



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ Nitrogen-doped Titanium Dioxide โดยกระบวนการ Sol-gel เพื่อใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

Synthesis of Nitrogen-doped Titanium Dioxide by Sol-gel Process for using as photocatalysts

ชื่อนิสิต	นางสาว ศุภลักษณ์ คุรุปัญญา	เลขประจำตัว	6033272523
	นางสาว อัญธิกา บุญเรืองอนันต์	เลขประจำตัว	6033288623

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี

เรื่อง

การสังเคราะห์ Nitrogen-doped Titanium Dioxide โดยกระบวนการ Sol-gel
เพื่อใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

- | | | | |
|---------------------|----------------|-------------|------------|
| 1. นางสาว ศุภลักษณ์ | คุรุปัญญา | เลขประจำตัว | 6033272523 |
| 2. นางสาว อัญธิกา | บุญเรืองอนันต์ | เลขประจำตัว | 6033288623 |

อนุมัติโดย



(อาจารย์ ดร.วุฒิชัย เหริยอุทธิพิยะสกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ปีการศึกษา 2563

หัวข้องานวิจัย	การสังเคราะห์ Nitrogen-doped Titanium Dioxide โดยกระบวนการ Sol-gel เพื่อใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
โดย	นางสาว ศุภลักษณ์ คุรุปัญญา นางสาว อัญธิกา บุญเรืองอนันต์
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
แขนงวิชา	เซรามิกและวัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร.วุฒิชัย เจริญวิทยะสกุล
ปีการศึกษา	2563

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ titanium isopropoxide เป็น Ti-source และใช้ urea เป็น N-source ที่มีเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ต่างกัน คือ การคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) และการสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (bath sonication) พบว่าการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงจะช่วยให้ได้อนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมากกว่า มีขนาดและปริมาตรของรูพรุนที่ใกล้เคียงกับการคนด้วยแท่งแม่เหล็ก โดยตรวจสอบได้จากเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในขณะที่การเผาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 200, 400 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค X-ray diffraction analysis (XRD) และเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) พบว่าสารที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป N-atom จะถูก oxidized ออกจากโครงสร้างจากการทดลองพบว่าอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ได้อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide คือ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้น่าจะมีศักยภาพในการเป็นสารเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้เป็นอย่างดี

Title	Synthesis of Nitrogen-doped Titanium Dioxide by Sol-gel Process for using as photocatalysts
Authors	Miss Supaluck Kurupanya Miss Antika Boonruanganan
Department	Materials Science
Field	Ceramics and Materials Science
Advisor	Dr. Wuttichai Reainthippayasakul
Academic Year	2020

Abstract

Nitrogen-doped titanium dioxide was prepared successfully by sol-gel process using titanium isopropoxide as a Ti-source and urea as a N-source with magnetic stirrer or bath sonication. According to Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, it was found that the use of high-frequency sonication could facilitate to obtain particles with higher specific surface area and similar pore size and pore volume, compared to the particles prepared by using magnetic stirring. In addition, effects of calcination temperature at 200, 400, and 600 °C for 2 hours on phase and composition of the particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). They revealed that calcination at higher temperatures resulted in anatase-phase crystal structure and calcination at too high temperatures could demolish N-atoms from crystal structure by oxidation. It was found that the optimum calcination temperature to prepare nitrogen-doped titanium dioxide particles was 400 °C. The synthetic particles would have the potential to be photocatalysts under the visible light.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
สารบัญ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตในการทำงาน	3
1.4 วิธีการดำเนินงาน	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ลักษณะโดยทั่วไปของ titanium dioxide	5
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง	6
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide	7
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide ผสม	8
2.5 การสังเคราะห์โดยกระบวนการ sol-gel	10
2.6 ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ titanium dioxide	12
2.7 ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide	13
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	14
3.1 วิธีที่ใช้ศึกษา คำนคว้า และวิจัย	14
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง	14
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	16
3.3.1 การสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel	16
3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาค	16
3.3.3 การศึกษา photocatalytic activity และการนำไปใช้ประโยชน์	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	18

4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่ออนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide	18
4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้	18
4.1.2 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	19
4.1.3 การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร	22
4.2 การศึกษาผลของกระบวนการ sonication	23
4.3 การศึกษา photocatalytic activity ของ nitrogen-doped titanium dioxide	24
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	27
เอกสารอ้างอิง	29

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปัญหาเกี่ยวกับมลพิษทวีความรุนแรงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับปัญหามลพิษทางอากาศที่เป็นสาเหตุให้ประชากรโลกเสียชีวิตก่อนวัยอันควรมากถึง 7 ล้านคนต่อปี [7] นอกจากนี้ยังมีปัญหามลพิษทางน้ำและทางดิน ซึ่งล้วนแต่ส่งผลให้เกิดความปั่นป่วนของระบบนิเวศ ความเสียหายต่อทัศนียภาพ และท้ายที่สุดจะส่งผลกระทบต่อวิถีชีวิตของผู้คน

สภาพปัญหาที่เกิดขึ้นจากมลพิษส่งผลให้ทั่วโลกต้องออกมาตรการหรือหาแนวทางในการปฏิบัติงานเพื่อลดและกำจัดมลพิษที่เกิดขึ้น โดยหนึ่งในกระบวนการที่นิยมนำมาใช้ คือ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process) ซึ่งถือเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในการแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานเคมี [5] กล่าวคือ เป็นกระบวนการที่ใช้ประโยชน์จากแสงอาทิตย์เพื่อไปกระตุ้นสารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยที่สารดังกล่าวจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ ซึ่งจะเรียกสารที่มีพฤติกรรมในการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีโดยการลดพลังงานกระตุ้น (activation energy) ว่า สารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ตัวอย่างที่สามารถเห็นได้ในธรรมชาติคือกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงของพืชที่มีคลอโรฟิลล์ (chlorophyll) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยคลอโรฟิลล์ดูดกลืนแสงอาทิตย์เพื่อเร่งกระบวนการเปลี่ยนน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ให้กลายเป็นออกซิเจนและกลูโคส [14]

นอกจากความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแล้ว การเลือกสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เหมาะสมจำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่น ๆ อีกหลายประการด้วย เช่น ความเป็นพิษของสารนั้น ๆ ทั้งนี้เพื่อไม่ให้เกิดกระบวนการซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมกลับกลายเป็นกระบวนการที่เพิ่มสารพิษให้กับสิ่งแวดล้อม กระบวนการผลิตวัสดุ ความเสถียรของวัสดุ รูปแบบการใช้งาน ความสามารถในการใช้ซ้ำ และสมบัติพิเศษเพิ่มเติมอื่น ๆ

หนึ่งในสารที่ได้รับความนิยมใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงอย่างแพร่หลาย คือ titanium dioxide (TiO_2) เนื่องจากคุณลักษณะของการเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ประเภท N-type ที่มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสม สามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet, UV) ได้ดี มีความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์ มีความเป็นพิษต่ำ มีความเสถียรทางแสงและทางเคมีสูง ราคาถูก และสามารถเตรียมได้ง่ายในรูปแบบต่าง ๆ เพื่อปรับแต่งสมบัติตามที่ต้องการ นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการฆ่าเชื้อโรคในรูปแบบอนุภาคนาโนอีกด้วย ทำให้ titanium dioxide ถูกนำไปใช้ในกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศได้ [5]

อย่างไรก็ตาม การใช้งาน titanium dioxide เพื่อเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นมีข้อจำกัด คือ กระบวนการที่เกิดขึ้นมีประสิทธิภาพในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น ด้วยข้อจำกัดดังกล่าว ทำให้เกิดงานวิจัยจำนวนมากเพื่อศึกษาเกี่ยวกับการปรับแต่งโครงสร้างผลึกของ titanium dioxide และเพิ่ม

ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น เช่น ในช่วงแสงที่ตาคนสามารถมองเห็นได้ (visible light) ซึ่งวิธีการที่นิยมใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ titanium dioxide คือ การเจือ (doping) ด้วยอะตอมของธาตุโลหะและอโลหะ โดยอะตอมของธาตุที่เจือเข้าไปสามารถเปลี่ยนชั้นระดับพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์ในสารประกอบ และทำให้วัสดุสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต่างไปจากเดิมได้ [13]

โดยทั่วไป การเตรียม titanium dioxide หรือ doped titanium dioxide สามารถทำได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น กระบวนการ sol-gel กระบวนการ hydrothermal กระบวนการ chemical vapor deposition (CVD) กระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟ (microwave) เป็นต้น ซึ่งแต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป สำหรับวิธีการที่ง่ายที่สุด คือ กระบวนการ sol-gel เนื่องจากใช้ต้นทุนในกระบวนการผลิตต่ำ ใช้เวลาน้อย ใช้อุปกรณ์และเครื่องมือน้อย ใช้พลังงานน้อย สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งยังสามารถควบคุมและปรับเปลี่ยนสภาวะการเตรียมได้ง่าย และสามารถเตรียมวัสดุได้ในรูปแบบที่หลากหลาย เช่น เตรียมเป็นอนุภาคขนาดเล็ก หรือเตรียมเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของวัสดุอื่น [4]

จากสภาพปัญหาและแนวคิดที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ คือ มีแนวคิดในการปรับปรุงประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจาก titanium dioxide ในช่วงแสงที่ตามองเห็นให้สูงขึ้นด้วยการปรับแต่งโครงสร้างด้วยอะตอมของไนโตรเจน และเลือกใช้กระบวนการ sol-gel เพื่อเตรียมอนุภาคของ nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) ทั้งยังศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคที่เตรียมได้ต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก ขนาด รูปร่าง และพื้นที่ผิวของอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ ต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis process)

1.3 ขอบเขตในการทำงาน

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ การใช้คลื่นเสียงความถี่สูง และการเผา
2. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้
 - วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis: XRD)
 - วิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
 - วิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน โดยใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis
3. ศึกษา photocatalytic activity และการนำไปใช้ประโยชน์ของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้

1.4 วิธีการดำเนินงาน

ในการศึกษาครั้งนี้ประกอบด้วยแนวทาง 3 ประการ คือ การค้นคว้าวิจัยเอกสารที่เกี่ยวข้อง การทดลอง การวิเคราะห์และประมวลผลจากการศึกษาตามแนวทาง 2 ประการข้างต้น โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การค้นคว้าวิจัยเอกสารที่เกี่ยวข้อง โดยครอบคลุมรายงานและบทความทั้งในและต่างประเทศ
2. การทดลองสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel และศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ชนิดของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ การใช้คลื่นเสียงความถี่สูง และการเผา
3. การรวบรวมและประมวลผลข้อมูลจากขั้นตอน 1.4.1 และ 1.4.2 เพื่อวิเคราะห์ให้ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ รวมถึงลักษณะและสมบัติของอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้โดยกระบวนการ sol-gel และความเป็นไปได้ของวัสดุดังกล่าวในการประยุกต์ใช้งานเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้รับองค์ความรู้และทำให้ทราบสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel
2. ทำให้ทราบลักษณะเฉพาะของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ และความสัมพันธ์ของลักษณะเฉพาะดังกล่าวต่อประสิทธิภาพในการใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
3. สามารถนำ nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ประโยชน์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในกระบวนการกำจัดสารพิษในสิ่งแวดล้อมหรือประยุกต์ใช้ในกระบวนการเชิงแสงที่น่าสนใจอื่น ๆ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาหลักการ และแนวคิดที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel เพื่อใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โดยศึกษาเอกสาร แนวคิด ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีประเด็นสำคัญ ดังนี้

1. ลักษณะโดยทั่วไปของ titanium dioxide
2. กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide
4. ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide ผสม
5. การสังเคราะห์โดยกระบวนการ sol-gel
6. ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ titanium dioxide
7. ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide

2.1 ลักษณะโดยทั่วไปของ titanium dioxide

Titanium dioxide (TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม มีชื่อทางการค้าว่า Titanium dioxide, Titanic anhydride และ Titania

Titanium dioxide มักจะถูกนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากมีความเสถียรสูง ราคาถูก และไม่เป็นพิษ โดยมีรายงานด้านความปลอดภัยเกี่ยวกับ titanium dioxide ไว้ว่า มีความอันตรายต่อระบบทางเดินอาหาร, เมื่อสูดดม อาจทำให้เกิดอาการระคายเคือง และเป็นอันตรายต่อระบบทางเดินหายใจในระยะยาว, เมื่อสัมผัสผิวหนัง พบว่ามีความอันตรายต่ำ และสามารถล้างออกได้, เมื่อสัมผัสขนัยนตา พบว่าอาจทำให้เกิดอาการแสบหรือระคายเคืองเล็กน้อย และสามารถล้างออกได้เช่นกัน

ไททาเนียมเป็นแร่ที่ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1791 ในเหมืองแร่เหมืองคอร์นวอลล์ ประเทศอังกฤษ โดยนักธรณีวิทยาชื่อ William Gregor ใช้สัญลักษณ์แทน คือ Ti มีเลขอะตอม 22 เป็นแร่ที่มีความแข็งแรง ทนต่อสภาพกัดกร่อนของคลอรีน น้ำทะเล และกรด-ด่าง ได้ดี สำหรับ titanium dioxide ในธรรมชาติถูกพบได้น้อยมาก และส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแร่ิลเมไนต์ (ilmenite) หรือ ลิวโซซีน (leucocene) ที่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธี rutile beach sand [6]

ในปัจจุบันทั่วโลกผลิต titanium dioxide กว่า 4.5 ล้านตัน ในจำนวนนี้ ร้อยละ 99 เป็น titanium dioxide ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าขนาดนาโน คือมีเส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่าประมาณ 100 นาโนเมตร สำหรับใช้เป็นเม็ดสี (pigment) ขาว เนื่องจากขนาด pigment grade ของ titanium dioxide ขนาดดังกล่าวมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่ตาเห็น (visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 400 ถึง 700 นาโนเมตร และอีกไม่ถึงร้อยละ 1 ของการผลิต titanium dioxide ทั่วโลก เป็นการผลิตในขนาดนาโน ชนิด

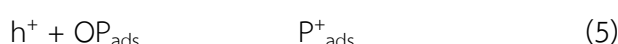
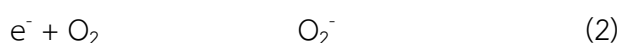
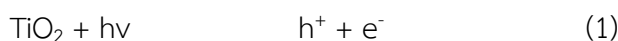
ultrafine grade ซึ่งมีสมบัติในการกระเจิงแสงที่ตาเห็นค่อนข้างน้อย แต่สามารถกระเจิงรังสีเหนือม่วง (ultraviolet radiation, UV) ได้ดี จึงพบว่าผลิตภัณฑ์ที่มีความสามารถในการปกป้องผิวจากแสงแดด มักจะมี ส่วนประกอบของอนุภาค titanium dioxide ในขนาดนาโนอยู่ตัวเอง [11]

2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

สารตัวนำและสารกึ่งตัวนำจะมีแถบพลังงานอยู่ 2 แถบ คือ แถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบ การนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งสารทั้ง 2 ประเภทมีความแตกต่างกันคือ หากเป็นสารตัวนำแถบทั้งสอง จะอยู่ติดกัน แต่หากเป็นสารกึ่งตัวนำจะพบแถบช่องว่างพลังงาน (band gap) คั่นอยู่ระหว่างแถบพลังงาน ทั้งสอง [3]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเริ่มขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่าง พลังงาน อิเล็กตรอนที่สถานะพื้นจะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบกระตุ้น หรือแถบการนำไฟฟ้า และทิ้ง ช่องว่างอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ไว้ เรียกว่า โฮล (hole) ซึ่งมีประจุบวก สำหรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปยัง แถบการนำไฟฟ้าแล้วนั้นจะสามารถกลับมาอยู่ในสถานะเดิมได้อีก เรียกว่า recombination ซึ่งโดยปกติ ระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้าจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ผ่าน ทางอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron) ขึ้นมา ในทางกลับกัน ระดับพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์ จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันผ่านทางโฮลที่เหลืออยู่ [14]

จากที่กล่าววาระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำต่างจากสารตัวนำเนื่องจากมีช่องว่างของระดับพลังงาน คั่นอยู่ สิ่งนี้ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นที่ผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาในที่สุด โดยเมื่อฉายแสงยูวีไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น titanium dioxide, zinc oxide จะทำให้เกิด hydroxyl radical, hydrogen peroxide, superoxide anion ซึ่ง สารตระกูล ดังกล่าวเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถทำลายโครงสร้างและยับยั้งชีวเคมีของแบคทีเรียและเซลล์ที่ติดเชื้อ ไวรัส หรือจะทำให้สารประกอบอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในที่สุด โดยมีกลไก การย่อยสลายแสดงดังสมการต่อไปนี้



เมื่อ OP_{ads} คือ สารมลพิษอินทรีย์ (organic pollutant) ที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

จากสมบัติดังกล่าวข้างต้น วัสดุในกลุ่มเซมิคอนดักเตอร์จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงหรือปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (photocatalytic reaction) ประเภทต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับกระบวนการกำจัดสารมลพิษอินทรีย์ในสิ่งแวดล้อม

สิ่งสำคัญที่ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีประสิทธิภาพลดลง คือ การรวมตัวกัน (recombination) ของอิเล็กตรอนและหลุมของอิเล็กตรอนใน titanium dioxide อย่างรวดเร็วหลังจากการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้น จึงได้มีการปรับแต่งโครงสร้างผลึกของ titanium dioxide ด้วยการเจือ (doping) ไอออนของโลหะและอโลหะบางชนิด เช่น V, Ag, Fe, Zn, C, S และ N เข้าไป เพื่อช่วยชะลอหรือป้องกันอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไม่ให้กลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกในแถบเวเลนซ์ได้โดยง่าย [14]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide

มีการศึกษาอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับการใช้ titanium dioxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ย่อยสลายสารอินทรีย์หรือใช้เพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียทั้งชนิดแกรมบวกและแกรมลบ (Matsunaga et al., 1985) โดยกลไกการย่อยสลายเหล่านี้จะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีขนาดอนุภาคเล็ก ๆ ย่อมมีพื้นที่ผิวในการดูดซับสารอินทรีย์หรือเชื้อแบคทีเรียมาก ประสิทธิภาพในการทำงานจึงสูงขึ้นไปด้วย (Amin et al., 2009) นอกจากนี้ยังมีการศึกษา (Xu et al., 2004) ด้วยการนำฟิล์มบาง titanium dioxide มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* และ *Streptococcus faecalis* พบว่า titanium dioxide สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียได้จึงเกิดโซนใสในบริเวณที่มี titanium dioxide ต่อมา (Xu et al., 2006) ได้มีการศึกษาปฏิกิริยาการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas aeruginosa* และ *Bacillus subtilis* โดยใช้ฟิล์มบาง titanium dioxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงยูวีเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาดต่างกัน และศึกษาผลของความหนาของฟิล์มที่ใช้ ซึ่งพบว่า titanium dioxide ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และฟิล์มที่มีขนาดบางกว่า จะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย *Pseudomonas aeruginosa* และ *Bacillus subtilis* ได้ร้อยละ 95 และ 75 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการศึกษาผลการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide ที่เคลือบอยู่บนแผ่นซีลิกาเพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียแกรมลบชนิด *Escherichia coli* และ *Pseudomonas aeruginosa* และแบคทีเรียแกรมบวกชนิด *Staphylococcus aureus* และ *Streptococcus faecalis* ที่พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคอลที่เกิดจากปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงสามารถย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ยังมีรายงานที่ใช้ titanium dioxide มาใช้ในการย่อยสลายเชื้อแบคทีเรียที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งจากการปลูกกล้วยที่พบว่าหลังจากผ่านการฆ่าเชื้อด้วย titanium dioxide น้ำทิ้งมีจำนวนแบคทีเรียและมีค่า BOD ลดลง จึงสามารถนำน้ำทิ้งผ่านกระบวนการบำบัดหมุนเวียนกลับไปใช้ในการเพาะปลูกใหม่ได้ (Seoun et al., 2002) สำหรับการศึกษาผลของอนุภาค titanium dioxide ต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น คลอโรฟอร์ม โพรพานอล และสีย้อมอินทรีย์หลายชนิด ส่วนใหญ่พบว่า ขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาค titanium dioxide ส่งผลโดยตรงต่อ

ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดย titanium dioxide อนุภาคขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวมากมักแสดงสมบัติการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่สูงกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ (Chen et al., 2007) [3][8]

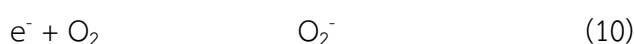
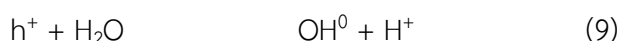
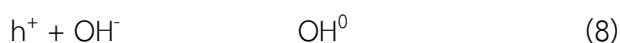
นอกจากปัจจัยเรื่องขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide แล้ว ลักษณะความเป็นผลึก รูปทรงของอนุภาค ลักษณะเฟส และการเจือ titanium dioxide ด้วยออกไซด์อื่น ๆ ล้วนแต่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน ตัวอย่างเช่น ความเป็นผลึกของ titanium dioxide ขึ้นอยู่กับเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งหากเปรียบเทียบระหว่างวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ไม่มีการเติมอัลคอกไซด์กับวิธีการสังเคราะห์แบบใหม่ที่เติมอัลคอกไซด์ พบว่าวิธีแบบใหม่ที่เติมอัลคอกไซด์จะให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์สูงกว่า (Watson, 2003) โดยทั่วไป titanium dioxide ถูกพบได้เป็น 3 เฟส คือ อะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคน์ แม้ว่าปัจจุบันยังไม่สามารถสรุปได้อย่างแน่ชัดว่าลักษณะของเฟสชนิดใดมีประสิทธิภาพต่อการย่อยสลายสารอินทรีย์หรือเชื้อแบคทีเรียได้ดีที่สุด แต่มีบางรายงานกล่าวอ้างว่า titanium dioxide ที่มีผลึกอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงกว่ารูปผลึกรูไทล์ เพราะคาดว่าผลึกรูไทล์เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิสูงมากกว่าการสังเคราะห์ผลึกอะนาเทส [3][4][5][6]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา titanium dioxide ผสม

การศึกษาที่ผ่านมานอกจากจะใช้ titanium dioxide บริสุทธิ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์และฆ่าเชื้อแบคทีเรียแล้ว ยังมีรายงานที่ศึกษาผลของประสิทธิภาพการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยการเจือโลหะต่าง ๆ เช่น เงิน เหล็ก และดีบุก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ทั้งนี้เพราะการเจือด้วยโลหะจะทำให้เกิดตำหนิในโครงสร้างของ titanium dioxide ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวในการย่อยสลายเพิ่มมากขึ้น เช่น การเจือ titanium dioxide ด้วยอนุภาคเงินซึ่งคาดว่าไอออนเงินจะทำให้ปฏิกิริยากับกำมะถัน ออกซิเจน และไนโตรเจนซึ่งเป็นองค์ประกอบของโมเลกุลของเชื้อแบคทีเรียและทำให้เซลล์เสียหายได้ ที่ผ่านมามีรายงานวิจัยจำนวนมากเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้ titanium dioxide ที่เจือด้วยโลหะเงิน เช่น Amin et al. (2009) ศึกษาการฆ่าเชื้อ Escherichia coli พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีประสิทธิภาพมากกว่า titanium dioxide และเมื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิการเคลือบระหว่าง 300 และ 500 องศาเซลเซียส ก็พบว่าที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ผลึก titanium dioxide มีขนาดใหญ่ขึ้น และทำให้ผลึกบางส่วนห่อหุ้มอนุภาคเงินไว้ ซึ่งเป็นการลดประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของโลหะเงิน นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยายังเกี่ยวข้องกับกำมะถันยังทำหน้าที่ปิดกั้นการเชื่อมต่อระหว่างชั้นของผนังเซลล์แบคทีเรีย ดังนั้นผนังเซลล์จึงไม่แข็งแรงและทำให้เซลล์แตกได้ง่ายขึ้น หรือเกี่ยวข้องกับการเกิดอนุมูลอิสระของอนุภาคเงินที่ทำให้อนุมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลักและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือไปมีเพิ่มขึ้นจึงเพิ่มประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้

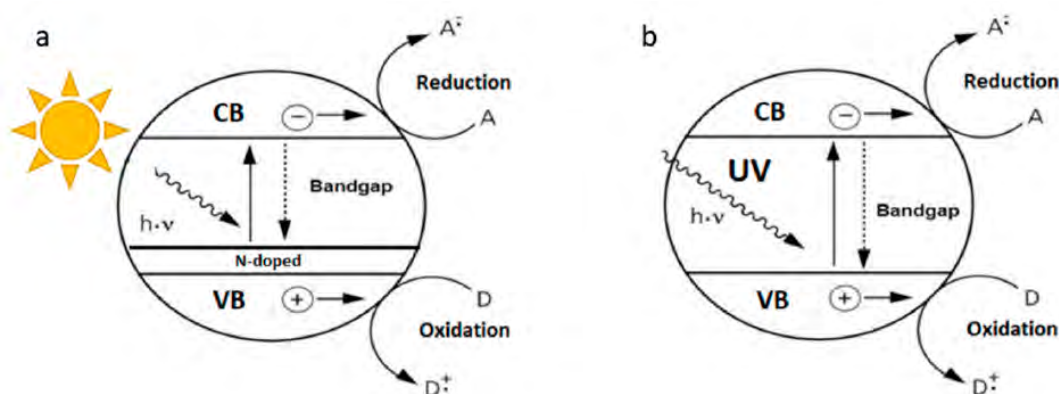
นอกจากนี้ยังพบว่า การเจือ titanium dioxide ด้วยสารออกไซด์อื่น ๆ มีส่วนช่วยลดอัตราการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลได้ ตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Liu et al. (2011) ที่ใช้ titanium dioxide เจือด้วย graphene oxide เพื่อฆ่าเชื้อ Escherichia coli พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อ

แบคทีเรียได้สูงกว่าภายใต้แสงยูวี หรือการเจือ titanium dioxide ด้วยดีบุกออกไซด์ ซึ่ง titanium dioxide มีค่าพลังงานช่องว่างเท่ากับ 3.2 ส่วนดีบุกออกไซด์เท่ากับ 3.8 ค่าดังกล่าวส่งผลให้ตำแหน่งแถบการนำไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์มีค่าต่ำกว่า titanium dioxide ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนของ titanium dioxide ถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี จะเกิดการเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์ที่มีพลังงานน้อยกว่า และจะถูกกักเก็บไว้ที่ผิวของดีบุกออกไซด์ ซึ่งจะมีส่วนช่วยลดระยะเวลาในการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล จึงทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีระยะเวลานานขึ้น และส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังมีการเปรียบเทียบระหว่างฟิล์ม titanium dioxide เพียงชนิดเดียวและฟิล์มที่เจือด้วยดีบุกพบว่าฟิล์มผสมมีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* มากกว่า เนื่องจากการมีพื้นที่ผิวมากขึ้น (Zhang and Wen, 2007) และการเจือ titanium dioxide ด้วย Fe^{3+} ก็สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้ เนื่องจากไอออนของโลหะทรานซิชันจะลดพลังงานช่องว่าง (bandgap energy) ของ titanium dioxide ทั้งยังทำให้ค่าการดูดกลืนแสงเลื่อนไปในช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้นหรือสามารถเกิดปฏิกิริยาในช่วงแสงที่ตามองเห็น (visible light) กลไกการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของ titanium dioxide ที่เจือด้วยไอออนเหล็กแสดงได้ ดังสมการต่อไปนี้



นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการเจือ titanium dioxide ด้วยวาเนเดียมเพื่อใช้ฆ่าเชื้อแบคทีเรียชนิด *Escherichia coli* และ *Bacillus megaterium* ที่ใช้การวัดอัตราการรอดชีวิตของเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิด โดยคำนวณจากจำนวนเซลล์ที่สามารถสร้างโคโลนีได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม/วาเนเดียมสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิดได้ (Guifen et al., 2005) อีกทั้ง Qian et al. (2011) ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของเส้นใย titanium dioxide ที่เจือด้วยโคโตซานและสารฆ่าเชื้อราเพื่อใช้ฆ่าเชื้อ *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* และ *Aspergillus niger* ซึ่งผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของเซลล์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าโครงสร้างเซลล์ *Aspergillus niger* ยังคงลักษณะเช่นเดิมแม้จะมีการสัมผัสกับเส้นใยที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง และพบว่าโครงสร้างของเซลล์เริ่มเปลี่ยนแปลงเมื่อสัมผัสกับเส้นใยที่ผสมโคโตซานและเส้นใยที่ผสมกับ titanium dioxide ผสม จึงสามารถอธิบายกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้คือ โคโตซานซึ่งเป็นสารที่มีอิเล็กตรอนอิสระบนหมู่อะมิโนที่สามารถทำลายเซลล์เมมเบรนของเชื้อแบคทีเรียได้ ด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic force) ในขณะเดียวกันไฮดรอกซิลเรดิคัลจะออกซิไดซ์เซลล์เมมเบรนชั้นนอกสุดซึ่งประกอบด้วยพันธะไม่อิ่มตัวเชื่อมต่อกันของเชื้อแบคทีเรีย การทำงานร่วมกันระหว่างโคโตซานและ titanium dioxide ทำให้โครงสร้างของเซลล์แตกหักยังก่อให้เกิดการรั่วไหลของของเหลวภายในออกมา ซึ่งส่งผลให้เซลล์ตาย [3][8]

นอกจากการเจือ titanium dioxide ด้วยอะตอมของธาตุโลหะแล้ว ยังพบงานวิจัยบางส่วนที่ศึกษาเกี่ยวกับการเจือ titanium dioxide ด้วยอะตอมของธาตุโลหะ เช่น คาร์บอน ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน ด้วยจากการศึกษาพบว่า nitrogen-doped titanium dioxide มีค่าช่องว่างของระดับพลังงานระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าต่ำกว่า titanium dioxide บริสุทธิ์ ส่งผลให้ nitrogen-doped titanium dioxide สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้น คือ เป็นช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ และเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในช่วงแสงความยาวคลื่นดังกล่าวได้ (Wang et al., 2018 & Gomes et al., 2019) โดยหลักการดังกล่าวข้างต้นสามารถสรุปเป็นแผนภาพเปรียบเทียบระดับพลังงานและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ nitrogen-doped titanium dioxide (ภาพ a) และ titanium dioxide (ภาพ b) ได้ดังภาพนี้



สำหรับในแง่ของการประยุกต์ใช้งาน พบว่า nitrogen-doped titanium dioxide แสดงศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสำหรับกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์จำพวกสีย้อม (organic dye degradation) เช่น methyl orange, methylene blue, crystal violet และ rhodamine b ได้เป็นอย่างดี และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแยกน้ำ (water splitting) เพื่อผลิตเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย [16]

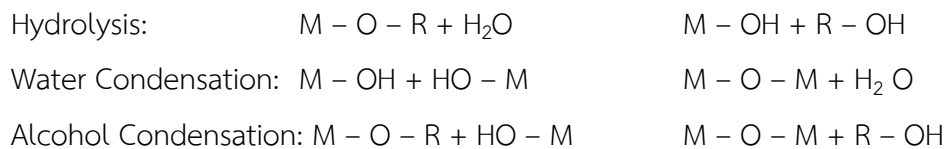
2.5 การสังเคราะห์โดยกระบวนการ sol-gel

โดยทั่วไป การเตรียม titanium dioxide หรือ doped titanium dioxide สามารถทำได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น กระบวนการ sol-gel, กระบวนการ hydrothermal หรือ solvothermal, ปฏิกิริยา oxidation, chemical หรือ physical vapor deposition และวิธี electrodeposition เป็นต้น แต่วิธีการที่ง่ายและใช้ต้นทุนทางการผลิตต่ำที่สุด คือ กระบวนการ sol-gel [4]

กระบวนการ sol-gel เป็นกระบวนการทางเคมีที่มีประโยชน์เป็นอย่างมากในการผลิตเซรามิกและแก้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง กระบวนการ sol-gel เป็นกระบวนการการเปลี่ยน

สถานะจากของเหลว ที่เรียกว่า “Sol” ซึ่งมักจะอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ไปสู่สถานะของแข็งที่เรียกว่า “Gel”

ปฏิกิริยาที่สำคัญใน กระบวนการ sol-gel มี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Condensation และ Alcohol Condensation ดังสมการ



เมื่อ M แทน โลหะ ได้แก่ Ti, Si, Zr, Al, Sn, Ce และ OR แทน กลุ่มอัลคอกซิล

โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ค่า pH ของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และ อัตราส่วนของน้ำและสารประกอบโลหะ ฉะนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้เกิด sol และ gel ที่มีสมบัติและโครงสร้างแตกต่างกัน

ขั้นตอนในการการทำ sol-gel เริ่มต้นด้วยการผสมสารตั้งต้น (precursor) กับน้ำ โดยสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการ sol-gel เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วย ligands ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยสารประกอบในกลุ่ม metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากมีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น tetramethoxysilane (TMOS) และ tetraethoxysilane (TEOS) ส่วน alkoxide ชนิดอื่นที่ถูกใช้งานกันอย่างแพร่หลายเช่นกัน ได้แก่ aluminate, titanate และ borate โดย metal alkoxide เหล่านี้สามารถเกิดปฏิกิริยา hydrolysis กับโมเลกุลของน้ำ และสารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยา condensation ต่อไปจนกลายเป็น metal oxide network ที่อยู่ในสภาวะ gel ซึ่งจะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า polycondensation โดยในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็น sol และ gel เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ อาทิ fiber, aerogel, xerogel, powder หรือ coating film สำหรับเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอื่น ๆ ต่อไป

ในขั้นตอนของการเตรียม sol-gel สามารถใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั้งสองสภาวะส่งผลต่อการเกิด gel ที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis เกิดเร็วกว่า condensation โดยการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation รูปแบบนี้ก่อให้เกิดการขยายตัวของพอลิเมอร์ทั้งแบบสายโซ่ตรงและพอลิเมอร์แบบสายโซ่กิ่ง เมื่อพอลิเมอร์ขยายตัวมาพันกันและเกิดพันธะข้ามระหว่างสายโซ่จะทำให้สารละลายเปลี่ยนสภาพจาก sol เป็น gel ได้ กรดที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก (HNO₃) เป็นต้น

2. การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis เกิดช้ากว่า condensation ทำให้เกิดเป็นกลุ่มของพอลิเมอร์ที่เป็นสายโซ่กิ่ง (branched polymeric cluster) มากขึ้น และการสร้างตัวของ gel เกิดขึ้นเมื่อมีการเชื่อมต่อ

กันระหว่างกลุ่มของพอลิเมอร์ดังกล่าว เบสที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) [2]

อัตราการเกิด hydrolysis และ condensation เป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้าย การควบคุมให้เกิดปฏิกิริยา hydrolysis และ condensation อย่างช้า ๆ ทำให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลง รูพรุนมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ และมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

กระบวนการ sol-gel มีข้อดีหลายประการ ได้แก่

- ทำได้ง่าย ใช้เวลาน้อย ต้นทุนทางการผลิตต่ำ
- มีความบริสุทธิ์สูง
- วัสดุมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง
- เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ
- ใช้เตรียมวัสดุในรูปแบบที่หลากหลายได้
- มีประสิทธิภาพเพื่อใช้งานสำหรับการเคลือบบนพื้นผิวต่าง ๆ ได้ดี
- ควบคุมขนาดของอนุภาค หรือความหนาของชั้นฟิล์มที่เตรียมได้ [15]

2.6 ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ titanium dioxide

ตัวอย่างที่ 1 การเตรียม titanium dioxide จากการละลายไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ (TTIP, Sigma-Aldrich) 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck, 99.5%) 150 มิลลิลิตร แล้วกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer) จากนั้นจึงปรับความเป็นกรดต่าง (pH) ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , Sigma-Aldrich) เพื่อให้เกิดการตกตะกอน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง heating rate 10 องศาเซลเซียสต่อนาที (Kornkanok, 2016) [1]

ตัวอย่างที่ 2 การเตรียม titanium dioxide จากการผสมไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 3.90 มิลลิลิตร และไตรเอทานอลามีนปริมาตร 3.5 มิลลิลิตร (อัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากับ 1:2) ในน้ำกลั่นปริมาตร 26 มิลลิลิตร แล้วคนสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นเติมน้ำกลั่นด้วยปริมาตรที่เพิ่มขึ้นอีกเท่าตัวแล้วผสมให้เข้ากันอีกครั้งก่อนจะปรับค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ให้เท่ากับ 9.6 ด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จากนั้นนำสารละลายที่ได้ใส่ลงใน teflon-lined stainless steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร และนำไปให้ความร้อนในตู้อบลมร้อน อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยเมื่อครบกำหนดเวลาให้ทิ้งให้เย็นด้วยอุณหภูมิห้องก่อนจะเติมเอทานอลปริมาตร 50.0 มิลลิลิตร ลงไป แล้วแยกตะกอน titanium dioxide ด้วยเครื่องเซนทริฟิวก์ ล้างตะกอนด้วยเอทานอลและทำให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนจะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง (Montira et al., 2019) [9]

2.7 ตัวอย่างวิธีการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide

ตัวอย่างที่ 1 การเตรียม nitrogen-doped titanium dioxide จากการเติมยูเรีย ความเข้มข้นร้อยละ 0.125 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ลงในเอทานอลปริมาตร 143.52 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนสารแม่เหล็กตลอดเวลา โดยระหว่างการกวนให้ค่อย ๆ เทสารไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ปริมาตร 8.9 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์จนหมด และกวนต่อเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่น ปริมาตร 1.62 มิลลิลิตร และกวนต่อเป็นเวลา 45 นาที แล้วปรับค่า pH ของสารละลายด้วย 1 โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก จนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 3 จากนั้นตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนจะนำมาบดให้เป็นผง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงทำซ้ำโดยเจือสารยูเรียความเข้มข้นร้อยละ 0.25 และ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ตามลำดับ (Voranut et al., 2017) [10]

ตัวอย่างที่ 2 การเตรียม nitrogen-doped titanium dioxide จากการผสมไททาเนียมคลอไรด์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร กับไกลคอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่นปริมาตร 80 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนสารแม่เหล็กตลอดเวลา (เป็นสารละลายที่ 1) และผสมยูเรีย (ในอัตราส่วนโมล 3:1 เทียบกับไททาเนียมคลอไรด์) เข้ากับสารละลายแอมโมเนียปริมาตร 15 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่นปริมาตร 120 มิลลิลิตร และกวนด้วยเครื่องกวนสารแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที (เป็นสารละลายที่ 2) หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายที่ 2 ลงในสารละลายที่ 1 ทีละหยดภายใต้การกวนด้วยเครื่องกวนสารแม่เหล็กตลอดเวลา แล้วปรับค่า pH ของสารละลายด้วย 1 โมลาร์ของกรดซัลฟิวริก จนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 2.5 หลังจากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้ไปสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (ultrasonic wave, 40 kHz, 240 W, power 100%) เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วแยกตะกอน titanium dioxide ด้วยเครื่องเซนทริฟิวก์ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล 3 รอบ ทำให้แห้งด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ก่อนจะนำมาบดให้เป็นผง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (Jia et al., 2018) [9]

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีที่ใช้ศึกษา คั่นคว่ำ และวิจัย

ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ ได้มีการกำหนดแผนการทดลอง ขอบเขตการศึกษา สำหรับการพัฒนาไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพในการทำงานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงมากยิ่งขึ้น ในสถานะของการเป็น nitrogen-doped titanium dioxide โดยศึกษาภายใต้แผนการทดลอง ดังนี้

- 3.1.1 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel ผ่านการควบคุมตัวแปรต่าง ๆ เช่น ชนิดของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ การใช้คลื่นเสียงความถี่สูง และการเผา
- 3.1.2 วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะต่าง ๆ ของอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้ดังต่อไปนี้
 - วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis: XRD)
 - วิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
 - วิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน โดยใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis
- 3.1.3 ศึกษา photocatalytic activity และการนำไปใช้ประโยชน์ของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและหน้าที่ของสารเคมีนั้น ๆ

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและหน้าที่ของสารเคมีนั้น ๆ [17][18]

ลำดับที่	สารเคมี	หน้าที่
1.	Titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)	วัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ TiO_2
2.	Isopropanol (iPrOH)	ตัวทำละลาย
3.	Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	แหล่งของ N-atom สำหรับกระบวนการ nitrogen doping

4.	Ammonium hydroxide (NH ₄ OH)	ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวทำละลาย และแหล่งของ N-atom สำหรับกระบวนการ nitrogen doping
5.	Deionized water (DI H ₂ O)	วัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ TiO ₂ และตัวทำละลาย

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและหน้าที่ของอุปกรณ์และเครื่องมืออื่น ๆ

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองและหน้าที่ของอุปกรณ์และเครื่องมืออื่น ๆ

ลำดับที่	อุปกรณ์	หน้าที่
1.	ปิ๊งเกอร์	อุปกรณ์ซึ่งตวงและภาชนะ
2.	กระบอกตวงสาร	อุปกรณ์ซึ่งตวง
3.	เครื่องชั่ง	อุปกรณ์ซึ่งน้ำหนักสาร
4.	เครื่องปั่นด้วยแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)	อุปกรณ์คนสาร
5.	Ultrasonic probe sonicator	อุปกรณ์คนสาร
6.	Ultrasonic bath sonicator	อุปกรณ์คนสาร
7.	บิวเรตต์ (Burette)	อุปกรณ์หยดสารละลาย
8.	ที่จับบิวเรตต์ (Burette clamp)	อุปกรณ์ยึดจับ
9.	เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	อุปกรณ์แยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวทำละลาย
10.	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ XRD (X-Ray Diffractometer)	เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก
11.	FT-IR Micro Spectrometer	เครื่องมือวิเคราะห์พันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชัน
12.	Gas Adsorption Analyzer	เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดรูพรุน และการกระจายตัวของรูพรุน
13.	UV-visible Spectrophotometer	เครื่องมือวิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วง Uv-visible

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide โดยกระบวนการ sol-gel

วิธีสังเคราะห์ที่ 1

1. เตรียมสารละลาย A: นำ $Ti(OiPr)_4$ และ $iPrOH$ อย่างละ 20 มิลลิลิตร ผสมเข้าด้วยกันและคนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องปั่นด้วยแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที
2. เตรียมสารละลาย B: นำ NH_4OH 15 มิลลิลิตร และ Urea 20.3 กรัม (อัตราส่วนโดยโมล $N:Ti = 5:1$) ผสมลงใน $DI H_2O$ 20 มิลลิลิตร คนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องปั่นด้วยแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที
3. หยดสารละลาย A และสารละลาย B ลงในปิกเกอร์ที่บรรจุน้ำ 200 mL พร้อม ๆ กัน และคนสารโดยใช้เครื่องปั่นด้วยแม่เหล็กไปด้วย
4. ภายหลังจากหยดสารทั้งหมด ใช้ ultrasonic probe sonicator เพื่อช่วยในการผสมสารละลายเป็นเวลา 15 นาที และใช้เครื่องปั่นด้วยแม่เหล็กคนสารละลายต่อจนครบ 2 ชั่วโมง
5. นำสารละลายที่ได้ไป centrifuge และล้างด้วย $DI H_2O$ จนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่ตรวจวัดได้มีค่าเท่ากับ 7 และเก็บเอาส่วนที่เป็นของแข็ง
6. นำส่วนของแข็งที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. บดของแข็งที่ได้ให้ละเอียดและนำไปเผาภายใต้บรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 200, 400 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

วิธีสังเคราะห์ที่ 2

ใช้ขั้นตอนการสังเคราะห์เช่นเดียวกับวิธีสังเคราะห์ที่ 1 แต่เปลี่ยนขั้นตอนที่ 4 เป็นภายหลังจากหยดสารทั้งหมด ใช้ ultrasonic bath sonicator เพื่อช่วยในการผสมสารละลาย เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาค

1. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis: XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็งและรูปแบบที่เป็นผง ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบจะต้องมีผิวเรียบ ส่วนในกรณีของตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 mesh หรือประมาณ 40 micron (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง อยู่ที่ 1-2 กรัม และในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อนจะต้องมีขนาดกว้างยาวไม่เกิน 10 เซนติเมตร ทั้งนี้พื้นที่ที่ใช้ทดสอบเป็นเพียงบริเวณเล็ก ๆ ประมาณ 10 มิลลิเมตร [13]

2. เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

การวิเคราะห์และตรวจสอบโมเลกุลของสารด้วยเทคนิค FT-IR ให้ข้อมูลเกี่ยวกับพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง สามารถใช้ได้กับตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลว

และแก๊ส โดยสามารถวิเคราะห์ได้แม้ว่าตัวอย่างจะมีปริมาณน้อย เทคนิคดังกล่าวอาศัยหลักการสั่น (Vibration) ของโมเลกุลจากการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่มีช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) ประมาณ 12800 ถึง 10 cm^{-1} ซึ่งจะไม่ก่อให้เกิดความเสียหายกับตัวอย่าง [13][20]

3. เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ตามทฤษฎีของ BET อาศัยหลักการของการดูดซับก๊าซบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการทดสอบโดยมีสมมติฐานว่าการดูดซับของก๊าซเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ก๊าซที่ใช้มีความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวได้ดีกว่าการที่ก๊าซเกิดการดึงดูดระหว่างกันเอง [13]

3.3.3 การศึกษา photocatalytic activity และการนำไปใช้ประโยชน์

ศึกษา photocatalytic activity ของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้จากประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม โดยนำตัวอย่างที่เตรียมได้มาผสมกับสารละลายสีย้อม ตัวอย่างเช่น Methylene Blue, Methyl Orange และ Rhodamine B แล้วปล่อยให้รับแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม และวัดค่าความเข้มแสงที่ถูกดูดกลืนของสีย้อมที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry โดยตัวแปรที่จะต้องควบคุมในการศึกษาประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม ได้แก่ ความเข้มข้นตั้งต้นของสารละลายสีย้อม ช่วงความยาวคลื่นแสงที่ต้องการศึกษา และระยะเวลาในการฉายแสง [4][12]

บทที่ 4

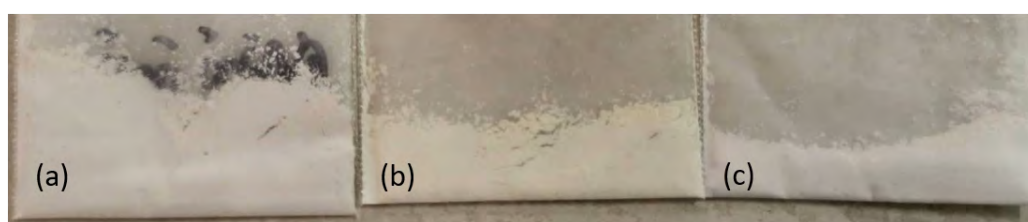
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่ออนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาต่ออนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ด้วยการพิจารณาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้, การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก และการเปลี่ยนแปลงพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร ที่อุณหภูมิการเผา 200, 400 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วย heating rate 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที โดยศึกษาเปรียบเทียบกับอนุภาคของ commercial TiO_2 Degussa P25

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้

อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ถูกเตรียมขึ้นจากวัสดุ titanium dioxide ที่เจือด้วย nitrogen ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ N:Ti เท่ากับ 5:1 โดยกระบวนการ sol-gel มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว เช่นเดียวกับอนุภาคของ commercial TiO_2 Degussa P25 แต่เมื่อนำอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ไปผ่านกระบวนการเผา พบว่า ที่อุณหภูมิการเผา 200 องศาเซลเซียส อนุภาคของสารจะมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวอมเหลือง ที่อุณหภูมิการเผา 400 องศาเซลเซียส อนุภาคของสารจะมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลืองนวล และที่อุณหภูมิการเผา 600 องศาเซลเซียส อนุภาคของสารจะมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว ในขณะที่อนุภาคหลังการเผาของ commercial TiO_2 Degussa P25 ทุกอุณหภูมิ ยังคงเป็นผงละเอียดสีขาวเช่นเดิม



ภาพที่ 4.1 ลักษณะของอนุภาค N-doped TiO_2 หลังการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

(a) 200 องศาเซลเซียส (b) 400 องศาเซลเซียส (c) 600 องศาเซลเซียส

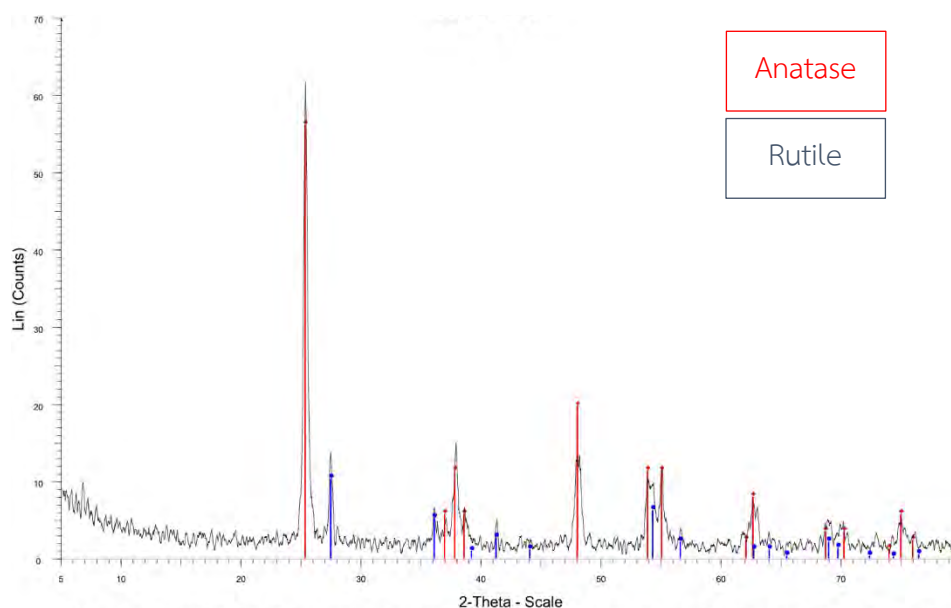
ตารางที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของสารที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิการเผา (องศาเซลเซียส)	commercial TiO ₂ Degussa P25	N-doped TiO ₂
ก่อนเผา	ผงละเอียดสีขาว	ผงละเอียดสีขาว
200	ผงละเอียดสีขาว	ผงละเอียดสีขาวอมเหลือง
400	ผงละเอียดสีขาว	ผงละเอียดสีเหลืองนวล
600	ผงละเอียดสีขาว	ผงละเอียดสีขาว

ลักษณะทางกายภาพจากสีของอนุภาคสารที่เปลี่ยนแปลงไป บ่งชี้ถึงความสำเร็จในการเจือ nitrogen atom ลงในโครงสร้างของ titanium dioxide (Huang et al., 2015) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสีที่ตามองเห็น แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงช่วงการดูดกลืนแสงของสารซึ่งอาจเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใน โดยที่อุณหภูมิการเผา 200 และ 400 องศาเซลเซียส nitrogen atom ได้ถูกเจือลงในโครงสร้างของ titanium dioxide ส่งผลให้สีของอนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide สามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้ จึงแสดงสีเหลืองออกมา ในขณะที่อุณหภูมิการเผา 600 องศาเซลเซียส nitrogen atom จะเกิดการ oxidize ออกจากโครงสร้าง titanium dioxide ส่งผลให้สีของอนุภาคก่อนและหลังเผาไม่แตกต่างกัน

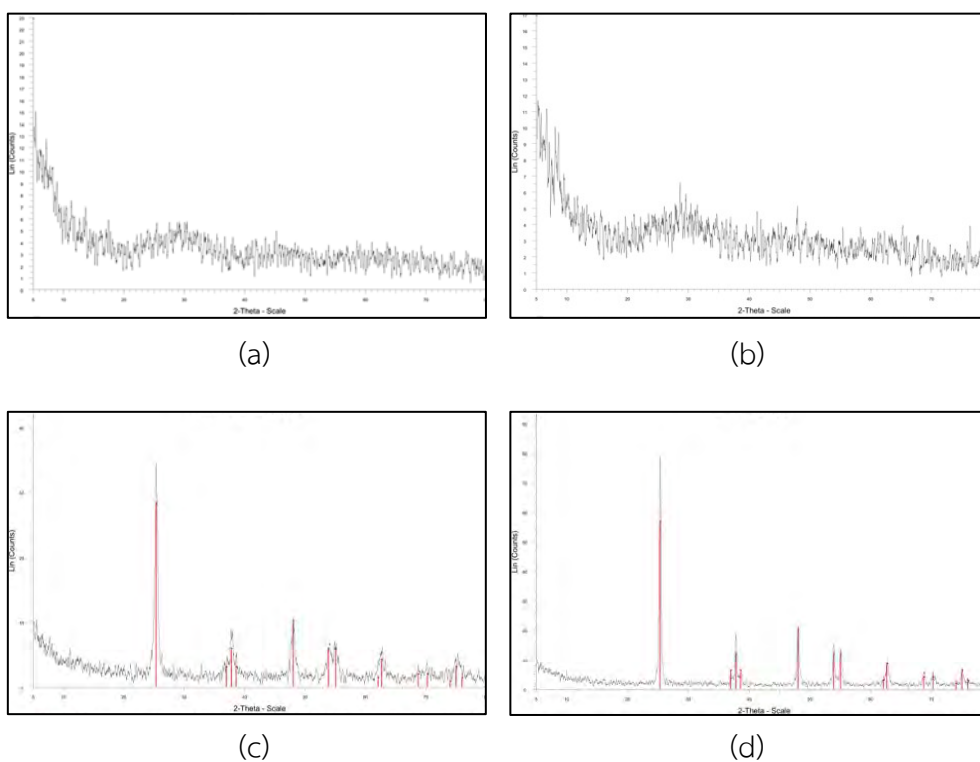
4.1.2 การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

Titanium dioxide ที่พบได้โดยทั่วไปมีโครงสร้างผลึกหลากหลายรูปแบบ เช่น Anatase, Brookite, Rutile โดย commercial TiO₂ Degussa P25 ที่ใช้เป็นอนุภาคอ้างอิง เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis: XRD) พบว่า ประกอบไปด้วยโครงสร้างผลึก 2 รูปแบบ คือ Anatase และ Rutile ดังแสดงในภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 XRD pattern ของ commercial TiO_2 Degussa P25

อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการเผา ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างที่สามารถสังเกตเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย เครื่อง XRD ดังภาพที่ 4.3 คือ ก่อนการเผา กราฟของอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ จะไม่ปรากฏลักษณะของ XRD pattern เนื่องจากอนุภาคในขั้นตอนนี้จะยังคงอยู่ใน รูปของ amorphous เช่นเดียวกับกับอนุภาคของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่ผ่าน กระบวนการเผาด้วยอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่ จะยังคงมีความเป็น amorphous อยู่ค่อนข้างมาก และที่อุณหภูมิการเผา 400 องศาเซลเซียส จะสามารถพบ XRD pattern ของ Anatase ได้อย่างชัดเจน โดยไม่พบการเกิดขึ้นของผลึก titanium dioxide ในรูปแบบอื่น ซึ่งเป็นผลการทดสอบในลักษณะเดียวกันกับอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่เผาด้วย อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามอนุภาคที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิการเผา 600 องศา เซลเซียส จะมีความเป็นผลึกที่สูงกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิการเผา 400 องศาเซลเซียส เนื่องจากลักษณะของ XRD pattern ที่มีความชัดเจนและมีความเป็นระเบียบมากกว่า



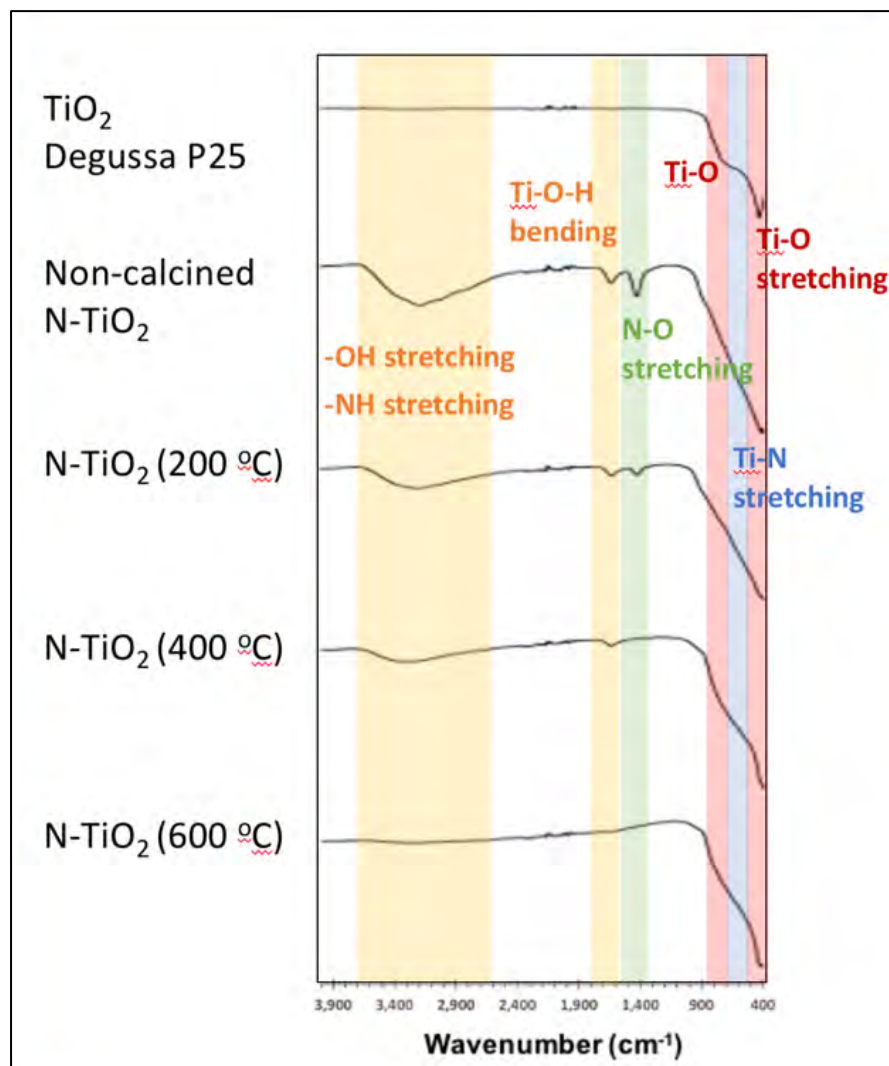
ภาพที่ 4.3 XRD pattern ของอนุภาค N-doped TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ ณ อุณหภูมิการเผาต่าง ๆ

(a) ก่อนการเผา (b) 200 องศาเซลเซียส (c) 400 องศาเซลเซียส (d) 600 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 4.2 และ 4.3 ที่ได้จากการวิเคราะห์ commercial TiO_2 Degussa P25 และอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้จากกระบวนการ sol-gel ที่อุณหภูมิการเผาต่าง ๆ ได้แก่ 200, 400 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD ได้ข้อสรุปว่า อุณหภูมิการเผาส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ N-doped TiO_2 โดยการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้โครงสร้างผลึกแบบ Anatase ในขณะที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส N-doped TiO_2 จะยังคงอยู่ในรูปของ amorphous

4.1.3 การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสาร อาศัยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับพันธะเคมีหรือหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการสั่นของโมเลกุลจากการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด โดยอนุภาคอ้างอิง commercial TiO_2 Degussa P25 ปรากฏสัญญาณของพันธะ Ti-O แบบ stretching ที่ wavenumber ประมาณ 450 และ 800 cm^{-1} ดังแสดงในภาพที่ 4.4



ภาพที่ 4.4 FT-IR spectrum ของอนุภาค commercial TiO_2 Degussa P25 และอนุภาค N-doped TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ ณ อุณหภูมิการเผาต่าง ๆ

จากภาพที่ 4.4 อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้ด้วยอุณหภูมิการเผาต่าง ๆ พบสัญญาณของพันธะต่างๆ ดังนี้

- Wavenumber ในช่วงประมาณ 2800-3500 cm^{-1} พบสัญญาณของ OH stretching และ NH stretching
- Wavenumber ประมาณ 1700 cm^{-1} พบสัญญาณของ Ti-O-H bending
- Wavenumber ประมาณ 1500 cm^{-1} พบสัญญาณของ N-O stretching
- Wavenumber ประมาณ 600 cm^{-1} พบสัญญาณของ T-N stretching

เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มสูงขึ้น หมู่ hydroxyl group บริเวณผิวของอนุภาคจะเกิดกระบวนการ condensation มากขึ้น ในขณะที่ N-atom จะถูก oxidized ออกไปจากโครงสร้างของ titanium dioxide ส่งผลให้สัญญาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ -OH, -NH, N-O และ Ti-N มีความเข้มของสัญญาณลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ณ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่มีลักษณะของ IR spectrum คล้ายกับ commercial TiO_2 Degussa P25

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ดังภาพที่ 4.4 ได้ข้อสรุปว่า กระบวนการ Nitrogen doping ด้วยวิธีการ sol-gel เกิดขึ้นเป็นผลสำเร็จจากการปรากฏของ Ti-N peak นอกจากนี้สัญญาณการเผายังส่งผลต่อโครงสร้างทางเคมีของสาร ดังจะเห็นได้จาก N-atom ที่จะถูก oxidized ออกไปเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น จึงมีความจำเป็นที่จะต้องควบคุมอุณหภูมิการเผาให้เหมาะสมในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส เพื่อรักษา N-atom บางส่วนไว้ในโครงสร้าง

4.2 การศึกษาผลของกระบวนการ sonication

การศึกษาค่าผลของกระบวนการ sonication สามารถพิจารณาได้จากพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุนของอนุภาคที่เตรียมด้วยกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบ คือ รูปแบบที่ใช้การคนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) และรูปแบบที่ใช้การสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (bath sonication) เพื่อช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคในตัวกลาง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนจะนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยศึกษาเปรียบเทียบกับสมบัติของอนุภาค commercial TiO_2 Degussa P25

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ โดยอาศัยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) พบว่าอนุภาค commercial TiO_2 Degussa P25 มีพื้นที่ผิว 46.7129 m^2/g และเมื่อสารผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยอนุภาค commercial TiO_2 Degussa P25 ภายหลังจากการเผามีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 46.1631 m^2/g ในขณะที่อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์โดยการคนด้วยแท่งแม่เหล็ก มีพื้นที่ผิวจำเพาะภายหลังจากการเผาเท่ากับ 71.5562 m^2/g และอนุภาคที่สังเคราะห์โดยใช้การสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะภายหลังจากการเผาเท่ากับ 75.8202 m^2/g นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 2 วิธี

มีขนาดและปริมาตรของรูพรุนที่ใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่มีขนาดและปริมาตรของรูพรุนมากกว่าอนุภาค commercial TiO₂ Degussa P25 อย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller

ตัวอย่าง	BET Surface area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Size (Å)
P25 TiO ₂ (Ref)	46.7129	0.161789	71.014
P25 TiO ₂ (Ref) เผาที่ 400 °C	46.1631	0.144224	70.336
N-doped TiO ₂ (magnetic stirrer)	71.5562	0.216666	83.486
N-doped TiO ₂ (bath sonication)	75.8202	0.202265	82.387

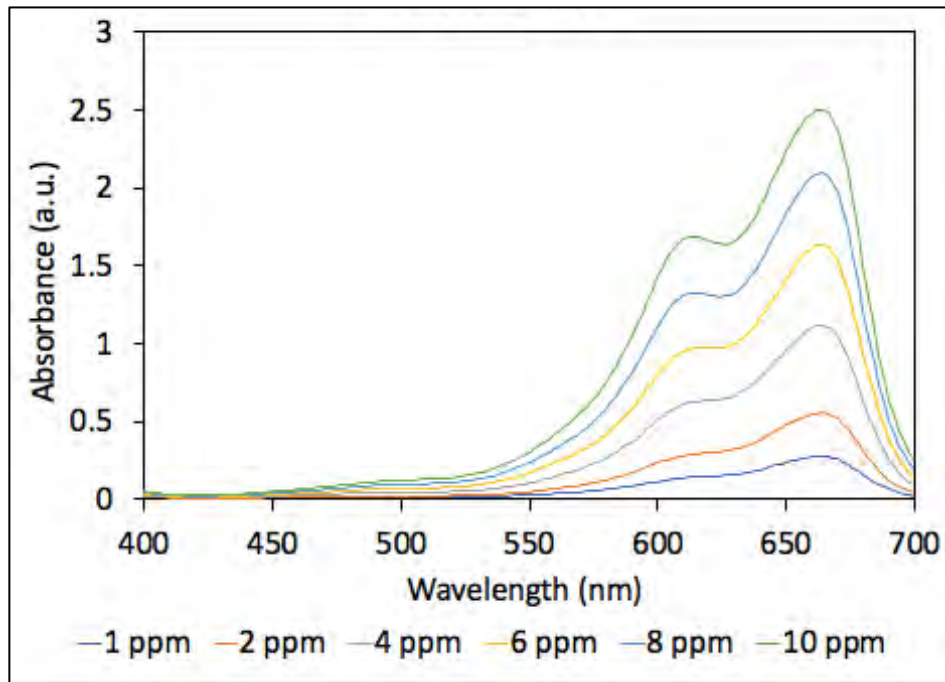
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET พบว่าอนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 2 รูปแบบ มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุนมากกว่า commercial TiO₂ Degussa P25 อย่างเห็นได้ชัด โดยการสังเคราะห์ที่ใช้การสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงจะให้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุด และคาดว่าจะมีศักยภาพในการนำไปใช้งานเป็นสารเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมากที่สุด

4.3 การศึกษา photocatalytic activity ของ nitrogen-doped titanium dioxide

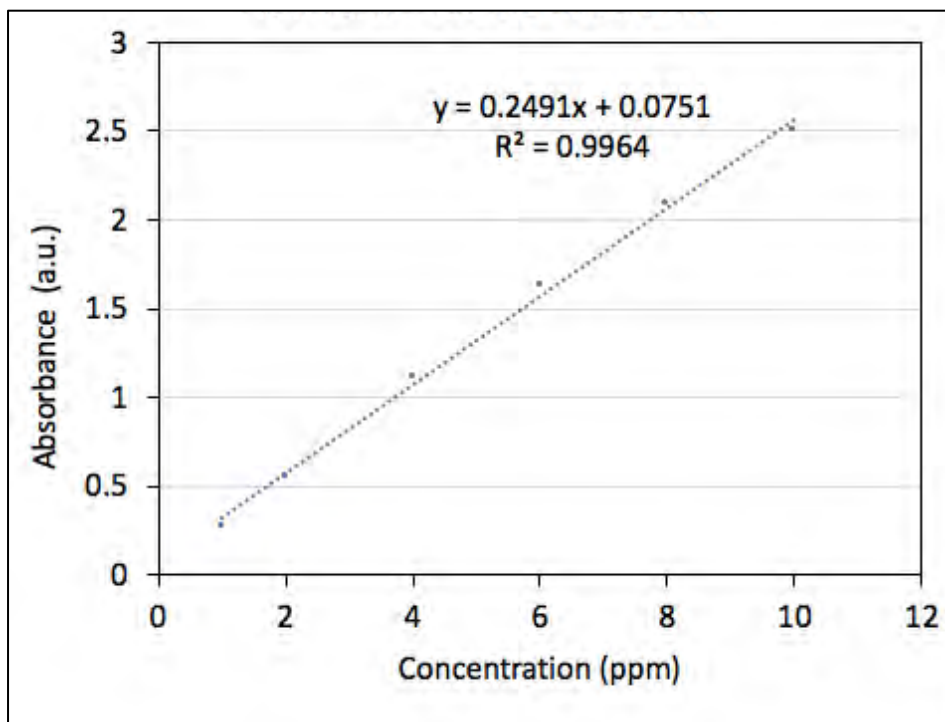
Photocatalytic activity ของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้สามารถศึกษาได้จากประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม และตรวจวิเคราะห์ความสามารถในการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงขาว (ช่วงแสงที่ตามองเห็นได้) ด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometry

สารละลายสีย้อมที่เลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้ คือ methylene blue ซึ่งมีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยสารละลาย methylene blue จะถูกเตรียมขึ้นที่ความ

เข้มข้น 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm เพื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.5 และนำไปสร้างเป็นกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย methylene blue ที่ความเข้มข้น 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm



ภาพที่ 4.6 Calibration Curve ของสารละลาย methylene blue ที่ความเข้มข้น 1, 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm

จากการทดลองพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของสารละลาย methylene blue ในช่วง 1 ถึง 10 ppm สามารถเขียนได้ดังสมการเส้นตรง $y = 0.2491x + 0.0751$ โดยมีค่า R^2 (Regression) = 0.9964 โดยกราฟความสัมพันธ์นี้จะถูกนำไปใช้เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายสีย้อม methylene blue ที่ลดลงตามช่วงเวลาของการได้รับแสงเมื่อผสมกับ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้

อย่างไรก็ตาม การทดลองเพื่อศึกษา photocatalytic activity ของ nitrogen-doped titanium dioxide ที่เตรียมได้ของโครงการวิจัยได้ยุติลงแต่เพียงเท่านี้ เนื่องจากสถานการณ์การแพร่ระบาดของโรคติดเชื้อไวรัสโคโรนา 2019

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้สนใจศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide ด้วยกระบวนการ sol-gel โดยใช้วัตถุดิบตั้งต้น คือ Titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), Ammonium hydroxide (NH_4OH) และ Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องด้วยกรรมวิธีในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบ คือ การใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) และการสั่นด้วยคลื่นเสียงความถี่สูง (bath sonication) เพื่อช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคในตัวกลาง ก่อนจะนำอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ไปผ่านกระบวนการเผาด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ได้แก่ 200, 400 และ 600 องศาเซลเซียส โดยศึกษาเปรียบเทียบกับลักษณะและสมบัติของ commercial TiO_2 Degussa P25

อนุภาค nitrogen-doped titanium dioxide ที่สังเคราะห์ขึ้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุนสูงกว่า commercial TiO_2 Degussa P25 ที่ใช้เป็นอนุภาคอ้างอิงอย่างเห็นได้ชัด โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ bath sonication ให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรของรูพรุนมากที่สุด

อุณหภูมิการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิที่มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์ nitrogen-doped titanium dioxide เพื่อการใช้งานเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในช่วงที่ตามองเห็น เนื่องจากที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สารที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างผลึกแบบ Anatase ซึ่งเป็นรูปแบบโครงสร้างภายในของ titanium dioxide ที่มีการใช้งานอยู่โดยทั่วไป นอกจากนี้ N-atom ที่เจือลงไปจะคงเหลืออยู่ในโครงสร้างผลึกของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดย N-atom ถือเป็นกลไกสำคัญในการลดระยะห่างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (bandgap energy) ทำให้สารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถเกิด photocatalysis process ได้ในช่วงแสงที่ตามองเห็น

ข้อเสนอแนะ

- ตรวจสอบลักษณะเฉพาะเพิ่มเติมด้วยเทคนิค SEM-EDS เพื่อตรวจวัดขนาดของอนุภาคและการมีอยู่ของ N-atom ในโครงสร้างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ และเทคนิค XPS เพื่อยืนยันการมีอยู่ของพันธะ Ti-N ในโครงสร้างของสารสังเคราะห์
- ตรวจสอบพฤติกรรมเชิงแสงของสารสังเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-visible spectrophotometer เพื่อตรวจวัดความสามารถในการดูดกลืนปริมาณแสงของสาร การคำนวณหาค่า bandgap energy (E_g) และทดสอบความสามารถในการสลายสีย้อม

- ทดลองเพิ่มเติมด้วยการสังเคราะห์สารโดยใช้เงื่อนไขอื่น ๆ เช่น การให้ความร้อนระหว่างสังเคราะห์สาร เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา Sol-gel
- นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปใช้งานจริงเพื่อประโยชน์อย่างใดอย่างหนึ่ง อาทิ การกำจัดเชื้อแบคทีเรีย การกำจัดสีย้อมผ้า เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรกนก อุบลชลเขต. (2559). การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนคอมโพสิตด้วยกรรมวิธีโซล-เจลและการตกตะกอน (*The synthesis TiO₂ Nano composite by Sol-gel and Precipitated Method*). สืบค้นจาก http://researchs.eng.cmu.ac.th/UserFiles/File/Journal/23_3
- [2] จุฑารัตน์ อาชวรัตน์ถาวร. (2548). อุตสาหกรรมแก้วไกลไปกับโซล-เจล. สืบค้นจาก <http://www.dpi.m.go.th/service/download?articleid=569&F=3632>
- [3] ชลดา อีรการุณวงศ์. (2555). ไททาเนียมไดออกไซด์: วัสดุฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (*Titanium Dioxide: Antibacterial Material*). สืบค้นจาก http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_40_No_4_P_1049-1058.pdf
- [4] อนุรักษ์ ม่วงไตรรัตน์. (2553). การพัฒนาสารเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนบนเหล็กกล้าไร้สนิม. (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, คณะวิศวกรรมศาสตร์, สาขาวิศวกรรมวัสดุ.
- [5] นัตตา เวชชากุล. (2555). ไทเทเนียมไดออกไซด์กับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ในน้ำ. สืบค้นจาก <https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload>
- [6] บริษัท World Chemical Far East จำกัด. (2560). ไททาเนียมไดออกไซด์ (*Titanium dioxide*). สืบค้นจาก <http://www.worldchemical.co.th/th/product-detail>
- [7] ประชาชาติธุรกิจ. (2563). นักวิจัยชี้มลพิษทางอากาศกำลังกระจายทั่วโลก ทำให้คนตายเร็วขึ้นเฉลี่ย 3 ปี. สืบค้นจาก <https://www.prachachat.net/world-news/news-427634>
- [8] มาหามะสุโฮมี มะแซ และคณะ. (2557). ประสิทธิภาพของสารสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปั้งสแตนออกไซด์ในการยับยั้งแบคทีเรีย *Escherichia coli* และยีสต์อายุการเก็บรักษาผักและผลไม้. สืบค้นจาก <http://tujournals.tu.ac.th/tstj/detailart.aspx>
- [9] มลธิรา สติตเสถียร และคณะ. (2552). การเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งด้วยแสงสำหรับการย่อยสลายเบนซีนในตัวอย่างน้ำโดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการดัดแปลงโดยอนุภาคนาโนซิลเวอร์. สืบค้นจาก <http://science.buu.ac.th/ojs246/index.php/sci/article/download/2794/2464>
- [10] วรณุศย์ ทองพูล และคณะ. (2560). การสังเคราะห์และการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน. (ภาคานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, สาขาวิชาฟิสิกส์.

- [11] ศูนย์จัดการข้อมูลข่าวสารและองค์ความรู้ด้านความปลอดภัยนาโน. (2556). *นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์*. สืบค้นจาก <http://nict.sc.chula.ac.th/site/index.php/technology/risk/nanomaterial/titanium/titanium-dioxide>
- [12] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC). (2020). *UV/VIS Spectroscopy*. สืบค้นจาก https://www.nanotec.or.th/th/?page_id=575
- [13] สิริพร ทองอ่อน. (2559). *การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เจือวาเนเดียมและไทเทเนียมไดออกไซด์เจือสังกะสีโดยวิธีโซล-เจล เพื่อสมบัติต้านแบคทีเรีย*. (วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต). สาขาวิศวกรรมวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
- [14] สรรค์ จิตรไคร์ครวญ. (2552). *การทำความสะอาดโดยตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงด้วยไททาเนียมไดออกไซด์*. สืบค้นจาก http://lib3.dss.go.th/fulltext/dss_j/2552_57_179_P21_24.pdf
- [15] หทัยทิพย์ พันธุ์ธิดา. (2555). *การสังเคราะห์อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเพื่อฆ่าเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยาพารา*. (วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, คณะวิศวกรรมศาสตร์, สาขาวิศวกรรมวัสดุ.
- [16] Ata Reyhan, Sacco Olga, Vaiano Vincenzo, Rizzo Luigi, Tore Günay Y., Sannino Diana. (2017). *Visible light active N-doped TiO₂ immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 255-262
- [17] Huang Liwen, Fu Wuyou, Fu Xinglin, Zong Beibei, Liu Huijing, Bara Hari, Wang Xiaodong, Sun Guang, Cao Jianliang, Zhang Zhanying. (2015). *Facile and large-scale preparation of N doped TiO₂ photocatalyst with high visible light photocatalytic activity*. *Journal of Materials*, 585-588
- [18] Jia T., Fu F., Yu D., Cao J., Sun G. (2018). *Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance*. *Journal of Applied Surface Science*, 438-447.
- [19] Li Hui, Hao Yubao, Lu Haiqiang, Liang Liping, Wang Yuanyang, Qiu Jianhao, Shi Xianchao, Wang Ying, Yao Jianfeng. (2015). *A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method*. *Journal of Applied Surface Science*, 112-118.
- [20] SCISPEC. (2021). *Handheld FTIR Spectrometer*. สืบค้นจาก <https://1th.me/hzTDe>