

การสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทซขนาดนาโนจากผงฐไทล์เชิงพาณิชย์

นางสาวอุบลวรรณ ชูติพันธุ์ภิญโญ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF NANOSIZED ANATASE PARTICLES FROM COMMERCIAL RUTILE POWDER



Miss Ubonwan Chutipunphinyo

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology
Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนจากผงรูทีลเซิง
พลาสมิชย์

โดย

นางสาวอุบลวรรณ ชูติพันธุ์ภิญโญ

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ ดร.พรนภา สุจิตตวรกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม


ดร.ศิริพร ลามเกียรติถาวร


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

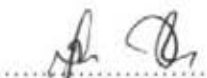

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ชวจุลจิตร)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.พรนภา สุจิตตวรกุล)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร.ศิริพร ลามเกียรติถาวร)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดน์)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพชรพงศ์)

อุบลวรรณ ชุตติพันธุ์ภิญโญ : การสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนจากผงรูไทล์เชิงพาณิชย์ (SYNTHESIS OF NANOSIZED ANATASE PARTICLES FROM COMMERCIAL RUTILE POWDER) อ.ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ศิริพร ลากเกียรติถาวร, 73 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนโดยใช้ผงรูไทล์เชิงพาณิชย์ขนาดซึบไมครอนเป็นสารตั้งต้นด้วย วิธีไฮโดรเทอร์มัล และวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน โดยทำการศึกษาถึงภาวะในการเตรียม เช่น ค่าพีเอช อุณหภูมิ เวลา และสารช่วยกระจายอนุภาค ต่อผลของสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ ซึ่งพบว่าค่าพีเอชตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นตัวแปรที่สำคัญต่อความเป็นผลึก การกระจายตัว พื้นที่ผิวจำเพาะ ที่ส่งผลต่อสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ โดยการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล พบว่าภาวะการเตรียมที่มีค่าพีเอชที่ 7 ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6 ชม. ให้อนุภาคแอนาเทสขนาด 8.26 nm มีพื้นที่ผิว 164.87 m²/g ซึ่งแสดงสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ใกล้เคียงกับ ST-01 ซึ่งเป็นโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า ในขณะที่การเตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน ที่ภาวะพีเอชเท่ากับ 4 และ 5 เคาแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. อัตราการแคลไซน์ 2°C/min และใช้เฮกซีลซึ่งเป็นสารช่วยกระจายตัวของอนุภาคในปริมาณที่เหมาะสม คือ 0.05 กรัม ต่อรูไทล์ 1 กรัม ให้อนุภาคแอนาเทสที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี มีขนาดอนุภาค 23.87 และ 17.24 nm พื้นที่ผิวจำเพาะ 96.99 และ 103.20 m²/g ตามลำดับ ซึ่งแสดงสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่เทียบเท่ากับ ST-01 และผงแอนาเทสที่ได้มีความทนทานต่อความร้อนถึง 850°C ในการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์ จากการศึกษาชี้ให้เห็นว่า อนุภาคที่จะแสดงสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีนั้น ต้องประกอบด้วยปัจจัยสำคัญร่วมกัน ได้แก่ ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว การกระจายตัวของอนุภาค และความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาค ซึ่งสามารถควบคุมสมบัติเหล่านี้ได้ด้วยการปรับภาวะต่าง ๆ ในการเตรียม

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2550

ลายมือชื่อผู้ผลิต.....อุบลวรรณ ชุตติพันธุ์ภิญโญ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....พรนภา สุจริตวรกุล.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....ศิริพร ลากเกียรติถาวร.....

4872556323 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: ANATASE / RUTILE / HYDROTHERMAL / HYDROLYSIS-PRECIPIATION / HPC

UBONWAN CHUTIPHUNPHINYO : SYNTHESIS OF NANOSIZED ANATASE PARTICLES FROM COMMERCIAL RUTILE POWDER. THESIS ADVISOR: PORNAPA SUJARIDWORAKUN, D.Eng., THESIS COADVISOR : SIRIPORN LARPKIATTAWORN, Ph.D., 73 pp.

In this work, the synthesis of nanosized anatase particles by using sub-micron size commercial rutile powder as the precursor via hydrothermal and hydrolysis-precipitation method were studied. Effects of various parameters such as pH value, temperature, time and dispersant on the physical properties and photocatalyst activity of synthesized powder were investigated. It was found that the pH value was a crucial parameter affecting on the degree of crystallinity, particle dispersion, specific surface area and photocatalyst property of the synthesized anatase. In the first method, the anatase obtained under pH7, hydrothermal at 150°C for 6h has crystallite size about 8 nm and specific surface area 164.87 m²/g, which its photocatalytic degradation of methyleneblue closes to that of commercial photocatalyst (ST-01). In case of the hydrolysis-precipitation method, at synthesis conditions; pH 4-5, calcined at 600°C for 2h with calcination rate 2°C/min and adding appropriate dispersant HPC content of 0.05g / 1g of rutile are used to produce anatase with crystallite size of 23.87 and 17.24 nm, surface area about 96.99 and 103.20 m²/g, respectively. These synthesized anatase exhibited photocatalytic activity as well as ST-01. Moreover, the synthesized anatase particles showed high thermal stability, anatase-to-rutile phase transforms at temperature above 850°C. It was suggested that efficiency of photocatalytic activity of anatase was affected by the combination factors such as the degree of crystallinity, particle dispersion, specific surface area and zeta potential of particle surface, which could be controlled these properties by synthesis parameters

Department Materials Science
Field of study Ceramic Technology
Academic year 2007

Student's name Ubonwan Chutipunphinyo
Advisor's Pornapa Sjaridwarabun
Co-advisor's Siriporn Larpkiat

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์ที่ปรึกษา อ.ดร. พรนภา สุจริตรว
กุล และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. ศิริพร ลาภเกียรติถาวร ที่ให้ความช่วยเหลือ คำชี้แนะ ช่วยแก้ไข
ปัญหา ให้ความรู้ และแรงคิดที่ดีต่อการทำงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาสและ
ประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ข้อเสนอแนะ และตรวจแก้ไข
วิทยานิพนธ์นี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่อนุเคราะห์
เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ที่ดูแลและให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือเป็นอย่างดี
ดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. สุพัตรา จินาวัดน์ ผศ.ดร. ศิริธน์ว์ เจียมศิริเลิศ อ.ดร. ดุจฤทัย
พงษ์เก่า คະซีมา อ.ดร. นิสานาถ ไตรผล อ.ดร. ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ ข้อเสนอแนะ
ให้โอกาสและประสบการณ์ที่ดีมาเสมอ

ขอขอบคุณ คุณวิทยา พันธุ์พา ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือและแนะนำการใช้เครื่องมือ
วิเคราะห์

ขอขอบพระคุณ หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะ
วิทยาศาสตร์ และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนอุดหนุนการศึกษาและ
ค่าใช้จ่ายในงานวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะ
วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยให้ความช่วยเหลือ แลกเปลี่ยนความคิดเห็น และ
เป็นกำลังใจที่ดีมาโดยตลอด

สุดท้ายกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัวชุดิพันธุ์ปัญญา ครอบครัววงมีสุข
และครอบครัวชาวจีน ที่ให้การอบรมสั่งสอน เลี้ยงดู ให้การสนับสนุน เป็นกำลังใจ พร้อมกับมอบ
โอกาสและประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้าเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂).....	3
2.2 วิธีการเตรียม และสมบัติทางกายภาพที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO ₂	10
2.3 สารช่วยกระจายตัวของอนุภาค	11
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	19
3.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตั้งต้น (ผงรูไทล์เชิงพาณิชย์).....	19
3.2 การเตรียมสารละลายจากการละลายสารตั้งต้น.....	20
3.3 การเตรียมผงแอนาเทสจากสารละลายที่เตรียม	21
3.3.1 การเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method)	21
3.3.2 การเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน (hydrolysis-precipitation method)	23
3.4 วิเคราะห์ผงตัวอย่าง.....	26
3.4.1 เฟส และขนาดผลึก	26
3.4.2 สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาค	26
3.4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)	26

3.4.4 ค่า zeta potential	26
3.4.5 สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	27
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	28
4.1 สมบัติทางกายภาพของผงรูไทล์เชิงพาณิชย์	28
4.1.1 เฟส และขนาดของผลึก.....	28
4.1.2 สัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาค.....	29
4.1.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area).....	29
4.1.4 ค่า zeta potential ของสารแขวนลอยรูไทล์ในน้ำ.....	29
4.1.5 สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic activity).....	31
4.2 ผลการละลายสารตั้งต้น.....	31
4.3 ผลของวิธีการและตัวแปรในการเตรียมต่อสมบัติของผงแอนาเทสที่เตรียมได้	32
4.3.1 ผลการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	32
4.3.1.1 ผลของค่าพีเอชตั้งต้นในการเตรียม	32
4.3.1.2 ผลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล	39
4.3.1.3 ผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล	43
4.3.2 ผลการเตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน	46
4.3.2.1 ผลของค่าพีเอชตั้งต้นในการเตรียม	46
4.3.2.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์.....	53
4.3.2.3 ผลของปริมาณของตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC	58
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	64
5.1 สรุปผลการวิจัย	64
5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย.....	65
รายการอ้างอิง.....	66
ภาคผนวก.....	69
ภาคผนวก ก. การแปลงค่า absorption เป็นความเข้มข้นพื้นฐานของเมทิลีนบลู.....	70
ภาคผนวก ข. JCPDS (21-1276) ของรูไทล์	71
ภาคผนวก ค. JCPDS (21-1272) ของแอนาเทส.....	72
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	73

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพของแอนาเทสและรูไทล์.....	6
ตารางที่ 2.2 การเลือกสมบัติของสารกึ่งตัวนำ.....	8
ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสในงานปัจจุบัน	9
ตารางที่ 2.4 เงื่อนไขการทดลองของ H. Xie และคณะ	18



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 2.1 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ (SC) ดูดซับโฟตอนจากแสง UV ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$)	5
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของแอนาเทสและรูไทล์.....	7
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างแถบพลังงานของแอนาเทสและรูไทล์ กับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์	7
รูปที่ 2.4 ค่าพลังงานที่ขอบบน-ล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	8
รูปที่ 2.5 วิธีการทำให้อนุภาค stabilization (n) Electrostatic stabilization, (ข) Steric stabilization และ (ค) Electrosteric stabilization.....	13
รูปที่ 2.6 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่แคลไซน์ที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชม.....	14
รูปที่ 2.7 ภาพ TEM ของผงแอนาเทส.....	15
รูปที่ 2.8 ภาพ TEM และการกระจายตัวของอนุภาค (A) ไม่เติม HPC, (B) 0.0015, (C) 0.0045, (D) 0.0060 และ (E) 0.0075g HPC/g solution	17
รูปที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ HPC และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์.....	18
รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายจากการละลายสารตั้งต้น.....	20
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	22
รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้าง HPC.....	23
รูปที่ 3.4 กราฟแสดงค่า TG/DTA ของ HPC	23
รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน	25
รูปที่ 4.1 กราฟ XRD แสดงเฟสของสารตั้งต้น.....	28
รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของสารตั้งต้น	29
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่า zeta potential ของสารแขวนลอยรูไทล์ในน้ำที่ค่าพีเอช 3-8.....	30
รูปที่ 4.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู.....	30
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความเข้มข้นสารละลายเมทิลีนบลูที่มีสารตั้งต้นรูไทล์ เมื่อเวลาในการฉายแสง UV เพิ่มขึ้น	30
รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8	33
รูปที่ 4.7 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่.....	34
รูปที่ 4.8 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ ค่าพีเอชเป็น 3-8 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.	34

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 4.9 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 7 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.	35
รูปที่ 4.10 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่	37
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า zeta potential และค่าพีเอชของ สารแขวนลอยแอนาเทสในน้ำที่พีเอชต่าง ๆ.....	38
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6 ชม.	38
รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.	40
รูปที่ 4.14 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.	40
รูปที่ 4.15 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.	41
รูปที่ 4.16 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.	42
รูปที่ 4.17 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.	42
รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.	44
รูปที่ 4.19 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัล ที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.	44
รูปที่ 4.20 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.	45
รูปที่ 4.21 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.	45
รูปที่ 4.22 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลู ในสารแขวนลอยที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.	45

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.....	47
รูปที่ 4.24 ขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.....	47
รูปที่ 4.25 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.....	48
รูปที่ 4.26 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 5.....	49
รูปที่ 4.27 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.....	51
รูปที่ 4.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า zeta potential และค่าพีเอชของ สารแขวนลอยผงแอนาเทสในน้ำที่พีเอชต่าง ๆ.....	51
รูปที่ 4.29 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.	52
รูปที่ 4.30 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600, 800, 850 และ 900°C เป็นเวลา 2 ชม.	53
รูปที่ 4.31 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600, 800, 850, 900 และ 950°C เป็นเวลา 2 ชม.	54
รูปที่ 4.32 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ (ก) 400 °C, (ข) 600 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 2 ชม.....	56
รูปที่ 4.33 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม.....	57
รูปที่ 4.34 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลู ในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม.....	57
รูปที่ 4.35 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. เติมปริมาณ HPC ต่างกัน.....	59
รูปที่ 4.36 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. เติมปริมาณ HPC ต่างกัน	59
รูปที่ 4.37 ภาพแสดงกลไกการทำงานของสารช่วยกระจายตัวของอนุภาค HPC.....	60

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 4.38 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 อุณหภูมิ แคลไซน์ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. (ก) ไม่ใส่ HPC, (ข) HPC 0.05 กรัม และ (ค) HPC 0.30 กรัม.....	61
รูปที่ 4.39 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. และเติม HPC ในปริมาณที่ต่างกัน	63
รูปที่ 4.40 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลาย เมทิลีนบลู ในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. ที่เติมปริมาณ HPC ต่างกัน	63



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่ไม่มีพิษ นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในชีวิตประจำวันของมนุษย์ เช่น เป็นวัสดุที่ทำให้สีขาวในสีทาบ้าน เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางเพื่อป้องกันแสงยูวี เป็นต้น แต่ปัจจุบันมีการนำมาใช้งานทางด้าน การช่วยกำจัดเชื้อโรค แบคทีเรีย และมลภาวะต่างๆ เช่น เป็นวัสดุผสมในกระจก กระเบื้อง สิ่งทอ แผ่นกรองอากาศ ในเครื่องทำความเย็น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [1] ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อวัสดุชนิดนี้ได้รับพลังงานจากแสง UV กระตุ้นให้เกิดการออกซิเดชัน-รีดักชัน ของคู่อิเล็กตรอน - โฮลที่บริเวณผิวของ TiO_2 เพื่อย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษที่มาสัมผัสกับผิวของ TiO_2 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุ [2] เช่น ความบริสุทธิ์ ขนาดผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นต้น

โดยทั่วไปโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมสังเคราะห์ และนำมาใช้ในงานอุตสาหกรรม คือ แอนาเทสและรูไทล์ ซึ่งจากงานวิจัยส่วนใหญ่พบว่าแอนาเทสมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่ารูไทล์ ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะสูงขึ้น เมื่ออนุภาคแอนาเทสมีขนาดเล็ก เนื่องจากพื้นที่ผิวในการถูกกระตุ้นด้วยแสงมีมากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นที่การสังเคราะห์อนุภาคนาโน ซึ่งมีการศึกษาด้วยกันหลายวิธี [3-10] ยกตัวอย่างเช่น วิธีโซล-เจล (sol-gel method) ซึ่งใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของไทเทเนียมจากสารละลายแอลคอกไซด์ (alkoxide) ที่มีราคาแพงและต้องเตรียมในภาวะที่มีการควบคุมพิเศษ เนื่องจากเกิดการไฮโดรไลซิสได้ง่าย หรือการสังเคราะห์ด้วยวิธีใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) เป็นสารตั้งต้น ต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง เนื่องจากมีรายงานว่าวิธีนี้จะทำให้เกิดไอกรด ซึ่งมีอันตรายต่ออวัยวะที่สัมผัสและระบบหายใจของสิ่งมีชีวิต หรือวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน ซึ่งใช้เครื่องมือไม่ซับซ้อน นอกจากนี้ยังมีวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเป็นวิธีที่ง่าย ใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูง สามารถควบคุมขนาด รูปร่าง ลักษณะและการกระจายตัวของเฟสต่าง ๆ ในโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการได้ แต่ปัญหาส่วนใหญ่ที่พบในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน คือ การรวมตัวกันของอนุภาค ซึ่งสามารถลดปัญหาดังกล่าวได้โดยใช้สารช่วยกระจายตัว [11] ในขั้นตอนการเตรียมด้วยปริมาณและภาวะในการเตรียมที่เหมาะสม

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายไม่ซับซ้อน และศึกษาผลของการใช้ตัวช่วยกระจายอนุภาคเฮกซ์พีซี (hydroxypropyl cellulose; HPC) ซึ่งจัดเป็น steric stabilization สารช่วยกระจายตัวชนิดนี้ทำให้เกิดแรงผลักแบบ steric force ระหว่างอนุภาค ในขณะที่ตกตะกอน ทำให้อนุภาคกระจายตัวออกจากกันได้ดี เพื่อให้ได้อนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนที่มีการกระจายตัว และมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี โดยใช้ผงรูทิลเซียงพาณิชย์ที่มีราคาไม่แพงเป็นสารตั้งต้น ซึ่งยังไม่พบรายงานที่ใช้สารตั้งต้นดังกล่าวมาก่อน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนโดยใช้ผงรูทิลเซียงพาณิชย์เป็นสารตั้งต้น
2. ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะต่างๆ
3. ศึกษาผลของตัวช่วยกระจายอนุภาคต่อสมบัติต่าง ๆ ของอนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการละลายรูทิลสารตั้งต้น
2. ศึกษาผลของค่าพีเอชในการเตรียม อุณหภูมิ และเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล ต่อสมบัติทางกายภาพ และความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคแอนนาเทสที่เตรียมได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล
3. ศึกษาผลของค่าพีเอชในการเตรียม อุณหภูมิในการแคลไซน์ และสารช่วยกระจายตัวของอนุภาค HPC ต่อสมบัติทางกายภาพและความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคแอนนาเทสที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้แอนนาเทสขนาดนาโนที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีเทียบเท่าโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน และใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูก
2. สามารถทราบถึงภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล
3. สามารถทราบถึงภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคแอนนาเทสขนาดนาโนด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุพื้นฐานชนิดหนึ่ง ที่นิยมใช้ในชีวิตประจำวันกันอย่างแพร่หลาย เช่น เป็นวัสดุที่ให้สีขาวในสีทาบ้าน เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางเพื่อป้องกันแสงยูวี เป็นต้น แต่ปัจจุบันมีการนำมาใช้งานทางด้านการช่วยกำจัดเชื้อโรค แบคทีเรีย และมลภาวะต่างๆ เช่น เป็นวัสดุผสมในกระจก กระจกเบี่ยง สิ่งทอ แผ่นกรองอากาศในเครื่องทำความเย็น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [1] มีโครงสร้างผลึกหลัก 3 ชนิด คือ แอนาเทสซึ่งมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง บรูไกต์ซึ่งส่วนใหญ่พบในแร่ธรรมชาติ และรูไทล์ซึ่งมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

พื้นฐานกระบวนการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงหรือโฟโตคะตะไลซิส เป็นกระบวนการดูดซับโฟตอน (hν) ที่มีพลังงานมากกว่า แแถบพลังงาน (band gap) ของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้อิเล็กตรอน (e⁻) ในแถบวาเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำ (conduction band) และเกิดโฮล (hole, h⁺) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ โฮลและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมตัวกันได้และปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมา นอกจากนี้จะมีอะตอมข้างเคียงหรือที่เข้ามาใกล้ ๆ สารกึ่งตัวนำมาทำปฏิกิริยา โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า “ปฏิกิริยาการใช้แสง” (photoreactions) โดยปฏิกิริยานี้ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน ถ้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) จะเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “ปฏิกิริยาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยแสง” (photocatalytic)

พลังงานโฟตอน (E) สามารถคำนวณได้ (สมการ 2.1)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{สมการ 2.1})$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของ Planck (6.625 x 10⁻³⁴ J-s)

v คือ ค่าความถี่

λ คือ ค่าความยาวคลื่น

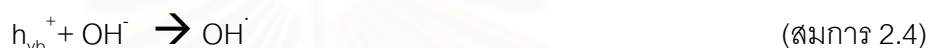
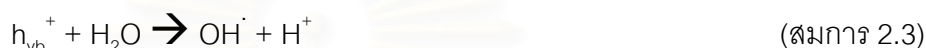
และ c คือ ค่าความเร็วแสง (3x10⁸ m/s)

ฉะนั้นพื้นฐานของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงประกอบด้วย การปล่อยอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (VB) ไปยังแถบนำไฟฟ้า (CB) ของสารกึ่งตัวนำ และการสร้างโฮล (h⁺) ในแถบวาเลนซ์ โดยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่า

แถบพลังงาน (band gap > 3.2 eV) สำหรับปรากฏการณ์ของกระบวนการที่เกิดขึ้นจากการที่มีแสงส่องลงบนสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดค่าอิเล็กตรอน-โฮล ($e^- - h^+$) ดังแสดงในสมการ 2.2 โดยประจุที่เกิดขึ้นนี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันในสารละลายของปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox)



โฮลจะปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (hydroxyl radical, OH^\cdot) [12] ดังสมการ 2.3-2.4



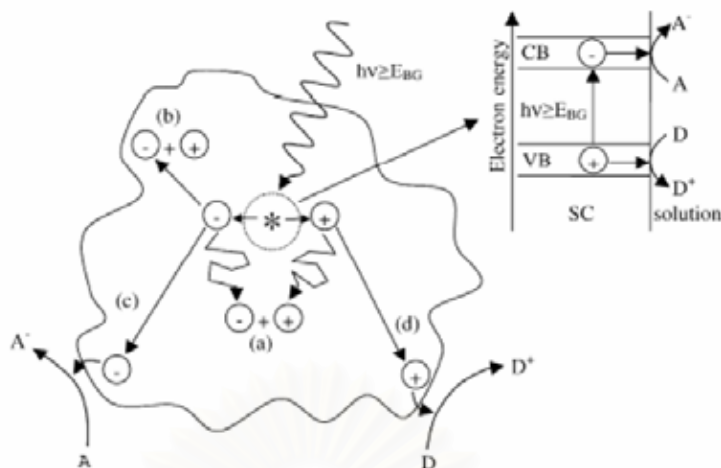
อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (O_2) ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวกลางในการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ [13] ดังสมการ 2.5-2.7



ส่วนอิเล็กตรอนและโฮลก็สามารถรวมตัวกัน โดยปราศจากผู้ให้อิเล็กตรอนหรือผู้รับ ซึ่งแสดงในสมการ 2.8



ดังนั้นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ (SC) ดูดซับโฟตอนจากแสง UV ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (a) เป็นการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน – โฮล (b) กระบวนการรวมตัวที่บริเวณผิว (c) ตัวรับอิเล็กตรอน A ที่มาดูดซับบนผิวในปฏิกิริยารีดักชัน (d) ตัวให้อิเล็กตรอน D ที่มาเกาะติดผิวในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่บริเวณโฮล [14]



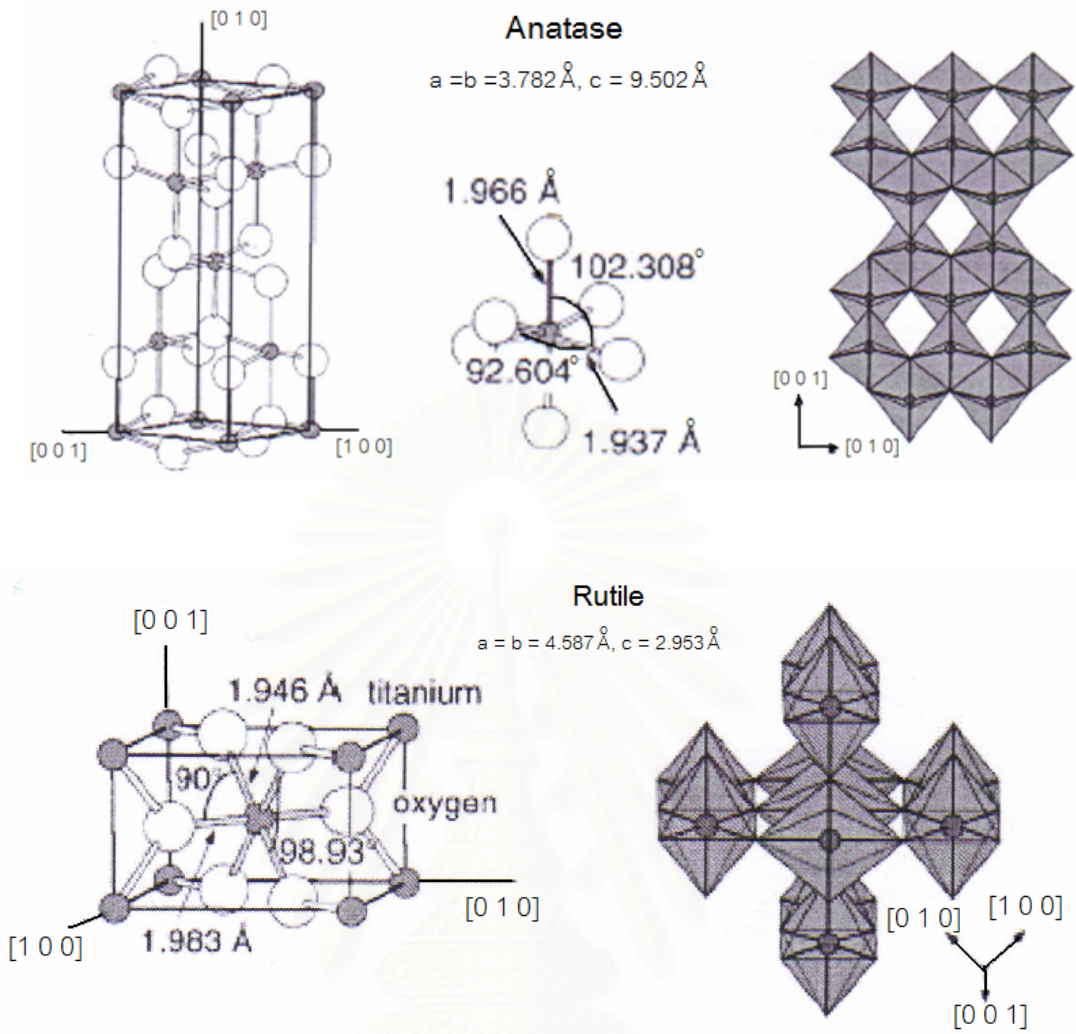
รูปที่ 2.1 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ (SC) ดูดซับโฟตอนจากแสง UV ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$) [14]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีเพียงแอนาเทสและรูไทล์เท่านั้นที่นิยมสังเคราะห์ขึ้นในเชิงพาณิชย์ โดยทั้งแอนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพดังแสดงในรูปที่ 2.2 และตารางที่ 2.1 ตามลำดับ จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าแอนาเทสมีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่ารูไทล์และบรูไกต์ เนื่องจากมีโครงสร้างของแถบพลังงานที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.3 พบว่าแอนาเทสและรูไทล์มีระดับแถบวาเลนซ์เท่ากัน แต่แอนาเทสมีแถบตัวนำสูงกว่ารูไทล์อยู่ 0.2 eV จึงมีพลังงานในการออกซิไดซ์ O_2 ไปเป็น O_2^- ที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดังกล่าวมาแล้วข้างต้นได้มากกว่ารูไทล์

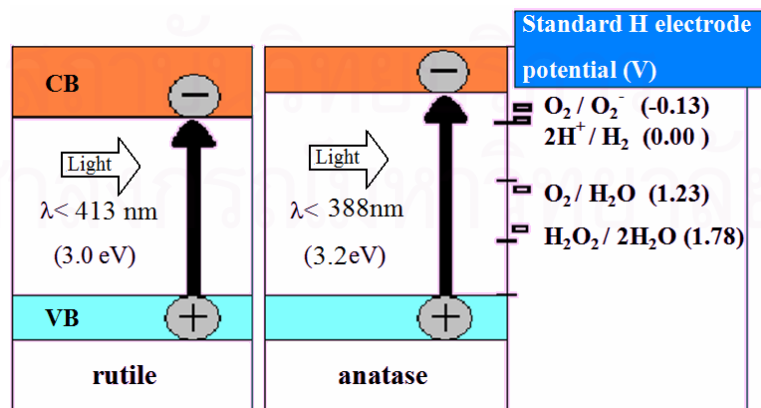
นอกจากโครงสร้างของแถบพลังงานที่มีผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแล้ว ยังมีรายงานที่ผ่านมาพบว่าสมบัติดังกล่าวยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอีกหลายอย่าง เช่น ลักษณะความเป็นผลึก (crystallinity) ความบริสุทธิ์ (purity) ขนาดอนุภาค (particle size) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) เป็นต้น [15-17]

ตารางที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพของแอนาเทสและรูไทล์

สมบัติ	แอนาเทส	รูไทล์
โครงสร้างผลึก	เตตระโกนอล	เตตระโกนอล
Lattice constant (a, Å)	3.782	4.587
Lattice constant (c, Å)	9.502	2.953
ความหนาแน่น (g/cm ³)	3.895	4.25
Refractive index	2.54	2.75
แถบพลังงาน (eV)	3.25	3.05
จุดหลอมเหลว(°C)	Converts to rutile	1830-1850



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของแอนาเทสและรูไทล์



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างแถบพลังงานของแอนาเทสและรูไทล์

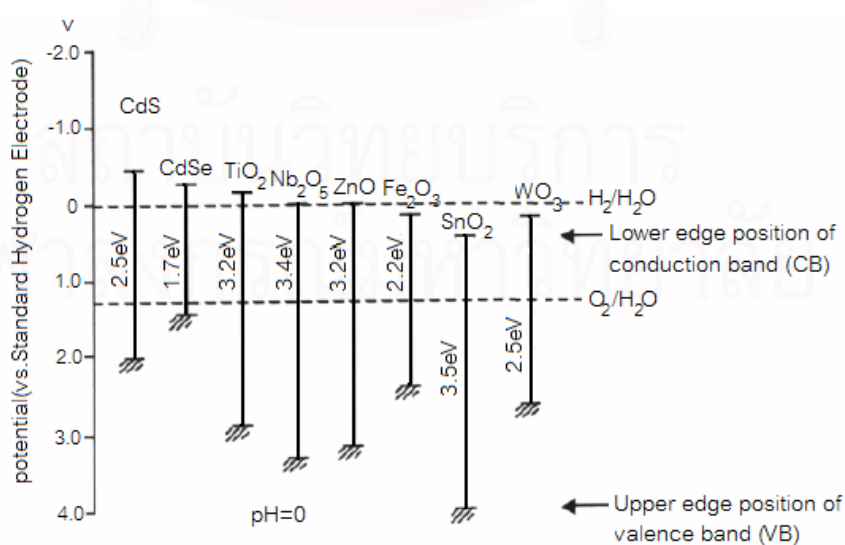
กับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์

ชนิดและรูปแบบของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสมีหลายชนิด เช่น TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , CdS , MoS_2 , ZnS , SrTiO_3 และ CdSe เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.2 โดยในแถวสุดท้ายจะแสดงถึงช่วงคลื่นของพลังงานแสงที่ต้องการไปกระตุ้นสารกึ่งตัวนำนั้น ๆ

ตารางที่ 2.2 การเลือกสมบัติของสารกึ่งตัวนำ

วัสดุ	แถบพลังงาน (eV)	ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงาน (nm)
BaTiO_3	3.3	375
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
SrTiO_3	3.4	365
TiO_2	3.2	390
WO_3	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

ค่าพลังงานที่ขอบบนล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ [18] จะมีช่วงของพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ค่าพลังงานที่ขอบบน-ล่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

จากตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.4 พบว่าสารกึ่งตัวนำที่ตอบสนองต่อแสง UV ความยาวคลื่นต่ำกว่า 390 nm และมีพลังงานเพียงพอในการสร้างตัวออกซิไดซ์ที่แรงคือ ไฮดรอกซิลแรดิคัลและซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนได้ดี คือ TiO_2 เนื่องจากค่าพลังงานที่ขอบบนล่างของแถบพลังงานเหมาะสมสำหรับการเกิดตัวออกซิไดส์ดังกล่าว ที่สามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่สัมผัสผิวอนุภาค TiO_2 ถูกสลายตัวออกกลายเป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และผลิตภัณฑ์อินทรีย์อื่นๆ ซึ่งในปัจจุบันได้ประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นมลพิษ [19] ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสในงานปัจจุบัน

สมบัติ	การประยุกต์ใช้งานในปัจจุบัน
Self-cleaning	Exterior tiles, kitchen and bathroom components, roof, tunnel wall, coating on fluorescent lamps and spray coating for cars, etc.
Air cleaning	Room air cleaning, Photocatalyst-equipped air conditioners and interior air cleaner for factories, etc.
Water purification	River water, water-storage tanks, drainage water and industrial wastewater, etc.
Antitumor activity	Cancer therapy, Endoscopic-like instrument
Self-sterilizing	Floor and wall tiles of operating rooms, silicone rubber for medical catheters and hospital garments and uniforms public rest room.

2.2 วิธีการเตรียม และสมบัติทางกายภาพที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO_2

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง TiO_2 โดยทั่วไปแบ่งตามชนิดของสารตั้งต้นได้เป็น 2 วิธีใหญ่ ๆ คือ วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO_2 ด้วยสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ และสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบซัลเฟต ซึ่งจากรายงานที่ผ่านมาพบว่าวิธีการเตรียมจากตั้งต้นเป็นสารประกอบซัลเฟตจะปลอดภัยมากกว่าการใช้สารประกอบคลอไรด์ เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) เป็นสารตั้งต้น เพราะต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง เนื่องจากมีรายงานว่าจะทำให้เกิดไอกรด ซึ่งมีอันตรายต่ออวัยวะที่สัมผัสและระบบหายใจของสิ่งมีชีวิตอย่างรุนแรง โดยในปัจจุบันมีการศึกษาวิธีการเตรียม TiO_2 ด้วยกันหลายวิธี เช่น

วิธีโซล-เจล (sol-gel method) เป็นวิธีที่นิยมใช้มากแต่มีข้อเสียคือสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของไทเทเนียมมักเตรียมจากสารละลายแอลคอกไซด์ (alkoxide) ที่มีราคาแพง และต้องเตรียมในภาวะที่มีการควบคุมพิเศษ เนื่องจากเกิดการไฮโดรไลซิสได้ง่าย

วิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน (hydrolysis-precipitation method) ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้เช่นกัน เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้เครื่องมือไม่ซับซ้อน มีข้อเสียคือต้องผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง

วิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าเป็นวิธีที่ง่ายเช่นกัน ใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูง สามารถควบคุมขนาด รูปร่างลักษณะและการกระจายตัวของเฟสต่าง ๆ ในโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการได้

วิธี spray ผ่านความร้อน เป็นวิธีที่ใช้เครื่องมือเฉพาะและมีราคาสูงมาก ผู้ทำการทดลองต้องมีความชำนาญในการใช้เครื่องมืออย่างมาก เป็นต้น

ในแต่ละวิธีในการเตรียมมีหลายปัจจัยที่เป็นตัวควบคุมลักษณะของสมบัติทางกายภาพของผง TiO_2 ที่ส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีประสิทธิภาพ [15-17] เช่น

- ขนาด โดยพบว่าขนาดอนุภาคที่เล็ก จะมีประสิทธิภาพในการเป็นคะตะลิสต์ที่ดี เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง จึงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวมีได้มาก
- ความเป็นผลึก โดยพบว่าประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวจะเกิดขึ้นกับผง TiO_2 ที่มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์
- พื้นที่ผิวจำเพาะ เนื่องจากปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยแสงจะเกิดที่บริเวณผิวของอนุภาค ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าพื้นที่ผิวที่มากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก ความเป็นคะตะลิสต์จึงดีด้วย

- ค่า zeta potential ที่ผิวของอนุภาค TiO_2 เนื่องจากค่าดังกล่าวบ่งบอกถึงศักย์ไฟฟ้าบนพื้นผิว หรือระนาบที่เกิดขึ้นจากแรงเฉือนระหว่างอนุภาคที่มีประจุกับสารละลายที่เคลื่อนที่ผ่านอนุภาคนั้น นำมาใช้อธิบายความคงตัวของอนุภาคที่แขวนลอย เนื่องจากจะบอกถึงแรงผลักระหว่างอนุภาคที่อยู่ใกล้กัน
- การกระจายตัวของอนุภาค พบว่าผง TiO_2 ที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีไม่เกาะกลุ่มกัน (flocclulate) ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็ก และพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าสูง ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงมีประสิทธิภาพ

2.3 สารช่วยกระจายตัวของอนุภาค

ปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในการเตรียมอนุภาคขนาดนาโนคือ การเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (agglomeration) เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีแรงขับเคลื่อน (driving force) ในการเคลื่อนที่เข้าหากันของอนุภาคสูง การรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กสามารถอธิบายได้ด้วยผลของแรงดูด แรงผลัก หรือค่าพลังงานศักย์ระหว่างอนุภาค โดยสามารถแบ่งแรงดึงดูดได้เป็น 3 ประเภท คือ

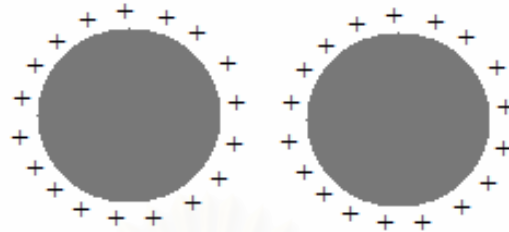
1. แรงดูดชนิด van der waals เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้า ที่เกิดจากการแรงดึงดูดชนิดขั้วคู่ชนิดถาวร และขั้วคู่ชนิดเหนี่ยวนำ (permanent and induced dipoles) ที่อยู่บนผิวของอนุภาค
2. แรงผลักรทางไฟฟ้า (electrostatic force) เป็นแรงผลักรทางไฟฟ้าระหว่างอนุภาคที่พื้นผิวมีประจุชนิดเดียวกัน ซึ่งพบในกรณีที่อนุภาคเซรามิกกระจายอยู่ในของเหลวที่มีค่า dielectric constant สูง ๆ โดยแรงผลักรทางไฟฟ้าชนิดนี้เกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดของ electrical double layer
3. แรงผลักรชนิด steric force เป็นแรงผลักรที่เกี่ยวข้องกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่เกาะอยู่บนผิวของอนุภาค แรงผลักรชนิดนี้จะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคเคลื่อนที่เข้าหากันมากจนกระทั่งสายโซ่ของพอลิเมอร์ซ้อนทับกัน จะเห็นได้ว่าในทางทฤษฎี หากแรงดูดมีมากกว่าแรงผลักรก็จะทำให้อนุภาคเกาะกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ (flocclulation) แต่ในทางตรงกันข้ามแรงผลักรมีมากกว่าแรงดูดก็จะทำให้อนุภาคสามารถกระจายตัวได้อย่างดี อนุภาคอยู่ห่างจากกันเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ (single unit)

ดังนั้นวิธีลดการรวมตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กจึงสามารถทำได้โดยใช้สารช่วยกระจายอนุภาค โดยการทำให้อนุภาคขณะที่ตกตะกอนอยู่ในสารแขวนลอยได้โดยไม่เกาะกลุ่มหรือจับกัน เรียกว่า “stabilization” อาจทำได้ 3 วิธี [20] คือ

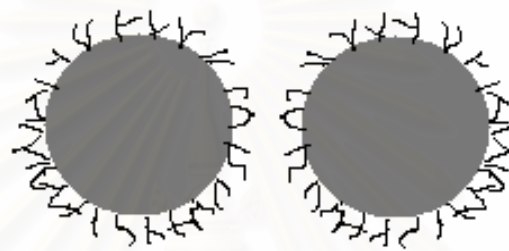
1. Electrostatic stabilization เป็นการทำให้อนุภาคไม่เกาะกลุ่มหรือจับกัน โดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบ ๆ ผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ก) ผิวหน้าของอนุภาคนี้จะเป็นประจุบวกหรือลบก็ได้ ซึ่งค่าของประจุสามารถวัดได้ด้วยเครื่องวัด Zeta Potential โดยพบว่าการมีขนาดประจุมาก การผลักรักก็จะมีมากด้วยเช่นกัน

2. Steric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคไม่เกาะกลุ่มหรือจับกัน โดยการใส่ชั้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ใช้ในการช่วยกระจายตัว จะต้องมีความยาวที่แตกต่างกัน หมู่แรกจะต้องชอบเกาะบนอนุภาค อีกหมู่หนึ่งชอบที่จะยึดตัวออกไปในตัวทำละลาย ดังนั้นการผลักรักจะมีประสิทธิภาพมากหรือน้อย จึงขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้ การเกาะของพอลิเมอร์บนอนุภาค การมีขนาดของระยะยึด ของพอลิเมอร์ที่มากและการเลือกตัวทำละลาย ที่สนับสนุนให้พอลิเมอร์ยึดตัวออกมา การที่อนุภาคเคลื่อนเข้าหากัน สายโซ่ก็จะซ้อนทับกัน เหนี่ยวนำให้ตัวทำละลาย เคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณที่สายโซ่ซ้อนทับกัน เกิดเป็นแรงผลักรักออสโมซิส ดันให้อนุภาคเคลื่อนที่ออกจากกัน ดังนั้นการเติม สารช่วยกระจายตัว ที่เป็นพอลิเมอร์ [21] เช่น Darvan 7, hydroxypropyl cellulose (HPC), polyacrylic acid, Dispers A40 เป็นต้น ในปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วก็จะส่งผลต่อขนาดของการผลักรักที่แตกต่างกัน

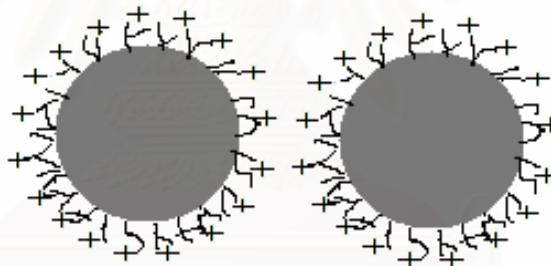
3. Electrosteric stabilization เป็นการทำให้อนุภาคไม่เกาะกลุ่มหรือจับกัน โดยอาศัยหลักการของวิธีที่ 1 และ 2 รวมกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ค) กล่าวคือเป็นการใส่พอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบรอบ ๆ ผิวของอนุภาคนั้นเอง



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.5 วิธีการทำให้อนุภาค stabilization (ก) Electrostatic stabilization,

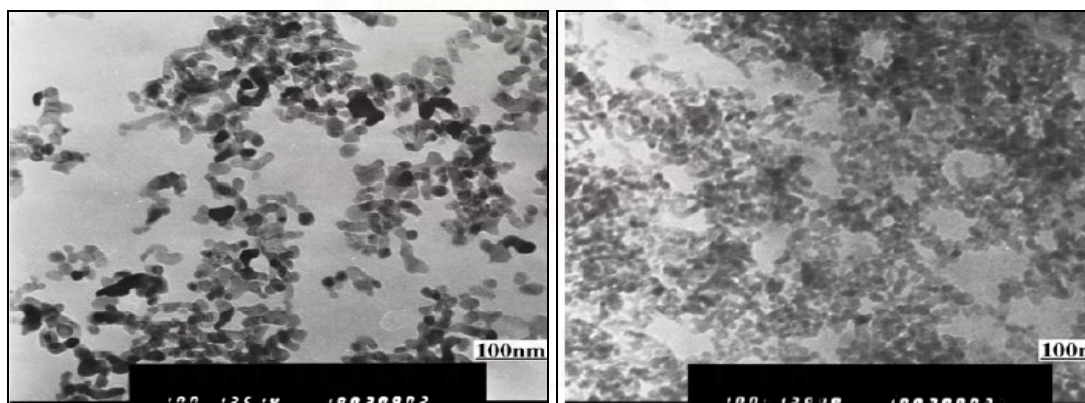
(ข) Steric stabilization และ (ค) Electrosteric stabilization

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากวิธีดังกล่าวมาข้างต้นจะพบว่าวิธีที่ใช้เตรียม TiO_2 อย่างง่ายและใช้เครื่องมือไม่ซับซ้อน ได้แก่ วิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน และวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยมีการศึกษาที่ผ่านมามีดังนี้

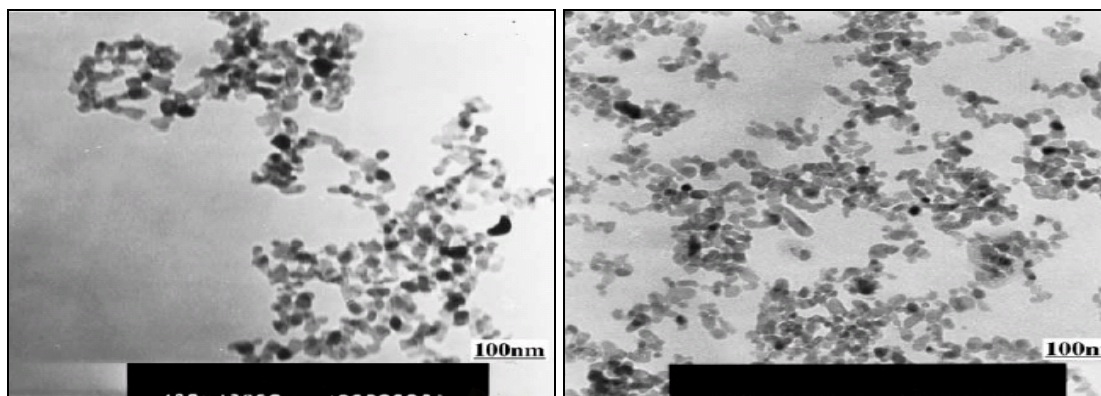
ในปี 2004 W. Zhou และคณะ [8] ได้ศึกษาการเตรียม TiO_2 ขนาดนาโนด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน โดยใช้กรดเมทาไททานิก (H_2TiO_3 , CP.Ma AnShan JX Corporation China) เป็นสารตั้งต้น ละลายด้วยกรดซัลฟิวริกจนได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นเติมสารช่วยกระจายอนุภาคเอชพีซี (HPC, MW 100 000, Aldrich Chem) ลงในสารละลายดังกล่าว ปรับค่าพีเอชด้วยแอมโมเนีย พบว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงที่ได้เป็นแอนาเทสอย่างสมบูรณ์โดยการเผาแคลไซน์ที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชม. คำนวณขนาดด้วยสมการ Scherrer ได้ขนาดผลึกอยู่ในช่วง 10-22 nm โดยที่ค่าพีเอชตั้งต้นในการเตรียมมีผลต่อลักษณะการกระจายตัวของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ กล่าวคือที่พีเอชเป็น 4 อนุภาคมีการกระจายตัวดีที่สุด และเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้นเป็น 6 อนุภาคเกาะตัวกันมากดังแสดงในรูปที่ 2.6 ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการเร่ง hydrolyzation เมื่อค่าพีเอชสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมเอชพีซีส่งผลให้ผงแอนาเทสมีการกระจายตัวดีขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7



(ก) pH=4

(ข) pH=6

รูปที่ 2.6 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่แคลไซน์ที่ 500°C เป็นเวลา 2 ชม.



(ก) ไม่เติม HPC

(ข) เติม HPC

รูปที่ 2.7 ภาพ TEM ของผงแอนาเทส

ในปี 2000 Q. Zhang และคณะ [21] ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของนาโน TiO_2 โดยใช้ TiCl_4 เป็นสารตั้งต้น ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงขึ้นส่งผลให้ผงตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้นแต่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเริ่มจาก amorphous ไปเป็นแอนาเทส และรูไทล์ ตามลำดับ นำไปทดสอบสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์โดยการย่อยสลายสารละลายฟีนอล พบว่าสมบัติดังกล่าวแปรผกผันกับพื้นที่ผิวจำเพาะ และขึ้นกับเฟสของผงตัวอย่าง โดยที่เฟสแอนาเทสจะแสดงสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีกว่ารูไทล์

ในปี 1999 S. J. Kim และคณะ [22] ได้ศึกษาการเตรียมผง TiO_2 จากสารละลาย TiOCl_2 ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ TiCl_4 กับน้ำในอากาศ ด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน พบว่าเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 2.9 - 2.10 ได้ผงแอนาเทสที่มีความทนทางความร้อนได้ 650°C



ในปี 2005 S. Yang และคณะ [5] ได้ศึกษาการเตรียม TiO_2 ที่มีสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์สูงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล พบว่าเป็นวิธีที่สามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาได้ดี อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลที่สูงขึ้นส่งผลให้ผงแอนาเทสที่ได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้นซึ่งสังเกตจากกราฟ XRD แต่ผงดังกล่าวจะมีพื้นที่ผิวที่ลดลงตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ด้วยการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู พบว่าความสามารถของสมบัติดังกล่าวแปรผกผันกับพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งผงแอนาเทสที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีได้จากการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 12 ชม. และเมื่อนำผงดังกล่าวไปแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 2 ชม. เพื่อเพิ่มความเป็นผลึกจะส่งเสริมให้สมบัติดังกล่าวมีประสิทธิภาพมากขึ้นอีกด้วย

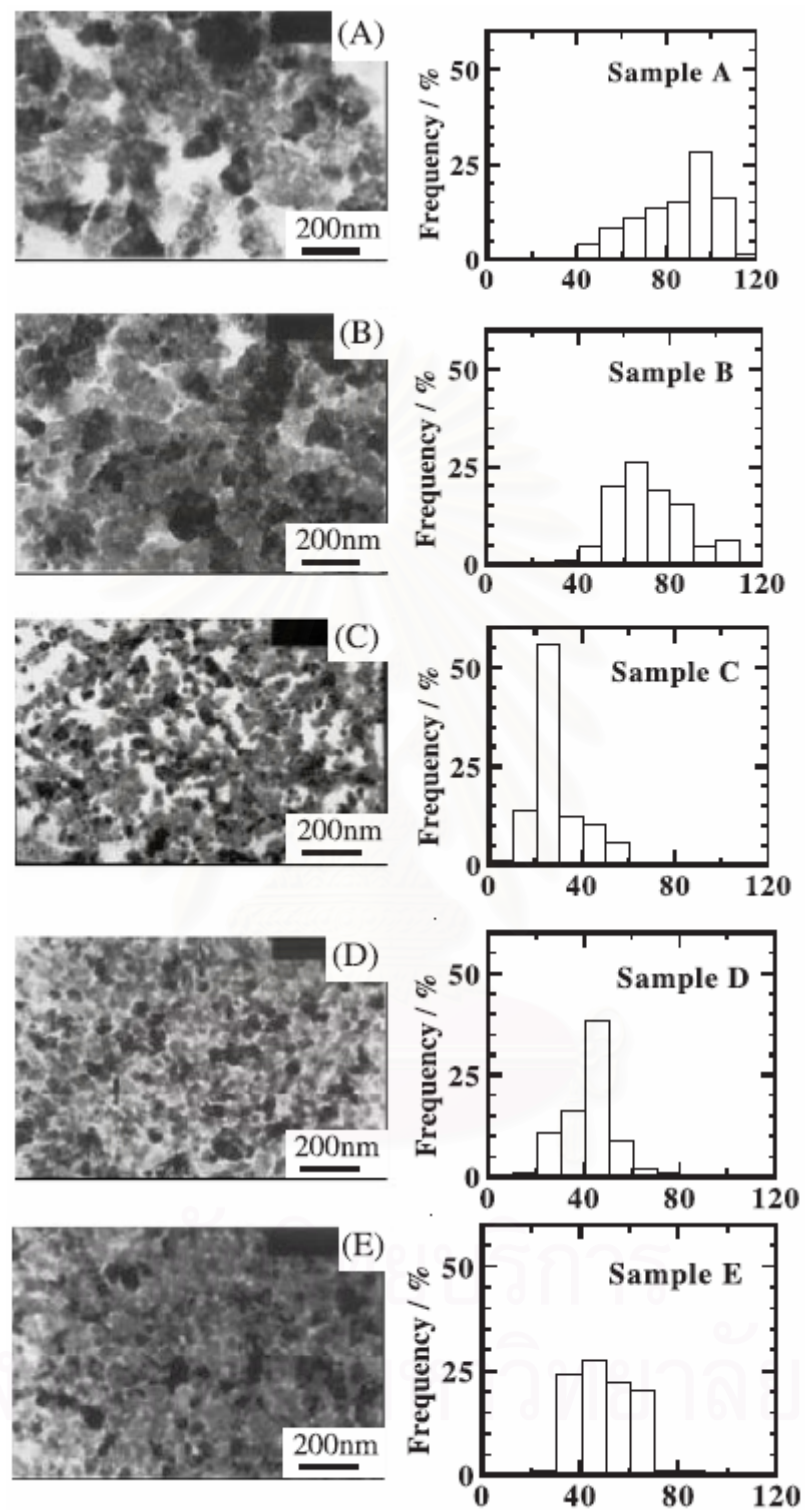
ในปี 1999 S. Komarneni และคณะ [23] ได้ศึกษาการเตรียม TiO_2 ด้วยวิธีไมโครเวฟ-ไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ TiCl_4 เป็นสารตั้งต้น พบว่าเป็นวิธีที่ให้ yield สูงถึง 89-95% โดยที่ค่าพีเอชในการเตรียมมีผลต่อลักษณะเฟสที่เกิดขึ้น และลักษณะการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค

ในปี 2004 G. Zhao และคณะ [24] ได้ศึกษาผลของ HPC ต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาคของ TiO_2 พบว่าการเตรียม TiO_2 ที่ใช้สารช่วยกระจายอนุภาค HPC ในปริมาณที่ต่างกัน จะให้ TiO_2 ที่มีการกระจายตัวต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.8 จะเห็นว่าการเติม HPC ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี และมีขนาดเล็ก ซึ่งลักษณะดังกล่าวจะส่งผลต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยที่ประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กและกระจายตัวดีตามลำดับ

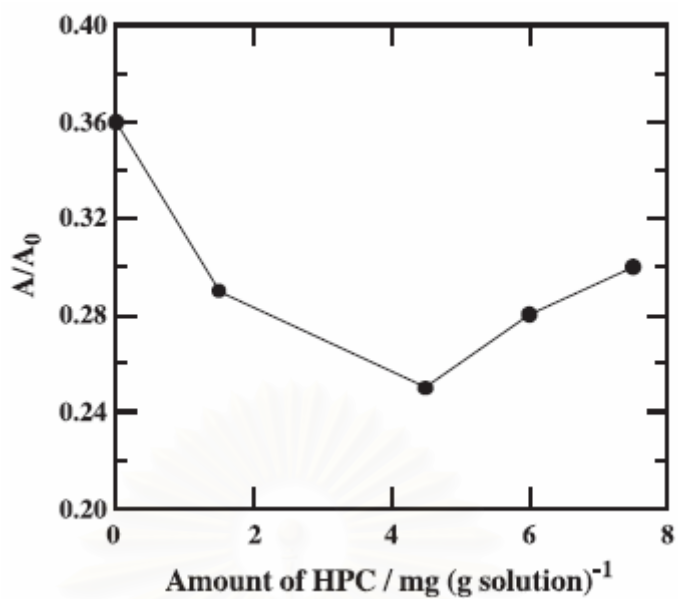
ในปี 2002 H. Xie และคณะ [25] ได้ศึกษาผลของปริมาณซัลเฟตไอออน และอุณหภูมิในการไฮโดรไลซิสต่อลักษณะสัณฐานวิทยา และการเกิดผลึก ของผง TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน โดยใช้ TiCl_4 เป็นสารตั้งต้น โดยมีเงื่อนไขการทดลองดังแสดงในตารางที่ 2.4 พบว่าตัวอย่างที่ #1 และ #2 จะให้ amorphous TiO_2 นั่นคือการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำจะให้ผงตัวอย่างที่มีความเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ พื้นที่ผิวของ #1 มีค่าสูงถึง $501 \text{ m}^2/\text{g}$ ตัวอย่างที่ #4 และ #5 ให้แอนาเทสเฟสเพียงเฟสเดียว ตัวอย่างที่ #3 เกิดเฟสผสมระหว่างแอนาเทสและรูไทล์ จะเห็นได้ว่าการมีปริมาณ SO_4^{2-} เพียงเล็กน้อยจะช่วยการฟอร์มตัวของเฟสแอนาเทส เนื่องจากสารดังกล่าวเหนี่ยวนำให้เกิดการโตของ TiO_2 คลัสเตอร์ไปเป็นแอนาเทส และจากการศึกษาด้วยเทคนิค DTA พบว่าตัวอย่างจะเกิดการเปลี่ยนเฟสดังแสดงในสมการ 2.11



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.8 ภาพ TEM และการกระจายตัวของอนุภาค (A) ไม่เติม HPC, (B) 0.0015, (C) 0.0045, (D) 0.0060 และ (E) 0.0075g HPC/g solution



รูปที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ HPC และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์

ตารางที่ 2.4 เงื่อนไขการทดลองของ H. Xie และคณะ

	#1	#2	#3	#4	#5
Hydrolysis temperature (°C)	20	20	70	70	95
[Ti]/[SO ₄ ²⁻]	1:0	20:1	1:0	20:1	1:2

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตั้งต้น (ผงรูไทล์เชิงพาณิชย์)

นำสารตั้งต้น (93% TiO₂, Dupont paint industrial) มาศึกษาลักษณะเฉพาะ ดังต่อไปนี้

- เฟส ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer, XRD (Bruker D8 Advance) โดยใช้มุม 2θ จาก 10 ถึง 70 องศา

และคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer : $D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ (สมการ 3.1)

เมื่อ	D_c	คือขนาดผลึกเฉลี่ย
	K	คือค่าคงที่ Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.89
	λ	คือความยาวคลื่น X-ray มีค่าเท่ากับ 0.154 nm
	β	คือความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของพีค XRD (full width at half-maximum (FWHM))
	θ	คือมุมสะท้อน (diffraction angle)

- สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy, SEM (JEOL JSM 6400)

- พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller, BET (Coulter SA 3100)

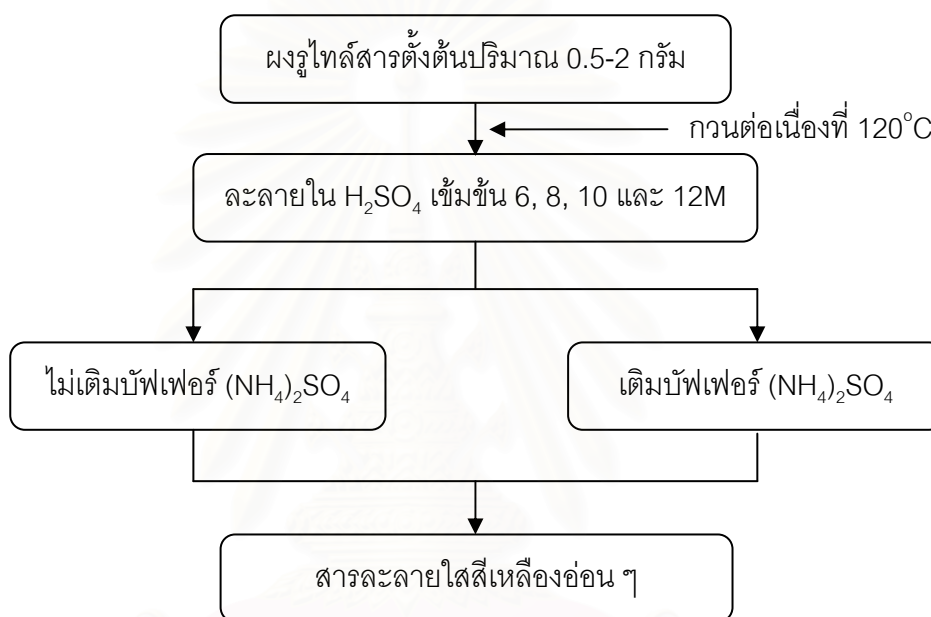
- สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic activity) โดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู

- ค่า zeta potential ด้วยเครื่อง Zeta Sizer (Malvern 3000 HSA)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 การเตรียมสารละลายจากการละลายสารตั้งต้น

นำผงรูไทล์สารตั้งต้นปริมาณ 0.5-2 กรัม มาละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ กรดซัลฟิวริก (95-97% H_2SO_4 , Merck) และ กรดซัลฟิวริก (95-97% H_2SO_4 Merck) ซึ่งมีแอมโมเนียมซัลเฟต $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Merck) เป็นบัฟเฟอร์ ทำการศึกษาผลของบัฟเฟอร์, ปริมาณตัวทำละลายต่อปริมาณตัวถูกละลาย และความเข้มข้นของตัวทำละลาย ภายใต้การกวนต่อเนื่องที่ 120°C ต่อความสามารถในการละลายสารตั้งต้น



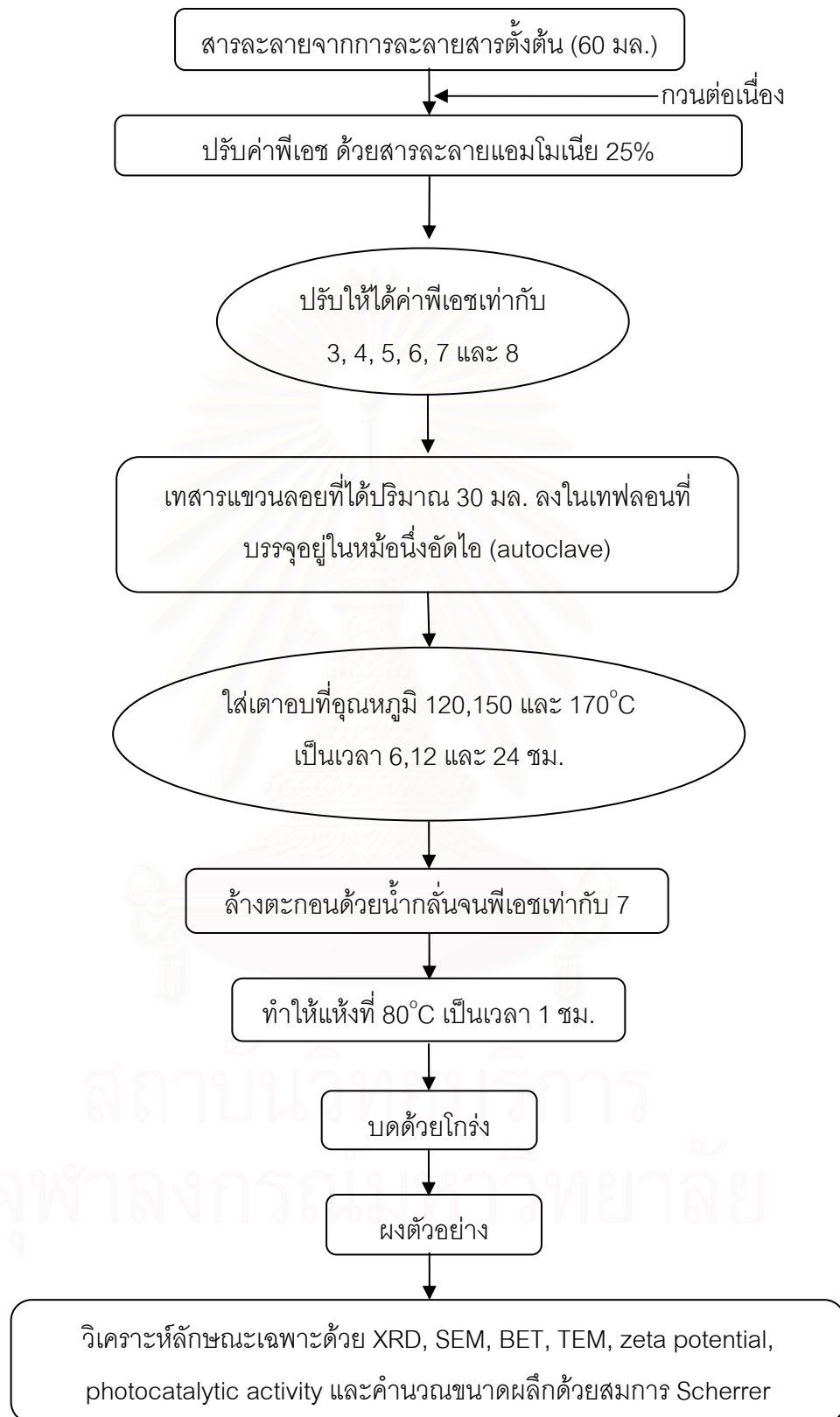
รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายจากการละลายสารตั้งต้น

3.3 การเตรียมผงแอนาเทสจากสารละลายที่เตรียม

3.3.1 การเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method)

ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการเตรียมผงแอนาเทสจากสารละลายด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ต่อสมบัติของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ คือ ค่าพีเอช, เวลาในการไฮโดรเทอร์มัล และอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล

โดยการนำสารละลายมาปรับค่าพีเอช ด้วยการหยดสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 25% (25% NH_4 solution, Merck) ให้ได้ค่าพีเอช เท่ากับ 3, 4, 5, 6, 7 และ 8 ภายใต้การกวนต่อเนื่อง จากนั้นเทลงในภาชนะเทฟลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) สแตนเลสสตีล โดยปริมาณสารละลายอยู่ประมาณ 30 มล. จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วจึงนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำหม้อนึ่งอัดไอ (autoclave) ออกจากเตาอบ รอให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เปิดฝาเพื่อเอาเทฟลอนออกมา จากนั้นใช้หลอดหยดดูดสารละลายใสที่อยู่ด้านบนของเทฟลอนทิ้ง ส่วนตะกอนที่อยู่ด้านล่างให้นำไปล้างด้วยน้ำกลั่น โดยการดูดใส่หลอดทดลอง แล้วนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge จะได้สารละลายใสอยู่ด้านบนหลอดทดลอง และมีตะกอนอยู่ด้านล่างหลอดทดลอง ทำการดูดสารละลายใสด้านบนทิ้ง จากนั้นวัดค่าพีเอช ของตะกอนด้วยเครื่องวัด พีเอช ทำซ้ำหลายๆ ครั้งจนได้ตะกอนที่มีค่าพีเอชเป็นกลาง (พีเอชเท่ากับ 7) แล้วนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง จากนั้นทำให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชม. แล้วบดด้วยโม่ จะได้ผงตัวอย่างเพื่อเตรียมวิเคราะห์ต่อไป



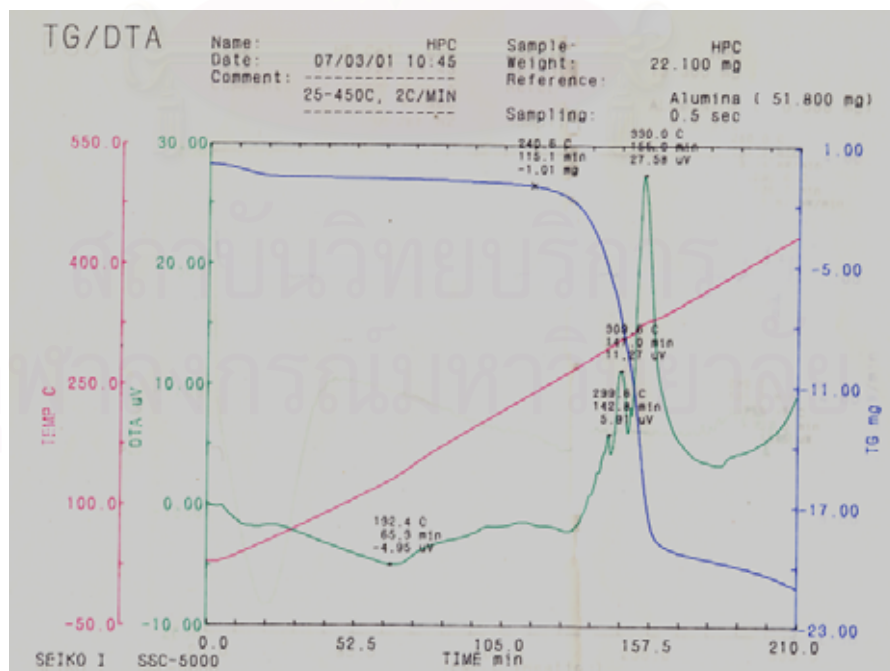
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

3.3.2 การเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน (hydrolysis-precipitation method)

ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในการเตรียมผงแอนาเทสจากสารละลายด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน ต่อสมบัติของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ คือ ค่าพีเอช อุณหภูมิในการแคลไซน์ และผลของตัวช่วยกระจายอนุภาคไฮดรอกซิลโพรพิลเซลลูโลส (HPC, MW 100,000 Aldrich Chem) ที่มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 3.3 เนื่องจาก HPC เป็น steric stabilizer จึงมี 2 หมู่ทางเคมีที่แตกต่างกัน หมู่แรกจะต้องชอบเกาะบนอนุภาค อีกหมู่หนึ่งชอบที่จะยึดตัวออกไปในตัวทำละลาย และจากการศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของ HPC ด้วยเทคนิค TG/DTA ดังแสดงในรูปที่ 3.4 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ HPC อยู่ที่ประมาณ 400°C

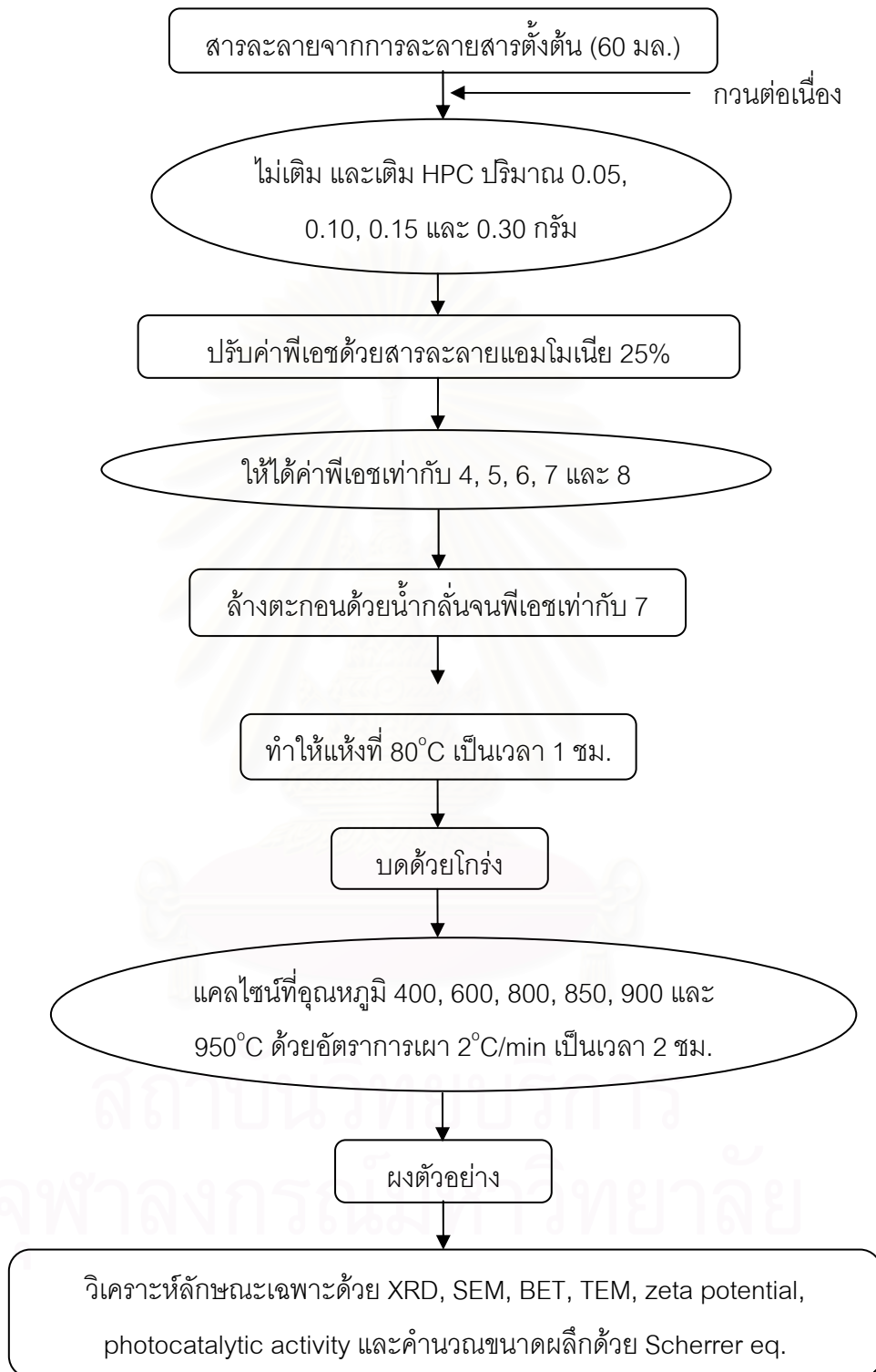


รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้าง HPC



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงค่า TG/DTA ของ HPC

ขั้นตอนการเตรียมเริ่มจากเติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC ลงในสารละลายด้วยปริมาณ 0, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.30 กรัม โดยกวนอย่างต่อเนื่องจน HPC ละลายหมด จากนั้นปรับค่าพีเอช ด้วยการหยดสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 25% (25% NH_4 solution, Merck) ให้ได้ค่าพีเอชเท่ากับ 4, 5, 6, 7 และ 8 จะเกิดการตกตะกอนสีขาวขึ้น ดูดตะกอนลงในหลอดทดลอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น โดยนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge เพื่อแยกตะกอนจากสารแขวนลอย จากนั้นดูดสารละลายใสด้านบนทิ้ง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น และวัดค่าพีเอชของตะกอนด้วยเครื่องวัด พีเอช ทำซ้ำหลายๆ ครั้งจนได้ตะกอนที่มีค่าพีเอชเป็นกลาง (พีเอชเท่ากับ 7) แล้วนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง จากนั้นทำให้แห้งในเตาอบ 80°C เป็นเวลา 1 ชม. แล้วอบด้วยโกร่ง ก่อนนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 600, 800, 850, 900 และ 950°C ด้วยอัตราการเผา $2^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผงตัวอย่างเพื่อเตรียมวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงแอนาเทสด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน

3.4 วิเคราะห์ผงตัวอย่าง

3.4.1 เฟส และขนาดผลึก

วิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD (Bruker D8 Advance) โดยมี Cu-K α ($\lambda = 0.154$ nm) เป็นแหล่งกำเนิดแสง X-ray ที่ค่าความต่างศักย์เป็น 40 kV และกระแสไฟฟ้าเป็น 25 mA อัตราการวิเคราะห์เฟสเป็น 0.2 องศา/วินาที โดยใช้มุม 2θ จาก 10 ถึง 70 องศา แล้วทำการเปรียบเทียบพีคมาตรฐานกับการวัดมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard file) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer (สมการ 3.1)

3.4.2 สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดอนุภาค

ศึกษาสัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาค ของผงตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM (JEOL JSM-6400) และเทคนิค TEM (JEOL JEM-2010) โดยนำผงตัวอย่างไปทำให้กระจายตัวในเอทานอลก่อนนำไปวิเคราะห์

3.4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เทคนิค BET (Coulter SA 3100) ใช้ผงตัวอย่าง 0.1 กรัม ใส่ลงหลอดแก้ว BET จากนั้นนำเข้าเครื่อง BET ในตำแหน่งที่ทำให้แห้งและเป็นสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120°C จากนั้นย้ายหลอด BET ไปที่ตำแหน่งวิเคราะห์ ซึ่งจุ่มลงในไนโตรเจนเหลวเพื่อวัดความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนที่ผิว

3.4.4 ค่า zeta potential

วิเคราะห์ค่า zeta potential ด้วยเครื่อง zeta Sizer (Malvern 3000 HSA) เพื่อหาค่าประจุที่ผิวของอนุภาคที่ค่าพีเอชของสารแขวนลอยจาก 3 ถึง 8 โดยเตรียมสารแขวนลอยผงแอนาเทสในน้ำ ที่มีปริมาณของของแข็ง 0.01% โดยน้ำหนัก ใช้ตัวปรับความเป็นกรดด้วย 0.1M HCl และตัวปรับความเป็นเบสด้วย 0.1M NaOH

3.4.5 สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

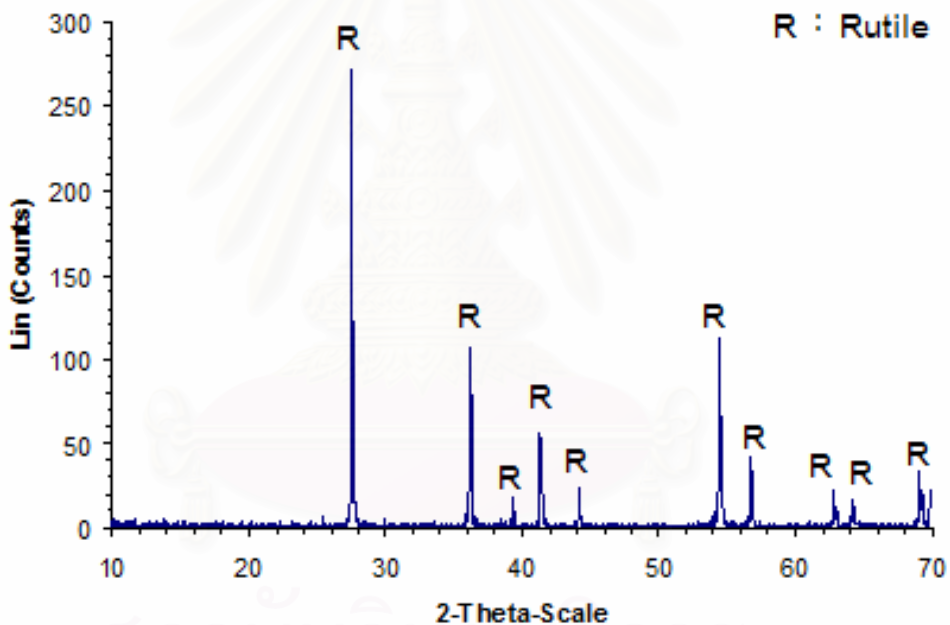
ทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายของเมทิลีนบลู โดยนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้ 0.02 กรัม ใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.02 mM ปริมาณ 20 ml ใช้บีกเกอร์ขนาด 25 ml โดยกวนอย่างต่อเนื่องในตู้ที่มีดสนิท เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดการอิมิตัวของการดูดซับเมทิลีนบลูที่ผิวของอนุภาค จากนั้นฉายแสง UV และนำไปตรวจเช็คการย่อยสลายเมทิลีนบลูทุก 30 นาที เป็นเวลา 4 ชม. โดยดูดสารตัวอย่างในบีกเกอร์ใส่ลงในหลอดทดลอง จากนั้นนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge แล้วดูเฉพาะส่วนที่ใส ๆ ด้านบนของหลอดทดลองไปวัดค่าการดูดซับ (absorption) ของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 664 nm ด้วยเครื่อง UV – VIS (Perkin Elmer inst., Lambda 35) จากนั้นนำไปคำนวณกลับเป็นความเข้มข้นของเมทิลีนบลูโดยเทียบกับสารละลายเมทิลีนบลูมาตรฐาน (ภาคผนวก ก.) และเปรียบเทียบผลที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ ST-01

บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

4.1 สมบัติทางกายภาพของผงรูไทล์เชิงพาณิชย์

4.1.1 เฟส และขนาดของผลึก

นำสารตั้งต้นซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาวไปตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 4.1 และทำการเปรียบเทียบกับพีคมาตรฐาน พบว่าสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองมีพีคที่เกิดขึ้นตรงกับการ์ดมาตรฐาน JCPDS (21-1276) ของรูไทล์ (ภาคผนวก ข.)

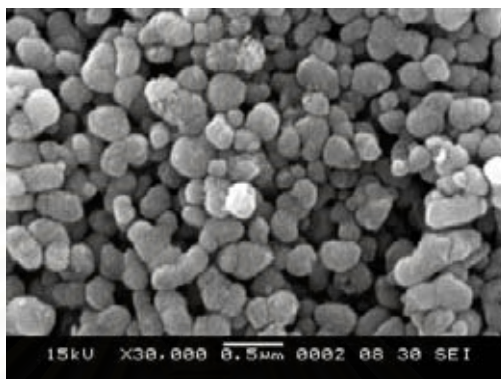


รูปที่ 4.1 กราฟ XRD แสดงเฟสของสารตั้งต้น

และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer ที่พีค 2θ เท่ากับ 27.5, 36.1 และ 41.2 องศา ได้ขนาดผลึกประมาณ $0.25 \mu\text{m}$ ซึ่งสามารถตรวจสอบขนาดและรูปร่างอนุภาคได้ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.2

4.1.2 สัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาค

นำสารตั้งต้นไปทำให้กระจายตัวในเอทานอล แล้วนำไปศึกษาด้วย SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมเกาะกัน และมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอประมาณ $0.25 \mu\text{m}$ ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer



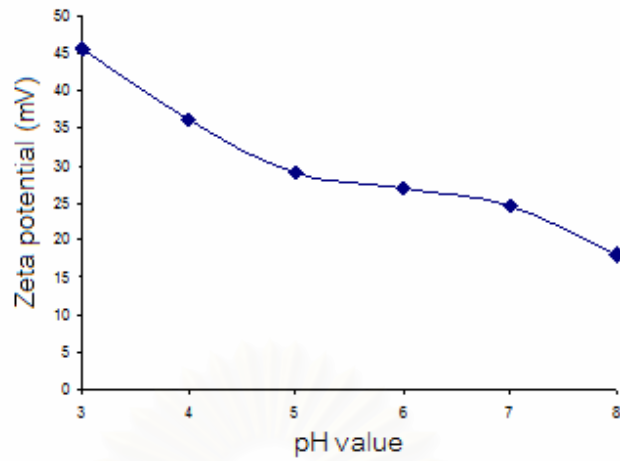
รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของสารตั้งต้น

4.1.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area)

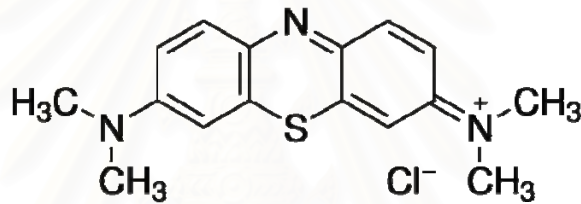
จากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET พบว่าสารตั้งต้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะ $14.747 \text{ m}^2/\text{g}$ เนื่องจากขนาดผลึกค่อนข้างใหญ่ในระดับซึบไมครอน และค่อนข้างเกาะตัวกัน

4.1.4 ค่า zeta potential ของสารแขวนลอยรูไทล์ในน้ำ

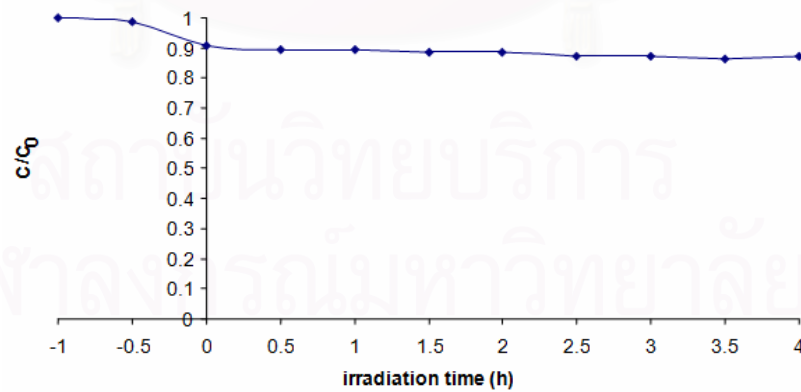
จากการศึกษาค่า zeta potential ของผงรูไทล์ที่แขวนลอยในน้ำ ที่มีปริมาณผงรูไทล์ 0.01% โดยน้ำหนัก ใช้ตัวปรับความเป็นกรดด้วย 0.1M HCl และตัวปรับความเป็นเบสด้วย 0.1M NaOH พบว่าที่ผิวอนุภาคของสารตั้งต้นมีค่า zeta potential เป็นบวก ที่ค่าพีเอชของสารแขวนลอยอยู่ในช่วง 3-8 แสดงว่าประจุที่ผิวของอนุภาครูไทล์ที่ค่าพีเอชดังกล่าว จะเป็นประจุบวก ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่า zeta potential ของสารแขวนลอยรูไทล์ในน้ำที่ค่าพีเอช 3-8



รูปที่ 4.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความเข้มข้นสารละลายเมทิลีนบลูที่มีสารตั้งต้นรูไทล์เมื่อเวลาในการฉายแสง UV เพิ่มขึ้น

4.1.5 สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำวยแสง (photocatalytic activity)

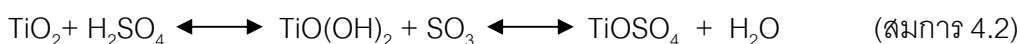
จากการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำวยแสงของสารตั้งต้นรูไทล์ ด้วยวิธีการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อนำรูไทล์ใส่ในสารละลายเมทิลีนบลู และเก็บไว้ในที่มืดเพื่อให้เกิดการอิมตัวของสารดูดซับเมทิลีนบลูที่ผิวอนุภาค 60 นาที จะแสดงค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงและคงที่ แล้วจึงนำไปฉายแสง UV เพื่อศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำวยแสงทุก ๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชม. พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูคงที่เมื่อเวลาผ่านไป แสดงให้เห็นว่ารูไทล์สารตั้งต้นมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูต่ำมากหรือไม่มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากเมทิลีนบลูเป็น basic dyes หรือ cationic dyes มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.4 [27] จึงทำให้อนุภาครูไทล์ที่มีประจุเป็นบวกเหมือนกันดังแสดงในสมการ 4.1 [28] มีความสามารถในการดูดซับและย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ต่ำ และเนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์จะเกิดขึ้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายเมทิลีนบลูต่ำ หรือแทบจะไม่เกิดปฏิกิริยาโดยสังเกตจากกราฟแสดงความเข้มข้นของเมทิลีนบลูไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากฉายแสง UV เป็นเวลา 4 ชม. ดังแสดงในรูปที่ 4.5



4.2 ผลการละลายสารตั้งต้น

จากการศึกษาวิธีการละลายสารตั้งต้นด้วยตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ กรดซัลฟิวริก (95-97% H_2SO_4 , Merck) และกรดซัลฟิวริก (95-97% H_2SO_4 Merck) ซึ่งมีแอมโมเนียมซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Merck) เป็นบัฟเฟอร์

โดยศึกษาผลของบัฟเฟอร์ต่อความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นในกรดซัลฟิวริก โดยใช้ตัวทำละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 12M ปริมาณเท่ากัน แต่ต่างกันตรงที่มีและไม่มีแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นบัฟเฟอร์ พบว่าการเติมบัฟเฟอร์ไม่ส่งผลต่อความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น ซึ่งจากการทดลองพบว่าสารตั้งต้นปริมาณ 1 กรัม สามารถละลายในกรดซัลฟิวริก 60 ml ภายใต้การกวนต่อเนื่องที่ 120°C เป็นเวลา 2-3 ชม. จะได้สารละลายใสสีเหลืองอ่อน ๆ และเมื่อทำการเจือจางกรดให้มีความเข้มข้นลดลงจาก 12 M เป็น 6, 8 และ 10 M พบว่าความสามารถในการละลายสารตั้งต้นลดลง กล่าวคือจะเกิดสารแขวนลอยของผงสีขาวในกรด ซึ่งหมายความว่าสารตั้งต้นไม่สามารถละลายได้หมดภายใต้การกวนต่อเนื่องที่ 120°C เป็นเวลา 2-3 ชม. ซึ่งต้องใช้เวลาเวลานานขึ้น จึงจะละลายได้สารละลายใสสีเหลืองอ่อน ๆ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาในการละลายรูไทล์แสดงในสมการที่ 4.2



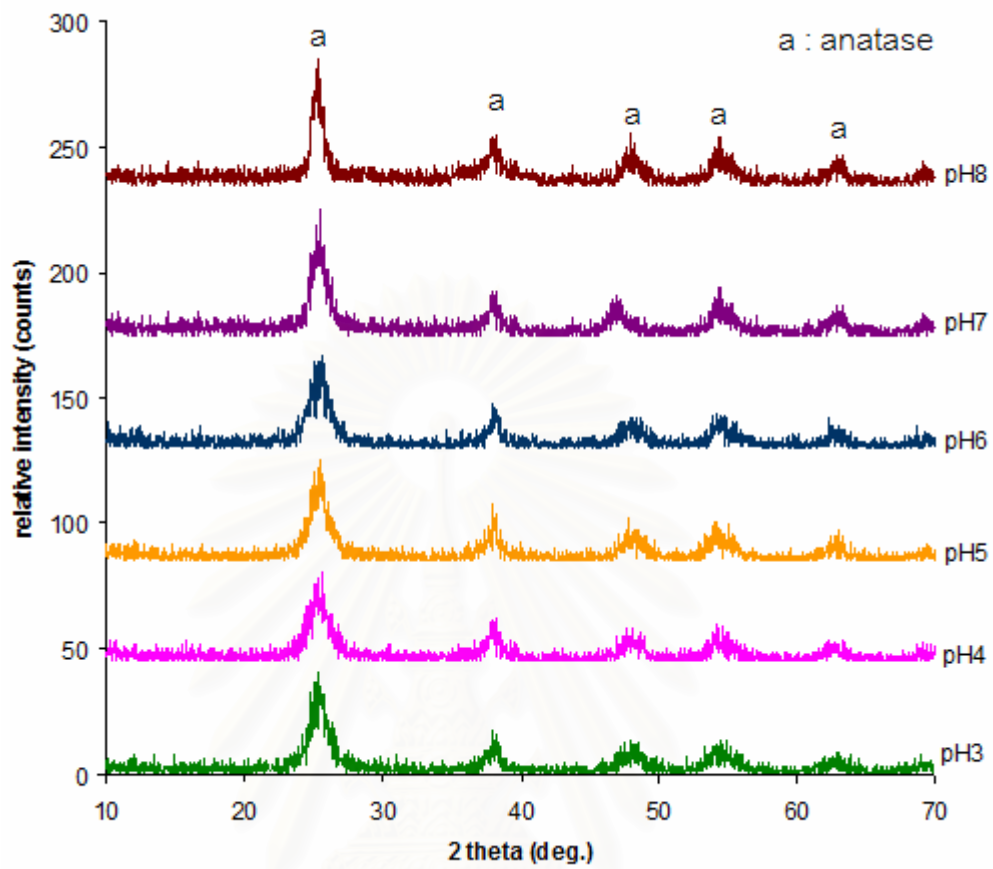
4.3 ผลของวิธีการและตัวแปรในการเตรียมต่อสมบัติของผงแอนาเทสที่เตรียมได้

4.3.1 ผลการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

4.3.1.1 ผลของค่าพีเอชตั้งต้นในการเตรียม

จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม. มีรูปแบบพีคตรงกับคาร์ดมาตรฐาน JCPDS (21-1272) ของแอนาเทส (ภาคผนวก ค.) เพียงเฟสเดียวในทุกภาวะ โดยที่ลักษณะความกว้างและความสูงของพีคแตกต่างกันไปในแต่ละภาวะ แสดงถึงการที่มีขนาดและความเป็นผลึกที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้น กราฟ XRD จะมีความสูงของพีคเพิ่มขึ้นและมีความกว้างของพีคลดลง แสดงว่าความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มมากขึ้น และสามารถคำนวณขนาดของผลึกเฉลี่ยจากกราฟ XRD ที่พีค 2 theta เป็น 25.4, 38.6 และ 48.0 องศา ด้วยสมการ Scherrer พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของแอนาเทสที่เตรียมได้มีแนวโน้มของขนาดใหญ่มากขึ้นเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้อยู่ในช่วง 6.02-9.20 nm.

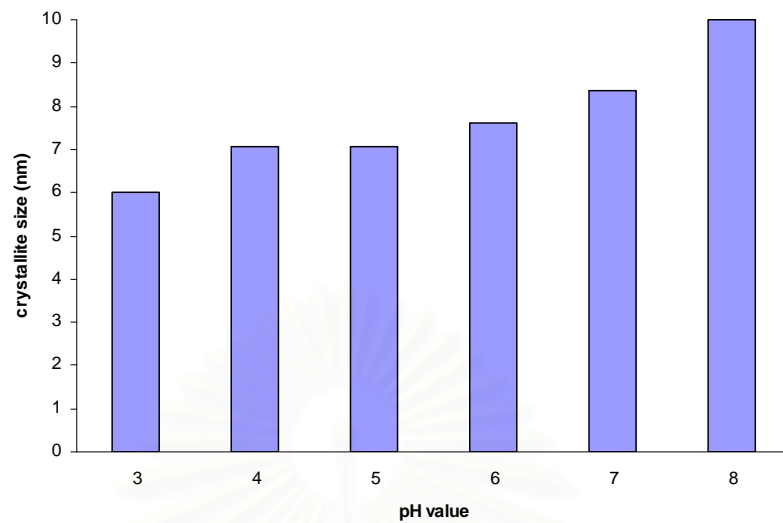
จากนั้นนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้ไปศึกษาด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม การกระจายตัวของอนุภาคแตกต่างกันในแต่ละภาวะ โดยลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น นั่นคือมีการเกาะตัวกัน (agglomerate) ลดลง ที่ค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้น ซึ่งจากภาพ SEM จะพบว่าที่ค่าพีเอชเป็น 7 (รูปที่ 4.8 (จ)) มีการกระจายของอนุภาคดีที่สุดเมื่อเทียบกับภาวะการเตรียมที่ค่าพีเอชอื่น ๆ จึงนำผงดังกล่าวไปศึกษาเพื่อยืนยันถึงขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อคำนวณค่า d-spacing จากภาพกำลังขยายสูงมีค่าเท่ากับ 3.5Å ซึ่งตรงกับระนาบ (101) ของแอนาเทส (ภาคผนวก ค.) นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคมีขนาดประมาณ 10 nm ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี เนื่องจากในภาพ TEM กำลังขยายต่ำแสดงลักษณะของอนุภาคที่ชัดเจน ไม่ซ้อนทับกันเป็นกลุ่ม



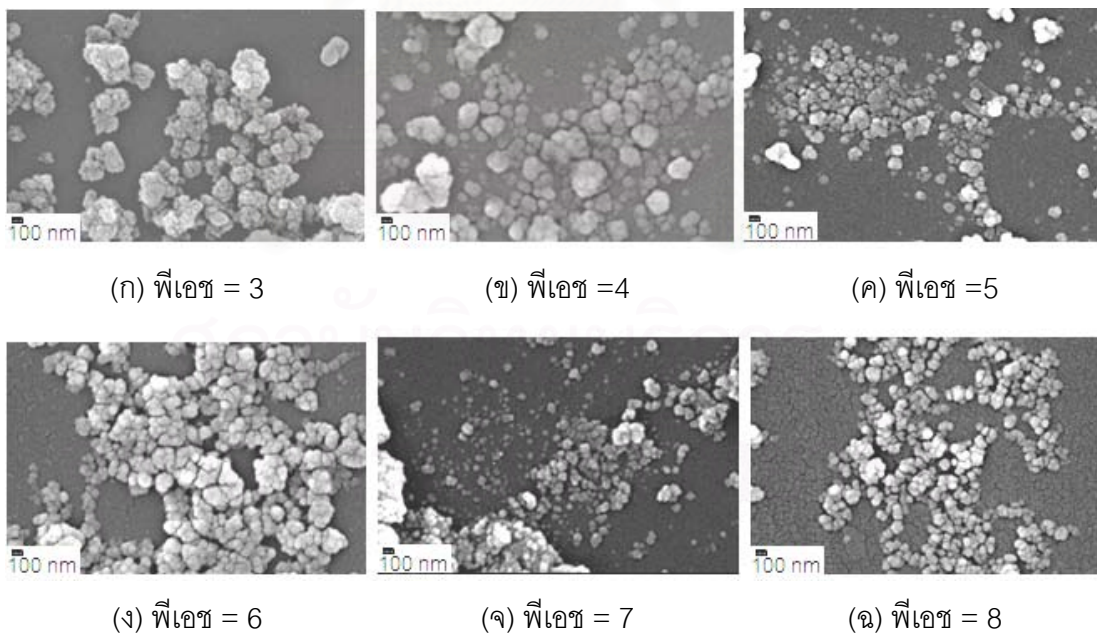
รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8

อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.

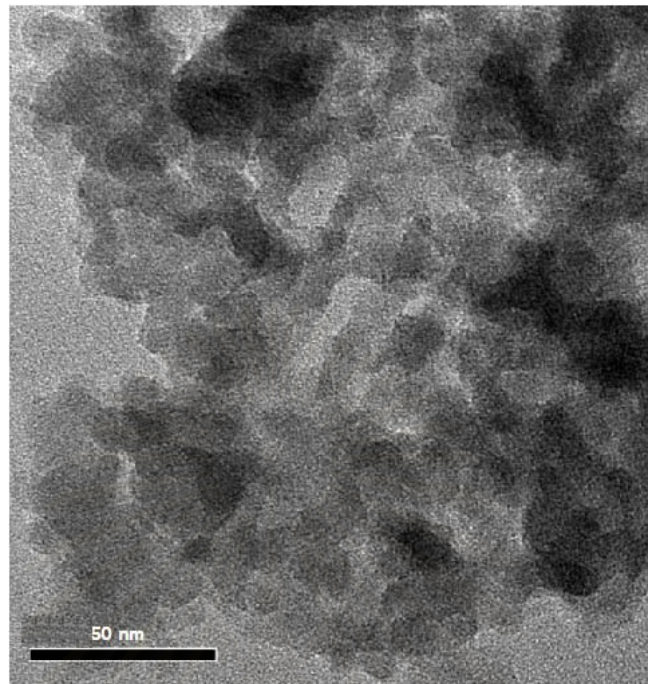
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



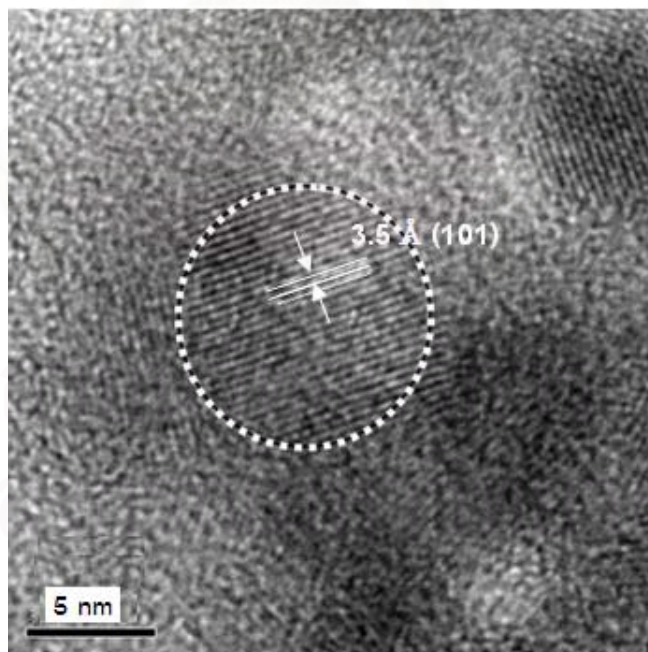
รูปที่ 4.7 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.



รูปที่ 4.8 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.



(ก) กำลังขยายต่ำ

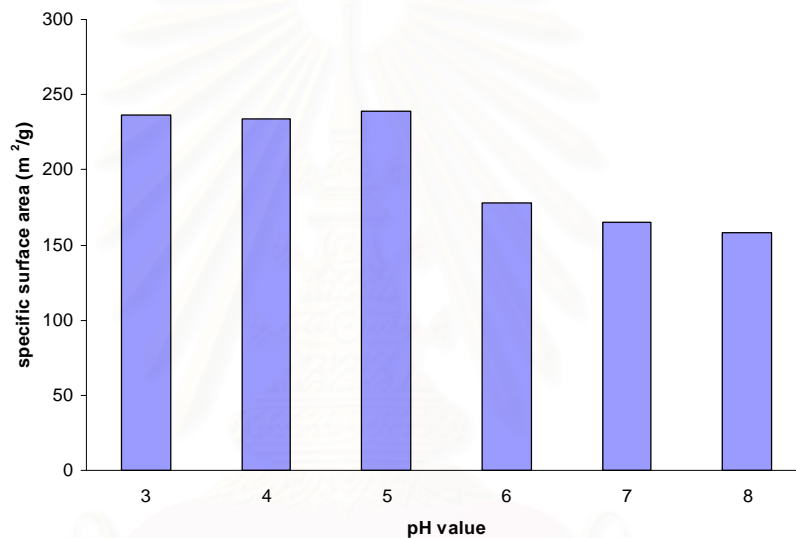


(ข) กำลังขยายสูง

รูปที่ 4.9 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 7
อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.

ต่อจากนั้นนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ไปศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะแบ่งชัดเจนเป็น 2 กลุ่ม คือ ที่ภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมเป็น 3-5 มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 233.55-239.02 m^2/g และอีกกลุ่มอยู่ที่ภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมเป็น 6-8 โดยพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 157.77-178.3 m^2/g ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer กล่าวคือ ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นที่ค่าพีเอชเป็นเบสสูงขึ้นจาก 3-8 ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงตามลำดับ และนำผงดังกล่าวไปศึกษาค่า Zeta potential โดยนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้แขวนลอยในน้ำ มีปริมาณของผงแอนาเทส 0.01% โดยน้ำหนัก ให้ผลดังรูปที่ 4.11 พบว่าค่า zeta potential ที่ผิวของผงแอนาเทสที่แขวนลอยในน้ำมีค่าเป็นลบเพิ่มขึ้น เมื่อสารแขวนลอยมีภาวะความเป็นกรด-เบสมากขึ้นจาก 3 ถึง 8 แสดงถึงค่าประจุที่ผิวของอนุภาคจะเป็นลบมากขึ้นเมื่อแขวนลอยอยู่ในสารละลายที่อยู่ในช่วงภาวะความเป็นกรด-เบสดังกล่าว และจากการศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผงแอนาเทสที่เตรียมได้โดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าในสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.02mM ปริมาณ 20ml ที่ไม่มีอนุภาคแอนาเทสแขวนลอยอยู่ จะมีความเข้มข้นคงที่ตลอด ไม่ว่าจะเก็บไว้ในที่มืดและหลังจากถูกฉายแสง UV ในขณะที่สารละลายเมทิลีนบลูที่มีอนุภาคแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 กระจายตัวอยู่หลังจากที่เก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที พบว่าสารละลายเมทิลีนบลูมีความเข้มข้นลดลงจาก ความเข้มข้นเริ่มต้นเล็กน้อย และแตกต่างกันในแต่ละภาวะการเตรียมแสดงถึงความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูที่ต่างกัน และเมื่อถูกฉายด้วยแสง UV เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปรากฏว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการฉายแสง UV เพิ่มขึ้น โดยที่ความเป็นกรด-เบสในการเตรียมผงแอนาเทสส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยที่ประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวสูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมสูงขึ้นจาก 3-7 ตามลำดับ และผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ความเป็นกรด-เบสเป็น 7 มีประสิทธิภาพที่สูงสุดซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ที่มีชายเชิงพาณิชย์ทั่วไป ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่า zeta potential ที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากเมทิลีนบลูเป็น basic dyes หรือ cationic dyes ในขณะที่สารละลายเมทิลีนบลูมีค่าพีเอชอยู่ที่ประมาณ 6 จึงทำให้ผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 7 ซึ่งมีค่า zeta potential เป็นลบมากที่สุดที่ตำแหน่งค่าพีเอชนั้น ดังแสดงในสมการ 4.3 จึงมีความสามารถในการดูดซับเมทิลีนบลูมาที่ผิวของแอนาเทส และถูกย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวีได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับภาวะการเตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 8, 6, 5, 4 และ 3 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลของประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลูของแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชต่าง ๆ สอดคล้องกับค่า zeta potential ของอนุภาคนั้น ๆ ในสารแขวนลอย (ตำแหน่งพีเอชของสารละลายเมทิลีนบลูที่

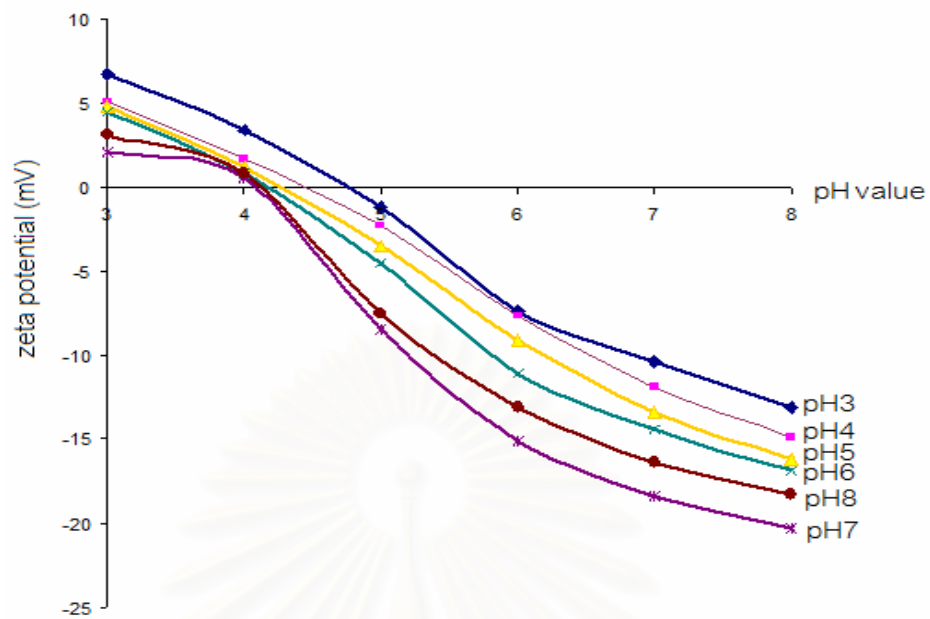
ศึกษา) ซึ่งให้น้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย [1] และจากผลการศึกษานี้ เป็นที่น่าสังเกตว่าประสิทธิภาพของผงคะตะลิสต์ที่เตรียมได้ไม่ได้ขึ้นอยู่กับ ขนาดหรือพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคแอนาเทสเป็นปัจจัยหลัก ดังเช่นที่มีรายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา แต่ในกรณีนี้ขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของผลึก และสภาพประจุที่ผิวอนุภาคแสดงพฤติกรรมในการดูดซับเมทิลีนบลู เนื่องจากขนาดผลึกที่มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน และพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง ทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกันมากขึ้น



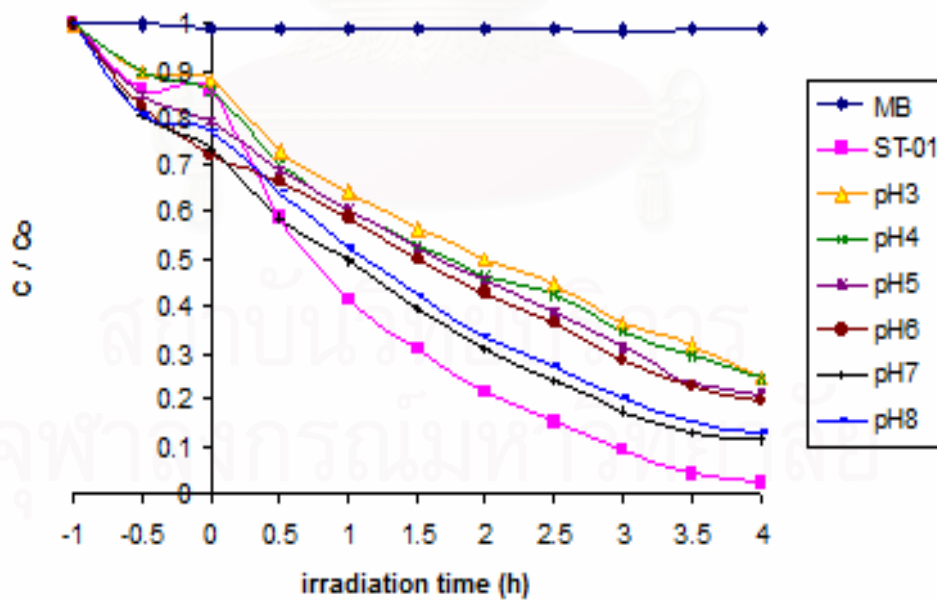
รูปที่ 4.10 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่

ค่าพีเอชเป็น 3-8 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า zeta potential และค่าพีเอชของสารแขวนลอยแอนาเทสในน้ำที่พีเอชต่าง ๆ

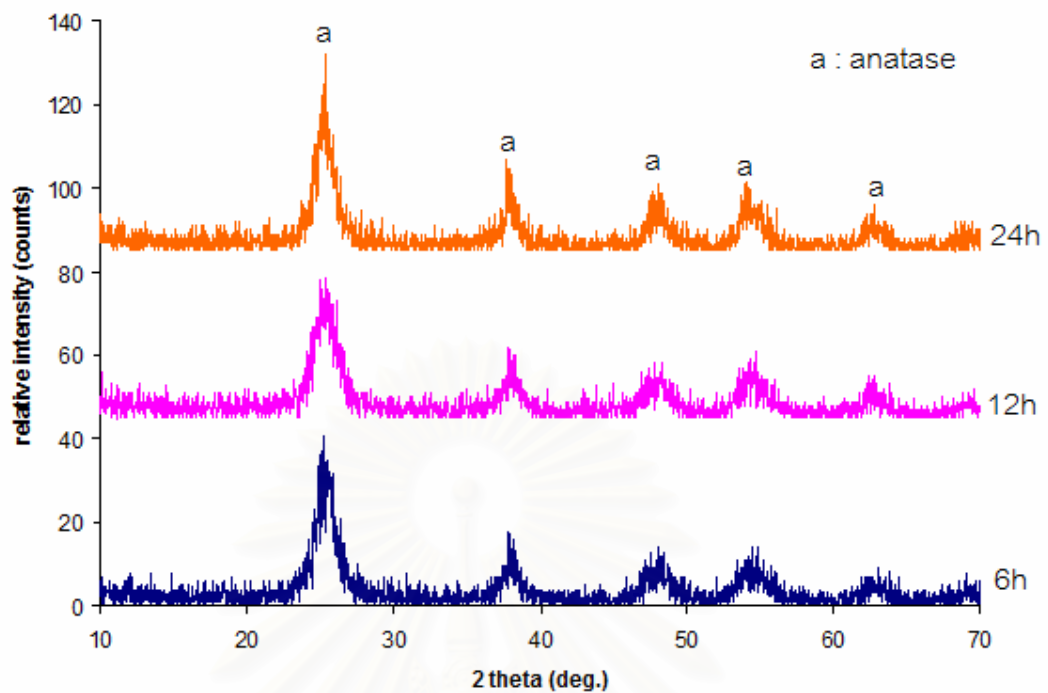


รูปที่ 4.12 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3-8 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6 ชม.

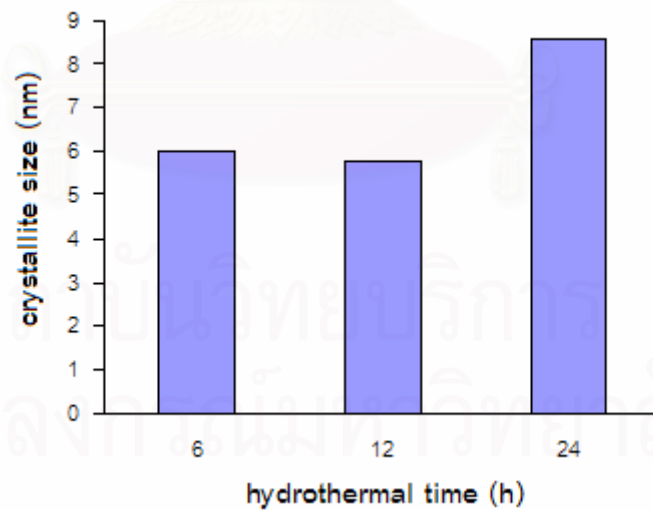
จากการศึกษาผลของภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมต่อสมบัติต่าง ๆ ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ในหัวข้อ 4.3.1.1 พบว่าที่ภาวะการเตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเป็น 3 จะให้ผงแอนาเทสที่มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ต่ำที่สุด จึงเลือกภาวะดังกล่าวมาศึกษาผลของเวลา (หัวข้อ 4.3.1.2) และผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล (หัวข้อ 4.3.1.3) เพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้น

4.3.1.2 ผลของเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล

จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD ของผงตัวอย่างที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 3 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม. ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่ามีแอนาเทสเกิดขึ้นเพียงเฟสเดียวที่ทุกภาวะการเตรียม ซึ่งจากการศึกษาผลของเวลาต่อการตกผลึกของแอนาเทส พบว่าระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลเป็นปัจจัยหนึ่งที่เป็นตัวกำหนดความสมบูรณ์ของการตกผลึกแอนาเทสดังแสดงในรูปที่ 4.13 เมื่อวิเคราะห์ความเป็นผลึกที่ได้ด้วย XRD สามารถอธิบายได้ว่า ความเป็นผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่เวลาไฮโดรเทอร์มัล 6 ชม. มีความสมบูรณ์ของผลึกมากกว่าที่เตรียมได้ที่เวลาไฮโดรเทอร์มัล 12 และ 24 ชม. ตามลำดับ โดยสังเกตจากลักษณะเฉพาะของพีค โดยที่พีคที่มีลักษณะแคบและสูงจะบ่งบอกถึงความสมบูรณ์ของผลึกที่มากกว่า ในทางตรงข้ามพีคที่กว้างและเตี้ยจะมีความเป็นผลึกที่ต่ำ ทั้งนี้คาดว่าเมื่อใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มัลที่มากกว่า 6 ชม. คือ 12 ชม. ทำให้เกิดการสลายตัวของผลึกเก่า และตกผลึกใหม่ (dissolution-recrystallization) ไปพร้อมกัน เป็นผลทำให้ความเป็นผลึกลดลง ขนาดผลึกที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ลักษณะความเป็นผลึกลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น เช่นนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mintova และคณะ [29] ที่กล่าวว่าเวลาในการตกผลึกที่นานเกินไปไม่ได้ส่งเสริมความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้ และเมื่อเพิ่มเวลาไฮโดรเทอร์มัลเป็น 24 ชม. จะเป็นผลทำให้เกิดการโตของผลึกสามารถคำนวณขนาดของผลึกเฉลี่ยจากกราฟ XRD ที่พีค 2 theta เป็น 25.4, 38.6 และ 48.0 องศา ด้วยสมการ Scherrer พบว่าขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลเป็น 12 ชม. เนื่องจากเกิดการสลายตัวของผลึกและเกิดผลึกไปพร้อมกัน และขนาดจะใหญ่ขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 24 ชม. เนื่องจากเกิดการโตของผลึกอีกครั้งดังกล่าวข้างต้น โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้คือ 6.02, 5.70 และ 8.60 nm. ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.14

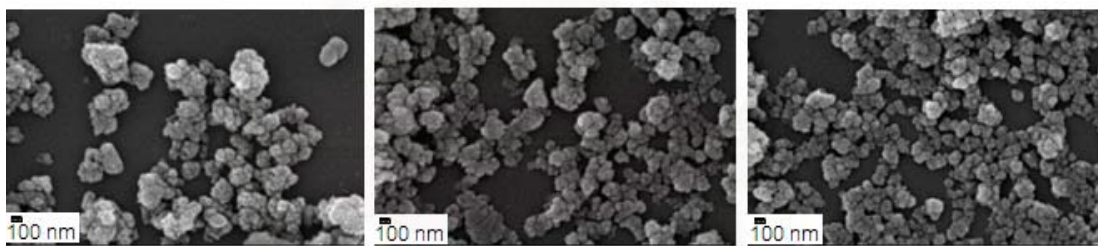


รูปที่ 4.13 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.



รูปที่ 4.14 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.

จากนั้นนำผงดังกล่าวไปทำให้กระจายตัวในเอทานอลเพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม และเกาะกลุ่มกัน (agglomerate) มากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่ใช้เวลาไฮโดรเทอร์มัล 12 ชม. มีค่าสูงถึง 288.5 m^2/g อาจเกิดจากมีทั้งส่วนที่เป็นผลึกที่สมบูรณ์และไม่สมบูรณ์ ซึ่งโดยปกติแล้วผลึกแบบอสัณฐานจะให้ค่าพื้นที่ผิวที่สูงเท่าผลึกที่สมบูรณ์ และที่ 24 ชม. มีค่า 225.8 m^2/g ซึ่งลดลงเนื่องจากการโตของผลึกอีกครั้ง และหลังจากศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลูของผงแอนาเทสดังกล่าว ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าผงแอนาเทสที่ได้จากการใช้เวลาไฮโดรเทอร์มัล 6 ชม. มีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่าผงที่เตรียมได้ที่ 12 ชม. เพราะมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์กว่า และเนื่องจากผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ 6 ชม. มีขนาดผลึกเล็กและการกระจายตัวของอนุภาคมากกว่าผงที่เตรียมได้ที่ 24 ชม. ดังนั้นจึงมีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวดีกว่าอีกด้วย ซึ่งตรงกับรายงานของ Brckley และคณะ [16] ที่กล่าวว่าความเป็นผลึกที่สมบูรณ์และการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง มีผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพดี



(ก) เวลา 6 ชม.

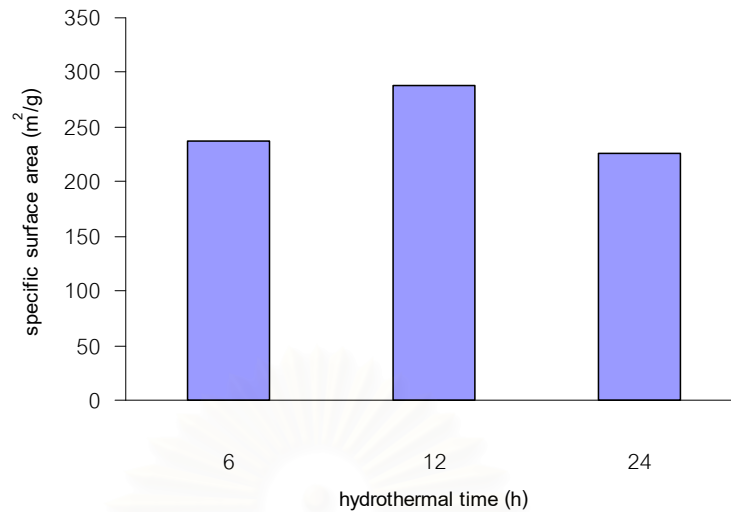
(ข) เวลา 12 ชม.

(ค) เวลา 24 ชม.

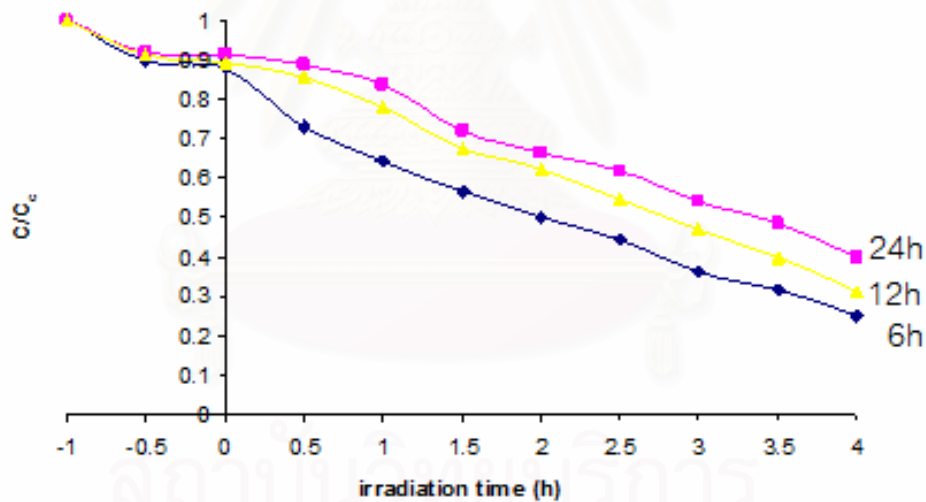
รูปที่ 4.15 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3

ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.16 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.

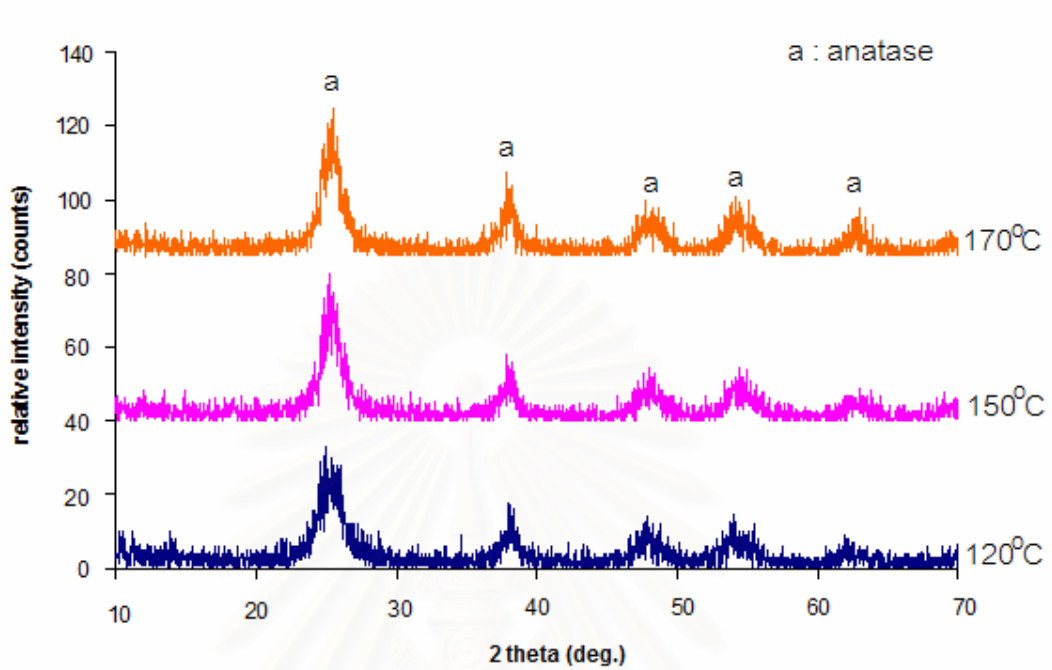


รูปที่ 4.17 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C เป็นเวลา 6, 12 และ 24 ชม.

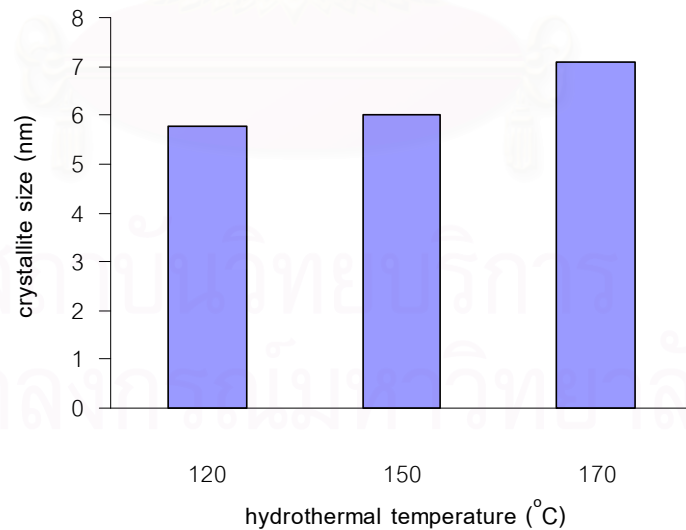
ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลจาก 6 ชม. เป็น 12 ชม. ไม่ได้ส่งเสริมความเป็นผลึกที่ดีขึ้น และเมื่อเพิ่มเวลาไฮโดรเทอร์มัลเป็น 24 ชม. จะทำให้ผลึกโต ผลึกมีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวจำเพาะจึงต่ำ และสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม. ก็ยังคงให้ผลที่ดีกว่าภาวะการเตรียมที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 12 และ 24 ชม. อีกด้วย ซึ่งในหัวข้อต่อไปจะเป็นการปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยการศึกษาผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ความเป็นกรด-เบสเป็น 3 และไฮโดรเทอร์มัลเป็นเวลา 6 ชม

4.3.1.3 ผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล

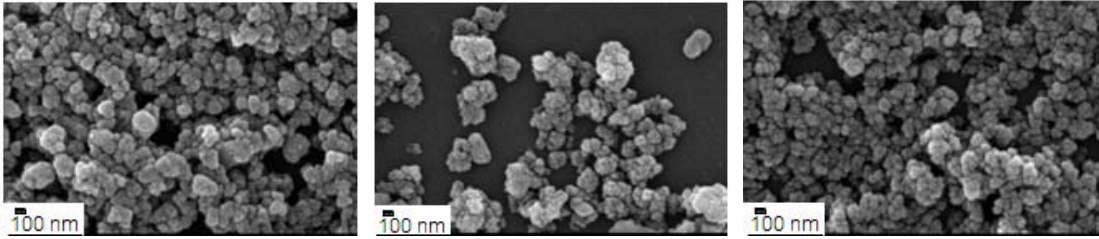
จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม. มีแอนาเทสเกิดขึ้นเพียงเฟสเดียวที่ทุกภาวะการเตรียม ซึ่งจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลเป็นปัจจัยหนึ่งที่เป็นตัวส่งเสริมความเป็นผลึกที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.18 สามารถคำนวณขนาดของผลึกเฉลี่ยจากกราฟ XRD ที่พีค 2 theta เป็น 25.4, 38.6 และ 48.0 องศา ด้วยสมการ Scherrer พบว่าขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลจาก 120, 150 และ 170°C ตามลำดับ ขนาดผลึกอยู่ในช่วง 5.8 – 7.1 nm. ดังแสดงในรูปที่ 4.19 จากนั้นนำผงดังกล่าวไปทำให้กระจายตัวในเอทานอลเพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม และเกาะกลุ่มกัน (agglomerate) แต่ไม่แตกต่างกันมากในแต่ละภาวะการเตรียมดังกล่าวมาข้างต้น จากนั้นศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 235.8 – 265.4 m²/g ถือว่าไม่ต่างกันมากนัก แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลจาก 120, 150 และ 170°C มีผลเพียงเล็กน้อยต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคแอนาเทสที่เตรียมได้ และหลังจากศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลูของผงแอนาเทสดังกล่าว ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.22 พบว่าผงแอนาเทสผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150°C มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่าผงที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 และ 170°C ตามลำดับ อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลที่ 150°C ให้ผงแอนาเทสที่มีความเป็นผลึก ขนาดที่เหมาะสม และการกระจายตัวดีกว่า จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวดีกว่าเตรียมที่อุณหภูมิ 120°C ที่มีความเป็นผลึกต่ำ และที่อุณหภูมิ 170°C ที่มีขนาดผลึกใหญ่ แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวสูงที่สุดก็ตาม แต่ไม่ได้ช่วยเพิ่มสมบัติเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเลย เนื่องจากอนุภาคเกาะกลุ่มกัน



รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.



รูปที่ 4.19 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170°C เป็นเวลา 6 ชม.



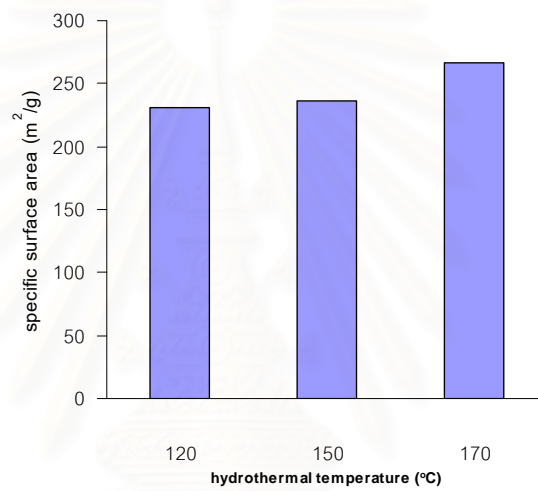
(ก) 120 °C

(ข) 150 °C

(ค) 170 °C

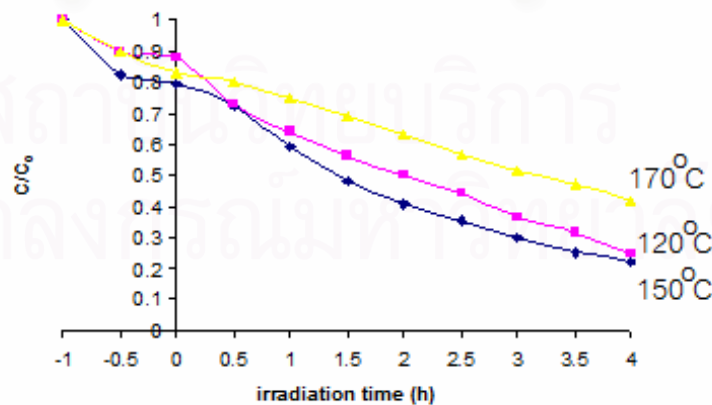
รูปที่ 4.20 ภาพ SEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3

ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170 °C เป็นเวลา 6 ชม.



รูปที่ 4.21 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3

ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170 °C เป็นเวลา 6 ชม.



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลูใน

สารแขวนลอยที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 3 ไฮโดรเทอร์มัลที่ 120, 150 และ 170 °C

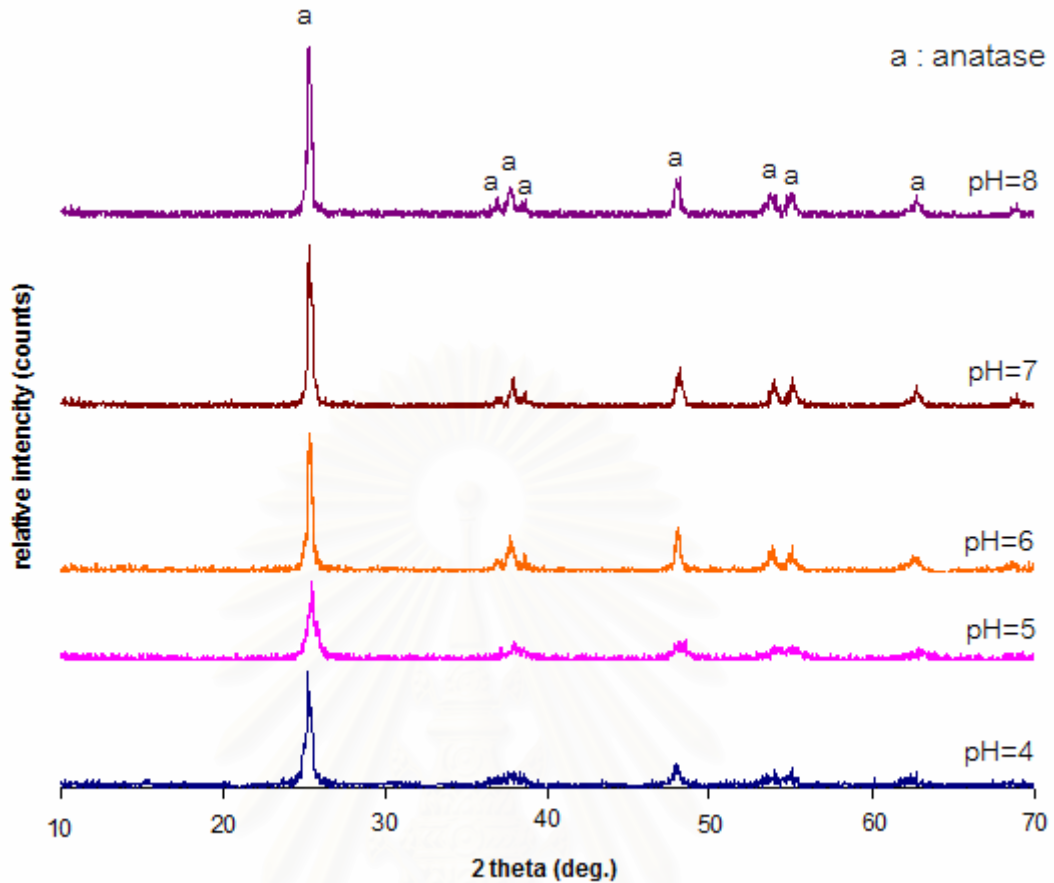
เป็นเวลา 6 ชม.

4.3.2 ผลการเตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน

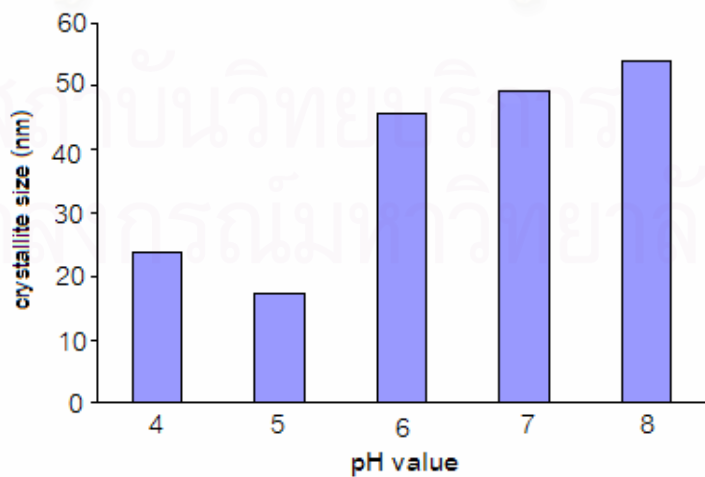
4.3.2.1 ผลของค่าพีเอชตั้งต้นในการเตรียม

จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชต่างกันคือ 4,5,6,7 และ 8 เต็ม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. ด้วยอัตราการแคลไซน์ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เฟสที่เกิดขึ้นมีรูปแบบพีคตรงกับคาร์ดมาตรฐานของแอนาเทส (ภาคผนวก ค.) เพียงเฟสเดียวที่ทุกภาวะ โดยที่ลักษณะความกว้างและความสูงของพีคแตกต่างกันไปในแต่ละภาวะอย่างชัดเจน แสดงถึงขนาดและความเป็นผลึกที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่าเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้นจาก 4 ถึง 8 กราฟ XRD จะมีความสูงของพีคเพิ่มขึ้น และความกว้างของพีคลดลง แสดงว่าความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งสามารถคำนวณขนาดของผลึกเฉลี่ยจากกราฟ XRD ที่พีค 2 theta เป็น 25.4, 38.6 และ 48.0 ด้วยสมการ Scherrer พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของแอนาเทสที่เตรียมได้มีแนวโน้มของขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.24 โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้ของภาวะการเตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 และ 5 คือ 22.5 และ 17.2 nm ตามลำดับ และขนาดผลึกจะใหญ่ขึ้นเมื่อภาวะค่าพีเอชในการเตรียมสูงขึ้นจาก 6 ถึง 8 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วง 43.7 – 54.2 nm และเมื่อนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ภาวะดังกล่าวไปทำให้กระจายตัวในเอทานอล เพื่อศึกษาด้วยเทคนิค SEM กำลังขยาย 30,000 เท่า แสดงดังในรูปที่ 4.25 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 และ 5 ดังแสดงในรูปที่ 4.25 (ก) และ (ข) อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีกว่าผงแอนาเทสเตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 6, 7 และ 8 ที่ค่อนข้างเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) อย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.25 (ค), (ง) และ (จ) ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของ H^+ จะลดลง เร่งให้เกิดการ hydrolyzation ของ Ti^{4+} ผลที่ตามมาคือการรวมตัวกันของอนุภาคแอนาเทสในสารละลายขณะที่ตกตะกอน ซึ่งจากงานวิจัยของ W. ZHOU และคณะ [8] กล่าวว่าอนุภาคของ TiO_2^{2+} จะเกิดการรวมตัวกัน (flocculation) ขณะที่ตกตะกอน เมื่อค่าความเป็นกรด-เบสในการ hydrolyzation เพิ่มขึ้น

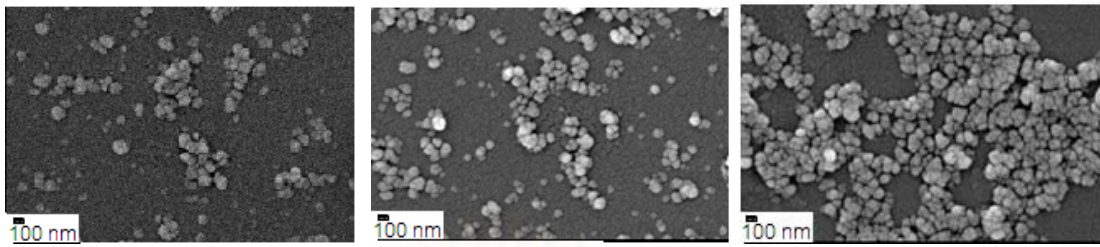
จากนั้นศึกษาขนาดของอนุภาคผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 5 ด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.26 พบว่าค่า d-spacing ที่คำนวณจากภาพกำลังขยายสูงมีค่าเท่ากับ 3.5\AA ซึ่งตรงกับระนาบ (101) ของแอนาเทส (ภาคผนวก ก) และอนุภาคมีขนาดประมาณ 20 nm ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer และมีการกระจายของอนุภาคที่ดี เนื่องจากอนุภาคในภาพ TEM กำลังขยายต่ำแสดงลักษณะของอนุภาคที่ชัดเจน ไม่ทับซ้อนกัน



รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เดิม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.



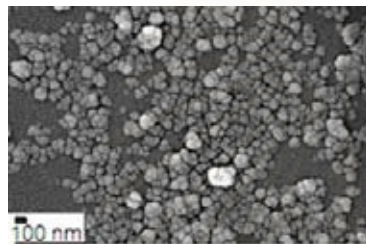
รูปที่ 4.24 ขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เดิม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.



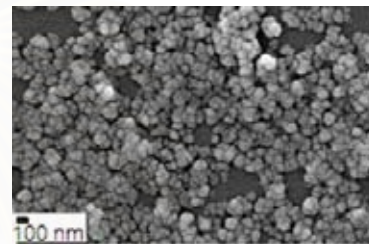
(ก) พีไอเอช=4

(ข) พีไอเอช=5

(ค) พีไอเอช=6

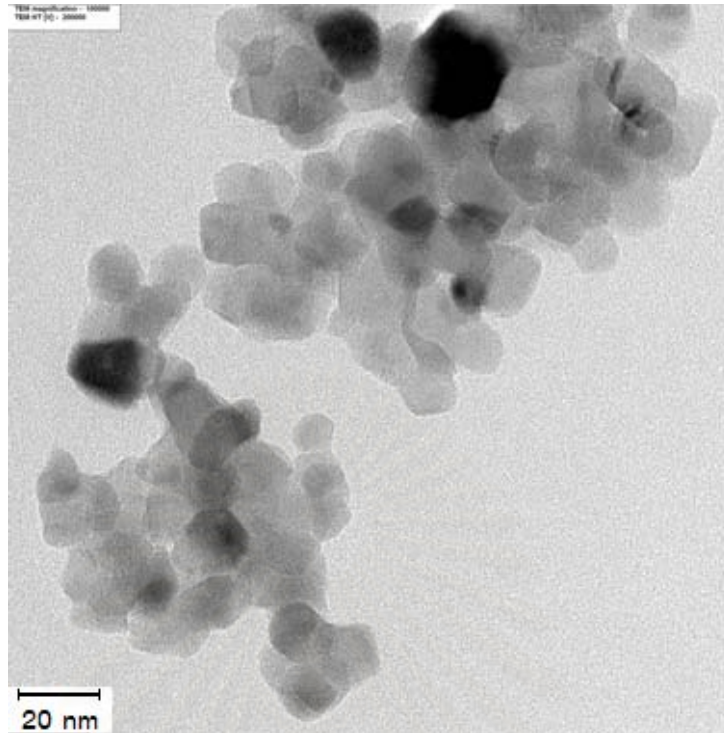


(ง) พีไอเอช=7

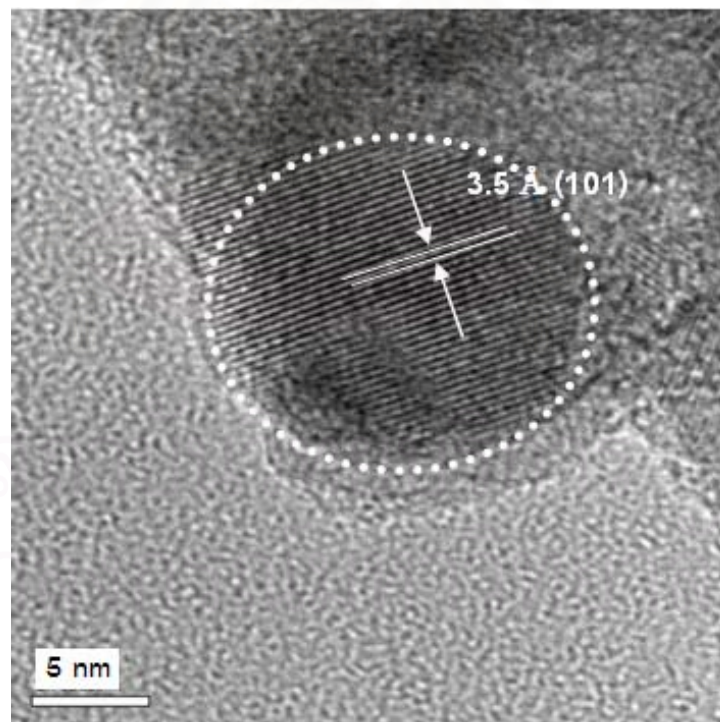


(จ) พีไอเอช=8

รูปที่ 4.25 ภาพ SEM ของผงแอคไรลที่เตรียมที่ค่าพีไอเอชเป็น 4-8
เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.



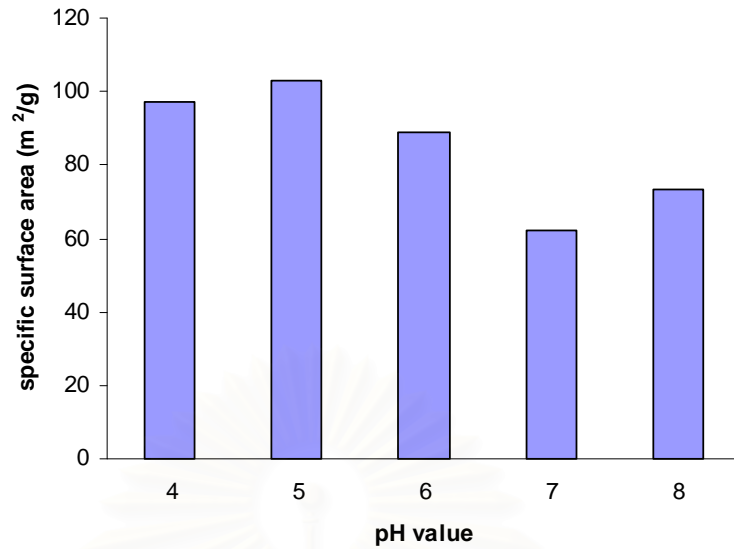
(ก) กำลังขยายต่ำ



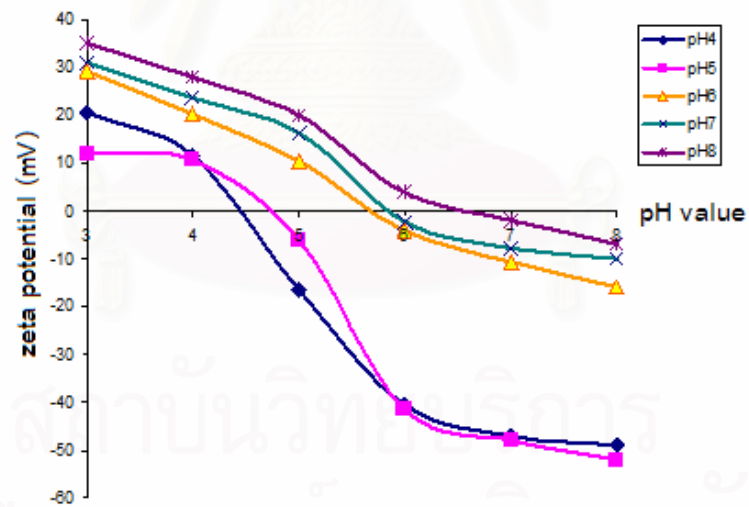
(ข) กำลังขยายสูง

รูปที่ 4.26 ภาพ TEM ของผงแฉาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 5

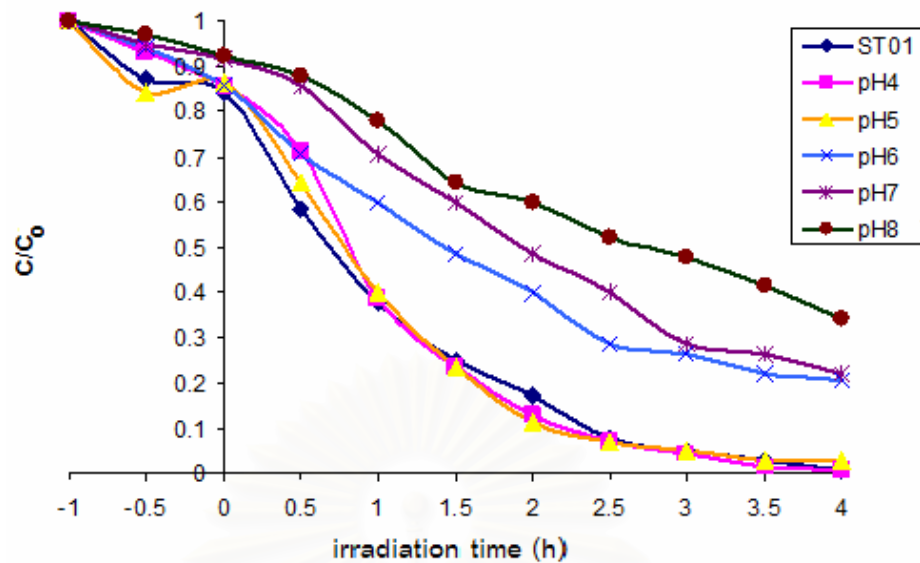
จากนั้นนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ไปศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีแนวโน้มของพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจาก 103.2 - 60.9 m²/g เมื่อค่าพีเอชในการเตรียมเพิ่มขึ้นจาก 4-8 เนื่องจากผลของขนาดดังกล่าวข้างต้น และเมื่อศึกษาค่าประจุที่ผิวของอนุภาคด้วยการวัดค่า zeta potential ที่ได้จากการเตรียมสารแขวนลอยของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ภาวะดังกล่าวข้างต้นในน้ำ โดยมีปริมาณผงแอนาเทส 0.01% โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่าสารแขวนลอยมีค่า zeta potential เป็นลบเพิ่มขึ้นที่ค่าพีเอชของสารแขวนลอยเพิ่มขึ้นในช่วง 3 - 8 โดยที่ค่าพีเอชในการเตรียมผงแอนาเทสเป็น 4 และ 5 จะแสดงค่า zeta potential ใกล้เคียงกันซึ่งให้ค่าลบมากกว่าที่ภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมที่ 6, 7 และ 8 ตามลำดับ นั่นแสดงว่าภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมมีผลกับค่าประจุที่ผิวของอนุภาค โดยพบว่าที่ผิวของอนุภาคแอนาเทสจะมีประจุที่ผิวเป็นลบ (-) ลดลง เมื่อภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมเพิ่มขึ้นจาก 4 ถึง 8 ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่ง ที่ส่งผลต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ศึกษาโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีอนุภาคแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เดิม HPC 0.05 กรัม และแคลไซท์อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. กระจายตัวอยู่ในขณะที่เก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที จะให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงจากความเข้มข้นเริ่มต้นเล็กน้อย โดยที่พีเอชเท่ากับ 4 ใกล้เคียงกับ 5 และมากกว่าที่พีเอช 6, 7 และ 8 ตามลำดับ แสดงว่ามีการดูดซับเมทิลีนบลูมาที่ผิวอนุภาคได้ต่างกัน และเมื่อถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง UV และทำการวัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูทุก ๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปรากฏว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีอัตราการลดลงสูงในช่วง 2 ชม. แรก นั่นคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงในช่วงแรก ต่อมาจะลดลงเล็กน้อยและเริ่มคงที่ แสดงให้เห็นว่าความเป็นกรด-เบสในการเตรียมผงแอนาเทสส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยที่ประสิทธิภาพที่ได้สูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชในการเตรียมลดลงจาก 8 ไป 4 ตามลำดับ โดยที่ผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 และ 5 มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน และเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ST-01 ที่มีชายเชิงพาณิชย์ทั่วไป สอดคล้องกับผลของขนาดและพื้นที่ผิวข้างต้น นั่นคือผงดังกล่าวมีขนาดเล็ก อนุภาคมีการกระจายตัวดี มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และสภาพประจุที่ผิวอนุภาคเป็นลบมากกว่าการเตรียมที่พีเอชอื่น ส่งผลให้ผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 และ 5 แสดงพฤติกรรมในการดูดซับและย่อยสลายเมทิลีนบลูได้สูงและดีกว่าที่ภาวะอื่น ๆ



รูปที่ 4.27 พื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เติม HPC 0.05 กรัม และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.



รูปที่ 4.28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า zeta potential และค่าพีเอชของสารแขวนลอยผงแอนาเทสในน้ำที่พีเอชต่าง ๆ



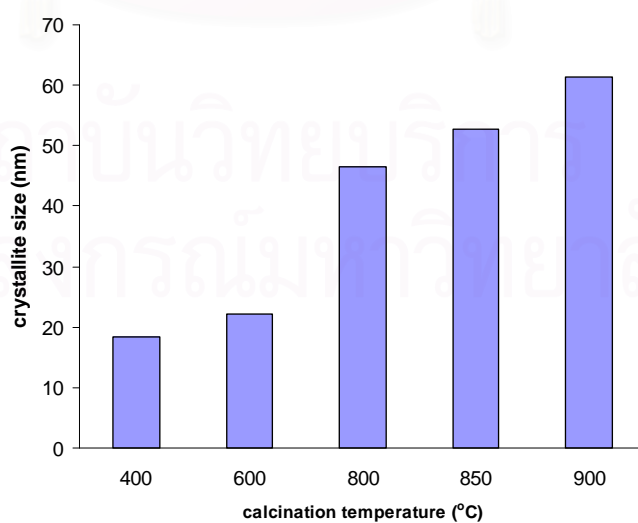
รูปที่ 4.29 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังจากฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลูในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4-8 เดิม HPC 0.05 กรัม แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.

สรุปได้ว่าภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมผงแอนาเทสขนาดนาโนจากสารละลายรูไทล์ตั้งต้นด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน มีผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง เนื่องจากลักษณะเฉพาะที่ต่างกันของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ โดยที่ภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมที่ 4 และ 5 จะให้ผงแอนาเทสขนาดนาโนที่เป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีที่สุด เทียบเท่ากับ ST-01 ดังนั้นจึงเลือกภาวะความเป็นกรด-เบสในการเตรียมที่ 4 ซึ่งเป็นภาวะที่เตรียมได้ง่าย และใช้เบสในการปรับค่าพีเอชที่น้อยกว่า มาศึกษาผลของอุณหภูมิการแคลไซน์ (หัวข้อ 4.3.2.2) และศึกษาผลของปริมาณตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC (หัวข้อ 4.3.2.3) ต่อประสิทธิภาพของสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง เพื่อพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดียิ่งขึ้น

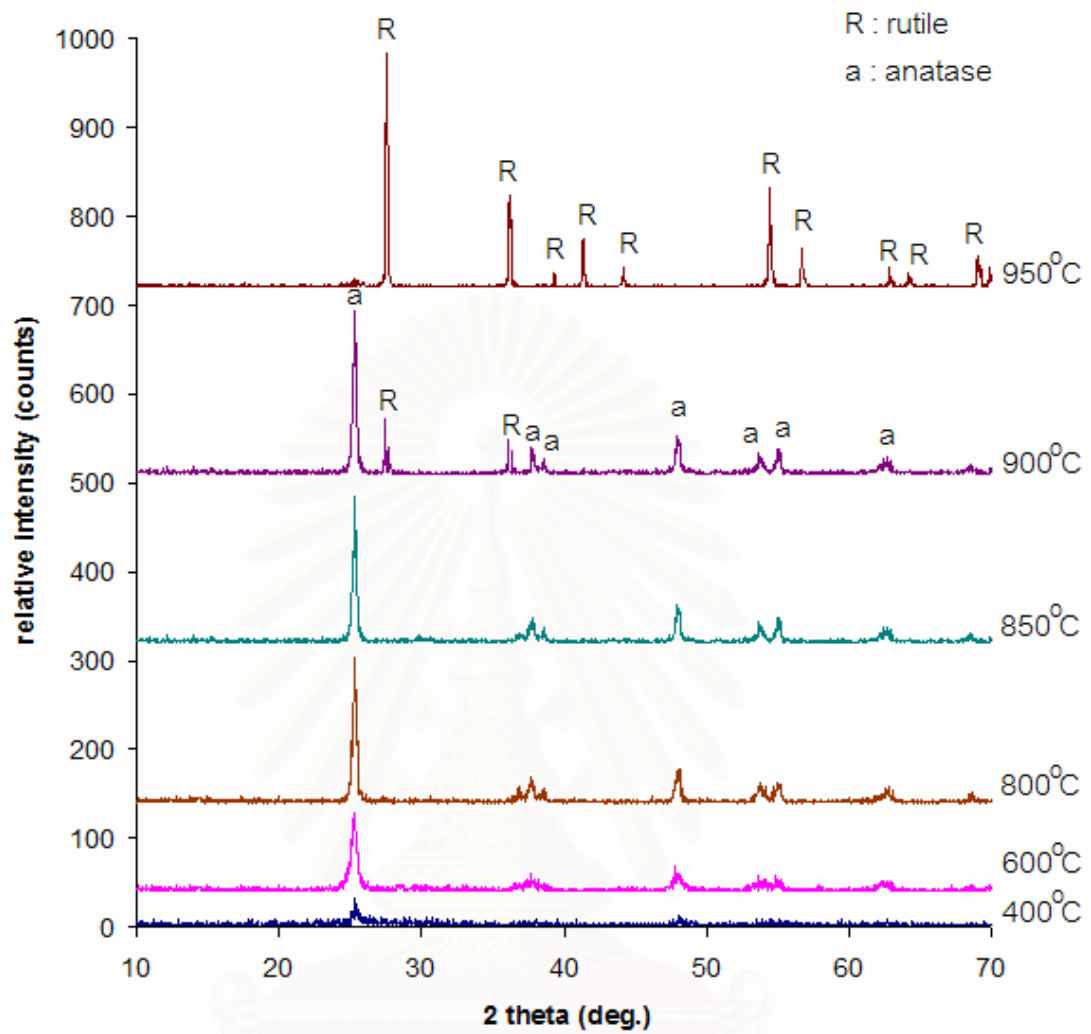
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3.2.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์

จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.31 พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 เดิม HPC 0.05 กรัม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม. อัตราการแคลไซน์ 2°C/min มีรูปแบบพีกตรงกับแอนาเทสเฟสเพียงเฟสเดียวที่ทุกภาวะ โดยที่ผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400°C มีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ สังเกตจากความสูงของพีกที่ 2θ เท่ากับ 25.4 และ 48.0 องศา เทียบกับภาวะอื่น เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600 และ 800°C ความเป็นผลึกจะสูงขึ้นตามลำดับอย่างเห็นได้ชัด และจะเริ่มเกิดเฟสผสมระหว่างแอนาเทสและรูไทล์ขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 900°C จากนั้นเกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์โดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์เป็น 950°C แสดงว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีความทนทานต่อความร้อน (thermal stability) ที่สูงถึง 850°C ซึ่งสูงกว่าในงานวิจัยส่วนใหญ่ที่มีรายงานมา [30,31] และขนาดของผลึกเฉลี่ยที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer จากกราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400, 600, 800, 850 และ 900°C พบว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ส่งเสริมการโตของผลึก โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของแอนาเทสที่เตรียมได้มีแนวโน้มของขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.30 ผลึกจะโตขึ้นอย่างชัดเจนหลังจากเผาแคลไซน์ที่ 800°C โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้อยู่ในช่วง 18.8 – 61.3 nm และขนาดผลึกของรูไทล์ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C มีขนาดประมาณ 300 nm ซึ่งเป็นขนาดใหญ่มากในสเกลระดับนาโน ทั้งนี้เนื่องจากพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิสูงในการเผาแคลไซน์เป็นตัวเพิ่มแรงขับเคลื่อนของอนุภาคขนาดเล็กให้เกิดการเกาะกลุ่ม และการโตของผลึกนั่นเอง



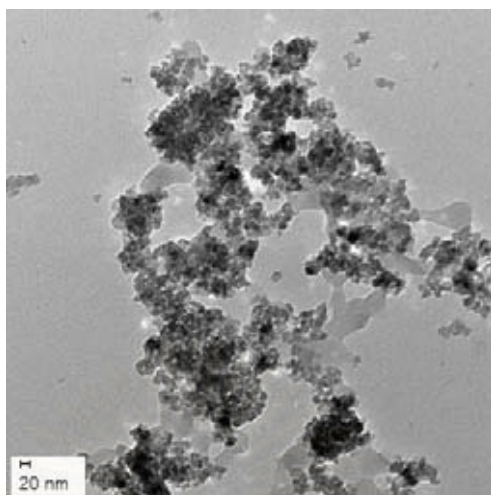
รูปที่ 4.30 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600, 800, 850 และ 900°C เป็นเวลา 2 ชม.



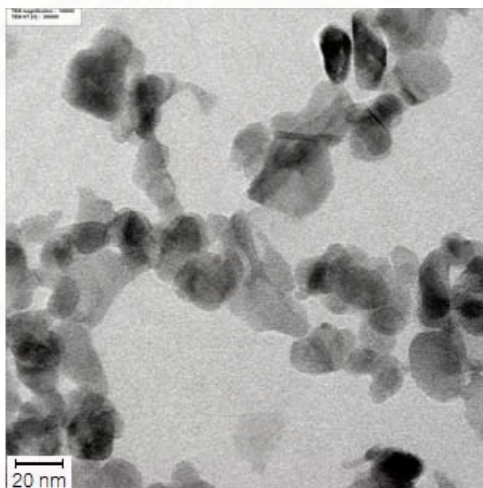
รูปที่ 4.31 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4
 แคลไซน์ที่ 400, 600, 800, 850, 900 และ 950°C เป็นเวลา 2 ชม.

สถาบันวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

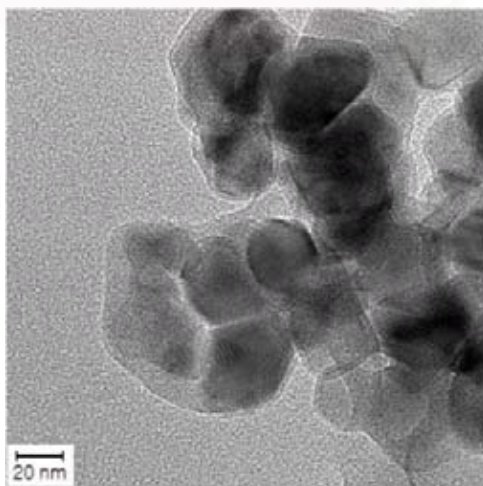
จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.32 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400°C ดังแสดงในรูปที่ 4.32 (ก) อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม และเกาะกลุ่มกันเนื่องจากขนาดที่เล็กมาก และความเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์สังเกตได้จากกราฟ XRD ส่วนผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600°C ดังแสดงในรูปที่ 4.32 (ข) อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม การกระจายตัวของอนุภาคดีกว่าแคลไซน์ที่ 400 และ 800°C ทั้งนี้จะสังเกตได้ว่าความเป็นผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมได้จะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อแคลไซน์ไล่ HPC ที่เคลือบอนุภาคออกที่ 400°C (ค่า TG/DTA ของ HPC แสดงในรูปที่ 3.4) และมีความเป็นผลึกที่สูงขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่ 600°C ซึ่ง HPC ถูกเผาไล่สมบูรณ์และอนุภาคยังไม่มาเกาะกัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 800°C ดังแสดงในรูปที่ 4.32 (ค) ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นและเกาะกลุ่มกันมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงส่งเสริมการโตของผลึก และอนุภาคที่ถูกแยกด้วย HPC ก็กลับมาเกาะกัน ดังนั้นการเติม HPC ไม่ควรแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ควรจะแคลไซน์ ณ อุณหภูมิที่ HPC ที่เคลือบอนุภาคอยู่ถูกเผาไล่ออกอย่างสมบูรณ์เท่านั้น จะส่งผลให้อนุภาคยังคงแยกกันอยู่ไม่มาเกาะกัน โดยขนาดผลึกที่วัดจาก TEM มีค่าใกล้เคียงกับขนาดที่คำนวณด้วยสมการ Scherrer และสอดคล้องกับผลของพื้นที่ผิวจำเพาะจากการศึกษาด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.33 ที่พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคแอนาเทสที่เตรียมได้ที่เผาแคลไซน์ 400 และ 600°C มีค่าสูง และใกล้เคียงกัน แต่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงหลังจากแคลไซน์ที่ 800, 850 และ 900°C และเมื่อนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 4 เติม HPC 0.05 กรัม เผาแคลไซน์ที่ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม. ไปศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.34 พบว่าสารละลายเมทิลีนบลูที่มีผงแอนาเทสดังกล่าวกระจายตัวอยู่ในขณะที่เก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที วัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูได้ลดลงจากความเข้มข้นเริ่มต้นเล็กน้อย โดยสังเกตได้ว่าสารละลายเมทิลีนบลูที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมได้จากการแคลไซน์ที่ 600°C จะมีการดูดซับเมทิลีนบลูได้ดีกว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้จากการแคลไซน์ที่ 400 และ 800°C และเมื่อถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง UV และทำการวัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูทุก ๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปรากฏว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีผงตัวอย่างจากการแคลไซน์ที่ 600°C มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วกว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์อื่น ๆ ขณะที่เวลาในการฉายแสง UV เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยที่ประสิทธิภาพที่ได้ขึ้นกับความเป็นผลึก พื้นที่ผิว และการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี ซึ่งจากการทดลองพบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600°C มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีกว่าแคลไซน์ที่ 400 และ 800°C เนื่องจากมีสมบัติดังกล่าวที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ST-01 ที่มีชายเชิงพาณิชย์ทั่วไปอีกด้วย



(ก) 400 °C

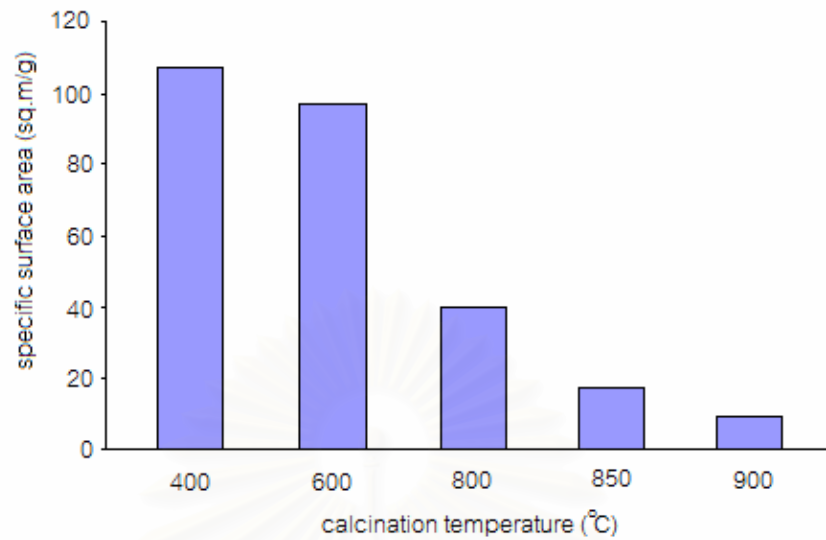


(ข) 600 °C

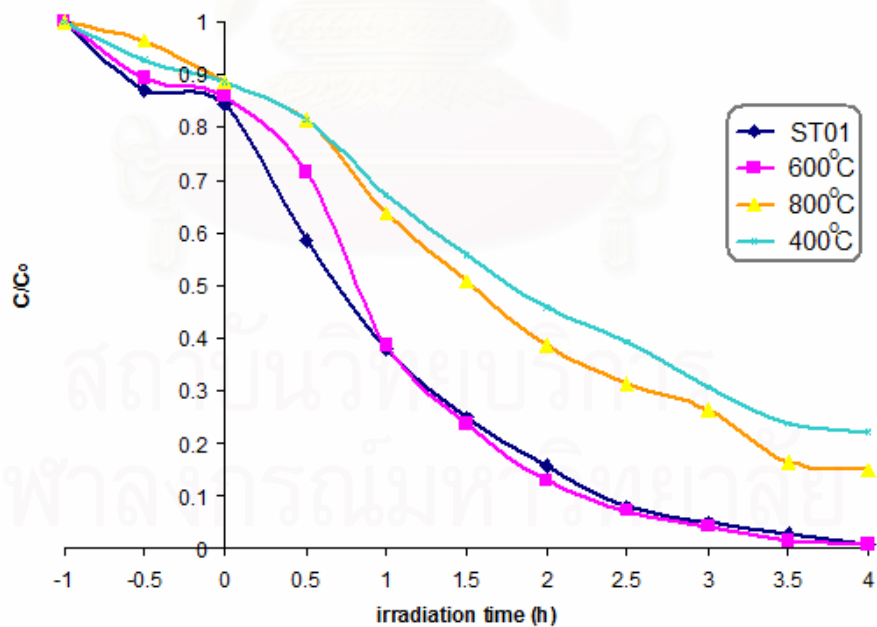


(ค) 800 °C

รูปที่ 4.32 ภาพ TEM ของผงแอมานาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ (ก) 400 °C, (ข) 600 °C และ (ค) 800 °C เป็นเวลา 2 ชม.



รูปที่ 4.33 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม.

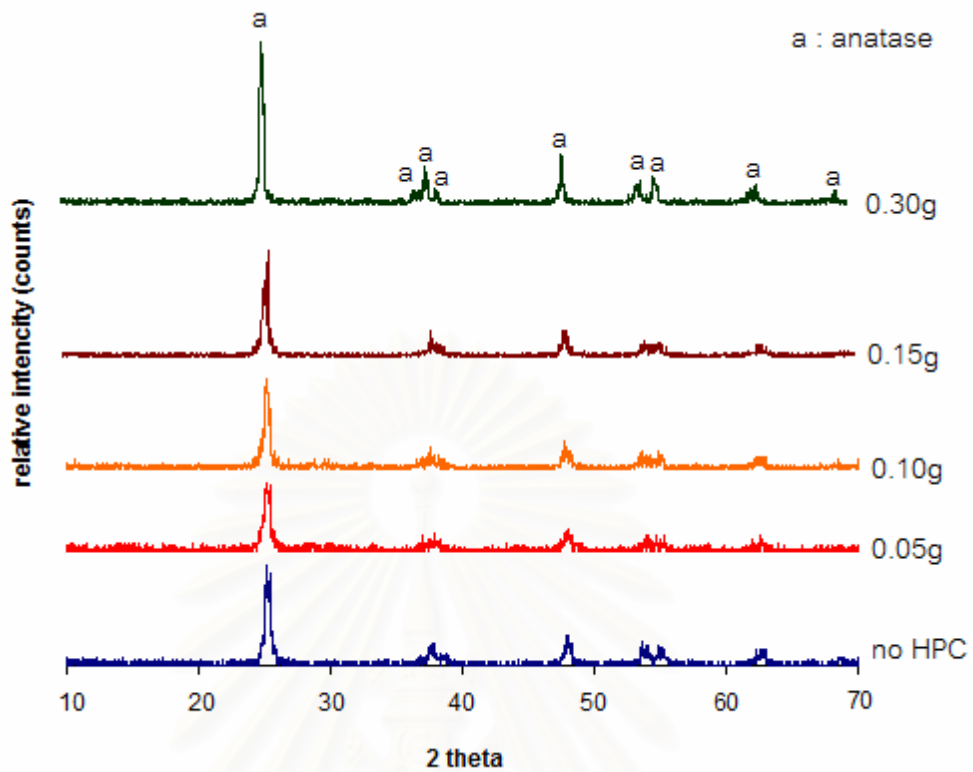


รูปที่ 4.34 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลู ในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 400, 600 และ 800°C เป็นเวลา 2 ชม.

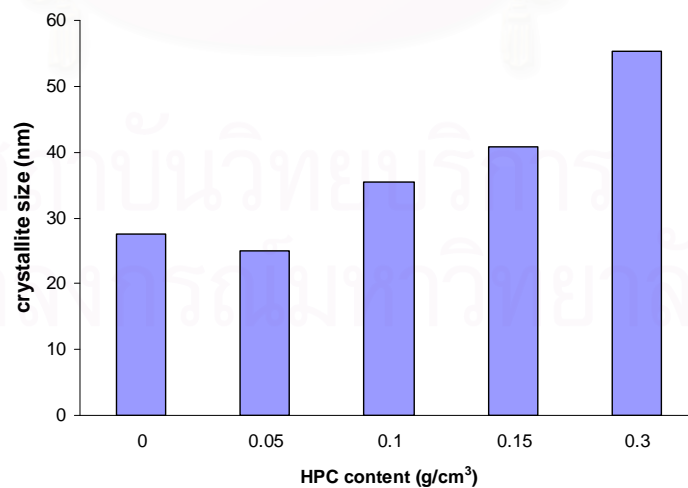
ดังนั้นจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในภาวะการเตรียมที่ความเป็นกรด-เบสเป็น 4 และเติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC 0.05 กรัม สรุปได้ว่าการเผาแคลไซน์ที่ 600°C เป็นภาวะอุณหภูมิในการเตรียมที่เหมาะสม เนื่องจากที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400°C เป็นอุณหภูมิที่ต่ำไป ส่งผลให้ความผลึกไม่สมบูรณ์ และที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800°C เป็นอุณหภูมิที่สูงไป ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวต่ำ ซึ่งในหัวข้อต่อไป (4.3.2.2) เป็นการศึกษาผลของปริมาณตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC ต่อสมบัติต่าง ๆ ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้

4.3.2.3 ผลของปริมาณของตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC

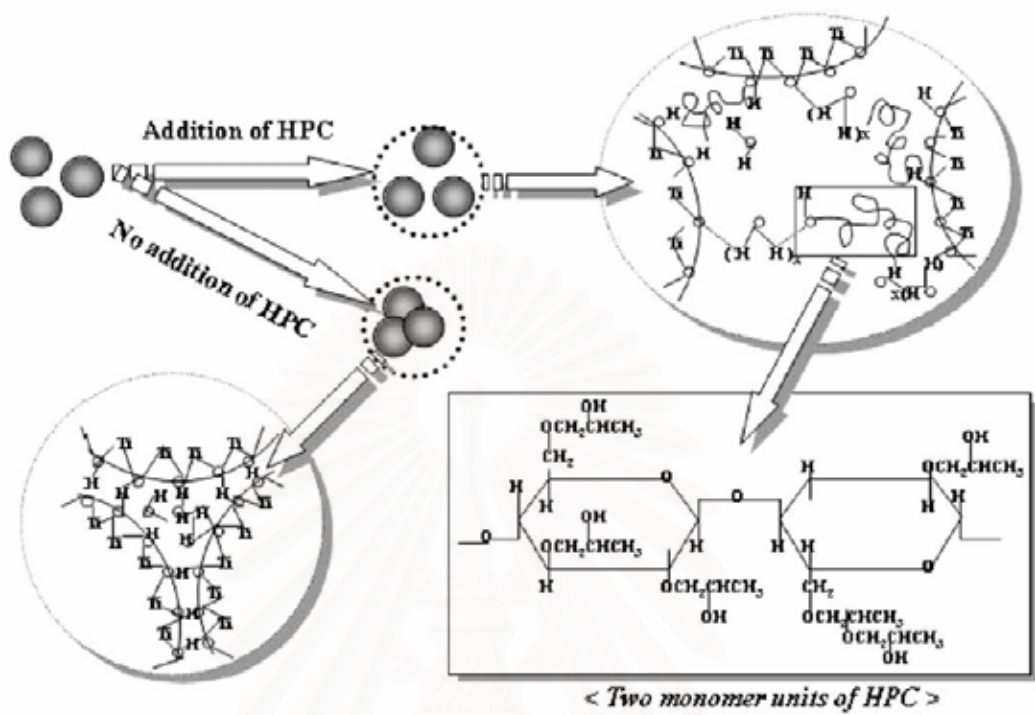
จากการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.35 พบว่าผงตัวอย่างที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 ที่ไม่เติมและเติม HPC ด้วยปริมาณ 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.30 กรัม เเผาแคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. อัตราการแคลไซน์ 2°C/min มีรูปแบบพีกตรงกับแอนาเทสเพียงเฟสเดียวที่ทุกภาวะ คำนวณขนาดของผลึกเฉลี่ยจากกราฟ XRD ที่พีก 2 theta เป็น 25.4, 38.6 และ 48.0 องศา ของผงตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยสมการ Scherrer ดังแสดงในรูปที่ 4.36 ขนาดผลึกที่คำนวณอยู่ในช่วง 25.20-57.12 nm โดยพบว่าการเติมสารช่วยกระจายอนุภาค HPC ปริมาณ 0.05 กรัม จะให้ขนาดผลึกที่เล็กกว่าการเตรียมโดยไม่เติม เนื่องจาก HPC มีสมบัติเป็น Steric stabilization กล่าวคือจะเกิดขึ้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค เพื่อไม่ให้อนุภาคเข้าใกล้กัน อนุภาคจึงไม่ดูดจับกันขณะที่ตกตะกอน [32] ดังแสดงในรูปที่ 4.37 และเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่พอเหมาะ 600°C ในการเผาไล่ HPC อนุภาคที่ถูกแยกออกจากกันยังไม่มารวมตัวกัน ซึ่งหากแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้คือที่ 400°C จะส่งผลให้ผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์ และถ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้คือที่ 800°C ขึ้นไป และเผานานเกินไป จะทำให้อนุภาคมาเกาะรวมกัน ส่งผลให้ขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ HPC มากขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น เนื่องจากจะเกิด polymer bridging กล่าวคือสายโซ่ของ HPC จะซ้อนทับกันทำให้อนุภาคชิดเข้าหากันในขณะที่ตกตะกอน และยากต่อการเผาไล่ HPC ให้หมดไป ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาลักษณะ และขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค TEM ที่พบว่าอนุภาคแอนาเทสที่เตรียมได้โดยไม่เติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC ดังแสดงในรูปที่ 4.36 (ก) จะเกาะกลุ่มกันมาก เมื่อเทียบกับผงแอนาเทสที่เตรียมได้โดยเติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC 0.05 กรัม ดังแสดงในรูปที่ 4.36 (ข) แต่ถ้าเติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC มากเกินไป (0.30 กรัม) ก็จะทำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.36 (ค) ตามลำดับ ดังนั้นการเติม HPC ในปริมาณที่พอเหมาะจะช่วยในการกระจายตัวของอนุภาค และอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก



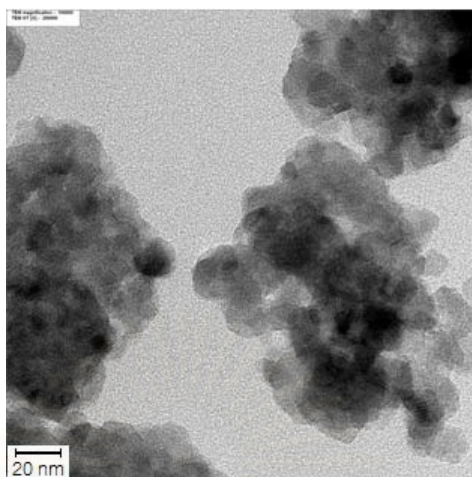
รูปที่ 4.35 กราฟ XRD ของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. เติมปริมาณ HPC ต่างกัน



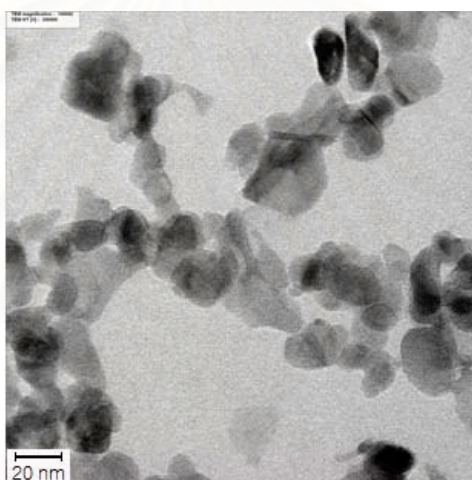
รูปที่ 4.36 แผนภูมิแท่งแสดงขนาดผลึกของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. เติมปริมาณ HPC ต่างกัน



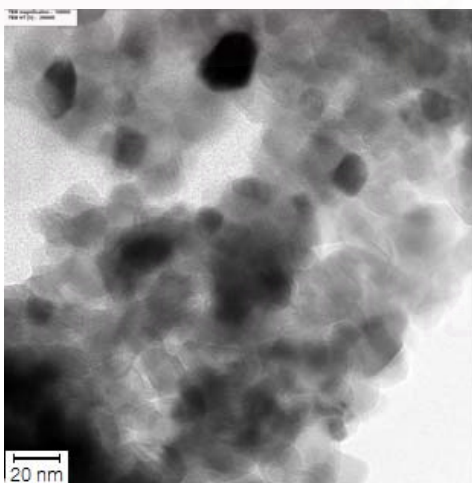
รูปที่ 4.37 ภาพแสดงกลไกการทำงานของสารช่วยกระจายตัวของอนุภาค HPC [32]



(ก) ไม้ใส่ HPC



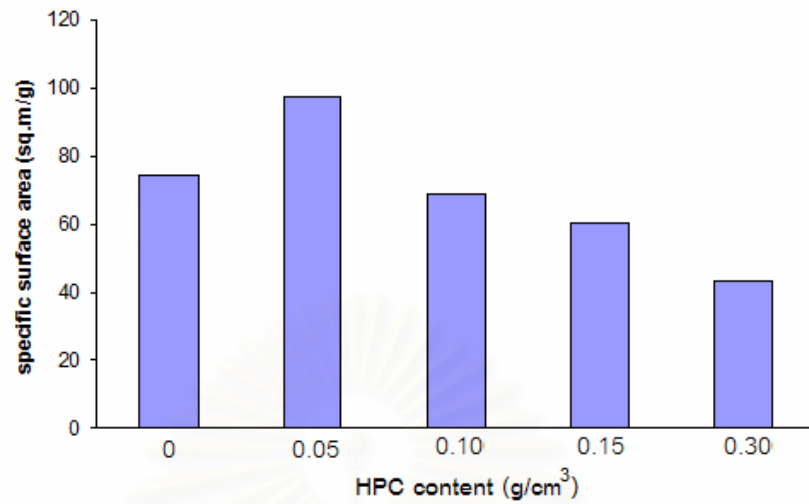
(ข) HPC 0.05 กรัม



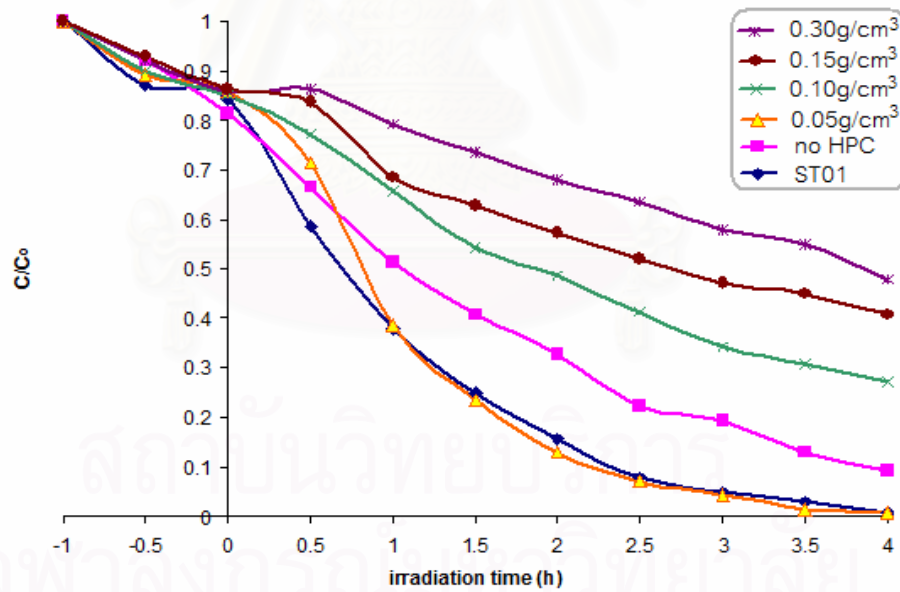
(ค) HPC 0.30 กรัม

รูปที่ 4.38 ภาพ TEM ของผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ค่าพีเอชเป็น 4 อุณหภูมิ แคลไซน์ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. (ก) ไม้ใส่ HPC, (ข) HPC 0.05 กรัม และ (ค) HPC 0.30 กรัม

จากการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ดังแสดงในรูปที่ 4.39 พบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้มีแนวโน้มของพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเมื่อเติมปริมาณ HPC เพิ่มขึ้น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดได้อยู่ในช่วง $96.99 - 39.61 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer กล่าวคือ เมื่อขนาดของผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะจะมีค่าลดลงตามลำดับ และสอดคล้องกับผล TEM คืออนุภาคที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีย่อมมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าอนุภาคที่เกาะกลุ่มกัน จากนั้นนำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ที่ภาวะการเตรียมข้างต้นไปศึกษาสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 4.40 พบว่าขณะที่เก็บไว้ในที่มืด 60 นาที และวัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีผงแอนาเทสที่เตรียมได้กระจายตัวอยู่ จะให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงจากความเข้มข้นเริ่มต้นเล็กน้อย แต่เมื่อถูกฉายด้วยแสง UV และทำการวัดความเข้มข้นของเมทิลีนบลูทุก ๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชม.ปรากฏว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการฉายแสง UV เพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณ HPC ที่ใช้ในการเตรียม ส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยที่ประสิทธิภาพที่ได้ขึ้นกับลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะ กล่าวคืออนุภาคที่มีการกระจายตัวดี ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าสูงในการดูดซับและย่อยสลายเมทิลีนบลู ซึ่งจากการทดลองพบว่าผงแอนาเทสที่เตรียมได้โดยเติม HPC ด้วยปริมาณ 0.05 กรัม มีค่าพีเอชในการเตรียมเป็น 4 และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. อัตราการแคลไซน์ $2^\circ\text{C}/\text{min}$ มีประสิทธิภาพความตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีและเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ST-01 ที่มีชายเชิงพาณิชย์ ซึ่งดีกว่าผงตัวอย่างที่เตรียมได้โดยไม่เติม HPC และเติม HPC ด้วยปริมาณที่มากกว่า 0.05 กรัม ตามลำดับ



รูปที่ 4.39 แผนภูมิแท่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. และเติม HPC ในปริมาณที่ต่างกัน



รูปที่ 4.40 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นหลังฉายแสง UV ของสารละลายเมทิลีนบลู ในสารแขวนลอยที่มี ST-01 และผงแอนาเทสที่เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 แคลไซน์ที่ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. ที่เติมปริมาณ HPC ต่างกัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนโดยใช้ผงรูไทล์เชิงพาณิชย์เป็นสารตั้งต้น ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ วิธีไฮโดรเทอร์มัล และวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน ให้ผลดังนี้

1. ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล คือ เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 7 อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัล 150°C เป็นเวลา 6 ชม. ให้อนุภาคแอนาเทสขนาดประมาณ 10 nm ที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี และมีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสงเชิงพาณิชย์ ST-01 ซึ่งปัจจัยที่มีอิทธิพลในการควบคุมขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าประจุที่ผิวของอนุภาค ที่ส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสง คือ ค่าพีเอชในการเตรียม โดยที่การเพิ่มเวลาและอุณหภูมิไม่ส่งผลชัดเจนต่อสมบัติดังกล่าว

2. ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน คือ เตรียมที่ค่าพีเอชเป็น 4 หรือ 5 และเติมตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC ปริมาณ 0.05 กรัม แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. อัตราการแคลไซน์ 2°C/min ให้อนุภาคแอนาเทสขนาดประมาณ 20 nm ที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี และมีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสงเทียบเท่ากับ ST-01 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสงเชิงพาณิชย์ พบว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลในการควบคุม ขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าประจุที่ผิวของอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค ซึ่งส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริяд้วยแสง ขึ้นกับ ค่าพีเอชในการเตรียม อุณหภูมิในการแคลไซน์ และการเติมสารช่วยกระจายอนุภาคในปริมาณที่เหมาะสม

3. การเติมสารช่วยกระจายตัวของอนุภาคด้วย HPC ในปริมาณที่พอเหมาะประมาณ 0.05 กรัม ต่อรูไทล์ตั้งต้น 1 กรัม ช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นกว่าการไม่เติม HPC และการเติม HPC ที่มากเกินไป

4. จากการศึกษานี้พบว่าวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน ให้แอนาเทสที่มีสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ที่สูง และเป็นวิธีที่สามารถผลิตผงแอนาเทสได้ปริมาณที่มากกว่าการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล จึงเหมาะสมในการเตรียมเพื่อขยายสเกลการผลิต

5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

- นำผงแอนาเทสที่เตรียมได้ไปดัดแปลงผิวเพื่อทดสอบใช้งานจริงในอุตสาหกรรมต่อไป
- ศึกษาเพิ่มเติมในการเตรียมผงแอนาเทสขนาดนาโนจากแหล่งไทเทเนียมตัวอื่นที่มีราคาถูกลง และปรับปรุงการผลิตให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น
- ศึกษาเพิ่มเติมในการพัฒนาและปรับปรุงผงแอนาเทสขนาดนาโนโดยการเติมโลหะออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
- ศึกษาวิธีการกำจัดสารละลายกรดที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสผงรูไทล์ตั้งต้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] Y. Zhang, G. Xiong, N. Yao, W. Yang and X. Fu. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from $TiCl_4$ by the sol-gel method. J. Catal.Today. 95 (2001): 68-89.
- [2] Q. H. Zhang, L. Gao and J.K. Guo. Preparation and characterization of nanosized TiO_2 powders from aqueous $TiCl_4$ solution. J. Nano. Mater. 11 (1999): 1293–1300.
- [3] P. T. Spicera, O. Chaoulb, S. Tsantilisc and S. E. Pratsinisc. Titania formation by $TiCl_4$ gas phase oxidation, surface growth and coagulation. J. Aeros. Sci. 33 (2002): 17–34.
- [4] K. D. Kim, T. J. Lee and H. T. Kim. Optimal conditions for synthesis of TiO_2 nanoparticles in semibatch reactor. J. Colloids Surf. 224 (2003): 1-9.
- [5] S. Yang and L. Gao. Preparation of Titanium Dioxide Nanocrystallite with High Photocatalytic Activities. J. Amer. Ceram. Soc. 88 (2005): 968–970.
- [6] S. Seok, B. Y. Ahn, N.C. Pramanik, and H. Kim. Preparation of Nanosized Rutile TiO_2 from an Aqueous Peroxotitanate Solution. J. Amer. Ceram. Soc. 89 (2006): 1147–1149 .
- [7] Y. V. Kolen, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles and C. C. Justin. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. J. Appl.Catal.B. 54 (2004): 51-58.
- [8] W. Zhou, S. Tang, L. Wan, K. Wei and D. Li. Preparation of nano- TiO_2 photocatalyst by hydrolyzation - precipitation method with metatitanic acid as the precursor. J. Mater. Sci. 39 (2004): 1139 – 1141.
- [9] J. H. Jean and T.A. Ring. Effect of a sterically stabilizing surfactant on the nucleation, growth and agglomeration of monosized ceramic powders. J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986): 1574.
- [10] S. J. Lee and C. H. Lee. Fabrication of nano-sized TiO_2 powder via an ethylene glycol entrapment route. J. Mater. Letters. 56 (2002): 705–708.

- [11] R. Greenwood and K. Kendall. Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis. J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999): 479-488.
- [12] T. Iliasz and A. Dombi. Investigation of the photodecomposition of phenol in near UV irradiated aqueous TiO₂ suspension II: Effect of charge trapping species on product distribution. J. Appl. Catal. A: General. 180 (1999): 35-45.
- [13] W. Aaron. Photocatalytic properties of TiO₂. J. Chem. Mater. 5 (1993): 280-283.
- [14] F. Akira, R. Tata N, and T. Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review. 1 (2000): 1-21.
- [15] D. Ulrike. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reported. 48 (2003): 53-229.
- [16] R.I. Brckley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lee, L. Palmisno, and R.J.-D. Tilleys. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalyst. J. Solid State Chem. 92 (1991): 178-190.
- [17] L. Gao, and Q. Zhang. Effects of amorphous content and particle size on the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. J. Scripta. Mater. 44 (2001): 1195-1198
- [18] P.K.J. Robertson, Semiconductor photocatalysis: An environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. J. Cleaner Prod. 4 [3-4] (1996): 203-212.
- [19] M. Kaneko. I. Okuru. Photocatalysis Science and Technology. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [20] S. Srilomsak. Stabilization of Ceramic Slips I and II. Suranaree J. Sci. Technol. 13(3) (2006): 259-270.
- [21] Q. Zhang, L. Gao and J. Gao. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. J. Appl. Catal. B: environmental. 26 (2007):207-215
- [22] S. J. Kim, S. D. Park and Y. H. Jeong. Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution. J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999): 927-932

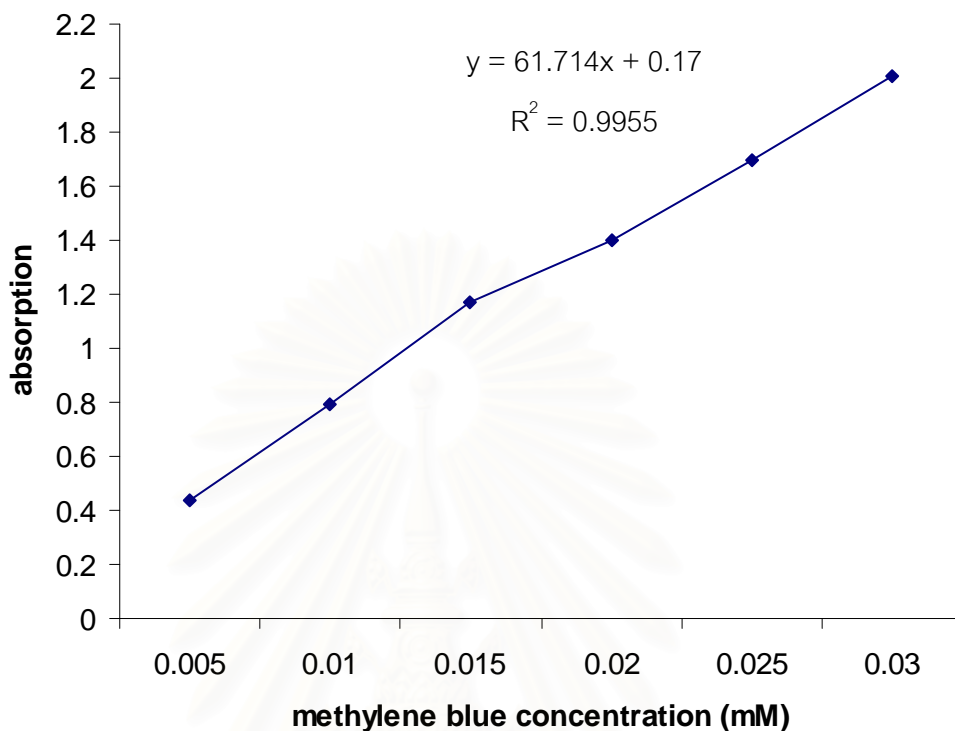
- [23] S. Komarneni, R. K. Rajha and H. Katsuki. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. J. Mater. Chem. and Phys. 61 (1999):50-54.
- [24] G. Zhao, Q. Tian, Q. liu and G.Han. Effects of HPC on the microstructure and hydrophilicity of sol-gel-derived TiO₂ film. J. Surface & Coatings Technol. 198 (2005):55-58
- [25] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang and Y. Liu. Thermal analysis on nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis. Thermochimica Acta. 381 (2002): 45-48.
- [26] Saito, S. Fine Ceramics. New York: Elsevier, 1988.
- [27] H. Chun, W. Yizhong, and T. Hongxiao. Preparation and characterization of surface bond- conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes. J. Appl. Catal. B: Environmental. 30 (2001): 277-285.
- [28] P. N. Pramada. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. J. Adsorp. 12 (2006): 27-43.
- [29] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knozinger, and T. Bein. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystal. J. Microporous and Mesoporous Mater. 90 (2006): 237-245.
- [30] P. Stefchneider, V. Blaskev, M.Machkova, P. Vitanov, and V. Kozhukharov. Synthesis and characterization of high dispersed TiO₂. Inter. J. inorg. mater. 3 (2001): 531-536.
- [31] D. R. Stall JANAF Thermochemical Table, Joint Army-Navy-Air Force-ARPA-NASA Thermochemical working Group (1996).
- [32] J. H. JEAN and T. A. RING. Effect of a Sterically Stabilizing Surfactant on the Nucleation, Growth and Agglomeration of Monosized Ceramic Powders. J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 65(1986): 1574.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก. การแปลงค่า absorption เป็นความเข้มข้นพื้นฐานของเมทิลีนบลู



จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า absorption ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 664 nm และ ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเป็นแบบ linear ซึ่งสมการเป็นดังนี้

$$A = 61.714C + 0.17, R^2 = 0.9955$$

เมื่อ A คือ ค่า absorption

และ C คือ ค่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลู

ยกตัวอย่างการหาค่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ค่า absorption (A) เท่ากับ 1.4

จะได้ $C = \frac{1.4 - 0.17}{61.714} = 0.02 \text{ mM}$ เป็นต้น

ภาคผนวก ข. JCPDS (21-1276) ของรูไทล์

21-1276		Wavelength= 1.54056			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0
	36.085	50	1	0	1
	39.187	8	2	0	0
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:	44.050	10	2	1	0
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 3.40	54.322	60	2	1	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)	56.640	20	2	2	0
	62.740	10	0	0	2
	64.038	10	3	1	0
	65.478	2	2	2	1
	69.008	20	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	69.788	12	1	1	2
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	72.408	2	3	1	1
α : β : γ : Z: 2 mp:	74.409	1	[3	2	0]
Ref: Ibid.	76.508	4	2	0	2
	79.819	2	2	1	2
	82.333	6	3	2	1
	84.258	4	4	0	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F ₃₀ = 107(.0088 , 32)	87.461	2	4	1	0
	89.555	8	2	2	2
$\epsilon\alpha$: 2.9467 $\eta\omega\beta$: 2.6505 $\epsilon\gamma$: Sign: + 2V:	90.705	4	3	3	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575	95.272	6	4	1	1
	96.014	6	3	1	2
	97.173	4	4	2	0
	98.511	<1	[3	3	1]
Color: White	105.095	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co.,	106.015	2	1	0	3
South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other	109.402	2	1	1	3
polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic),	116.222	4	4	0	2
converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on	117.522	4	5	1	0
specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Pattern	120.054	8	2	1	3
reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ.	122.783	8	4	3	1
Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well	123.655	8	3	3	2
with experimental and calculated patterns. Additional weak	131.841	6	4	2	2
reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally	136.542	8	3	0	3
occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile	140.044	12	5	2	1
SuperGroup, 1Q Group. Also called: titania.Tungsten used as	143.107	2	4	4	0
an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern.	155.856	2	5	3	0
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3,					
Disp.=Std. VHN100=1132-1187. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.					



2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค. JCPDS (21-1272) ของแอนาเทส

21-1272		Wavelength= 1.54056			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1
	36.946	10	1	0	3
	37.80	20	0	0	4
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2
Rad.: λ :	Filter:	d-sp:			
Cut off:	Int.:	I/Icor.: 3.3			
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	48.049	35	2	0	0
	53.890	20	1	0	5
	55.060	20	2	1	1
	62.119	4	2	1	3
	62.688	14	2	0	4
	68.760	6	1	1	6
	70.309	6	2	2	0
Sys.: Tetragonal	S.G.: I ₄ /amd (141)				
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.	74.029	<2	1	0	7
	75.029	10	2	1	5
	76.017	4	3	0	1
	80.725	<2	0	0	8
	82.136	2	3	0	3
	82.659	6	2	2	4
	83.147	4	3	1	2
	93.217	2	2	1	7
Dx: 3.893	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 , 35)			
	94.178	4	3	0	5
	95.139	4	3	2	1
Color: Colorless	98.315	2	1	0	9
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O ₂ Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	99.801	2	2	0	8
	101.218	2	3	2	3
	107.444	4	3	1	6
	108.959	4	4	0	0
	112.836	<2	3	0	7
	113.857	2	3	2	5
	114.904	2	4	1	1
	118.434	4	2	1	9
	120.099	2	2	2	8
	121.720	<2	4	1	3
	122.331	2	4	0	4
	131.029	2	4	2	0
	135.991	<2	3	2	7
	137.384	4	4	1	5
	143.879	2	3	0	9
	150.028	4	4	2	4
	152.622	2	0	0	12

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอุบลวรรณ ชูติพันธุ์ภิญโญ

เกิดเมื่อวันที่ 2 กันยายน พ.ศ. 2525 สถานที่เกิด จังหวัด ระนอง

จบการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ จากมหาวิทยาลัยศิลปากร เมื่อปี พ.ศ. 2547 จากนั้นเข้าศึกษาต่อทางด้านวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และจบการศึกษาใน พ.ศ. 2550

ผลงานที่ตีพิมพ์

Ubonwan Chutipunphinyo, Siriporn Larпкиattaworn and Pornapa Sujaridworakun. Synthesis of Nanosized Anatase Particles from Commercial Rutile Powder by Using Hydrothermal Method. Chiang Mai J. Sci. 35 (2008): 1-5.

การนำเสนอผลงานทางวิชาการในระดับชาติ

1) “ผลของค่าความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิ ต่อการสังเคราะห์ผงแอนาเทสที่มีขนาดระดับนาโนเมตร” การประชุมวิชาการ ครั้งที่ 15 คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

2) “การสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนจากผงรูไทล์เชิงพาณิชย์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.

การนำเสนอผลงานทางวิชาการในระดับนานาชาติ

“Synthesis of Nanosized Anatase Particles From Commercial Rutile Powder by Hydrolysis-Precipitation Method” International Graduate Congress 2007 3rd MPSGC. University of Malaya Kuala Lumpur, 2007.