Li, Z.L. Dong, Novel porous anatase TiO<sub>2</sub> nanorods and their high lithium electroactivity, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1233-1238.
- [15] C.Dechakiatkrai, J.Chen, C. Lynam, S. Phanichphant, G.G. Wallace, Photocatalytic degradation of methanol using titanium dioxide/single walled carbon nanotube composite, *J. Electrochem. Soc.* 154(5) (2007) A407- A411.
- [16] ชลดา อีรการุณวงศ์ (2555). วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์: การสังเคราะห์ โครงสร้าง และการประยุกต์ใช้. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 14 ฉบับที่ 1 มกราคม – มีนาคม 2555
- [17] ภิญญ์ชิตา มุ่งการดี, ฉลาด บรรเทา และชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกมล. (2551). การบำบัดน้ำเสียโรงงานกระดาษด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์. การประชุมวิชาการเทคโนโลยี และนวัตกรรมสำหรับการ พัฒนาอย่างยั่งยืน คณะวิศวกรรมศาสตร์
- [18] Karunmethakul C., Modification of titanium dioxide surfaces to enhance photocatalytic activity, thesis industrial chemistry, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok, 2006.

- [19] M. R. Narayan and A. Raturi, Deposition and characterisation of titanium dioxide films formed by electrophoretic deposition, *Int. J. Materials Engineering Innovation*, 3 (2012) 1.
- [20] N. Ghrairi and M. Bouaicha, Structural, morphological, and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by the electrophoretic deposition technique, *Ghrairi and Bouaicha Nanoscale Research Letters*, 7 (2012) 357.
- [21] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 1–61.
- [22] S. A. Ab. Aziz, M. N. Tumiry, H. Taib, Effect of Voltage and Suspension Medium on Titania (TiO<sub>2</sub>) Film Prepared By Electrophoretic Deposition (EPD), *Advanced Materials Research*, 576 (2012) 569-572
- [23] W.J. Korzun and W.G. Miller, Monitoring the stability of wavelength calibration of spectrophotometer, *Clin. Chem.* 32(1) (1986) 162-165.
- [24] บัญชา อนุบุญสมบัติ. การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน. สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น) 2554.
- [25] ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.). บริการด้านวิเคราะห์และทดสอบ ทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. หน้า 6.
- [26] Tobaldi DM, Piccirillo C, Rozman N, Pullar RC, Seabra MP, Škapin AS, et al. Effects of Cu, Zn and Cu-Zn addition on the microstructure and antibacterial and photocatalytic functional properties of Cu-Zn modified TiO<sub>2</sub> nano-heterostructures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 330 (2016) 44-54.
- [27] Veres A., Menesi J., Juhasz A., Berkesi O., Abraham N., Bohus G., Oszko A., Pótári G., Buzás N., Janovák L., Dekany I. Photocatalytic performance of silver-modified TiO<sub>2</sub> embedded in poly(ethyl-acrylate-co-methyl metacrylate) matrix, *Colloid and Polymer Science*, 292(1) (2014) 207-217.

- [28] X.F. Lei,, X.X. Xue, H. Yang, Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light, *Applied Surface Science*, 321 (2014) 396-403
- [29] L. Jiang, G. Zhou, J. Mi, Z. Wu, Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO<sub>2</sub>/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst, *Catalysis Communications*, 24 (2012) 48–51
- [30] Trang T.T. Nguyen, Vinh Q. Tran, Khanh H. Nguyen, Tan M. Nguyen, Nam T.H. Le, Fabrication and Photocatalytic Activity of Ag/TiO<sub>2</sub> Powder Immobilized TiO<sub>2</sub> Thin Film in Methyl Orange Mineralization, Nguyen et al. *Int. J. Res. Chem. Environ.*, 5(2) (2015) 1-8
- [31] Chuang H-Y., Chen D-H, Fabrication and photoelectrochemical study of Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin film electrode, *Int J hydro ener*, 36(16) (2011) 9487-9495.
- [32] A. K. Singh and Umesh T. Nakate, TiO<sub>2</sub> Microwave Synthesis, Electrophoretic Deposition of Thin Film, and Photocatalytic Properties for Methylene Blue and Methyl Red Dyes, Hindawi Publishing Corporation ISRN Nanotechnology (2014)
- [33] F. Nyongesa, B. Aduda, Electrophoretic Deposition of Titanium Dioxide Thin Films for Photocatalytic Water Purification Systems, *Advances in Materials*, 6(4) (2017) 31-37
- [34] M. Nunõ, R. J. Ball, C. R. Bowen, R. Kurchania, G. D. Sharma, Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO<sub>2</sub> coatings, *J Mater Sci.*, 50 (2015) 4822–4835
- [35] M. Laamari, A. Ben Youssef and L. Bouselmi, M. Laamari, A. Ben Youssef and L. Bouselmi, *Water Science & Technology*, May 2016
- [36] Mani, R.K., Padmanathan, N., Devaraj, S.L., Christopher, K.C., Structural features and existence of three photon absorption in Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, synthesized by sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013) 432-437.

ภาคผนวก





เข้าร่วมการนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) โดยนำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ ณ กรุงเทพมหานคร



**CHEMISTRY FOR CATALYZING SUSTAINABILITY AND PROSPERITY**  
 FEBRUARY 13 - 14, 2020 || IMPACT FORUM, MUANG THONG THANI, NONTHABURI, THAILAND




## Fabrication and Photocatalytic Activity of Ag-doped TiO<sub>2</sub> Film prepared by Electrophoretic Deposition Technique for Wastewater Treatment

**Nutthanun Rungfa<sup>1\*</sup>, Siriporn Larpiattaworn<sup>2</sup>, and Singto Sakulkhaemaruethai<sup>1</sup>**

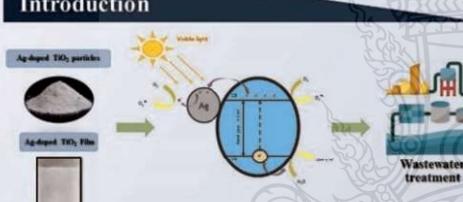
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Pathumthani THAILAND 12110  
<sup>2</sup> Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Klong 5, Klong Luang, Pathumthani THAILAND 12120  
 Phone +66 2549 3539, Fax +66 2549 4119, \*E-mail: nutthanun\_r@mail.rmUTT.ac.th

---

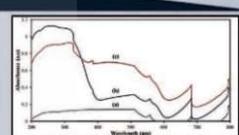
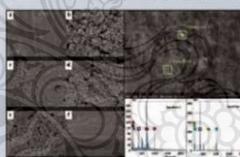
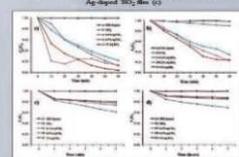
### Abstract

The preparation procedure of Ag-doped titanium dioxide (Ag-doped TiO<sub>2</sub>) film coated on aluminium plate by electrophoretic deposition (EPD) technique was studied. Various conditions; applied potential deposition (20-80 V), deposition time (1-3 min), and Ag concentrations (0.1-1.0wt %) were studied. Then, the obtained Ag-doped TiO<sub>2</sub> film coated on aluminium plates were calcined at 500° C for 1 hour. The Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were characterized using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD). SEM micrographs showed that the thickness of films was about 1 µm. Photocatalytic activity of Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts was also analyzed based on the decomposition reaction of methylene blue dyes under UV and visible light irradiation. The results showed that the photocatalyst could degrade over 95% (UV light) and 77% (visible light) of methylene blue (MB) dye within 60 min. The TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> films also have disadvantages in their applications for wastewater treatment compared to catalysts.

### Introduction

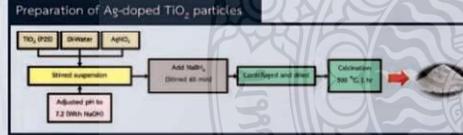


### Results

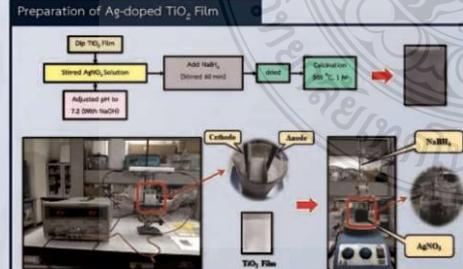





### Experimental

#### Preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> particles



#### Preparation of Ag-doped TiO<sub>2</sub> Film



### Conclusion

The characterization results showed that the surface of the TiO<sub>2</sub> thin film was uneven and rough. The presence of Ag particles in the TiO<sub>2</sub> powder immobilized increased the photocatalytic activity. But Ag particles in the TiO<sub>2</sub> films immobilized decreased the photocatalytic activity. Towards Ag particles hiding on the TiO<sub>2</sub> film surface, the Photocatalytic degradation efficiency is reduced.

The result showed that photocatalytic activity for the degradation of methylene blue (MB) of 1% Ag-doped TiO<sub>2</sub> (more than 95%) within 60 min under the UV irradiation and 0.1% Ag-doped TiO<sub>2</sub> (more than 77%) within 60 min under visible irradiation. TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> films also have disadvantages in their application for wastewater treatment.

### References

- Francis, N.; Bernard, A. Electrophoretic Deposition of Titanium Dioxide Thin Films for Photocatalytic Water Purification Systems, *Advances in Materials*, 2017, 6, 31-37.
- Chen Y.; Shen C.; Wang, J.; Xiao, G.; Luo, G. Green Synthesis of Ag-TiO<sub>2</sub> Supported on Porous Glass with Enhanced Photocatalytic Performance for Oxidative Desulfurization and Removal of Dyes under Visible Light, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6, 13276-13286.
- Veres, A.; Menezi, J.; Juliane, A.; Berkesi, O.; Alrahman, N.; Bolau, G.; Ozko, A.; Pótiari, G.; Buzás, N.; Janovik, L.; Dekany, I. Photocatalytic performance of silver-modified TiO<sub>2</sub> embedded in poly(ethyl-acrylate-co-methyl-methacrylate) matrix, *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(1), 207-217.
- Govindhan, P.; Pragathiwanan, C. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites towards photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2016, 27, 8778-8785.

### Acknowledgment

We thank to the Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, RMUTT, and the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) for financial support



## Fabrication and photocatalytic activity of Ag-doped TiO<sub>2</sub> film prepared by electrophoretic deposition technique for wastewater treatment

Nutthanun Rungfa<sup>1\*</sup>, Siriporn Larpiattaworn<sup>2</sup>, Singto Sakulphaemaruethai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), Pathum Thani, Thailand

<sup>2</sup> Department of Expert Centre of Innovative Materials, Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), Pathum Thani, Thailand

\*E-mail: nutthanun\_r@mail.rmutt.ac.th

The preparation procedure of Ag-doped titanium dioxide (Ag-doped TiO<sub>2</sub>) film coated on aluminium plate by electrophoretic deposition (EPD) technique was studied. Various conditions; applied potential deposition (20-80 V), deposition time (1-3 min), and Ag concentrations (0.1-1.0wt %) were studied. Then, the obtained Ag-doped TiO<sub>2</sub> film coated on aluminium plates were calcined at 500°C for 1 hour. The Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were characterized using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD). SEM micrographs showed that the thickness of films was about 1 μm. Photocatalytic activity of Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts was also analyzed based on the decomposition reaction of methylene blue dyes under UV and visible light irradiation. The results showed that the photocatalyst could degrade over 95% (UV light) and 77% (visible light) of methylene blue (MB) dye within 60 min. The TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> films also have disadvantages in their applications for wastewater treatment compared to catalysts.

### 1. Introduction

The environmental contamination caused by organic dyes has become one of the most serious problems in the most recent decades. Organic dyes are high pollutant which possesses a durable, difficult biodegradable structure and is highly toxic to humans and animals. If are not handled, they will cause serious environmental pollution and destruction of aquatic ecosystems.<sup>1,2</sup>

TiO<sub>2</sub> semiconductor has been applied to important issues such as environmental decontamination of water and air. When particles of TiO<sub>2</sub> are illuminated with energies greater than the band-gap energy of the TiO<sub>2</sub>, they will produce electron-hole (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) pairs. These e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs can move to the surface of the TiO<sub>2</sub> particles to initiate the redox reactions of organic compounds adsorbed on TiO<sub>2</sub> surface to complete mineralization of organic matter to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Some metal ion doping is employed to alter electronic structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> to extend photoresponse into the visible light region and slow down

the recombination rate of photo-generated e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs. The metal ions often used for doping process are Zn, Cu, Pt, Au, Ag, etc.<sup>3,4,5</sup>

Electrophoretic deposition (EPD) is one of the efficient techniques being developed for processing of ceramics, thin film coatings, and composite materials from colloidal suspensions on metallic substrates. EPD offers advantages of low cost, process simplicity, uniformity of deposition, control of deposit thickness, microstructural homogeneity, and deposition on complex shaped substrates, including the potential to infiltrate porous substrates.<sup>6,7</sup>

In this paper, the fabrication and evaluation of the mineralization of methylene blue (MB) by using the Ag-doped TiO<sub>2</sub> powder and Ag-doped TiO<sub>2</sub> thin film to increase photocatalytic efficiency of pure TiO<sub>2</sub> powder and TiO<sub>2</sub> thin film were investigated.

### 2. Materials and Methods

MN80

## 2.1 Materials

The TiO<sub>2</sub> used was P25 from Evonik consisting of 80% anatase phase and 20% rutile phase (weight percentage), Silver nitrate (Sigma-Aldrich, > 99%), Sodium borohydride (Sigma-Aldrich, > 98%), Isopropyl alcohol (Merck), Acetone (Merck), Acetylacetone (Sigma-Aldrich), deionized water and Methylene blue (MB).

## 2.2 Preparation of the silver-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Ag-doped TiO<sub>2</sub>)

Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with silver loadings of 0.1, 0.5 and 1.0wt.% were prepared by drying dispersions of Degussa P25 TiO<sub>2</sub> in 100 ml of double distilled water; then, 40 ml of AgNO<sub>3</sub> solution was added to the suspension, and it was vigorously stirred. The pH was adjusted to 7.2, and then, 60 ml 0.04 M NaBH<sub>4</sub> solution was added dropwise to the suspension. The photocatalyst suspension was stirred for 60 min, washed with double distilled water, centrifuged, dried overnight at 100 °C and then annealed at 500 °C in a muffle furnace for 1 h.

## 2.3 Preparation of the TiO<sub>2</sub> Film

Electrophoretic deposition (EPD) was carried out using either an isopropanol based solution which consisted of 30 ml of isopropanol, 15 ml of acetone and 0.5 ml of acetylacetone, and 1 %w/v of TiO<sub>2</sub> powder. Following the addition of these constituents, intimate mixing was ensured by ultrasonicating the solution for 10 min before deposition.

The preparation of thin films was made by electrophoretic deposition from a suspension TiO<sub>2</sub>. The preparation of the films was described previously. A voltage of 20-80 V is applied between the two electrodes of the same remote area of 1 cm during several deposition times of 1-3 min to evaluate deposition time both on thickness and photocatalytic activity. After deposition, the plates are dried overnight at 100 °C

## 2.4 Preparation of the silver-modified TiO<sub>2</sub> Film (Ag-doped TiO<sub>2</sub> Film)

Ag-doped TiO<sub>2</sub> film with silver loadings of 0.1, 0.5 and 1.0wt.% was prepared by dipping TiO<sub>2</sub> in 100 ml of AgNO<sub>3</sub> solution, and it was vigorously stirred. The pH was adjusted to 7.2, and then, 20 ml 0.04 M NaBH<sub>4</sub> solution was added dropwise, was stirred for 60 min, washed with double distilled water, centrifuged, dried overnight at 100 °C and then annealed at 500 °C in a muffle furnace for 1 h.

## 2.5 Characterization

The surface morphology studies prepared Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and films were analyzed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM-6510) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used to find out its elemental composition. The crystalline structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD, XRD-6000). Absorption spectrum was recorded using UV-Vis spectrophotometer (Lambda 35). A diffuse reflectance spectrum (DRS) of the nanocomposite was taken using RSA-PE-20 DRS accessory of UV-Vis spectrophotometer.

## 2.6 Photocatalytic measurement

The methylene blue (MB) molecule was selected as a target pollutant to assess photocatalytic performance of Ag doped TiO<sub>2</sub> catalysts and films. The photo-degradation of MB experiments was exploited in a homemade reactor, at room temperature. All tests were performed using a light source with UV light (PHILIPS TUV-F17T8/18W) and visible light (CKL JZ-50/50W).

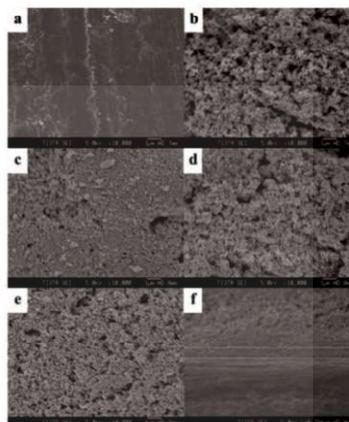
The photocatalytic measurement for the Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts in an MB dye in water was used to evaluate the photocatalytic activities of the prepared samples. Among the catalytic experiment was consistent for the catalyst dosage 100 mg samples were suspension of the 100 ml after being dispersed in an ultrasonic bath for 5

min, the solution was stirred for 10 min in the dark to reach the adsorption desorption equilibrium between the catalyst and MB dye. Then, the suspension was exposed to the UV light and visible light. The distance between the lamp and the beakers was kept at 10 cm for all specimens. The samples were collected at given time intervals and the dye concentration was measured by using UV-Vis spectroscopy (at wavelength of 664 nm). After collecting the absorbance of MB, the absorbance values were converted to concentration values.

### 3. Results & Discussion

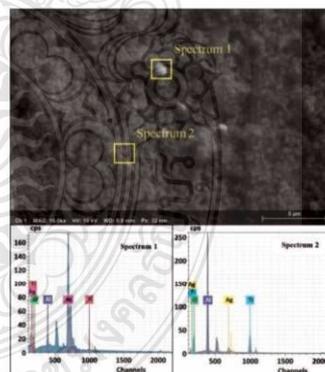
#### 3.1 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analysis

The FE-SEM analysis shows that the particles arranged in film layers have a diameter of about 50 - 100 nm. On the FE-SEM micrographs (Figure 1), it was found that the presence of the cracks was a result of the shrinkage process when the thin films were calcined at high temperatures. The spherical particles with relatively uniform sizes arranged in overlapped layers (Figure 1(b-e)).<sup>8,9</sup> FE-SEM images of the cross-section of fabricated TiO<sub>2</sub> thin films (Figure 1(f)) showed that the thickness of films was about 1 μm and no distinction between the different coatings.



**Figure 1.** SEM images of Aluminium plate (a), TiO<sub>2</sub> film (b), (0.1-1.0%) Ag-doped TiO<sub>2</sub> film (c-e), Cross-section of TiO<sub>2</sub> film (f) at 10,000x.

These Ag-doped TiO<sub>2</sub> films were element analysis of the EDS spectrum have presented in the Ti, O, Al, and Ag in (Figure 2). The FE-SEM image of Ag-doped TiO<sub>2</sub> films Ag present in the catalysis on the surface (67%atom) and film layer (3%atom).

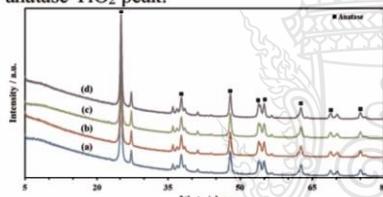


**Figure 2.** EDS results of Ag-doped TiO<sub>2</sub> films.

MN82

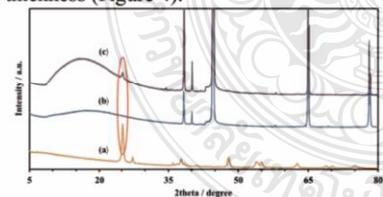
### 3.2 X-ray diffraction (XRD) analysis

The crystalline phase of the Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared was characterized by X-ray diffraction (Figure 3). XRD pattern of synthesized catalyst sample indicated the existence of peaks at the diffraction angle 2θ of 25.53, 38.34, 48.38, 54.61, 55.64, 63.21, 69.14, 75.42 corresponding to the (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), and (215) which could be attributed to the anatase phase in the TiO<sub>2</sub> (JCPDS, No. 82-0514). The XRD patterns of Ag doped TiO<sub>2</sub> and commercial TiO<sub>2</sub> revealed that there was not a typical peak of silver in prepared Ag-doped TiO<sub>2</sub> powder. The possible reasons for this might be the concentration of silver was too low to be detected by XRD or the diffraction peak of silver at 2θ = 37.8° was overlapped by the anatase TiO<sub>2</sub> peak.<sup>10</sup>



**Figure 3.** XRD patterns of TiO<sub>2</sub> NPs (a), (0.1-1.0%) Ag-doped TiO<sub>2</sub> NPs (b-d).

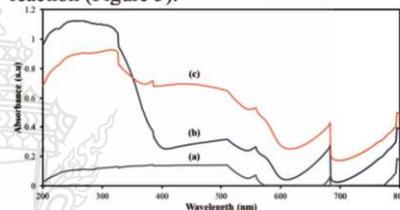
XRD pattern of synthesized TiO<sub>2</sub> film sample indicated the existence of peaks at the diffraction angle 2θ of 25.3 characterized anatase crystalline phase. But the peak is small because the film layer has a small thickness (Figure 4).



**Figure 4.** XRD pattern of TiO<sub>2</sub> NPs (a), Aluminium plate (b) and TiO<sub>2</sub> film

### 3.3 UV-Vis diffuse reflectance spectra

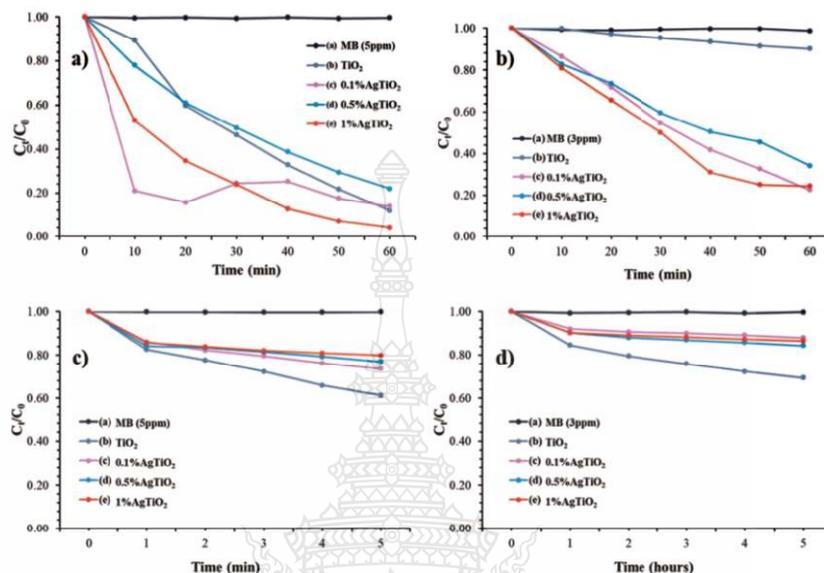
The DRS spectra of TiO<sub>2</sub> films of the sample absorbs at the transition peaks UV region, where is due to the e<sup>-</sup> promoting for the TiO<sub>2</sub> NPs among the valence band to the conduction band. TiO<sub>2</sub> films adding to the Ag particle the presence of a continuing absorption band range of 400 to 800 nm, which is a good concurrence of TiO<sub>2</sub>. Owing to the TiO<sub>2</sub> films is an additional small amount of Ag NPs doped on TiO<sub>2</sub> surface. Hence the Ag-doped TiO<sub>2</sub> films display stronger absorption intensity speaks in the visible region, a result indicating for higher enhance the photocatalytic activity for the reaction (Figure 5).<sup>11</sup>



**Figure 5.** DRS spectra of Aluminium plate (a), TiO<sub>2</sub> film (b), Ag-doped TiO<sub>2</sub> film (c).

### 3.4 Photocatalytic activity

The photocatalytic degradation of MB organic dyes was performed in the presence of Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and films. The photodegradation of MB was monitored by recording the absorption spectra with respect to time of light irradiation. The absorption intensity of MB at 664 nm was decreased on increasing the irradiation time. This clearly depicts that on increasing the irradiation time, the concentration of MB was decreased. Due to, The e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs move to the surface of the TiO<sub>2</sub> particles to initiate the redox reactions of organic compounds adsorbed on TiO<sub>2</sub> surface to complete mineralization of organic matter to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.



**Figure 6.** Photocatalytic degradation MB dye of Ag-doped TiO<sub>2</sub> catalysts and films under UV light (a,c) and visible light (b,d) respectively.

The percentage efficiency of catalytic dye degradation was following equation

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Where  $C_0$  is the initial concentration solution of MB dye,  $C_t$  is the concentration at the degradation time of MB dye. Figure 6 shows the photodegradation efficiencies of Ag-doped TiO<sub>2</sub> catalysts towards MB, which was found to be 95% (1% Ag-doped TiO<sub>2</sub>, UV light) and 77% (0.1% Ag-doped TiO<sub>2</sub>, visible light) within 60 min. However, the Ag-doped TiO<sub>2</sub> films are still disadvantages in evaluating the degradation of an MB dye. Ag NPs immobilized on the surface of TiO<sub>2</sub> film might reduce the photocatalytic processes that are less effective. The major criteria for the enhanced photocatalytic activity are Fermi level equilibration between TiO<sub>2</sub> and Ag

NPs where it acts electron trap and plasmonic absorption of Ag NPs.<sup>12</sup>

#### 4. Conclusion

The Ag-doped TiO<sub>2</sub> powder immobilized TiO<sub>2</sub> thin film and Ag-doped TiO<sub>2</sub> thin film coated on aluminium plate substrate by electrophoretic deposition (EPD) technique were successfully fabricated.

The characterization results showed that the surface of the TiO<sub>2</sub> thin film was uneven and rough. The presence of Ag particles in the TiO<sub>2</sub> powder immobilized increased the photocatalytic activity. But Ag particles in the TiO<sub>2</sub> films immobilized decreased the photocatalytic activity. Towards Ag particles hiding on the TiO<sub>2</sub> film surface, the Photocatalytic degradation efficiency is reduced.

MN84

The result showed that photocatalytic activity for the degradation of methylene blue (MB) of 1% Ag-doped TiO<sub>2</sub> (more than 95%) within 60 min under the UV irradiation and 0.1% Ag-doped TiO<sub>2</sub> (more than 77%) within 60 min under visible irradiation. TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> films also have disadvantages in their application for wastewater treatment.

#### Acknowledgements

We thank to the Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, RMUTT, and the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) for financial support

#### References

- Francis, N.; Bernard, A. *Adv. Mater.*, **2017**, *6*, 31-37.
- Chen Y.; Shen C.; Wang, J.; Xiao, G.; Luo, G. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 13276–13286.
- Choi, W. *Catal. Surv. Asia* **2006**, *10*, 16-28.
- Zhang, L.; Gao, Q.; Han, Y. *J. Mater. Sci. Technol.* **2016**, *32*, 919-924.
- Miao, Y.; Xu, X.; Liu, K.; Wang, N. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 9658-9663.
- Singh, A.K.; Umesh, T.N. *ISRN Nanotechnology* **2014**, *8*.
- Akpène, A.D.; Bertrand G.; Tomkouani K.; Gbandi D-B.; Sahidou O.B. B.; Limam, M.B. *J. Mater. Environ. Sci.* **2017**, *8*, 4873-4882.
- Manuel, N.; Richard, J.B.; Chris, R.B.; Rajnish, K.; Sharma, G.D. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 4822–4835.
- Radek Z.; Monika R.; Libor B.; Jiri R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *227*, 70–78.
- Trang, T.T. N.; Vinh, Q.T.; Khanh H. N.; Tan, M.N.; Nam, T.H. L. Nguyen et al. *Int. J. Res. Chem. Environ.*, **2015**, *5*(2),1-8.
- Veres, A.; Menesi, J.; Juhasz, A.; Berkesi, O.; Abraham, N.; Bohus, G.; Oszko, A.; Pótári, G.; Buzás, N.; Janovák, L.; Dekany, I. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*(1), 207-217.
- Govindhan, P.; Pragathiswaran, C. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2016**, *27*, 8778–8785.





## ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-สกุล	นายณัฐนันท์ รุ่งฟ้า
วัน เดือน ปีเกิด	10 เมษายน 2538
ที่อยู่	82 หมู่ 4 ตำบลบางกุ้ง อำเภอมืองสุราษฎร์ธานี จังหวัดสุราษฎร์ธานี 84000
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
เบอร์โทรศัพท์	08-7468-8306
อีเมล	nutthanun_r@mail.rmutt.ac.th