

การศึกษาประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ
ต่อการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูโดยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
พฤษภาคม 2557

การศึกษาประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ
ต่อการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูโดยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก



เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

พฤษภาคม 2557

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

การศึกษาประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ
ต่อการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูโดยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก



บทคัดย่อ
ของ
อติพล สว่างอารมณ์

เสนอต่อบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา


ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

พฤษภาคม 2557

อดิพล สว่างอารมณ์. (2557). การศึกษาประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบ
อนุภาคทองคำต่อการเสื่อมสภาพของเมทิลีนบลูโดยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก. ปริญญา
นิพนธ์ วท.ม.(วัสดุศาสตร์). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์: อาจารย์ ดร. อารีญา เอี่ยมบุญ.

งานวิจัยนี้ ได้ศึกษากระบวนการโฟโตแคตาไลติกของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ ด้วยการทดสอบการสลายตัวของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงในช่วงวิสิเบิล ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์บนแผ่นไทเทเนียมด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเอทิลีนไกลคอลกับแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ใช้ความต่างศักย์ 20 โวลต์ และที่อุณหภูมิห้อง ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำจะถูกเตรียมขึ้นผ่าน 2 กระบวนการ ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน จากนั้นเคลือบอนุภาคทองคำด้วยกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โปแตสเซียมไกลด์ไฮยาไนด์ ความต่างศักย์ 4 โวลต์ โดยใช้ระยะเวลา 45 วินาที สำหรับการเคลือบอนุภาคทองคำ นำชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป เทคนิคบรูว์ เอ็มเมท เทลเลอร์ และเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป จากการทดสอบผลของอนุภาคทองคำต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกในการสลายตัวของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงในช่วงวิสิเบิล พบว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคทองคำมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกดีขึ้น

STUDY ON EFFICIENCY OF GOLD NANOPARTICLE - COATED TiO_2 NANOTUBES FOR
DEGRADATION OF METHYLENE BLUE BY PHOTOCATALYTIC PROCESS



AN ABSTRACT
BY
ATIPOL SAWANG-AROM

Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master of Science Degree in Materials Science
at Srinakharinwirot University

May 2014

Atipol Sawang-arom. (2014). *Study on Efficiency of Gold nanoparticle - Coated TiO₂ nanotubes for Degradation of Methylene Blue by Photocatalytic Process*. Master thesis, M.Sc. (Materials Science). Bangkok: Graduate School, Srinakharinwirot University. Advisor Committee: Dr. Areeya Aeimbhu.

In this research, the photocatalytic activity of the titanium dioxide nanotube arrays (TNAs) and TNAs/ Au NPs was evaluated in terms of the methylene blue degradation in visible irradiation. TNAs were grown vertically on titanium sheet by anodisation process in ethylene glycol and ammonium fluoride electrolyte for 20 volts at room temperature. The TNAs/ Au NPs were fabricated via a two-step process based on an anodisation process followed by an electroplating technique using an electrolytic hard gold plating solution containing gold potassium cyanide, 4 volts of the applied potential and 45 seconds of the plating time. These samples were characterised by SEM, EDX, BET surface area, XPS and FT-IR. The effects of the gold NPs on the photoactivity were investigated in details. The gold NPs incorporation with TNAs showed very good photoactivity in the degradation of methylene blue under visible irradiation.

ประกาศคุณูปการ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี จากความกรุณาจาก ดร. อารีญา เขี่ยมบุญ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ซึ่งให้ความกรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ พร้อมทั้งให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งให้ความรู้ตลอดการทำวิจัยในทุกขั้นตอน นอกจากนี้ผู้เขียนรู้สึกซาบซึ้งในความเมตตาและน้ำใจของท่านที่มีต่อผู้วิจัย จนทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. ภาวดี อังศ์วัฒน์ และ ดร. ถนัด จินตโกศล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นคณะกรรมการสอบปากเปล่าปริญญาานิพนธ์ พร้อมทั้งให้คำแนะนำเป็นอย่างดี ทำให้ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. อโนชา หมั่นภักดี ที่กรุณาให้ความรู้ และคำแนะนำ รวมทั้งสนับสนุนสารเคมีและอุปกรณ์ประกอบการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์และคณาจารย์ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ตลอดระยะเวลาในการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ จนผู้วิจัยสามารถนำความรู้มาใช้ในการทำปริญญาานิพนธ์จนสำเร็จ

ขอขอบคุณ คุณวรมน แผลงหล้า นิสิตปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ รวมทั้งคุณปิยะดา วังวร และคุณอัครินทร์ บุญประเสริฐ นิสิตปริญญาโท สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจเป็นอย่างดีตลอดการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และญาติมิตร ที่ให้โอกาสทางการศึกษา เลี้ยงดู อบรม และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

อติพล สว่างอารมย์

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ภูมิหลัง	1
ความมุ่งหมายของการวิจัย	2
ความสำคัญของการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
สมมุติฐานในการวิจัย	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	3
2 ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง.....	4
ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Nanotubes).....	4
ข้อมูลเบื้องต้นของไทเทเนียม	5
ไทเทเนียมไดออกไซด์	5
ผลึกและโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	8
การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน.....	9
กลไกของการก่อตัวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการแอนโนไดเซชัน	9
กระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating Process).....	11
ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Photocatalysis)	12
ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง (Photocatalytic)	12
กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	13
ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง	15
อนุภาคทองคำ (Au particles)	16
เมทิลีนบลู (Methylene blue)	16

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
2 (ต่อ)	
การศึกษาลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; FESEM)	17
หลักการทํางาน.....	17
สัญญาณแบบต่าง ๆ (Various Types of Signal)	18
ลักษณะของตัวอย่างและชนิดของ SEM	19
การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)	20
หลักการ	20
ส่วนประกอบหลักของเครื่อง.....	22
ลักษณะสเปกตรัมของ XPS	25
การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูน่าว เอมเมท เทล เลอร์ (Brunauer–Emmett–Teller; BET)	27
การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)	29
หลักการทํางาน	29
การประยุกต์ใช้งาน.....	30
การทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล สเปกโตรสโคป (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS).....	31
ขั้นตอนต่างๆของการวิเคราะห์โดยใช้ UV – VIS Spectrophotometric Techniques.....	32
ส่วนประกอบของเครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	34
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยใช้ฟอตอนใน ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	36
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้อุณหภูมิของค่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยแสง.....	38

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	39
วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	39
สารเคมี.....	39
อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง.....	39
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	39
สถานที่ในการดำเนินงานวิจัย.....	40
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	41
การเตรียมผิวชิ้นงาน (Preparation of Specimen).....	41
การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์.....	41
การชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า.....	42
การศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสง.....	42
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	43
ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์.....	43
ลักษณะสัณฐานของแผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโน ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ.....	45
ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานไทเทเนียม.....	45
ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์.....	46
ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ.....	47
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS).....	48
ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูน่าว เทลเลอร์ (Brunauer–Emmett–Teller; BET).....	52

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 (ต่อ)	
ผลการทดสอบการย่อยสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิธีสเปกโทรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS).....	53
การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารละลายเมทิลีนบลู.....	53
ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยแผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
ผลการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ.....	59
การศึกษากลศาสตร์ (Kinetics) ของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู.....	61
ผลการศึกษานมูฟิงก์ชันหลังการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR).....	64
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	
สรุปผลการทดลอง.....	69
ข้อเสนอแนะ.....	70
บรรณานุกรม.....	71
ประวัติย่อผู้วิจัย.....	76

บัญชีตาราง

ตาราง	หน้า
1 สมบัติทางผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
2 ประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์.....	15
3 ตัวทำละลายที่ใช้ได้ในช่วง UV-visible.....	32
4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของแผ่นไทเทเนียม (Ti) ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TNAs) และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ (Au: TiO ₂ NTs).....	52
5 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง.....	55
6 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง.....	57
7 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง.....	58
8 ผลการเปรียบเทียบความเข้มข้นที่เหลืออยู่และร้อยละการสลายตัวของเมทิลีนบลู	60

บัญชีภาพประกอบ

ภาพประกอบ	หน้า
1 ยูนิตเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) รูไทล์ (ข) อะนาเทส (ค) บรูคไคต์.....	7
2 โครงสร้างผลึกของ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไคต์.....	7
3 การพัฒนาและการประยุกต์ใช้ของโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์.....	8
4 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าในการแอโนไดซ์แผ่นตัวอย่างไทเทเนียม.....	9
5 ลักษณะการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) การก่อตัวของชั้นออกไซด์ (ข) เริ่มเกิดรูพรุนขนาดเล็กบนชั้นออกไซด์ (ค) การเติบโตของรูพรุนมากขึ้น เกิดเป็นชั้น Barrier (ง) การขยายตัวของขนาดรูพรุนและการสลายตัวของชั้นออกไซด์ เกิดเป็นผนังท่อ (จ) เกิดเป็นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างสมบูรณ์.....	10
6 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าในการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า.....	11
7 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ.....	12
8 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	13
9 โครงสร้างเคมีของเมทิลีนบลู.....	16
10 โครงสร้างการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	17
11 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ	19
12 ระดับพลังงานจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของการปลดปล่อยเนื่องจากแสง.....	22
13 ส่วนประกอบหลักของเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี.....	23
14 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์.....	24
15 เครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA).....	24
16 ส่วนประกอบของคอยล์เย็น (Evaporator).....	25
17 ตัวอย่างของสเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	26
18 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปแบบเส้นตรงของสมการ BET.....	28
19 ส่วนประกอบหลักและกระบวนการของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	30
20 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีของแสง.....	31
21 กระบวนการเกิดการกระตุ้น.....	32
22 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ของสารตัวอย่าง.....	33
23 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	35

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
24 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการแอโนไดเซชัน (ก) ในช่วงเวลา 0 ถึง 6500 วินาที และ (ข) ในช่วงเวลา 0 ถึง 400 วินาที.....	44
25 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของแผ่นไทเทเนียม.....	45
26 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย กระบวนการแอโนไดเซชันที่กำลังขยาย 80,000 เท่า (ก) ด้านบนของท่อ (Top view) และ (ข) ความยาวของท่อ (Cross section).....	46
27 องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์.....	46
28 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาค ทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะ ด้วยไฟฟ้าที่กำลังขยาย (ก) 30,000 เท่า และ (ข) 80,000 เท่า.....	47
29 องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ.....	48
30 สเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์.....	50
31 สเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอนุภาคทองคำ	51
32 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 13 20 26 39 และ 50 มิลลิโมลาร์.....	53
33 กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 13 20 26 39 และ 50 มิลลิ โมลาร์.....	54
34 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีแผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	55
35 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
36 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58

บัญชีภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
37 จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (Pseudo first-order) ของการสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ โดยใช้แผ่นไทเทเนียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ.....	63
38 จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (Pseudo second-order) ของการสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ โดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ.....	64
39 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู.....	66
40 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู.....	66
41 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู.....	67
42 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำหลังการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู.....	67

บทที่ 1

บทนำ

ภูมิหลัง

น้ำเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นมนุษย์ สัตว์ หรือพืช แต่ความเจริญก้าวหน้าของวิทยาการสมัยใหม่และการทำกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ก่อให้เกิดการขยายตัวของมลพิษทางน้ำมากขึ้น ตัวอย่างเช่น น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการปล่อยสารพิษจากกระบวนการผลิตที่ย่อยสลายได้ยากลงสู่แหล่งน้ำ น้ำเสียจากชุมชน หรือกิจกรรมทางการเพาะปลูกของเกษตรกรรม ทำให้น้ำมีการแปรสภาพเป็นน้ำเสีย ส่งผลทำให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำ และเกิดผลเสียหายตามมามากมาย เช่น สิ่งมีชีวิตทั้งในน้ำ และในบริเวณใกล้เคียงทำให้เสียความสมดุลทางธรรมชาติ เกิดผลกระทบต่อระบบนิเวศและสิ่งแวดล้อม รวมทั้งเป็นแหล่งเพาะพันธุ์ของเชื้อโรค ซึ่งอันตรายต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ ประเทศต่างๆ ได้ตระหนักถึงมลพิษทางน้ำ จึงได้ทำการศึกษา วิจัย และคิดค้นเทคโนโลยี เพื่อบำบัดและแก้ไขปัญหาดังกล่าว

ปัจจุบันได้มีกระบวนการบำบัดน้ำเสีย และกรรมวิธีในการกำจัดสารอินทรีย์ ทำให้น้ำมีความบริสุทธิ์เพิ่มมากขึ้น (Water Purification) เช่น กระบวนการดูดซับหรือตกตะกอนด้วยสารเคมี (ชัชวาลย์ สุขมั่น, 2556: 56) กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน และกระบวนการออกซิเดชันแบบผันกลับ (ชลดา ธีรการุณวงศ์, 2554: 64) นอกเหนือไปจากกระบวนการที่กล่าวมา กระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalysis process) เป็นทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยในการบำบัดน้ำเสีย ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการย่อยสลายของเสียโดยอาศัยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) หรือใช้แสงวิสิเบิล (Visible) ร่วมกับการกระตุ้นอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือแคตาลิสต์ (Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่สามารถให้อิเล็กตรอนออกมาได้เมื่อมีพลังงานมากระตุ้น ทั้งที่อยู่ในรูปออกไซด์ และซัลไฟด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) และแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) (Hoffman M. R.; & et al. 1995)

ในช่วงแรกของงานวิจัยทางด้านปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของผง (Powder) ซึ่งมีข้อเสียคือ ผงอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ เป็นตัวบดบังการเข้าถึงของพลังงานแสงที่จะทำปฏิกิริยาให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา จึงทำให้การกระตุ้นโดยพลังงานแสงได้ไม่เต็มที่ (Yu J. G.; & et al. 2003) และยากต่อการนำผงเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ ต่อมานักวิจัยได้คิดตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของฟิล์มบาง (Thin films) โดยอาจอยู่ในลักษณะการเคลือบลงบนซับสเตรท (Substrate) เช่น แก้ว อะลูมินา และพอลิเมอร์ และปัจจุบันนักวิจัยได้สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในรูปแบบนาโนรูพรุน (Nanoporous) รูปแบบของท่อนาโน (Nanotubes) ซึ่งทำให้การปลดปล่อยของ

อิเล็กตรอนได้รวดเร็วขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารอินทรีย์เพิ่มขึ้นด้วย (ศรัญญา ทองอุ่น. 2555) (Yu J. G.; & et al. 2003)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานที่กว้าง สามารถดูดกลืนแสงและการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี มีความสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ มีความคงทนต่อปฏิกิริยาเคมี อีกทั้งยังไม่เป็นพิษและมีราคาถูก การพัฒนาไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อสามารถตอบสนองแสงอัลตราไวโอเล็ต หรือใช้แสงวิสิเบิล สามารถทำได้โดยการเจือด้วยโลหะชนิดต่างๆ เช่น กลุ่มของโลหะทรานซิชัน (Transition Metal) ได้แก่ เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) โครเมียม (Cr) หรือวานาเดียม (V) และกลุ่มของโลหะมีสกุล (Noble Metal) ได้แก่ เงิน (Ag) แพลทินัม (Pt) พาลาเดียม (Pd) หรือทองคำ (Au) เพื่อให้การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เกิดได้ดีขึ้น (Miguel Pelaez.; & et al. 2012: 336-337)

ทองคำจะมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาก เนื่องจากมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอน ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะตัวอื่น ซึ่งพิจารณาได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (Standard reduction potential; E_0) ทองคำมีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันเป็นบวกสูง ($E_0 = 1.6 \text{ V}$) เมื่อเทียบกับโลหะอื่น เช่น แพลทินัม มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐานน้อยกว่า ($E_0 = 1.2 \text{ V}$) จึงทำให้การดึงอิเล็กตรอน ออกมาจากกระบวนการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron hole recombination) และการผลิต ตัวออกซิไดส์บนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ทำได้ดีกว่า ส่งผลให้ประสิทธิภาพในกระบวนการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย จากงานวิจัยของ Sakthivel และคณะ (Sakthivel .; & et al 2004) ศึกษาการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยแพลทินัม พาลาเดียม และทองคำ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายสาร Acid Green 16 ภายใต้การฉายแสงที่มีความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทองคำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้สูงสุด

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูร่วมกับแผ่นไทเทเนียม ท่อนานา-ไทเทเนียมไดออกไซด์ และมุ่งพัฒนาประสิทธิภาพของท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเคลือบอนุภาคทองคำ จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงในช่วงวิสิเบิล

ความมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า
2. เพื่อศึกษาการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูร่วมกับแผ่นไทเทเนียม ท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

ความสำคัญของการวิจัย

ทราบถึงการย่อยสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูร่วมกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของแผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า
2. ศึกษาลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FESEM)
3. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)
4. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูว์ เอ็มเมท เทลเลอร์ (Brunauer–Emmett–Teller; BET)
5. ทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูร่วมกับแผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิลิเบิลสเปกโทรสโคป (UV-VIS spectroscope; UV-VIS)
6. ศึกษาหมู่ฟังก์ชันหลังการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)
7. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

สมมุติฐานในการวิจัย

ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำมีประสิทธิภาพในการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูได้ดีกว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. สามารถสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า
2. สามารถกำจัดสารละลายเมทิลีนบลูซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีอยู่จริงในสภาวะแวดล้อม

บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในการวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีเรียงเรียงเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและนำเสนอความรู้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยใช้ฟิล์มท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน เพื่อสามารถเป็นพื้นฐานสำหรับผู้ประกอบการใช้ประโยชน์จากงานวิจัยนี้ต่อไป ซึ่งนำเสนอตามหัวข้อดังต่อไปนี้

1. ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Nanotubes)
2. ปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Photocatalysis)
3. อนุภาคทองคำ (Au particles)
4. เมทิลีนบลู (Methylene blue)
5. การศึกษาลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FESEM)
6. การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)
7. การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูนาว์ เอ็มเมท เทลเลอร์ (Brunauer–Emmett–Teller; BET)
8. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)
9. การทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคป (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS)
10. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Nanotubes)

1.1 ข้อมูลเบื้องต้นของไทเทเนียม

ไทเทเนียมเป็นโลหะในกลุ่มทรานซิชันจัดเป็นธาตุที่มีอยู่มากในโลก และอยู่ในรูปสารประกอบของแร่ จึงต้องสกัดออกมาเพื่อให้ได้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ ไทเทเนียมบริสุทธิ์มีเลขอะตอม 22 มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Electron configuration) คือ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ และมีน้ำหนักอะตอม 47.867 รัศมีอะตอมไทเทเนียมเท่ากับ 147 พิโคเมตร (pm) มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดคือ 1667 องศาเซลเซียส และ 3285 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่ความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้องคือ

4.50 กรัมต่อเซนติเมตร (gcm^{-1}) และมีสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส คือ 42.0 ไมโครโอมเซนติเมตร ($\mu\Omega\text{-cm}$) ไทเทเนียมทำปฏิกิริยาได้ดีกับพวกสารที่ไม่ใช่โลหะ (Non-metal) โดยเฉพาะอย่างยิ่งออกซิเจนไฮโดรเจนและไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงซึ่งสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ทางเคมีที่มักจะเกิดขึ้นมากที่สุดคือ 4+ ซึ่งสารประกอบที่จะมีโอกาสเกิดขึ้นมากก็คือโมเลกุลจำพวกไดออกไซด์และเตตระคลอไรด์ เพราะมีสถานะออกซิเดชันเป็น 4- ดังนั้นโครงสร้างที่จะเกิดขึ้นจะอยู่ในรูปไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) เป็นส่วนใหญ่ (พีรพงศ์ ยศประยูรศักดิ์. 2551: 10)

1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือไทเทเนีย เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความคงทนต่อปฏิกิริยาเคมี (Chemical stability) ไม่มีความเป็นพิษ (Non-toxic nature) และราคาไม่แพง จึงสามารถนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานในด้านต่างๆ ดังนี้ การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น การเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และการเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดซิลิกอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางด้านการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวจับก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน (Srimuangmak, K.; & Niyomwas, S. 2011: 435) นอกจากนี้ไทเทเนียมถูกนำมาใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (Biomaterial) เพราะมีคุณสมบัติที่สามารถเข้ากับร่างกายของมนุษย์ได้ เช่น กระดูกเทียม ข้อเข่าเทียม รากฟันเทียม

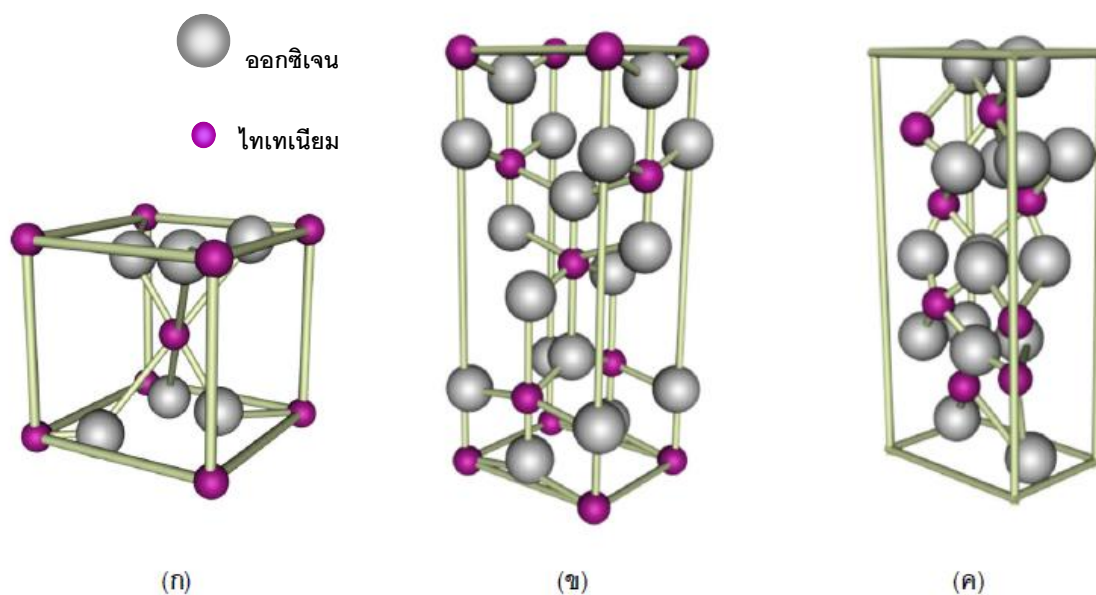
1.3 ผลึกและโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีเฟส (Phase) ที่สำคัญ 3 เฟส คือ บรูคไคต์ (Brookite) อะนาทาส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) ซึ่งเฟสบรูคไคต์นั้นมีโอกาสพบได้น้อยมาก โดยแต่ละเฟสจะถูกนำไปใช้งานในด้านที่แตกต่างกัน เนื่องจากแต่ละเฟสจะมีการจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรา (TiO_6^{2-}) แตกต่างกัน จึงมีผลให้แต่ละเฟสมีสมบัติบางประการที่แตกต่างกันดังตาราง 1 และโดยทั่วไปแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์นั้นจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติ

ตาราง 1 สมบัติทางผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Khataee & G. Ali Mansoori. 2012: 5) (Ulrike Diebold. 2003: 62)

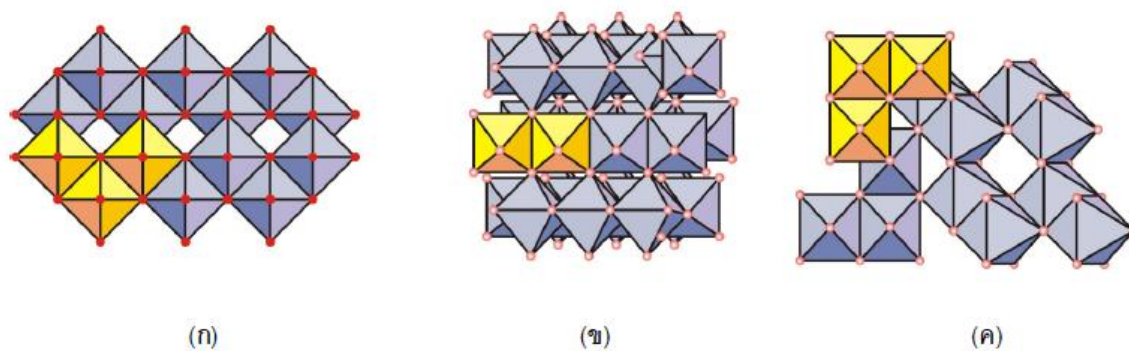
Crystal Structure	Density (kg/m ³)	System	Cell parameter (nm)		
			A	b	c
Rutile	4240	Tetragonal	0.4584		0.2953
Anatase	3830	Tetragonal	0.3758		0.9514
Brookite	4170	Orthorhombic	0.9166	0.5436	0.5135
Atomic radius (nm)	O	0.066 (Covalent)	Ionic radius (nm)	O ²⁻	0.14
	Ti	0.146 (Metallic)		Ti ⁴⁺	0.064

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสอะนาเทสและรูไทล์จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งประกอบไปด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดรา (TiO₆²⁻) มาเชื่อมต่อกันในแต่ละออกตะฮีดรานั้นจะประกอบด้วย Ti⁴⁺ อยู่ตรงกลางและถูกล้อมรอบด้วย O²⁻ แต่การเชื่อมต่อกันของออกตะฮีดราในทั้งสองเฟสนั้นจะแตกต่างกันออกไป ในกรณีของเฟสรูไทล์นั้นจะเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบและมุมของออกตะฮีดราในการเชื่อมต่อโดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดราจะถูกเชื่อมต่อกันทำให้เกิดเป็นเส้นตรง (Linear chain) และแต่ละเส้นนั้นจะถูกเชื่อมต่อกันโดยใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน ส่วนในกรณีของเฟสอะนาเทสนั้น การเชื่อมต่อกันของออกตะฮีดราจะเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบร่วมกันเท่านั้น (S. S. Watson.; & et al. 2003: 215) ส่วนบรูคไคท์การเชื่อมต่อกันของออกตะฮีดราของขอบและมุมอยู่ในรูปแบบของโครงสร้างออร์โธรอมบิค (Orthorhombic) (Alireze Khataee & G. Ali Mansoori. 2012: 6) ซึ่งแต่ละเฟสนั้นแสดงดังภาพประกอบ 1 และ 2



ภาพประกอบ 1 ยูนิตเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) รูไทล์ (ข) อะนาทาส (ค) บรูคไซด์

ที่มา: Alireze Khataee & G. Ali Mansoori. (2555). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Application*. p 1.

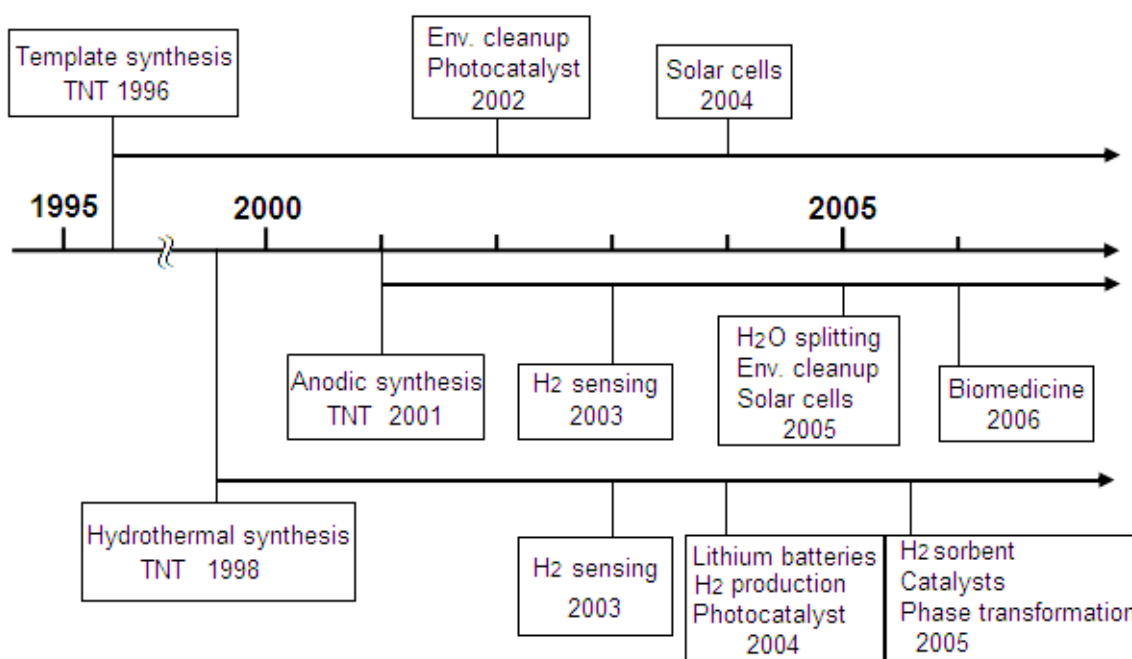


ภาพประกอบ 2 โครงสร้างผลึกของ (ก) อะนาทาส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไซด์

ที่มา: Alireze Khataee & G. Ali Mansoori. (2555). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Application*. p 1.

1.4 ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น สามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายรูปแบบ เช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticles) เส้นใยนาโน (Nanofibres) แท่งนาโน (Nanorods) นาโนริบบอน (Nanoribbons) ลวดนาโน (Nanowires) และท่อนาโน (Nanotubes) ซึ่งโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโครงสร้างที่ได้รับความนิยมอย่างมาก จึงมีการพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง แสดงถึงภาพประกอบ 3 เนื่องจากมีสมบัติการขนถ่ายอิเล็กตรอนได้ดี ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้รวดเร็วในท่อนาโน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะนี้ เมื่อถูกกระตุ้นโดยพลังงาน ทำให้เกิดการปลดปล่อยของอิเล็กตรอนได้รวดเร็วกว่ารูปแบบอื่น ทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และยังสามารถนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อนาโนไปประยุกต์ใช้เป็นเพื่อประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น ด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electronics) ด้านแสง (Optics) ด้านพลังงานทดแทน (Energy Storage) และด้านการแพทย์ (Biomedicine) (Hai-chao Liang.; & et al.2010)

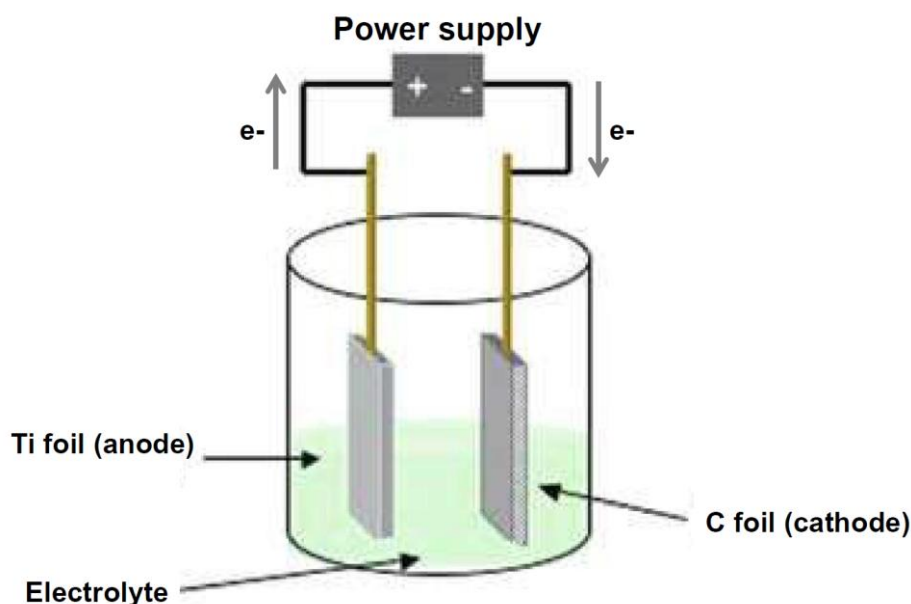


ภาพประกอบ 3 การพัฒนาและการประยุกต์ใช้ของโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ที่มา: Hai-chao Liang.; & et al. (2010). Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanotubes. *Solid State Phenomena*, 162: p 297.

1.5 การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

กระบวนการแอนโนไดเซชัน (Electrochemical Anodisation Process) เป็นเทคนิคหนึ่งของกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนแปลงสภาพพื้นผิวของโลหะ โดยการทำให้เกิดฟิล์มออกไซด์ (Protective oxide film) บนพื้นผิวของโลหะ เพื่อให้โลหะสามารถป้องกันการกัดกร่อนได้มากขึ้น โดยการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ร่วมกับเครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC Power Supply) ซึ่งจะต้องให้โลหะตัวอย่างอยู่ด้านขั้วบวกหรือขั้วแอโนด (Anode) และโลหะชนิดอื่นอยู่ด้านขั้วลบหรือขั้วแคโทด (Cathode) โดยส่วนใหญ่จะใช้แผ่นแพลทินัม หรือบางครั้งใช้เป็นแท่งคาร์บอน (Grimes; & Mor. 2009: 2) ดังภาพประกอบ 4

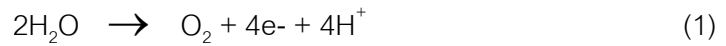


ภาพประกอบ 4 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าในการแอนโนไดซ์แผ่นตัวอย่างไทเทเนียม

ที่มา: ปรับปรุงจาก Craig A. Grimes; & Gopal K. Mor. (2009). *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. p 2.

1.5.1 กลไกของการก่อตัวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการแอนโนไดเซชัน

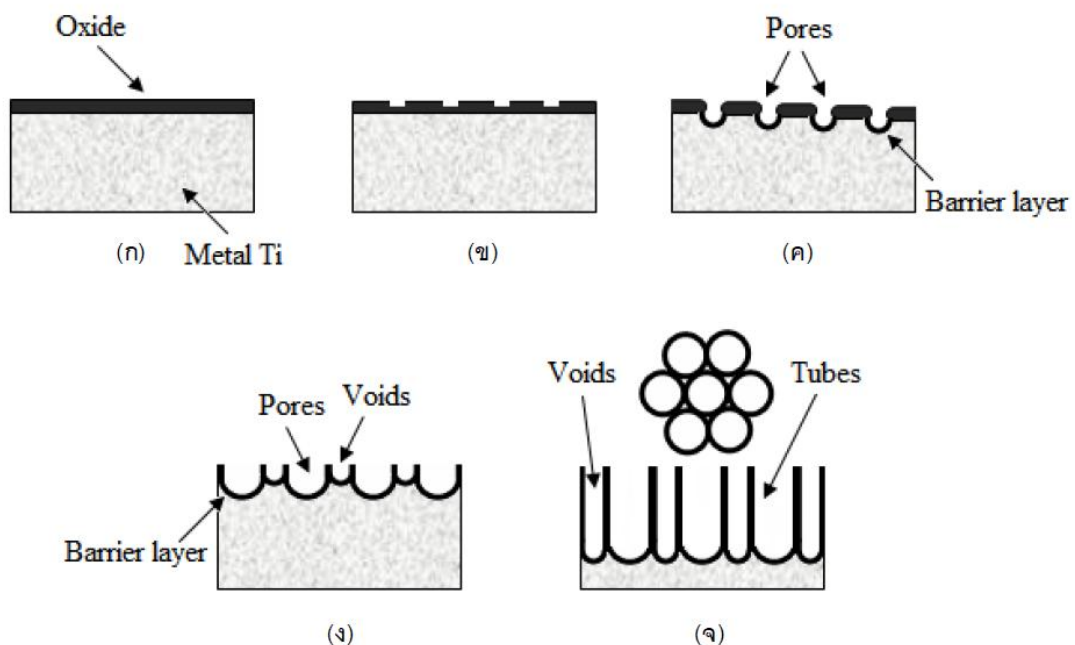
การก่อตัวเริ่มต้นจากแผ่นไทเทเนียมทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดการก่อตัวของออกไซด์ที่ผิวไทเทเนียม โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาของไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) ออกซิเจนไอออน (O^{2-}) หรือไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ในอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการ



จากนั้นเกิดการก่อตัวของรูพรุนขนาดเล็กบนชั้นออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ เช่น กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) เนื่องจากฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ (F^-) อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีคุณสมบัติกัดกร่อน โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกัดกร่อนจะสลายตัวออกมาพร้อมกับฟลูออไรด์ไฮดรอกไซด์ (TiF_6^{2-}) ดังสมการ



เมื่อเวลาผ่านไปรูพรุนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มความลึกมากขึ้น และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจนมีลักษณะคล้ายคลึงกับท่อขนาดเล็กที่เรียงตัวตั้งฉากกับพื้นผิวไทเทเนียม อาจเรียกสิ่งที่เกิดขึ้นนี้ว่า ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ดังภาพประกอบ 5



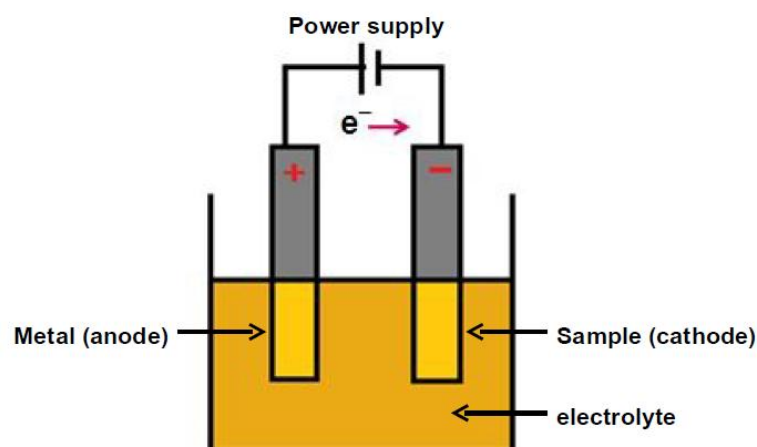
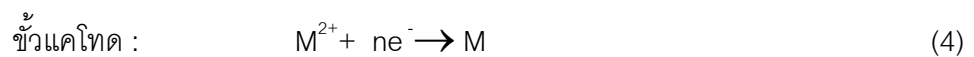
ภาพประกอบ 5 ลักษณะการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) การก่อตัวของชั้นออกไซด์ (ข) เริ่มเกิดรูพรุนขนาดเล็กบนชั้นออกไซด์ (ค) การเติบโตของรูพรุนมากขึ้น เกิดเป็นชั้น Barrier (ง) การขยายตัวของขนาดรูพรุนและการสลายตัวของชั้นออกไซด์เกิดเป็นผนังท่อ (จ) เกิดเป็นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างสมบูรณ์

ที่มา: Hai-chao Liang.; & et al.(2010). Photocatalytical Properties of TiO_2 Nanotubes. *Solid State Phenomena*. 162. p 304.

1.6 กระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating Process)

การชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า หมายถึงการนำเอาชิ้นงานหรือวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้ามากระทำเคลือบผิวด้วยโลหะด้วยไฟฟ้ากระแสตรง หลักการการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า คือนำชิ้นงานที่จะทำการชุบต่อเข้ากับขั้วลบหรือขั้วแคโทด (Cathode) ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (DC Power Supply) ส่วนโลหะที่จะไปเคลือบผิวบนชิ้นงานต่อเข้ากับขั้วบวกหรือขั้วแอโนด (Anode) (แต่ขั้วบวกไม่จำเป็นต้องเป็นโลหะชนิดเดียวกันกับโลหะที่ไปเคลือบบนชิ้นงานเสมอไป) ซึ่งเรียกว่า ตัวล่อ นำชิ้นงานและตัวล่อจุ่มลงไปใต้น้ำยาชุบหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ดังภาพประกอบ 6 แล้วปรับกระแสไฟฟ้าให้เหมาะสมก็จะทำให้ไอออนของโลหะที่จะเคลือบบนชิ้นงานวิ่งไปยังขั้วลบ ซึ่งเป็นชิ้นงาน แล้วรับอิเล็กตรอนที่ผิวของชิ้นงานกลายเป็นโลหะเคลือบบนชิ้นงาน ส่วนขั้วบวกถ้าเป็นโลหะชนิดเดียวกับโลหะไปเคลือบที่ผิวได้ของชิ้นงานก็จะละลายสู่น้ำยาชุบในรูปแบบของไอออนบวก (ภาณุสฤษฎี บุญคำ, 2555: 4)

จากภาพประกอบ 6 อิเล็กตรอนจะเคลื่อนไปสู่ขั้วแคโทด ทำให้ที่ขั้วมีปริมาณของอิเล็กตรอนมาก และ M^{2+} ซึ่งเป็นไอออนบวกก็จะเคลื่อนที่เข้ามารับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) กลายเป็นโลหะ M เกาะหรือเคลือบอยู่บนชิ้นงาน ขณะเดียวกันขั้วแอโนดซึ่งมีโลหะ M ต่ออยู่ก็จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ได้ M^{2+} ลงสู่สารละลายเพื่อชดเชยกับ M^{2+} ที่ลดลง ทำให้ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์คงที่ และอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนดไหลเข้าไปที่ขั้วบวก ทำให้กระแสไฟฟ้าครบวงจร ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด ดังนี้

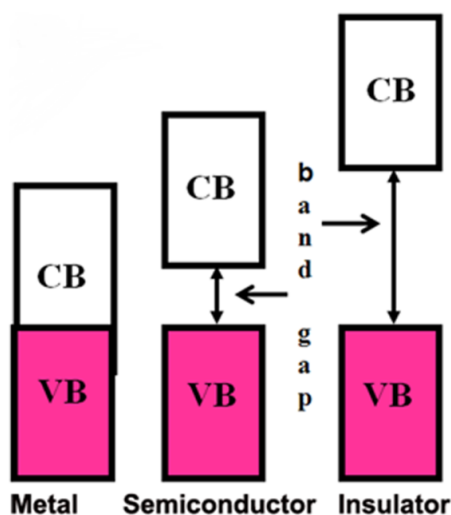


ภาพประกอบ 6 องค์ประกอบของเซลล์เคมีไฟฟ้าในการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

2. ปฏิริยาการเร่งด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide Photocatalysis)

2.1 ปฏิริยาการเร่งด้วยแสง (Photocatalytic)

ปฏิริยาโฟโตคะตะไลติก หรือปฏิริยาการเร่งด้วยแสง (Photocatalytic) เป็นปฏิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาร่วมกับการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้นการเกิดปฏิริยาการเร่งด้วยแสงจึงต้องอาศัยองค์ประกอบสองอย่าง คือ ตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst) และพลังงานแสง ตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากในสารกึ่งตัวนำมีระยะห่างระหว่างแถบวาเลนซ์ (Valence band; VB) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band; CB) หรือที่เรียกว่า แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap; BG) ค่อนข้างมาก ดังภาพประกอบ 7 แต่ในโลหะทรานสิชัน (Transition metal) VB และ CB จะอยู่ติดกัน ทำให้อิเล็กตรอน (Electron, e) ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไปที่ CB มีโอกาสกลับไปที่ VB ได้และส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาลดลง ดังนั้นจึงไม่นิยมใช้โลหะทรานสิชันหรือโลหะตัวนำเป็นตัวเร่งปฏิริยาโฟโตคะตะไลติก สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่นิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาในการศึกษาวิจัยมากที่สุด คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) หรือไททาเนียเนื่องจากมีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดี มีเสถียรภาพทางเคมีสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก (Y.D. Hou.; & et al. 2008) (ณัฐญา คุ่มทรัพย์. 2556)



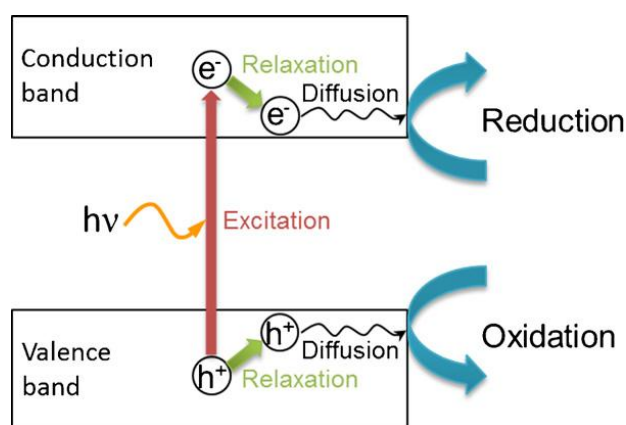
ภาพประกอบ 7 แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุ

ที่มา: Manoj A. Lazar.; & et al. 2012. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts* 2. p 572.

2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น จะมีแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกันในแต่ละเฟส โดยบรูคไคท์ (BG ประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) อะนาเทส (BG ประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์) และรูไทล์ (BG ประมาณ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์) (M. Pelaez.; & et al. 2012) ซึ่งมากกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ เช่น เพอริคออกไซด์ (Fe_2O_3) ทังสเทนออกไซด์ (WO_3) โดยความสามารถของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยหลายประการ เช่น โครงสร้างและขนาดของผลึก ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิว พื้นผิวจำเพาะ ความพรุน และสมบัติอื่น ๆ ปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อการผลิตคู่อิเล็กตรอน-โฮล การดูดซับบนพื้นผิว และกระบวนการรีดอกซ์ (Y. Bessekhoud.; & et al. 2003)

โดยทั่วไปแล้วหลักการและกลไกการย่อยสลายสารที่เป็นมลพิษชนิดต่าง ๆ ในน้ำมีปัจจัยที่สำคัญที่จะทำให้กระบวนการการย่อยสลายเกิดขึ้นได้ดีนั้น ได้แก่ ความยาวคลื่นแสงที่มากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจน น้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลักการของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารกึ่งตัวนำ คือ ถ้ามีแถบช่องว่างพลังงานที่เหมาะสมกับช่วงความยาวคลื่นที่ให้เข้าไปจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นได้เมื่อได้รับพลังงานแสงในรูปพลังงานโฟตอนมากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานนี้เราเรียกว่า พลังงานกระตุ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นด้วยแสงอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้าทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะวิ่งกระจายอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ ดังภาพประกอบ 8

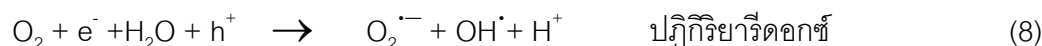


ภาพประกอบ 8 กลไกของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์

ที่มา: K. Nakata.; & A. Fujishima. 2012. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*. p 169–189.

ปฏิกิริยาที่แถบวาเลนซ์ (Valence band) ซึ่งมีโฮลอยู่นั้น อธิบายได้ว่าอิเล็กตรอนจากสารละลายหรือเรียกว่า ตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) จะเคลื่อนไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยที่โฮลจะทำปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical; OH^\cdot) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) ที่แรง ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ได้ อีกทางด้านหนึ่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) คือ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนจากแถบการนำไฟฟ้าไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ในปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเจน (O_2) ที่ถูกดูดซับจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งทำให้เกิดเป็นไอออนซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide radicals; $O_2^{\cdot-}$) และเมื่อซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลทำปฏิกิริยากับโฮลได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ($HO_2^{\cdot-}$) ในน้ำ ถ้า $HO_2^{\cdot-}$ รวมกัน ผลที่ได้คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และออกซิเจน (O_2) ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบการนำ หรือจากซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล และกลายเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ ดังนั้นไฮดรอกซิลเรดิคัลอาจถูกสร้างขึ้นโดยปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ในน้ำได้ (นัตดา เวชชากุล. 2555) (K. Nakata.; & A. Fujishima. 2012)

ซึ่งสามารถเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยแสงเป็นดังนี้



2.3 ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง

ข้อมูลการใช้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ นั้น มีการศึกษากันอย่างต่อเนื่องแสดงดังตาราง 2

ตาราง 2 ประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ (ชลดดา วีรการณวงศ์. 2554)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประเภทสารอินทรีย์
Anatase TiO_2	Methyllic orange
TiO_2 , ZnO	Organic sulfide compounds
TiO_2	Oxalic acid, maleic acid, 1,2,3-THB

ตาราง 2 (ต่อ)

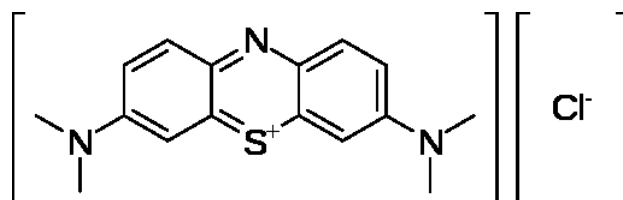
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ประเภทสารอินทรีย์
TiO ₂	Benzamide
TiO ₂	Rhodamine B
TiO ₂	Methyl orange
TiO ₂ (fibre)	Phenol, formic acid
TiO ₂ /Si on black sand	Cationic and anionic dyes
TiO ₂ , CuO/TiO ₂	Nitrogen oxide
TiO ₂ -coated pellets	Phenol
TiO ₂ /CNT	Acridine dye
TiO ₂ /NT	Methylene

3. อนุภาคทองคำ (Au particles)

ทองคำเป็นโลหะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ดังนั้นเมื่อสัมผัสกับอากาศ สีของทองจะไม่หมองและไม่เกิดสนิมทองคำบริสุทธิ์จะไม่ทำปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical inactive) ได้ง่ายจึงทนต่อการผุกร่อนและไม่เกิดสนิมกับอากาศ (Oxidize) และเฉื่อยต่อสารเคมีส่วนใหญ่ แต่มีปฏิกิริยากับคลอรีน ฟลูออรีน น้ำประสานทอง สามารถนำไฟฟ้าและสะท้อนความร้อนได้ดี เป็นที่รู้กันดีว่าโลหะทรานซิชันส่วนใหญ่มีความว่องไวสูงและสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี เช่น นิกเกิล แพลทินัม ทองแดง เงิน เป็นต้น ในขณะที่โลหะทองไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากทองมีความว่องไว (Active) ทางเคมีต่ำ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1987 ฮารูตะ (Masatake Haruta) นักวิจัยจาก Tokyo Metropolitan University ได้เสนองานวิจัยที่ระบุว่าทองที่กระจายตัวอยู่บนผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Au/TiO₂) แสดงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมากในปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO และยังพบอีกว่าทองสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าแพลทินัม ได้มีการอธิบายถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่อาจมีผลต่อสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของทอง เช่น ขนาดของอนุภาคทอง ประจุของอนุภาคทอง อันตรกิริยาระหว่างทองและตัวดูดซับ (Metal-support interaction) (Britt Hvolbaek.; & et al. 2007: 15)

4. เมทิลีนบลู (Methylene blue)

เมทิลีนบลู นิยมใช้เป็นสีย้อมในอุตสาหกรรม เป็นสารเคมีที่ไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Chemically inert) มีความเป็นพิษ และเสถียร (Stable) ในสิ่งแวดล้อม เมทิลีนบลูนั้น ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Non-biodegradable) พบมากที่สุดในอุตสาหกรรมน้ำเสีย จึงเป็นเรื่องยากที่จะสามารถแยกเมทิลีนบลูออกจากน้ำเสีย เพราะละลายน้ำได้ดี ทำให้เกิดผลเสียต่อระบบนิเวศและมนุษย์โดยตรง ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสามารถลดหมูฟังก์ชันในเมทิลีนบลูได้ ทำให้ความเข้มข้นลดลง โดยครึ่งชีวิต (Half-life) ของเมทิลีนบลู อยู่ที่ประมาณ 5 – 6.5 ชั่วโมง



ภาพประกอบ 9 โครงสร้างเคมีของเมทิลีนบลู

ที่มา: Chau Thanh Nam.; & et al. (2012). *Bulletin of Materials Science*. 36, p 480.

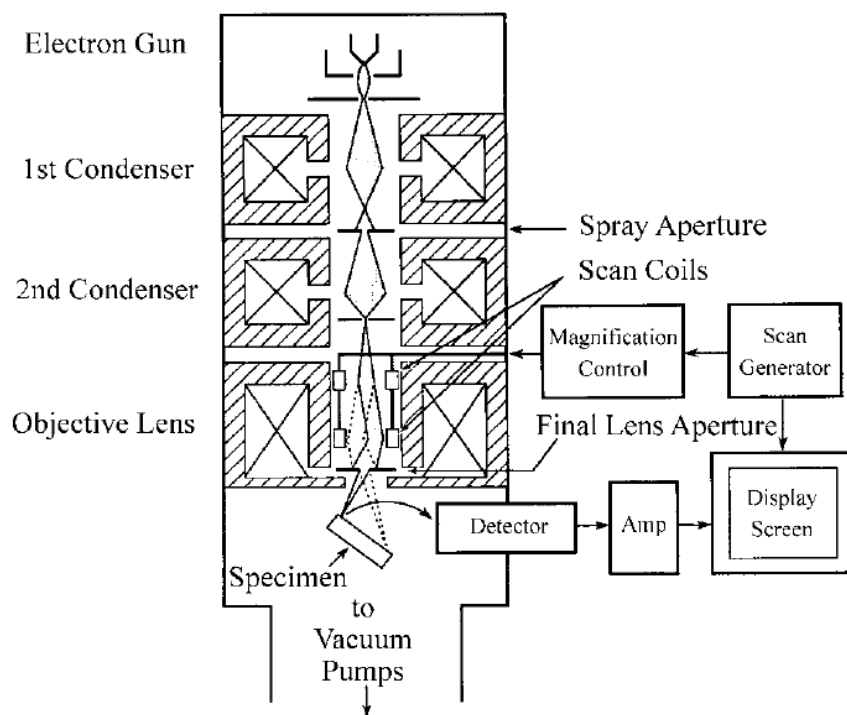
5. การศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FESEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิตภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) จะ

เห็นได้ว่า FESEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัย ด้วยกำลังขยายที่สูง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาค

5.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของ SEM แสดงในภาพประกอบ 10 ส่วนบนสุด เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ ซึ่งมีสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0 – 30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดย ช่องเปิด (Aperture) ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กัน ตามลักษณะการใช้งาน



ภาพประกอบ 10 โครงสร้างการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)

ที่มา: Yang Leng. (2008). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. p 122.

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก ที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมแสงอิเล็กตรอน (Electron optics) เนื่องจากเป็นเลนส์ที่ทำ

หน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง (Demagnification) ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ขูดสุดท้ายนั้น จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยม คล้ายกับการกวาดภาพบนจอโทรทัศน์ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณ (Signal) ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ SEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ เหล่านั้น แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป (บัญชา ธนบุญสมบัติ; และคณะ. 2544: 4)

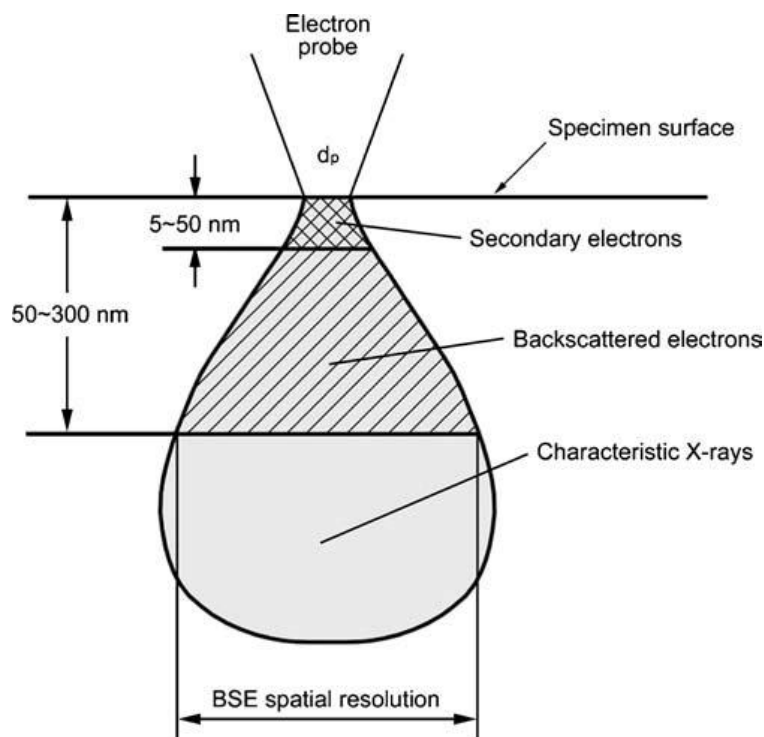
5.2 สัญญาณแบบต่างๆ (Various Types of Signal)

สัญญาณภาพแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับพื้นผิวตัวอย่าง และอันตรกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นดังที่แสดงไว้ในภาพประกอบ 11 ดังนี้

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่ายบางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 50 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-ray Image) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M) ถูกกระตุ้น (Excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่แทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา; และคณะ. 2543: 292-291)



ภาพประกอบ 11 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ

ที่มา: Yang Leng. (2008). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. p 130.

5.3 ลักษณะของตัวอย่างและชนิดของ SEM

สำหรับ SEM แบบที่ต้องการสภาพสุญญากาศสูง ตัวอย่างที่ต้องการจะศึกษาต้องแห้ง ไม่มี ความชื้น และไม่ปนเปื้อนสารจำพวกไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมัน เพราะเมื่อขึ้นงานอยู่ภายใต้ สุญญากาศ ความชื้นหรือสารไฮโดรคาร์บอนจะแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ชัดขวางเส้นทางของ อิเล็กตรอน ทำให้ภาพที่ได้ไม่ชัดเจน อีกทั้งโมเลกุลเหล่านี้อาจไปเกาะส่วนต่าง ๆ ของกล้อง เช่น ผิวของ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เป็นเหตุให้แหล่งกำเนิดมีอายุการใช้งานสั้นลง หากตัวอย่างเป็นวัสดุที่ไม่นำ ไฟฟ้าต้องเคลือบผิวหน้าชิ้นงานฟิล์มที่นำไฟฟ้าบาง ๆ ซึ่งวัสดุที่นิยมนำมาใช้เคลือบผิว ได้แก่ ทอง ทอง ผสมแพลทินัม และคาร์บอน การเคลือบด้วยทองหรือทองผสมแพลทินัมจะได้ภาพที่คมชัดกว่าการ เคลือบด้วยคาร์บอน แต่จะทำให้ข้อมูลทางเคมีของเทคนิค EDS บิดเบือนไปได้ในกรณีที่ต้องการ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

สำหรับตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าอาจไม่ต้องทำการเคลือบได้ โดยเลือกใช้ความต่างศักย์น้อย ๆ (ต่ำกว่า 3 kV) ซึ่งภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมจะไม่เกิดการสะสมประจุที่ผิว (Charging) เนื่องจาก

ปริมาณกระแสเข้าให้เท่ากับกระแสออก หรือเลี้ยงไปใช้ SEM แบบสุญญากาศต่ำแทน (บัญชา ธนบุญสมบัติและคณะ. 2544: 15)

6. การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

เทคนิคการทดลองเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน (XPS) เป็นเทคนิคหนึ่งทาง Spectroscopy ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และสถานะอิเล็กตรอน (Electronic state) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง

6.1 หลักการของเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป

หลักการพื้นฐานของโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี คือ โฟตอน (Photon) 1 โฟตอน เข้าไปชนอะตอมและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม โดยพลังงานของโฟตอน 1 โฟตอน (คชาวุธ ภาชนะ. 2554: 70-72) สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$E = h\nu \quad (9)$$

โดย E คือ พลังงานของโฟตอน 1 โฟตอน
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) มีค่า 6.62×10^{-23} J.s
 ν คือ ความถี่ของการแผ่รังสี (Hz)

เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์จะทำให้เกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) หรืออาจเรียกว่า การปลดปล่อยเนื่องจากแสง (Photoemission) โดยอะตอมถูกไอออไนซ์ (Ionised) และอิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ดังภาพประกอบ 12 ซึ่งเขียนให้อยู่ในรูปสมการพลังงานดังนี้ (Terry L. Alford.; & et al. 2007: 203-204)

เมื่ออะตอม A ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์

$$E(A) + h\nu = E(A^*) + E_{kin} + \Phi \quad (10)$$

โดยทั่วไป พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ จึงสามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$$E_{kin} = h\nu - [E(A^*) - E(A)] - \Phi \quad (11)$$

โดย E_{kin} คือ พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

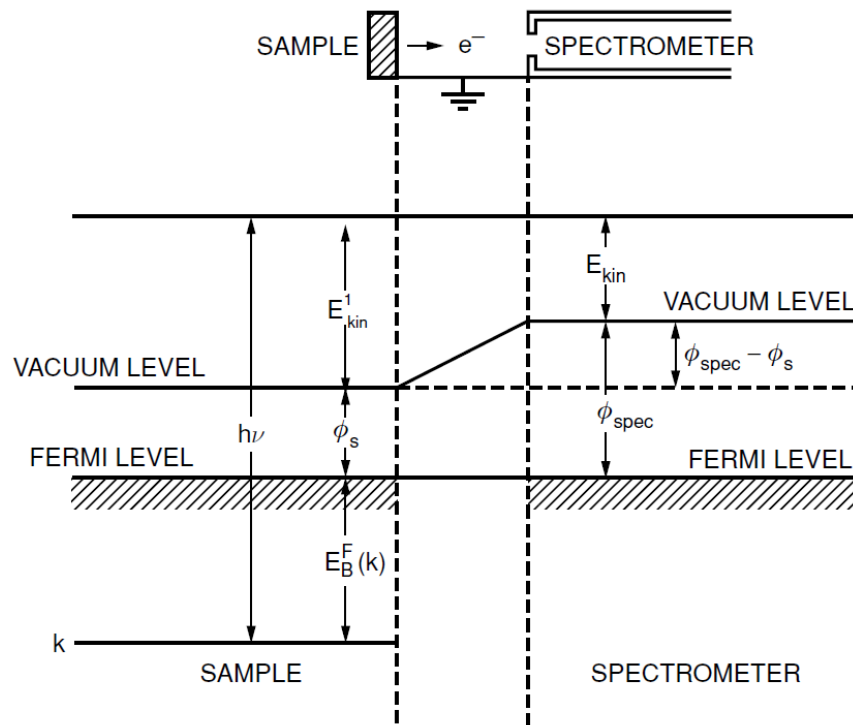
Φ คือ ฟังก์ชันงาน (Work function)

เทอมสุดท้ายในสมการ (11) แสดงถึงความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกทำให้เป็นไอออน (Ionised atoms) และอะตอมที่เป็นกลาง (Neutral atoms) ซึ่งโดยทั่วไปจะถูกเรียกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, E_B) ของอิเล็กตรอนดังนั้นสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (12)$$

โดย E_B คือ พลังงานยึดเหนี่ยว

พลังงานยึดเหนี่ยว (E_B) เป็นพลังงานที่ใช้ในการดึงอิเล็กตรอนจากระดับเริ่มต้นจนถึงระดับสุญญากาศและพลังงานจลน์ (E_{kin}) ของโฟโตอิเล็กตรอนจะแสดงดังสมการ (12) โดยปกติพลังงานยึดเหนี่ยวของระดับพลังงานในของแข็งอาจถูกตรวจวัดเทียบกับระดับเฟอร์มิ (Fermi level) ของของแข็งมากกว่าระดับสุญญากาศ (คทาฐ ภาชนะ. 2554: 73)



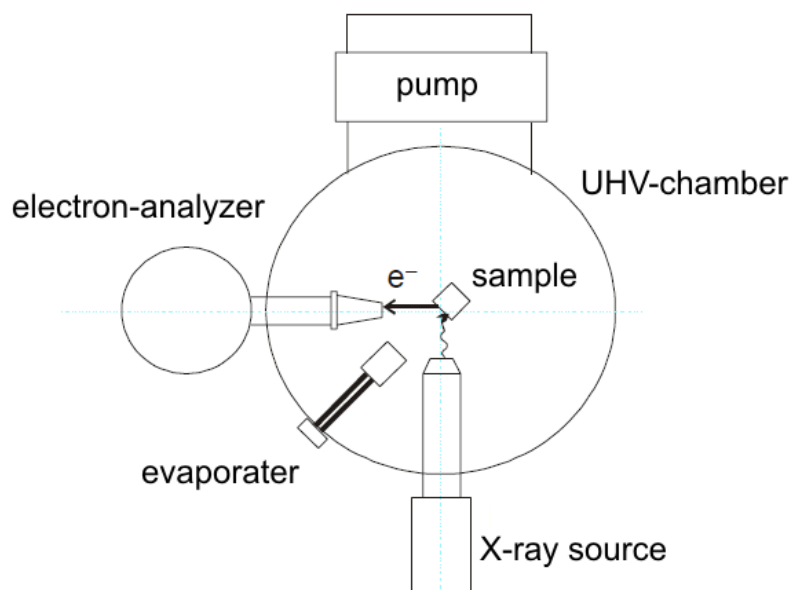
ภาพประกอบ 12 ระดับพลังงานจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของการปลดปล่อยเนื่องจากแสง

ที่มา: Terry L. Alford.; & et al. (2007). *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. p

204.

6.2 ส่วนประกอบหลักของเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาด้วยเทคนิค XPS แสดงดังภาพประกอบ 13 ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้



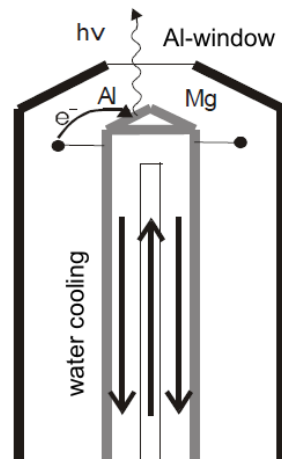
ภาพประกอบ 13 ส่วนประกอบหลักของเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี

ที่มา: www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika/fp_master_/doc/Ma4_XPS1.pdf

สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2556

6.2.1 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source)

การทดลองด้วยเทคนิค XPS จะต้องใช้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานคงที่เพียงค่าเดียว (Fixed-energy radiation) ซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ ชนิดที่ขั้วแอโนดเป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ดังภาพประกอบ 14 ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานโฟตอน 1486.6 eV (AlK_{α}) และ 1253.6 eV (MgK_{α}) ตามลำดับ



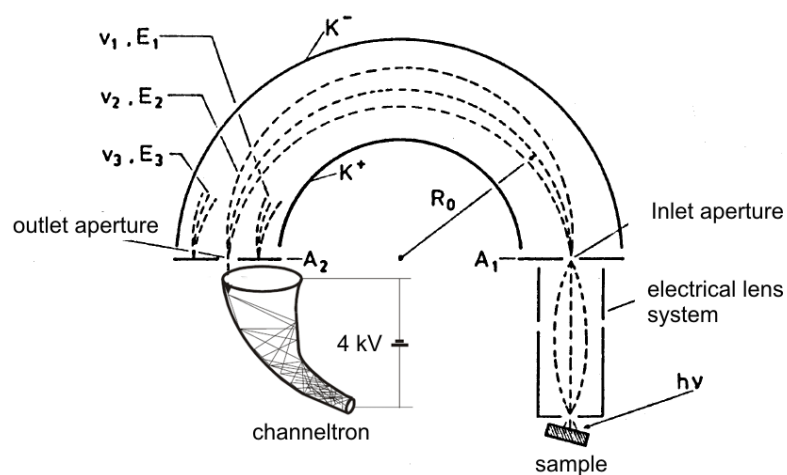
ภาพประกอบ 14 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

ที่มา: www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika/fp_master_/doc/Ma4_XPS1.pdf

สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2556

6.2.2 ตัววิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy analyser)

โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหนี่ยวนำโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic lens) ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) ดังภาพประกอบ 15



ภาพประกอบ 15 เครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyser (CHA)

ที่มา: www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika/fp_master_/doc/Ma4_XPS1.pdf

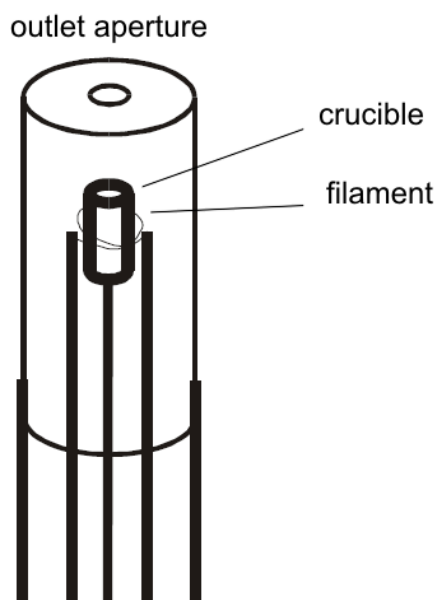
สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2556

6.2.3 สภาวะสุญญากาศ (High vacuum environment)

สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือ XPS ต้องเป็นสภาวะสุญญากาศเพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ

6.2.4 เครื่องระเหยหรือคอลลีเย็น (Evaporator)

คอลลีเย็นเป็นทอที่มีลักษณะถูกติดตั้งบน Electrical feed-through ซึ่งประกอบด้วยเบ้าหลอมโลหะแทนทาลัม (Tantalum)(จุดหลอมเหลวสูง) ที่มีซาแมเรียม (Samarium) และไส้หลอด (filament) พันรอบเบ้าหลอมโลหะดังกล่าวประกอบ 16 ไส้หลอดจะทำให้ร้อนโดยกระแสและร้อนขึ้นจากเบ้าหลอม



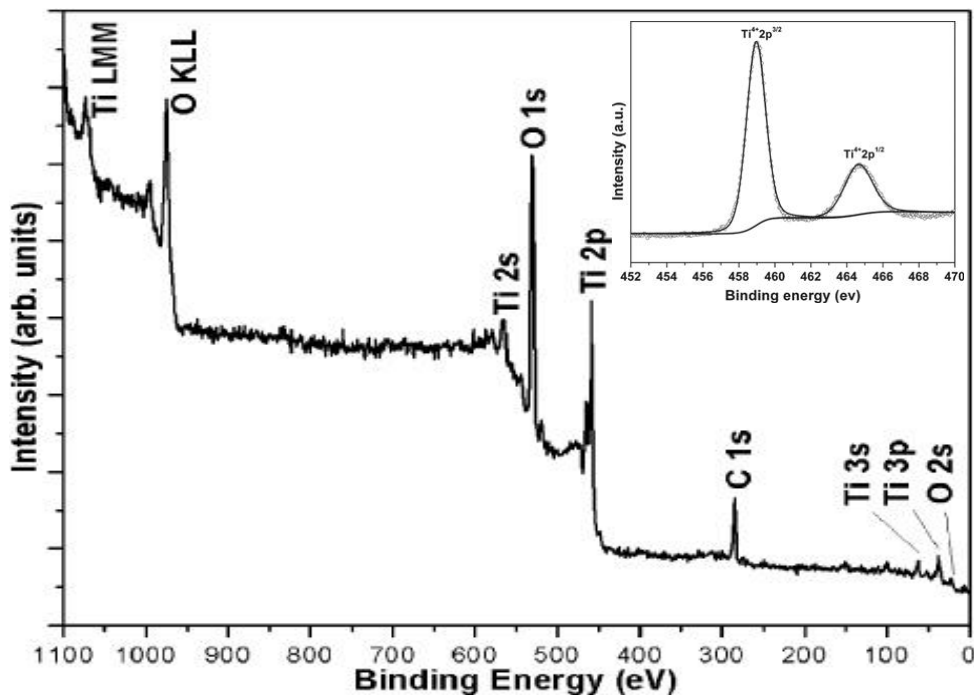
ภาพประกอบ 16 ส่วนประกอบของคอลลีเย็น (Evaporator)

ที่มา: www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika/fp_master_/doc/Ma4_XPS1.pdf

สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2556

6.3 ลักษณะสเปกตร้าของ XPS (ละอองนวล ศรีสมบัติ. 2555: 5)

สเปกตรัมของ XPS แสดงดังภาพประกอบ 17 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวกับค่าความเข้มของสัญญาณ ซึ่งบ่งบอกของปริมาณธาตุชนิดนั้นในสารตัวอย่าง



ภาพประกอบ 17 ตัวอย่างของสเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

ที่มา: E Hernández-Rodríguez.; & et al. (2013). Effect of electrode type in the resistive switching behavior of TiO₂ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 46(4).

พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวหนึ่งๆ จะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละอิเล็กตรอนที่ระดับชั้นพลังงานหนึ่ง ๆ ของแต่ละธาตุเท่านั้น ตัวอย่างแสดงในภาพประกอบ 17 ซึ่งเป็นสเปกตรัมในช่วงกว้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีการใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ชนิด Mg K_α โดยสามารถสังเกตเห็นพีคของอิเล็กตรอนของ Ti ที่ออร์บิทัล 2s 2p 3s และ 3p สรุปลักษณะที่สำคัญของสเปกตรัม ซึ่งมีความสำคัญต่อการแปลผลข้อมูลที่ได้ ดังนี้

- Photoemission peak ของอิเล็กตรอนวงในเป็นพีคที่แคบ (Narrow) มีรูปร่างเกือบจะสมมาตร มีความเข้มสูง (Intense) และยังพบการเลือนของสัญญาณที่ผลจากลักษณะทางเคมี นอกจากนี้มีการแยกของพีคหลักออกเป็นสองพีคซึ่งเป็นผลของอันตรกิริยา Spin-orbit coupling เช่น สองพีคของ Ti 2p_{1/2} และ Ti 2p_{3/2} ในภาพเล็กที่แทรกอยู่ในภาพประกอบ 17 กล่าวคือ เมื่ออิเล็กตรอนในชั้น 3p หลุดออกไปหนึ่งอิเล็กตรอนจากการชนของโฟตอนรังสีเอกซ์ อิเล็กตรอนที่เหลืออยู่จะสามารถจัดเรียงตัวในแบบ spin-up หรือ spin-down ทำให้เกิดอันตรกิริยาเชิงแม่เหล็กระหว่างอิเล็กตรอนกับ Orbital angular momentum ที่เรียกว่า Spin-orbit coupling ส่งผลทำให้เกิดการแยกพีคหลักเป็นสองพีคที่มีพื้นที่ใต้พีคไม่เท่ากัน

- พีคของ Auger electron ที่มีปรากฏพร้อมอยู่ด้วยกันกับโฟโตอิเล็กตรอนจาก Core level เสมอ ซึ่งสามารถแยกความต่างของพีคทั้งสองประเภทนี้ได้โดยอาศัยวิธีการเปลี่ยนค่าพลังงานของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ โดยตำแหน่งพีคของ Auger electron จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่ค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนวงในนั้นขึ้นอยู่กับพลังงานของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ตามสมการ (12)

จากที่กล่าวมานั้น สรุปได้ว่าข้อมูลที่สำคัญที่ได้จากเทคนิค XPS ในการวิเคราะห์พื้นผิวของสารตัวอย่างที่มีความลึกในระดับ 10 นาโนเมตรจากพื้นผิว ได้แก่

- การบ่งบอกชนิดของธาตุทุกตัว ยกเว้น H และ He
- การบ่งบอกปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง (ความคลาดเคลื่อนประมาณ $\leq \pm 10\%$)
- ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมของธาตุที่สนใจ เช่น เลขออกซิเดชัน อะตอมที่เกิดพันธะ
- การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีตามแนวขวาง (Lateral variation)

7. การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

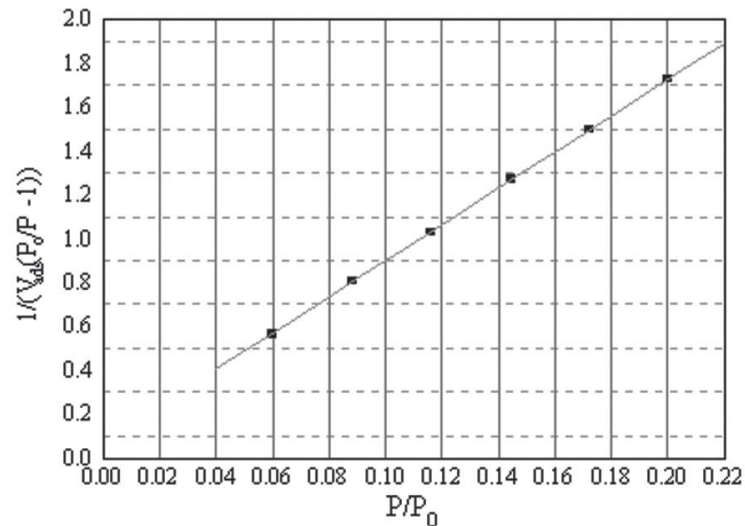
การวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธี BET (BET ย่อมาจาก Brunauer- Emmett-Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว ซึ่งขึ้นอยู่กับการศึกษาการดูดซับโดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถหาคำนวนหาพื้นที่ผิวภายในได้จากการดูดซับของ N_2

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (13)$$

สมการที่แสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆและปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้วเกิดการเป็นารดูดซับชั้นเดียวคือสมการของ BET แสดงในสมการ (13)

เมื่อ	P	คือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน
	P_0	คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
	V	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
	V_m	คือ ปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ทำให้เกิดการปกคลุมชั้นเดียว
	C	คือ ค่าคงที่

สมการนี้เขียนให้อยู่ในรูปของกราฟเส้นตรง $Y = a + bx$ เมื่อให้ X เป็น P/P_0 Y เป็น $P/V (P_0 - P)$, a คือจุดตัดแกน Y เป็น $1/V_m C$ และเทอม b ความชันเป็น $(C-1) / V_m C$ จากนั้นทำการเขียนกราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการ BET ดังภาพประกอบ 18



ภาพประกอบ 18 กราฟที่ได้จากการคำนวณในรูปเส้นตรงของสมการ BET

ที่มา: สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. (2555). การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ. 189: หน้า 22

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารหรือค่า V_m ที่ได้สมการ 13 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุลแล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (14)$$

โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม), N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล), a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (เท่ากับ $V_m / 22414$) S_0 คือพื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20}) (ตารางเมตร) และ W คือน้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

8. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปเป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic (IR) ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด เทคนิค FTIR นี้ มีความไวและใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่น ๆ IR เป็นหนึ่งในเทคนิค Spectroscopic ทั่ว ๆ ไปที่ใช้ในทางเคมีอินทรีย์และเคมีอนินทรีย์ โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ หรืออาจเรียกได้ว่าเป็นลายพิมพ์โมเลกุลสามารถแยกเป็น 2 ประเภท คือ Dispersive Infrared Spectroscopy และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ อะตอมทุกตัวในโมเลกุลจะมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุลโมเลกุลก็จะดูดกลืนรังสีจำนวนแถบการดูดกลืนทั้งหมดที่สังเกตได้ จะมีค่าไม่เท่ากับการสั่นมูลฐานของโมเลกุลทั้งหมดโดยจะมีค่าลดลงทั้งนี้ เพราะจะมีบางแถบพลังงานที่ไม่มีการตอบสนองต่อพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด

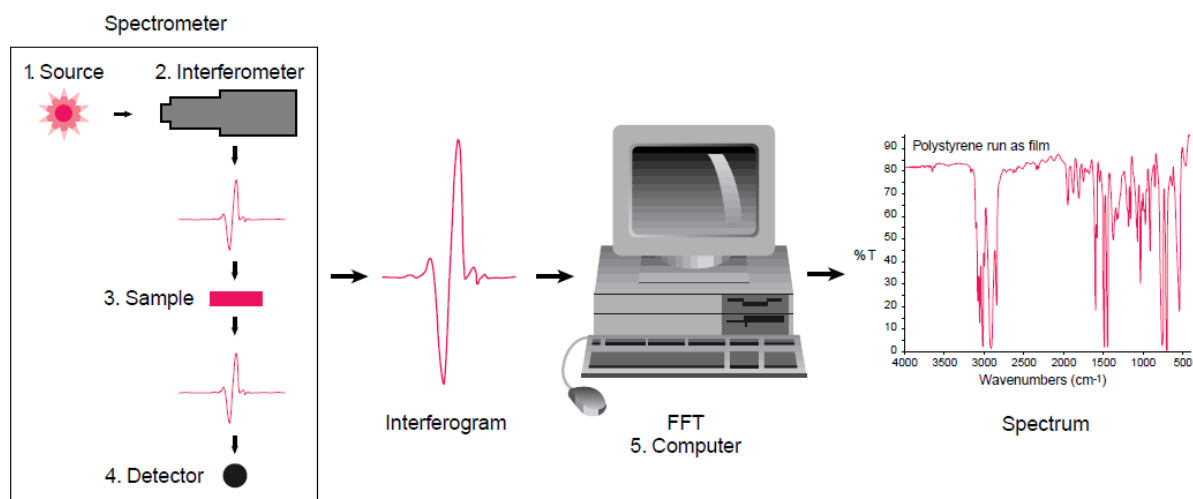
8.1 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป

รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ดังภาพประกอบ 19 ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ที่กระจกที่ตรึงอยู่กับที่โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากนํ้าฟิล์มบางของเจอร์มาเนียมวางลงบน KBr ที่ตัวแยกแสงลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่างและในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

Path difference ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสอง ถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของ Interferometer ยาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากันมีเฟสตรงกัน ทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda/2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศา การแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้าง เมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น λ รังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกัน

เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่น sine โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจ

วัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ขึ้นกับเวลาให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่



ภาพประกอบ 19 ส่วนประกอบหลักและกระบวนการของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

ที่มา: Thermo Nicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. From www.thermonicolet.com สืบค้นเมื่อวันที่ 30 ตุลาคม 2556

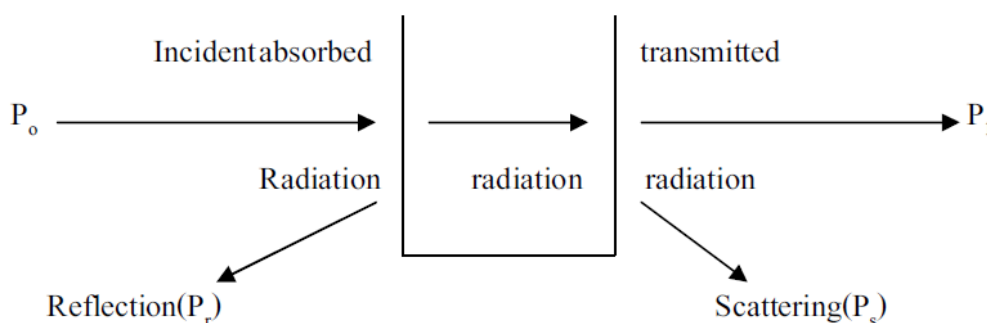
8.2 การประยุกต์ใช้งานของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคป

โดยทั่วไป IR/FTIR นั้น จะใช้ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ทุกประเภท และอนินทรีย์บางประเภท รวมถึงหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง เช่น อินทรีย์วัตถุ สี โลหะ พอลิเมอร์ พลาสติก เรซิน สารเคลือบยา ยาฆ่าแมลง หรือสารปนเปื้อน โดยทำการจับคู่สเปกตรัมของสารประกอบที่ต้องการเข้ากับสเปกตรัมอ้างอิง IR/FTIR ยังใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างและสถานะของไอโซเมอร์ ใช้ในการบ่งบอกองค์ประกอบของสารที่เป็นตัวเกิดปฏิกิริยา หรือใช้ในการศึกษาการเคลื่อนไหวของปฏิกิริยานอกจากนี้ ยังใช้ในการตรวจสอบปริมาณของสารผสมสารที่ไม่บริสุทธิ์ หรือสารที่เติมเข้าไปประมาณร้อยละ 1 และในบางกรณีนั้นสามารถตรวจสอบได้ต่ำถึงร้อยละ 0.01 (รัวชชัย เอี่ยมสิน. 2552: 24-27)

9. การทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคป (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS)

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 นาโนเมตร (nm) ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่ พวกสารอินทรีย์ (Organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำดี และมีสภาพไว (Sensitivity) สูง โดย อาจทำการวิเคราะห์หรืออยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปพิสูจน์ว่าสารตัวอย่งนั้นเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยด้วยเพื่อให้เกิดความแน่ใจ เช่น ใช้เทคนิคทาง IR หรือ NMR Spectroscopy

โดยทั่วไปเทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมตรี แต่ถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้นสารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอร์เมตรี (Colorimetry) (แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2554: 59-123)



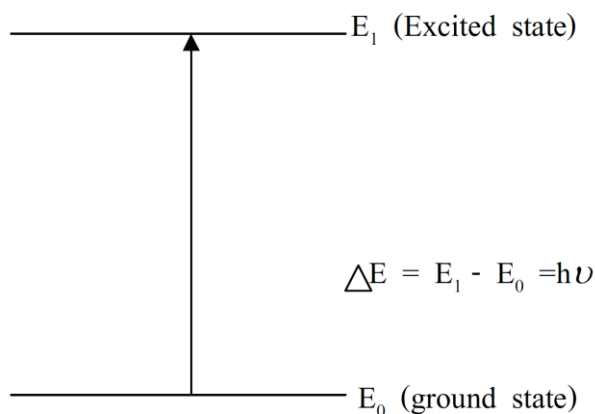
ภาพประกอบ 20 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีของแสง

ที่มา: แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. (2554). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เครื่องมือ*. หน้า

59.

เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกัน (Continuous beam of radiation) ผ่านเข้าไปในวัตถุใสจะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืนบางส่วนเกิดการสะท้อนบางส่วนเกิดการกระเจิง และบางส่วนผ่านทะลุออกมาดังแสดงในภาพประกอบ 20 ถ้าให้แสงที่ทะลุออกมานั้น ผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึมหรือเกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่งส่วนที่หายไปเรียกว่า Absorption

spectrum พลังงานที่ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state) ดังแสดงในภาพประกอบ 21



ภาพประกอบ 21 กระบวนการเกิดการกระตุ้น

ที่มา: แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ. (2554). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เครื่องมือ*. หน้า 59.

9.1 ขั้นตอนต่างๆ ของการวิเคราะห์โดยใช้ UV-VIS Spectrophotometric Techniques

ก่อนที่จะทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั้งทางคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์ ควรจะได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆ ที่สำคัญคือ

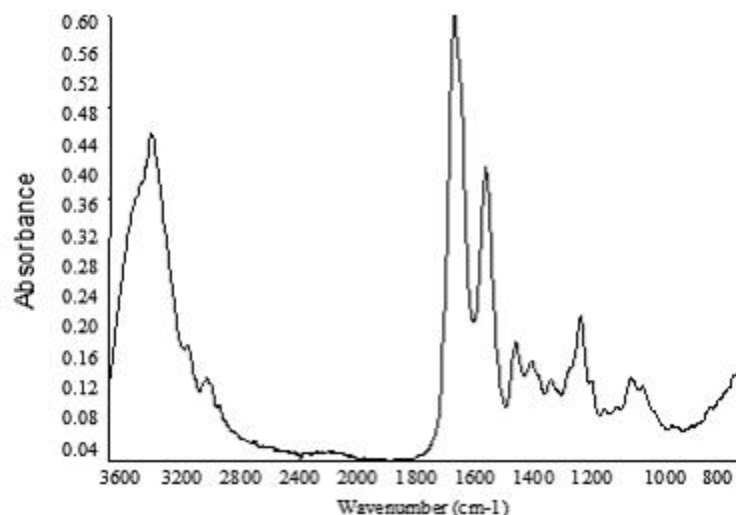
1. ศึกษาการเตรียมสารละลายตัวอย่าง โดยเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสมนั้นคือตัวทำละลายจะต้องไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงเดียวกับสารละลายตัวอย่าง โมเลกุลไม่ควรมี Conjugated system ในตาราง 3 เป็นตัวอย่างของตัวทำละลายที่ใช้เสมอๆ ใน UV-VIS Spectroscopy และค่าความยาวคลื่นที่ต่ำที่สุดที่จะใช้ได้ (Cut-off points)

ตาราง 3 ตัวทำละลายที่ใช้ได้ในช่วง UV-visible

ตัวทำละลาย	cut-off Points (nm)	ตัวทำละลาย	cut-off Points (nm)
Water	190	Isopropyl alcohol	210
Acetonitrile	190	Isooctane	220
Cyclohexane	210	Methanol	210
Chloroform	250	Diethyl ether	210
Carbontetrachloride	260	Ethanol	210
1,4 Dioxane	220	n-Hexane	220

2. เลือกใช้สภาวะของเครื่องมือให้ถูกต้อง นั่นคือหลอดกำเนิดแสง (Light sources) ที่จะใช้อาจเป็น Tungsten lamp หรือ Deuterium lamp ตลอดจนการเลือกใช้สลิทให้ถูกต้องด้วย

3. ศึกษาแอมพลิจูดสเปกตรัมโดยสแกน (Scan) ค่าแอมพลิจูดกับความยาวคลื่นจากสเปกตรัม จะทำให้ทราบว่าควรเลือก λ_{\max} ที่ความยาวคลื่นเท่าใด ดังภาพประกอบ 22 พีคที่สูงที่สุดคือ พีคที่ดีที่สุดที่จะใช้วัดค่าแอมพลิจูด



ภาพประกอบ 22 ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

ที่มา: แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ. (2554). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เครื่องมือ*. หน้า 85.

4. ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่จะทำให้ค่าแอมพลิจูดเปลี่ยนแปลงได้

1. ตัวทำละลาย

2. pH ของสารละลายซึ่งเป็นสิ่งสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ ซึ่งอยู่ในช่วงวิสิเบิล หรือใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีจำเป็นต้องควบคุม pH โดยทำให้บัฟเฟอร์หรืออาจใช้วิธีวัดที่ Isobestic point หรือ Isoabsorptive point ซึ่งค่าความยาวคลื่นที่ค่าแอมพลิจูดคงที่เมื่อสารละลายมี pH ต่างๆ กัน การวัดค่าแอมพลิจูดที่ Isobestic point นั้น ไม่ค่อยจะนิยมนัก เพราะค่าที่วัดได้ค่อนข้างต่ำ ทำให้วิธีการวิเคราะห์นั้นมีสภาพไว (Sensitivity) ลดลง

3. ตัวรบกวน (Interferences) มีหรือไม่มีถ้ามีจะต้องหาวิธีแก้ไขหรือหาทางกำจัดให้หมดไปเสียก่อนจึงจะวัดค่าแอมพลิจูดได้มีฉะนั้นจะได้ผลที่ไม่ถูกต้อง

4. ในกรณีที่ใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนควรจะต้องศึกษาความเสถียรของ

สารประกอบเชิงซ้อนเสียก่อน ตลอดจนเวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ ผลของการเติมสารละลายที่มากเกินไป เป็นต้น

5. ถ้าจะทำการวิเคราะห์หาปริมาณจะต้องเตรียมสารละลายมาตรฐานให้มีความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อทำการพามาตรฐานก็จะหาปริมาณตัวอย่างได้

ในกรณีทำการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ ซึ่งโดยปกติสารเหล่านั้นมักจะไม่มสีและไม่ดูดกลืนแสงในช่วงยูวีด้วย ดังนั้นส่วนใหญ่จึงใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีขึ้น เพื่อให้เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล เช่น ในการหาปริมาณของพวกไอออนโลหะนั้น นิยมใช้วิธีทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับพวกสารอินทรีย์บางชนิด เพื่อทำให้เกิดสารประกอบที่มีสีอาจเป็น Binary complex หรือ Ternary complex ก็ได้ ยังมีโครโมฟอร์มากการเกิดสีก็ดีขึ้นการดูดกลืนแสงก็จะเกิดที่ λ_{max} ยาวขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่น ในการหาปริมาณของดีบุก (Sn^{2+}) โดยทำปฏิกิริยากับ Catechol violet ได้สารมีสีเกิดขึ้น

9.2 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

9.2.1 แหล่งกำเนิดแสง (light source)

Deuterium หรือ hydrogen lamp ให้กำเนิดแสงทั้งช่วงยูวี (ความยาวคลื่น 160-400 นาโนเมตร) และวิสิเบิล (ความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร)

Tungsten filament lamp หรือ tungsten/halogen lamp ให้กำเนิดแสงในช่วงวิสิเบิล ความยาวคลื่น 350-2500 นาโนเมตร

9.2.2 Monochromator (Wavelength Selector)

ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสงโดยแสงจะผ่านเข้าที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วยปริซึมหรือเกรตติง จากนั้นแสงที่ความยาวคลื่นเดียวที่ต้องการเท่านั้นจะออกจาก Monochromator โดยผ่านทาง exit slit

9.2.3 Sample container (Cuvette)

เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยจะต้องมีลักษณะโปร่งแสงการวิเคราะห์ในช่วงยูวี วัสดุที่นิยมใช้ได้แก่ Quartz หรือ fused silica และการวิเคราะห์ช่วงวิสิเบิล วัสดุที่เป็น silicate glasses

9.2.4 Detector

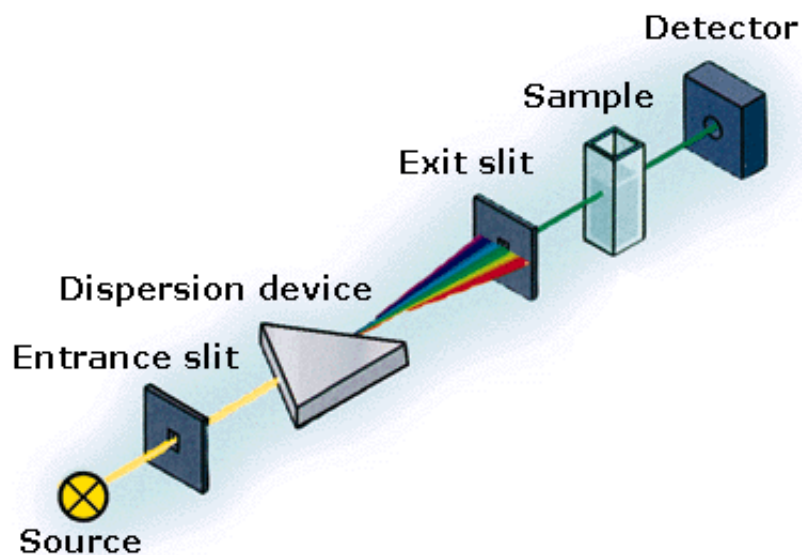
เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมาโดย detector ที่ใช้มีหลายชนิด

Photomultiplier tube

เป็น detector ที่ไวต่อแสงทั้งในช่วงยูวีและวิสิเบิล โดยสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว

และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำๆ ได้ดีในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร

Photodiode array detector เป็น detector ที่สามารถตรวจวัดในทุกความยาวคลื่นของแสงได้ในเวลาเดียวกันโดยมีราคาถูกและตรวจวัดได้ตั้งแต่ช่วง 190-1100 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 23 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ที่มา: <http://www.the-scientist.com/?articles.view/articleNo/18797/title/Across-the-Spectrum--Instrumentation-for-UV-Vis-Spectrophotometry/> สืบค้นเมื่อวันที่ 30 ตุลาคม 2556

10. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

10.1 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

เอกสารอ้างอิง	โครงสร้างผลึก	กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโน TiO ₂	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	สารอินทรีย์ที่ใช้ทดสอบ	สารเจือในท่อ	ระยะเวลาการฉายแสง	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย	
							แสงอัลตราไวโอเล็ต	แสงวิสิเบิล
ลี่และเซง (Li Q. & Shang J.K. 2009)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	EG ที่มี NH ₄ F ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และน้ำ	เมทิลีนบลู	โคบอลต์ ไนโตรเจน และ ฟลูออรีน	2 ชั่วโมง	การสลายตัวของเมทิลีนบลูได้สูงสุดร้อยละ 80	การสลายตัวของเมทิลีนบลูได้สูงสุดร้อยละ 20
ลิน และคณะ (Chin-Jung Lin; & et al. 2010: 1094-1099)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	EG ที่มี NH ₄ F ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และน้ำ ร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก	เมทิลีนบลู	-	4 ชั่วโมง	ความเข้มข้นของเมทิลีนบลูลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยใช้ความต่างศักย์ 80 โวลต์	-
หวัง และคณะ (Wang J.; et al. 2010)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	EG ที่มี NH ₄ F ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และน้ำ	เมทิลีนบลู	ไนโตรเจน	4 ชั่วโมง	การสลายตัวของเมทิลีนบลูได้สูงสุดร้อยละ 78	การสลายตัวของเมทิลีนบลูได้สูงสุดร้อยละ 41.7

10.1 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงโดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (ต่อ)

เอกสารอ้างอิง	โครงสร้างผลึก	กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโน TiO ₂	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	สารอินทรีย์ที่ใช้ทดสอบ	สารเจือในท่อ	ระยะเวลาการฉายแสง	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย	
							แสงอัลตราไวโอเล็ต	แสงวิสิเบิล
สุธรรม นียมवास และกิตติรัตน์ ศรีเมืองมาก (Srimuangmak K. & Niyomwas S. 2011: 435-439)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	NH ₄ F ร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก และ HF ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก	เมทิลีนบลู	-	4 ชั่วโมง	ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความต่างศักย์ 20 โวลต์ มีประสิทธิภาพในการสลายตัวของเมทิลีนบลูดีกว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยความต่างศักย์ 30 โวลต์ และใช้ปริมาณน้ำร้อยละ 20 โดยปริมาตร	-
ลี และคณะ (Hailei Li; et al. 2012: 5791-5797)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	EG ที่มี NH ₄ F ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และน้ำน้ำหนัก	เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange)	-	3 ชั่วโมง	ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เมทิลออเรนจ์ 550 องศาเซลเซียส จะทำให้เมทิลออเรนจ์สลายตัวได้สูงสุดร้อยละ 76	-

10.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้อุณหภูมิทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เอกสารอ้างอิง	โครงสร้างผลึก	กระบวนการสังเคราะห์ ทองคำใน TiO ₂	สารละลาย อิเล็กโทรไลต์	สารอินทรีย์ ที่ใช้ทดสอบ	สารเจือใน ท่อ	กระบวนการ เจือทอง	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย	
							แสงอัลตราไวโอเล็ต	แสงวิสิเบิล
พารามาสิวาม และคณะ (I. Paramasivam.; et al. 2007: 71- 75)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	Na ₂ SO ₄ 1 โมลาร์ NaF 0.14 โมลาร์	เอซิดออเรนจ์ 7 (Acid Orange 7)	Au: HAUCl ₄	สปัตเตอริง (Sputtering)	อนุภาคนาโนทองคำ (Au) เจือในทองคำ ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการ สลายตัวของเอซิดออ- เรนจ์ 7 ดีกว่าแผ่น ไทเทเนียมไดออกไซด์	-
เฟล และคณะ (Feil, A.F.; et al. 2009)	TiO ₂	แอนโนไดเซชัน	EG ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก และ NH ₄ F ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก	-	Au: KAu(CN) ₂	แอนโนไดเซชัน	ปริมาณของการก่อตัวของไฮโดรเจน เพิ่มขึ้นร้อยละ 30 ในทองคำ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย อนุภาคนาโนทองคำ ภายใต้การฉาย แสงในช่วงยูวีและวิสิเบิล (UV-Vis)	

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ส่วนที่ 2 เป็นสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย ส่วนที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งแบ่งเป็นการเตรียมผิวชิ้นงานการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ การศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสง และการวิเคราะห์ชิ้นงาน

1. วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ประกอบด้วย สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมพื้นผิวไทเทเนียม อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1.1 สารเคมี

1. เอทิลีนไกลคอล ($C_2H_6O_2$) ยี่ห้อ Carlo จากบริษัท อิตัลมาร์ (ประเทศไทย) จำกัด
2. แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) ยี่ห้อ merck Carlo จากบริษัท อิตัลมาร์ (ประเทศไทย) จำกัด
3. อะซิโตน (Acetone; C_3H_6O) ยี่ห้อ Carlo จากบริษัท อิตัลมาร์ (ประเทศไทย) จำกัด
4. โปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ ($KAu(CN)_2$)
5. เมทิลีนบลู (Methylene blue; $C_{16}H_{18}N_3SCl$) จากศึกษาภัณฑ์พาณิชย์
6. ผงขัดอะลูมินา (Al_2O_3) ขนาด 0.05 0.3 1.0 5.0 ไมครอน ยี่ห้อ Buehler, USA
7. กาวเงิน (Silver Paint) ยี่ห้อ CW2400 CIRCUITWORKS, USA
8. อีพ็อกซีเรซิน (Epoxy)
9. น้ำกลั่น (Distilled Water)
10. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water)

1.2 อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

1. แผ่นไทเทเนียมบริสุทธิ์ (เกรด 2) หนา 1 มิลลิเมตรขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร
2. แผ่นแกรไฟต์ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร
3. กระดาษทรายขัดผิวชิ้นงาน เบอร์ 600 800 1200 และ 2500
4. ผ้าขัดผิวชิ้นงาน (Polishing Cloths)
5. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium Foil)

6. ปีกเกอร์ขนาด 100 250 400 และ 1000 มิลลิลิตร
7. ถังมือยางไม่มีแป้ง
8. แท่งแก้วคนสาร
9. เครื่องเป่าลม
10. เครื่องอัลตราโซนิก
11. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)
12. เครื่องขัดละเอียด (Grinding & Polishing Machine)
13. มัลติมิเตอร์ (Multimeter)
14. เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (DC Power Supply)
15. โถดูดความชื้น (Desiccators)
16. หลอดฟลูออเรสเซนต์ 20 วัตต์

1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope; FESEM) รุ่น JSM 6301F (JEOL)
2. เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) รุ่น AXIS Ultra DLD
3. เครื่องบรรจุแก้ว เอ็มเมท เทลเลอร์ Brunauer–Emmett–Teller (BET) รุ่น Autosorb 1C, Quantachrome, USA.
4. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) รุ่น ALPHA, Bruker
5. เครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคป (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS) รุ่น Lambda 25

2. สถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

- 2.1 ห้อง 10-205 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
- 2.2 ห้อง 19-914 (ห้องปฏิบัติการวัสดุศาสตร์) อาคาร 19 ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
- 2.3 ศูนย์นวัตกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- 2.4 ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC)

2.5 สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน)

2.6 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

3. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 การเตรียมผิวชิ้นงาน (Preparation of Specimen)

1. ตัดแผ่นไทเทเนียมให้ได้ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร เพื่อเตรียมชิ้นงานสำหรับทำการหล่อชิ้นงาน

2. ทำการหล่อชิ้นงานแผ่นไทเทเนียมหลังจากการตัด เพื่อให้ง่ายต่อการจับชิ้นงานในการปรับสภาพพื้นผิว

3. หลังจากการหล่อชิ้นงานแผ่นไทเทเนียมและปล่อยให้แข็งตัว จากนั้นทำการขัดละเอียด (Grinding) ด้วยกระดาษทราย โดยเริ่มจากกระดาษทรายหยาบ และเพิ่มความละเอียดขึ้นเรื่อยๆ ไล่ตั้งแต่ เบอร์ 100 600 800 1200 และ 2500 ตามลำดับ

4. หลังจากขัดละเอียดด้วยกระดาษทราย จนพื้นผิวของไทเทเนียมเรียบและเป็นเส้นตามแนวเดียวกันของการขัด จากนั้นทำให้พื้นผิวมีความเรียบมากขึ้น ซึ่งทำได้จากการขัดมัน (Polishing) โดยจะขัดบนผ้าขัดผิวชิ้นงานหรือผ้าสักหลาด ซึ่งจะใช้ผงขัดอะลูมินา (Al_2O_3) เริ่มจากขนาด 5.0 1.0 0.3 0.05 ไมครอน ตามลำดับ จนผิวหน้าของไทเทเนียมมีลักษณะมันวาวคล้ายกระจก

5. ล้างด้วยน้ำสะอาดและอะซิโตน จากนั้นเป่าให้แห้ง

3.2 การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

1. สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ดังภาพประกอบ 4 ซึ่งให้แผ่นไทเทเนียมอยู่ด้านขั้วบวกหรือขั้วแอโนด (Anode) และแท่งคาร์บอนอยู่ด้านขั้วลบหรือขั้วแคโทด (Cathode) โดยทั้ง 2 ขั้วไฟฟ้า จะแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเอทิลีนไกลคอลกับแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ใช้ความต่างศักย์ 20 โวลต์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที และที่อุณหภูมิห้อง

2. ศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี

4. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูว์ เอ็มเมท เทลเลอร์ ซึ่งสามารถทำได้โดยวิเคราะห์การดูดซับที่สภาวะแก๊ส ทำโดยนำท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นไปวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาณรูพรุนรวม ด้วยวิธี Nitrogen Adsorption Isotherm ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง Autosorb 1C, Quantachrome, USA.

3.3 การชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า

1. นำแผ่นไทเทเนียมที่ได้จากกระบวนการแอนโนไดเซชัน มาชุบผิวด้วยทองคำ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีโปแตสเซียมโกลด์ไซยาไนด์ ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) ที่อุณหภูมิ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 45 วินาที โดยท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จะทำการชุบต่อเข้ากับขั้วลบหรือขั้วแคโทด (Cathode) ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง (DC Power Supply) ส่วนโลหะตัวล่อ (พาราเดียม) จะต่อเข้ากับขั้วบวกหรือขั้วแอโนด (Anode) ดังภาพประกอบ 6

2. ศึกษาลักษณะพื้นฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
3. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคป
4. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิคบรูว์ เอ็มเมท เทล

3.4 การศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยแสง

1. การเตรียมกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารละลายเมทิลีนบลู

2. ศึกษาการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคป ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัด Absorbance ของสารละลายเมทิลีนบลู

3. ทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยการใส่แผ่นไทเทเนียมที่ผ่านการเตรียมผิวขึ้นงาน แต่ไม่ได้ผ่านกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ลงในเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ แล้วทิ้งให้ดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเปิดหลอดฟลูออเรสเซนต์กำลัง 20 วัตต์ และทำการเก็บตัวอย่างเมทิลีนบลูปริมาณ 3 mL ที่ระยะเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง ปรับเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

4. นำสารละลายเมทิลีนบลูที่เก็บได้ในแต่ละช่วงเวลาไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคป ที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร และศึกษาห่มู่ฟังก์ชันของท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคป

บทที่ 4

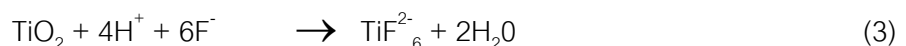
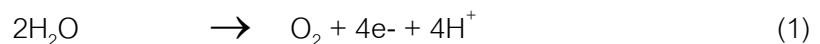
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

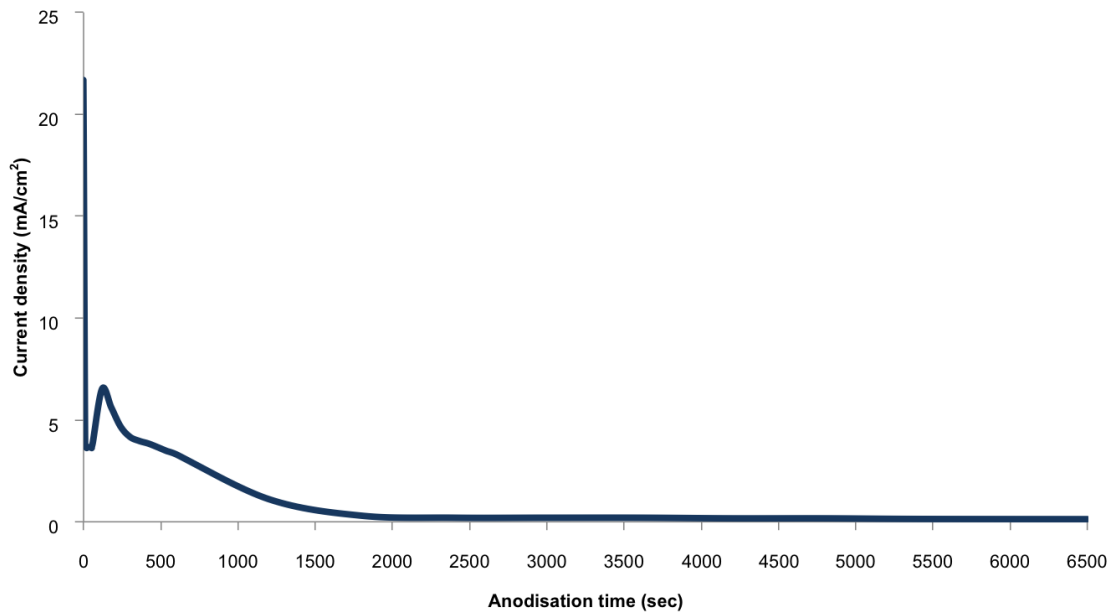
ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า และผลการทดสอบการย่อยสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยกระบวนการโฟโตแคตาไลติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์ซึ่งรายละเอียดของผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลที่ได้มีดังต่อไปนี้

1. ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการแอโนไดเซชัน

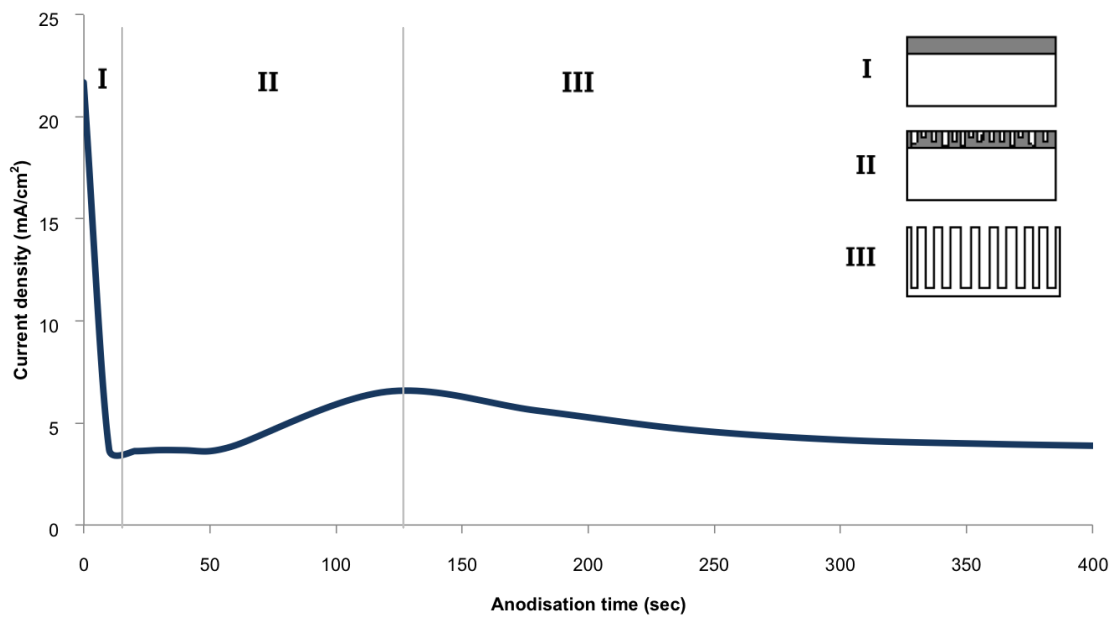
ภาพประกอบ 24 (ก) และ (ข) แสดงถึงพฤติกรรมของความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการแอโนไดเซชันของแผ่นไทเทเนียม พบว่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วจาก 21.69 ถึง 3.69 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากการเกิดฟิล์มออกไซด์ที่มีสมบัติป้องกัน (Protective oxide film) เคลือบบนผิวของไทเทเนียม (บริเวณ 1) ซึ่งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลงอย่างต่อเนื่อง แสดงให้เห็นว่าฟิล์มออกไซด์เกิดการกักตุนตลอดช่วงเวลาของการแอโนไดเซชัน จนเกิดเป็นรูพรุนที่จะเพิ่มความลึกมากขึ้น (บริเวณ 2) และเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจนมีลักษณะคล้ายคลึงกับท่อขนาดเล็กที่เรียงตัวตั้งฉากกับพื้นผิวไทเทเนียม (บริเวณ 3)

เมื่อพิจารณาถึงการเกิดเป็นโครงสร้างท่อนั้น สามารถอธิบายได้จากกระบวนการที่ไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) ที่หลุดออกจากพื้นผิวของแผ่นไทเทเนียมที่สูญเสียอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนด ทำปฏิกิริยากับน้ำที่ผิวสัมผัสระหว่างน้ำและขั้วแอโนด เกิดเป็นฟิล์มออกไซด์บนพื้นผิว เนื่องจากแรงขับเคลื่อนของความต่างศักย์ไฟฟ้า (ดังสมการ 1 และ 2) ขณะเดียวกันฟลูออไรด์ไอออน (F^-) ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะกักตุนที่ฟิล์มออกไซด์ จนค่อย ๆ เกิดเป็นรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรบนชั้นของฟิล์มออกไซด์ (ดังสมการ 3) โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกักตุนจะหลุดออกมารวมกับฟลูออไรด์ไอออนในน้ำ (TiF_6^{2-}) โดยต่อมารูพรุนเหล่านี้จะขยายใหญ่ขึ้นจนทั่วแผ่นไทเทเนียม





(ก)



(ข)

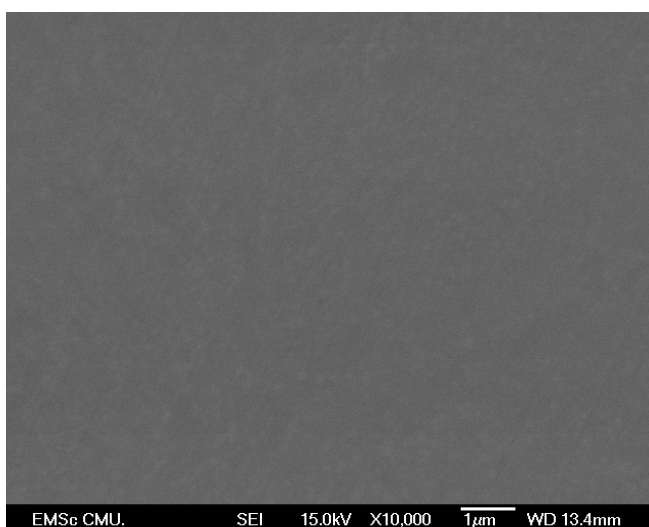
ภาพประกอบ 24 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการแอโนไดเซชัน
(ก) ในช่วงเวลา 0 ถึง 6500 วินาที และ (ข) ในช่วงเวลา 0 ถึง 400 วินาที

2. ลักษณะสัณฐานของแผ่นไทเทเนียม ท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

ในการเตรียมแผ่นไทเทเนียม ท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำตามเงื่อนไขที่กำหนดนั้น ได้ผลการสังเคราะห์ที่มีรายละเอียดดังนี้

2.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานไทเทเนียม

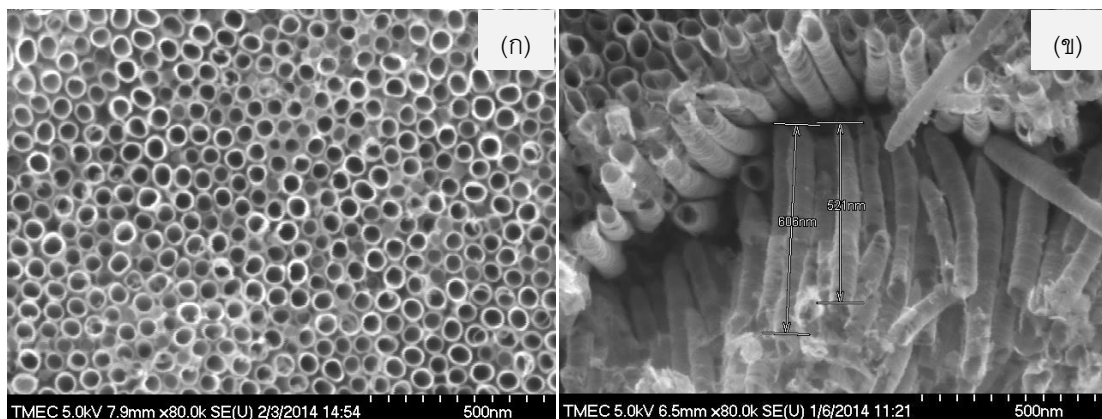
ภาพประกอบ 25 แสดงลักษณะสัณฐานของไทเทเนียมที่ผ่านการขัดละเอียด (Grinding) และการขัดมัน (Polishing) พบว่าไม่เกิดเป็นร่องรอย (Wrinkles) บนพื้นผิวชิ้นงาน



ภาพประกอบ 25 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของแผ่นไทเทเนียม

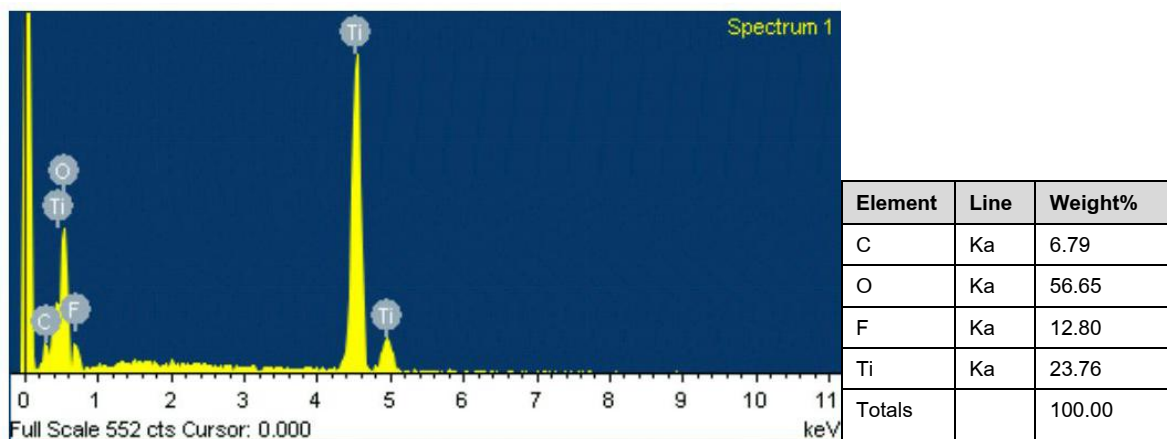
2.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบของท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพประกอบ 26 (ก) และ (ข) แสดงลักษณะสัณฐานของท่อนานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าท่อนานมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีความสม่ำเสมอและความหนาแน่นสูง ซึ่งเกิดกระจายอยู่ทั่วทั้งแผ่นไทเทเนียม โดยมีความยาวของท่อนานประมาณ 500 - 600 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางวงในเฉลี่ย 45 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกเฉลี่ย 65 นาโนเมตร



ภาพประกอบ 26 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันที่กำลังขยาย 80,000 เท่า (ก) ด้านบนของท่อ (Top view) และ (ข) ความยาวของท่อ (Cross section)

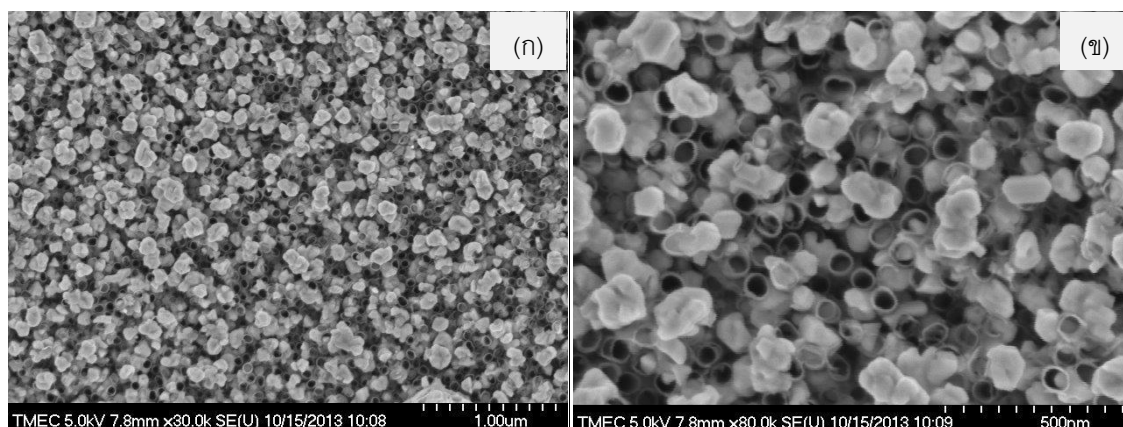
ภาพประกอบ 27 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) พบว่า ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบด้วยไทเทเนียม (Ti) ร้อยละ 48.04 โดยน้ำหนัก ออกซิเจน (O) ร้อยละ 38.25 โดยน้ำหนัก ฟลูออรีน (F) ร้อยละ 10.27 โดยน้ำหนัก เนื่องจากกระบวนการแอโนไดเซชันที่มีแอมโมเนียมฟลูออไรด์เป็นส่วนประกอบและคาร์บอน (C) ร้อยละ 3.44 โดยน้ำหนัก เนื่องจากกระบวนการเตรียมชิ้นงานหรือในสภาพแวดล้อม



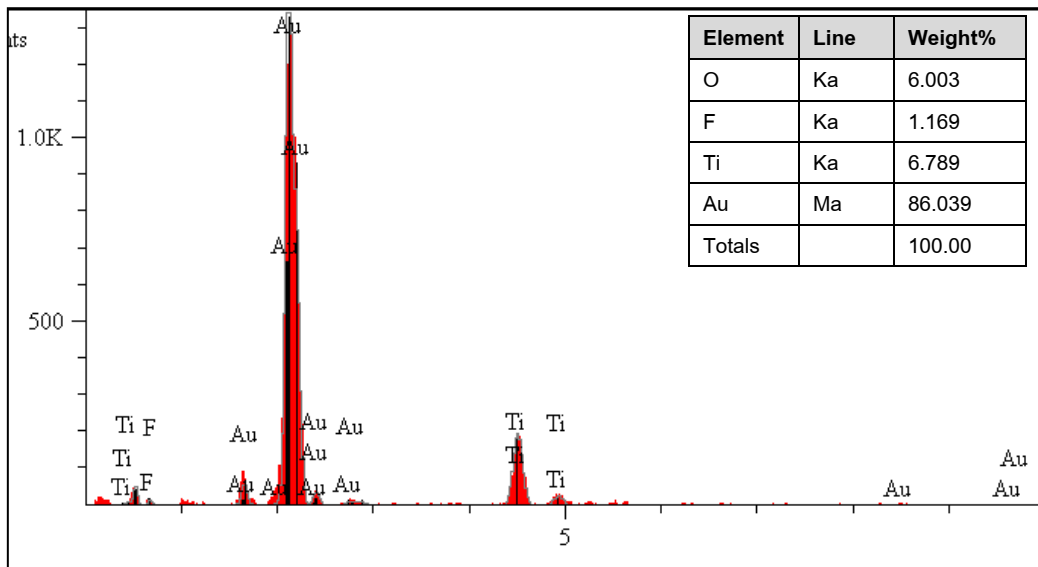
ภาพประกอบ 27 องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

2.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานและองค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

ภาพประกอบ 28 (ก) และ (ข) แสดงลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายต่างกัน พบว่าอนุภาคทองคำมีลักษณะทรงกลมกระจายอยู่ทั่วไปในทุกพื้นที่ ซึ่งอนุภาคทองคำจะฝังอยู่ในท่อ (Tube) และช่องว่าง (Void) บนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำด้วยเครื่องวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ดังภาพประกอบ 29 พบว่ามีปริมาณทองคำร้อยละ (Au) 86.039 โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณของไทเทเนียม (Ti) ออกซิเจน (O) และฟลูออรีน (F) มีร้อยละ 6.79 6.0 และ 1.17 โดยน้ำหนัก ดังภาพประกอบ 28



ภาพประกอบ 28 ภาพ FESEM ลักษณะสัณฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าที่กำลังขยาย (ก) 30,000 เท่า และ (ข) 80,000 เท่า



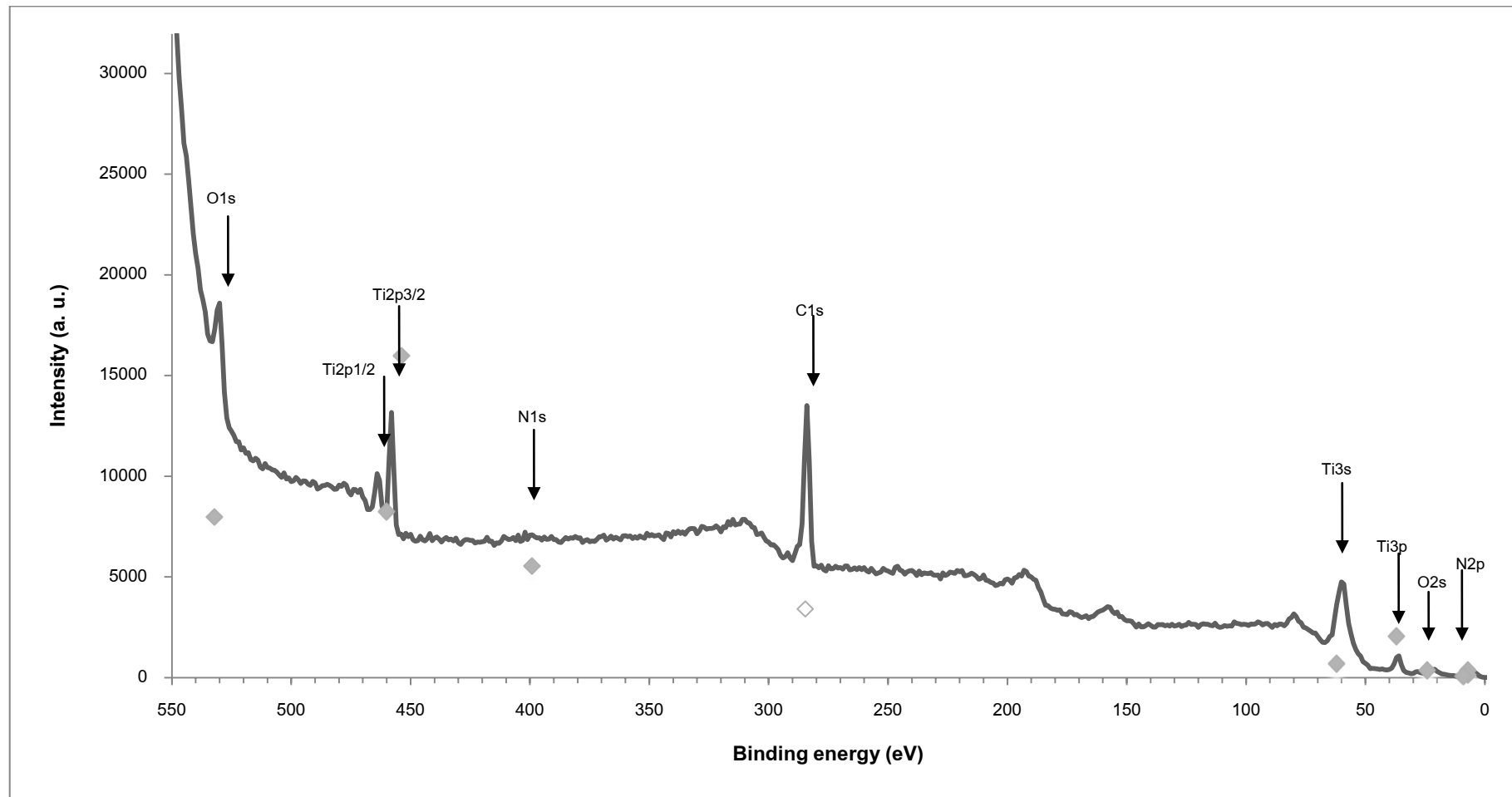
ภาพประกอบ 29 องค์ประกอบของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

3. ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคป (X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

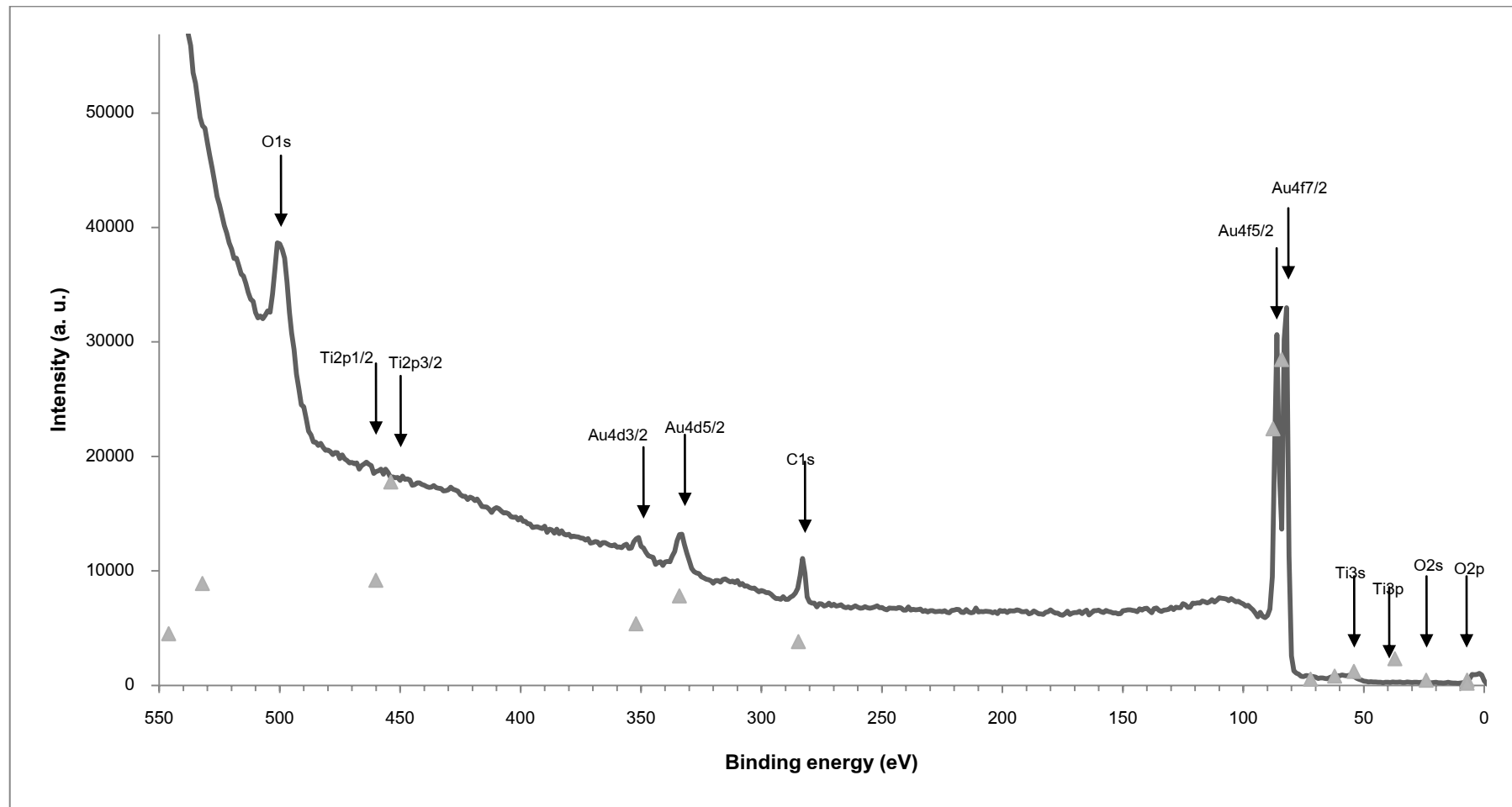
ภาพประกอบ 30 แสดงสเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวกับค่าความเข้มของสัญญาณที่บ่งบอกของปริมาณธาตุในชิ้นงานตัวอย่าง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS พบธาตุ C, O, N และ Ti โดยจะสังเกตเห็นพีค O1s O2s Ti2p_{3/2} Ti2p_{1/2} Ti3s Ti3p N1s และ C 1s ในช่วงพลังงาน 530 21 459 464 60 36 399 และ 285 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ธาตุออกซิเจนที่พบในช่วงพลังงาน 530 eV เป็นลักษณะเฉพาะของ O1s ซึ่งเป็นพันธะจำพวก Ti-O และจากช่วงพลังงานนี้ของ O1s สามารถบอกลักษณะทางโครงสร้างผลึกได้ว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในรูปผลึกอะนาทาส (Anatase) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Park และคณะ (H. Park.; & et al. 2010) ธาตุไทเทเนียม Ti 2p_{3/2} และ Ti2p_{1/2} ในช่วงพลังงาน 459 และ 464 eV ตามลำดับ แสดงว่ามี Ti⁴⁺ ในไทเทเนียมไดออกไซด์ (H.C. Liang.; & X.Z. Li. 2009) และระยะห่างระหว่าง Ti2p_{3/2} กับ Ti2p_{1/2} เท่ากับ 5 eV แสดงถึงความเป็นฟิล์มออกไซด์ (TiO₂) อย่างเด่นชัด สำหรับธาตุคาร์บอน (C 1s) ที่พบนั้น สืบเนื่องจากปริมาณคาร์บอนที่หลงเหลือจากการเตรียมตัวอย่าง และจากสิ่งแวดล้อมในการวิเคราะห์ XPS ส่วนธาตุไนโตรเจน (N1s) อาจมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการแอนโนไดเซชัน เนื่องจากสามารถพบธาตุต่างๆ เช่น ไนโตรเจน (N) ฟลูออรีน (F) หรือซัลเฟอร์ (S) เป็นต้น

ภาพประกอบ 31 แสดงสเปกตรัม XPS ในช่วงกว้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่

เคลือบอนุภาคทองคำ พบว่าเกิดพีคลักษณะเดียวกับทองคำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งได้แก่ O 1s O2s Ti2p_{3/2} Ti2p_{1/2} Ti3s Ti3p และ C1s ในช่วงพลังงาน 531 21 458 464 60 36 399 และ 283 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ แต่ไม่พบ N1s ในชิ้นงาน และเกิดพีคทองคำที่ระดับพลังงานเป็นคู่ เนื่องจากทองคำมีการสปินออบิตเป็นคู่ (Spin-orbit coupling) ได้แก่ Au4d_{3/2} และ Au4d_{5/2} ในช่วงพลังงาน 351 และ 333 eV Au4f_{5/2} และ Au4f_{7/2} ในช่วงพลังงาน 86 และ 82 eV Au5p_{1/2} และ Au5p_{3/2} ในช่วงพลังงาน 56 และ 74 eV ตามลำดับ ซึ่งพีค Au4f_{5/2} เป็นพีคที่มีความเข้มสูงสุด แสดงว่าตำแหน่งพีคนี้เป็นองค์ประกอบหลักของพีคทองคำทั้งหมด และกล่าวได้ว่ามีอนุภาคทองคำกระจายอยู่ทั่วบนพื้นผิวของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ (M. Roos.; & et al. 2011)



ภาพประกอบ 30 สเปกตรัม XPS แบบ Survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพประกอบ 31 สเปกตรัม XPS แบบ Survey ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

4. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิค Brunauer–Emmett–Teller (BET)

จากตาราง 4 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของแผ่นไทเทเนียม ท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ ที่วัดด้วยเทคนิค BET พบว่า ท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน และกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า ให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ $505.1 \text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อเทียบกับท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พื้นที่ผิวจำเพาะ $35.83 \text{ m}^2/\text{g}$ ถึง 14 เท่า และแผ่นไทเทเนียมที่พื้นที่ผิวจำเพาะ $6.44 \text{ m}^2/\text{g}$ ถึง 78 เท่า ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ ได้ดี เช่น วัสดุกึ่งตัวนำ อุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ ตัวเร่งปฏิกิริยา

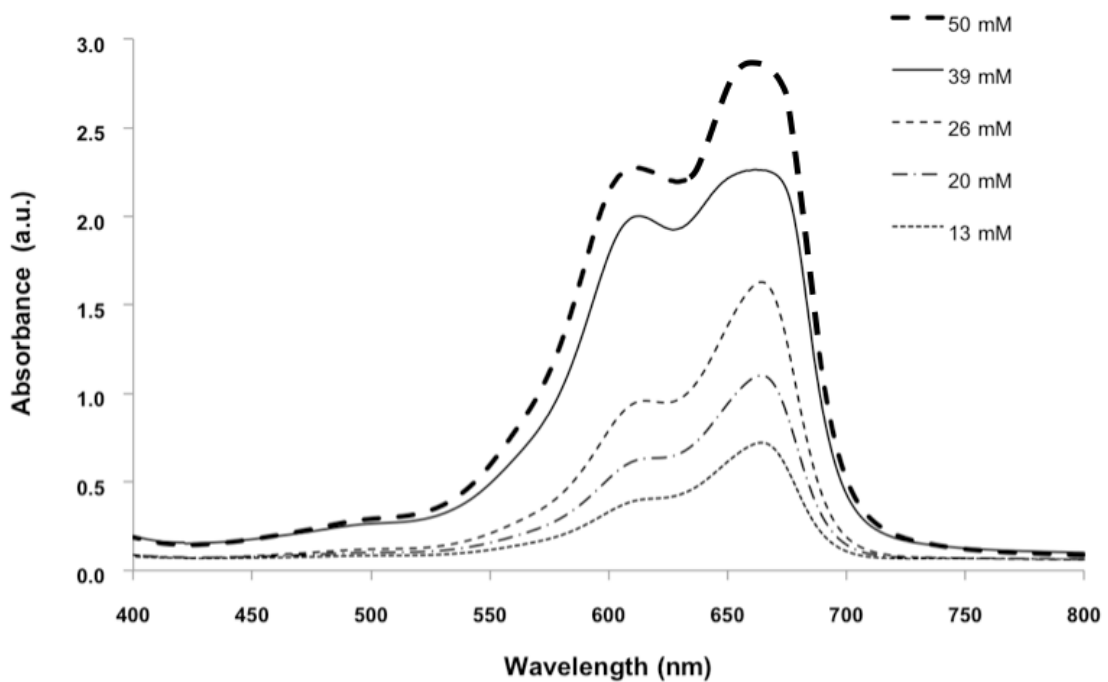
ตาราง 4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของแผ่นไทเทเนียม (Ti) ท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TNAs) และท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ (Au: TiO_2 NTs)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	พื้นที่ผิวจำเพาะภายนอก (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cc/g)
Ti	6.44	5.54	3.461×10^{-3}
TNAs	35.83	34.60	2.216×10^{-2}
Au: TiO_2 NTs	505.1	17.71	1.381×10^{-2}

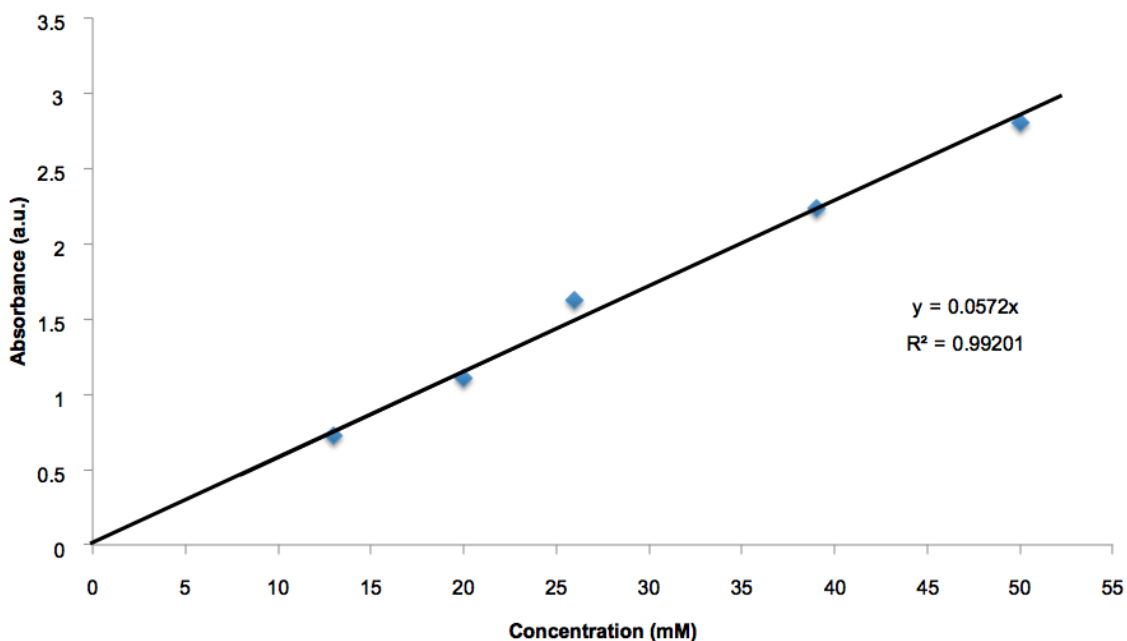
5. ผลการทดสอบการย่อยสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคป (UV-VIS Spectroscopy; UV-VIS)

5.1 การทำกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของสารละลายเมทิลีนบลู

จากการทดลองหาความยาวคลื่นที่เหมาะสม ซึ่งสารละลายเมทิลีนบลูดูดกลืนได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูสามารถวิเคราะห์ จากการทำกราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 13 20 26 39 และ 50 มิลลิโมลาร์ แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 664 นาโนเมตร ดังภาพประกอบ 32 จากนั้นนำผลที่ได้มาสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาความเข้มข้นที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในภาพประกอบ 33



ภาพประกอบ 32 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 13 20 26 39 และ 50 มิลลิโมลาร์



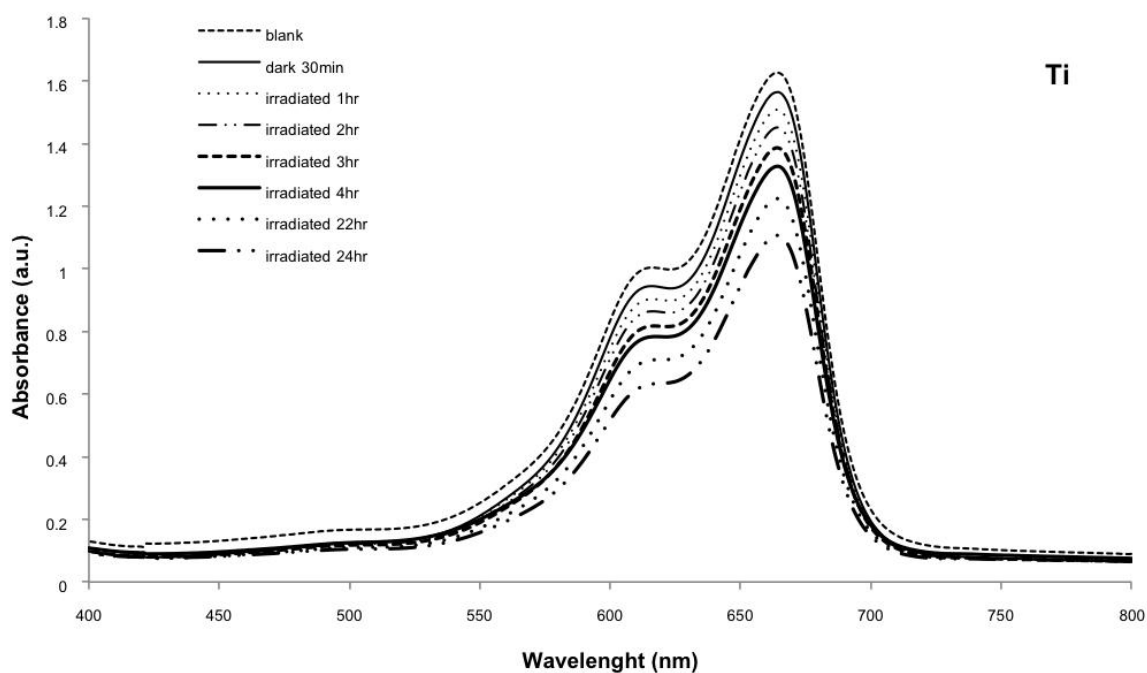
ภาพประกอบ 33 กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 13 20 26 39 และ 50 มิลลิโมลาร์

จากภาพประกอบ 33 พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูกับความเข้มข้นจะได้กราฟเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 13 มิลลิโมลาร์ ถึง 50 มิลลิโมลาร์ โดยมีความสัมพันธ์ดังสมการ $y = 0.057x$ และมีค่า R^2 (Regression) = 0.992

5.2 ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยแผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร หลังจากใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นสูงสุดของสารละลายเมทิลีนบลูมีการเปลี่ยนแปลง ดังภาพประกอบ 34 และสามารถสรุปได้ดังตาราง 5

จากตาราง 5 แสดงว่าเมื่อใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงเมื่อเวลาในการรับแสงเพิ่มขึ้น



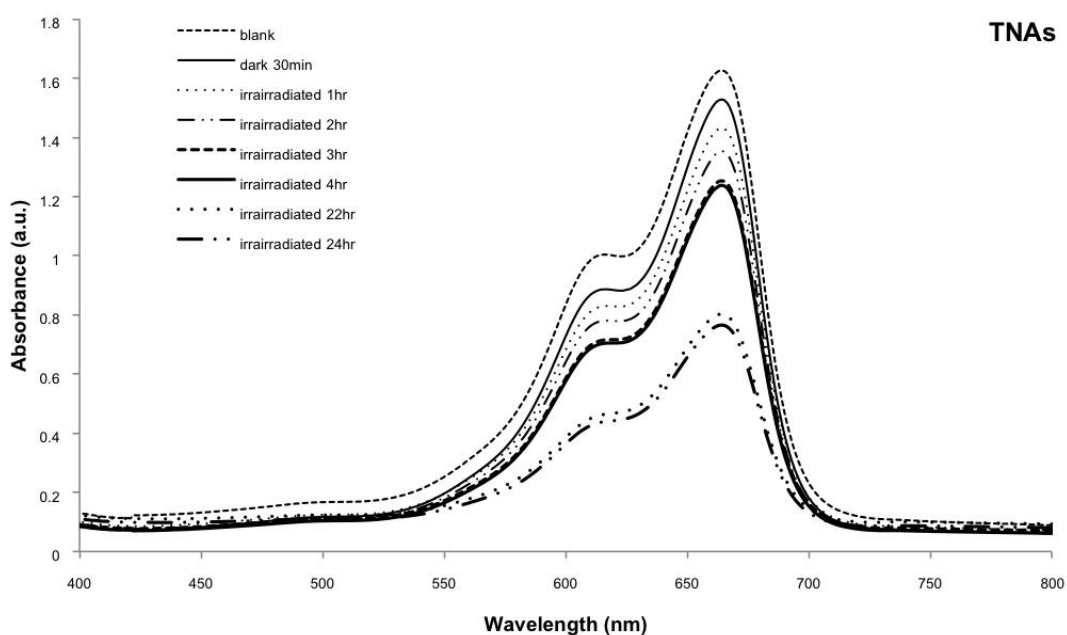
ภาพประกอบ 34 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีแผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตาราง 5 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง

ระยะเวลาการได้รับแสง (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		ร้อยละของ การสลายตัวของ สารละลายเมทิลีนบลู
	เริ่มต้น (มิลลิโมลาร์)	สุดท้ายเฉลี่ย (มิลลิโมลาร์)	
ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที	26	24.998	3.852
1	26	24.103	7.295
2	26	23.193	10.795
3	26	22.153	14.775
4	26	21.211	18.418
22	26	19.562	24.757
24	26	17.686	31.974

5.3 ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร หลังจากใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการแอนโนโดเซชัน ลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นสูงสุดของสารละลายเมทิลีนบลูมีการเปลี่ยนแปลง โดยค่าความยาวคลื่นสูงสุดมีแนวโน้มลดลง ดังภาพประกอบ 35 เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างโมเลกุล หรือไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical; OH[•]) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ (Oxidant) ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่มธาตุที่เกาะอยู่บนโครโมฟอร์ (Chromophore) ของโครงสร้างสารละลายเมทิลีนบลู ส่งผลทำให้ค่าความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสงลดลงจากเดิม



ภาพประกอบ 35 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของระยะเวลาการได้รับแสงที่มีต่อประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู โดยผลการทดลองแสดงดังตาราง 6

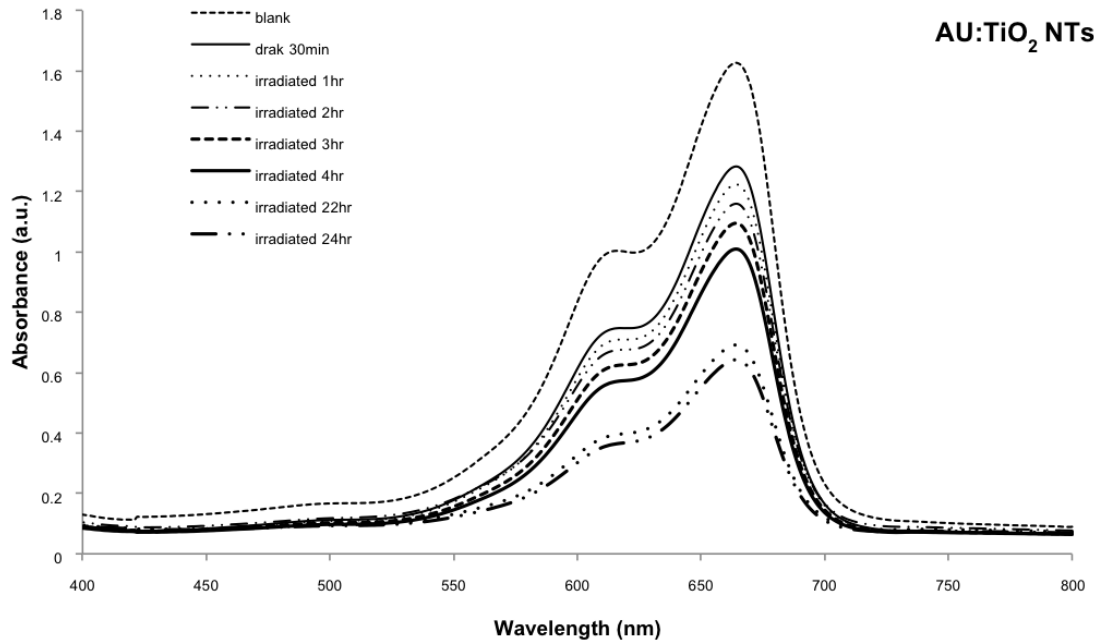
ตาราง 6 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสง ในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง

ระยะเวลาการได้รับแสง (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		ร้อยละของ การสลายตัวของ สารละลายเมทิลีนบลู
	เริ่มต้น (มิลลิโมลาร์)	สุดท้ายเฉลี่ย (มิลลิโมลาร์)	
ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที	26	24.419	6.080
1	26	22.885	11.980
2	26	21.629	16.809
3	26	20.028	22.970
4	26	19.783	23.908
22	26	12.828	50.660
22	26	12.234	52.945

จากตาราง 6 จะเห็นได้ว่า เมื่อใช้ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง พบว่าสามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงไปได้ โดยระยะเวลาการได้รับแสงที่ 24 ชั่วโมง มีการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู ร้อยละ 52.945 ซึ่งมากกว่าในที่มีดและมากกว่าระยะเวลาการได้รับแสง 1 ชั่วโมง ถึง 22 ชั่วโมง แสดงว่าเมื่อได้รับแสงและระยะเวลาในการย่อยสลายเพิ่มมากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายก็มากขึ้น

5.4 ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายเมทิลีนบลู โดยใช้ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู ในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร หลังจากใช้ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ ที่เตรียมด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้าลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลาต่าง ๆ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ค่าความยาวคลื่นสูงสุดของสารละลายมีการเปลี่ยนแปลง โดยค่าความยาวคลื่นสูงสุดมีแนวโน้มลดลงมากกว่าท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังภาพประกอบ 36



ภาพประกอบ 36 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง โดยมีท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาผลของระยะเวลาการได้รับแสงที่มีต่อประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู โดยผลการทดลองแสดงดังตาราง 7

ตาราง 7 ความเข้มข้น (มิลลิโมลาร์) ของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง

ระยะเวลาการได้รับแสง (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		ร้อยละของ การสลายตัวของ สารละลายเมทิลีนบลู
	เริ่มต้น (มิลลิโมลาร์)	สุดท้ายเฉลี่ย (มิลลิโมลาร์)	
ในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที	26	20.509	21.116
1	26	19.560	24.768
2	26	18.535	28.708
3	26	17.504	32.676

ตาราง 7 (ต่อ)

ระยะเวลาการได้รับแสง (ชั่วโมง)	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		ร้อยละของ การสลายตัวของ สารละลายเมทิลีนบลู
	เริ่มต้น (มิลลิโมลาร์)	สุดท้ายเฉลี่ย (มิลลิโมลาร์)	
4	26	16.136	37.935
22	26	11.059	57.461
24	26	10.274	60.482

จากตาราง 7 จะเห็นได้ว่า เมื่อใส่ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่ได้รับแสงในช่วงเวลา 1 2 3 4 22 และ 24 ชั่วโมง พบว่าสามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงไปได้ โดยระยะเวลาการได้รับแสงที่ 24 ชั่วโมง ให้อัตราของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูถึงร้อยละ 60.482 ซึ่งมากกว่าในที่มีดีเกลือ 3 เท่า และมากกว่าระยะเวลาการได้รับแสง 1 ชั่วโมง ถึง 2.5 เท่า

5.5 ผลการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.5.2 ถึง 4.5.3 สามารถนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบความเข้มข้นที่เหลืออยู่และร้อยละการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู หลังจากใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ เมื่อได้รับแสงในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังตาราง 8

ตาราง 8 ผลการเปรียบเทียบความเข้มข้นที่เหลืออยู่และร้อยละการสลายตัวของเมทิลีนบลู

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู		ร้อยละของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู
	เริ่มต้น (มิลลิโมลาร์)	สุดท้ายเฉลี่ย (มิลลิโมลาร์)	
แผ่นไทเทเนียม	26	17.686	31.974
ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	26	12.234	52.945
ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ	26	10.274	60.482

จากตาราง 8 แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้แผ่นไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลง แต่ไม่มากนัก เนื่องจากแสงในช่วงวิสิเบิลมีผลต่อการสลายตัวได้เพียงเล็กน้อย (ร้อยละ 31.974) แต่เมื่อนำแผ่นไทเทเนียมมาปรับสภาพโครงสร้างพื้นผิวด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน ให้มีลักษณะเป็น 1 มิติ เป็นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าเดิม ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจากการใช้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่าแผ่นไทเทเนียม (ร้อยละ 52.945) และเมื่อนำท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลายเมทิลีนบลู สามารถทำให้ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงได้มากกว่า เห็นได้จากเมื่อได้รับแสงในช่วงวิสิเบิลท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ ให้ร้อยละของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มมากขึ้น (ร้อยละ 60.482) เนื่องจากอนุภาคทองคำจะช่วยเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนของไทเทเนียมให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น กล่าวคืออนุภาคทองคำที่เคลือบบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น จะกักอิเล็กตรอนที่กระตุ้นแล้วไม่ให้เกิดกลับไปที่โฮล (Recombination) ทำให้ไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ที่เกิดขึ้นมีเพิ่มขึ้น จึงส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวได้ดีขึ้น

5.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการโฟโตแคตตาไลติกในการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (Pseudo first-order) ซึ่งคำนวณจากค่าคงที่ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (4)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตราอันดับที่หนึ่ง (The first-order rate constant) หน่วยเป็น min^{-1}

r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) หน่วยเป็น $(\text{Mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$

C คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (Initial concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

จากสมการ (4) จัดรูปใหม่จะได้

$$\frac{dC}{dt} = -kdt \quad (5)$$

หาปริพันธ์ (Integration) $t = 0$ ถึง $t = t$ จากสมการ (5) จะได้

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{dt} = -k \int_0^t dt \quad (6)$$

จะได้ (เมื่อ C_0 เป็นความเข้มข้น C ที่เวลา $t = 0$)

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (7)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (Initial concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

C คือ ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ (Certain time concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

t คือ เวลาในการฉายแสง (The irradiation time) หน่วยเป็น (min)

และการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (Pseudo second-order) ซึ่งคำนวณจากค่าคงที่ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (8)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตราอันดับที่หนึ่ง (The first-order rate constant) หน่วยเป็น min^{-1}

r คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate) หน่วยเป็น $(\text{Mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$

C คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (Initial concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

จากสมการ (8) จัดรูปใหม่จะได้

$$\frac{-dC}{dt} = -kdt \quad (9)$$

หาปริพันธ์ (Integration) $t = 0$ ถึง $t = t$ จากสมการ (9) จะได้

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{dt} = k \int_0^t dt \quad (10)$$

จะได้ (เมื่อ C_0 เป็นความเข้มข้น C ที่เวลา $t = 0$)

$$\frac{1}{C} + \frac{1}{C_0} = kt \quad (11)$$

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0} \quad (12)$$

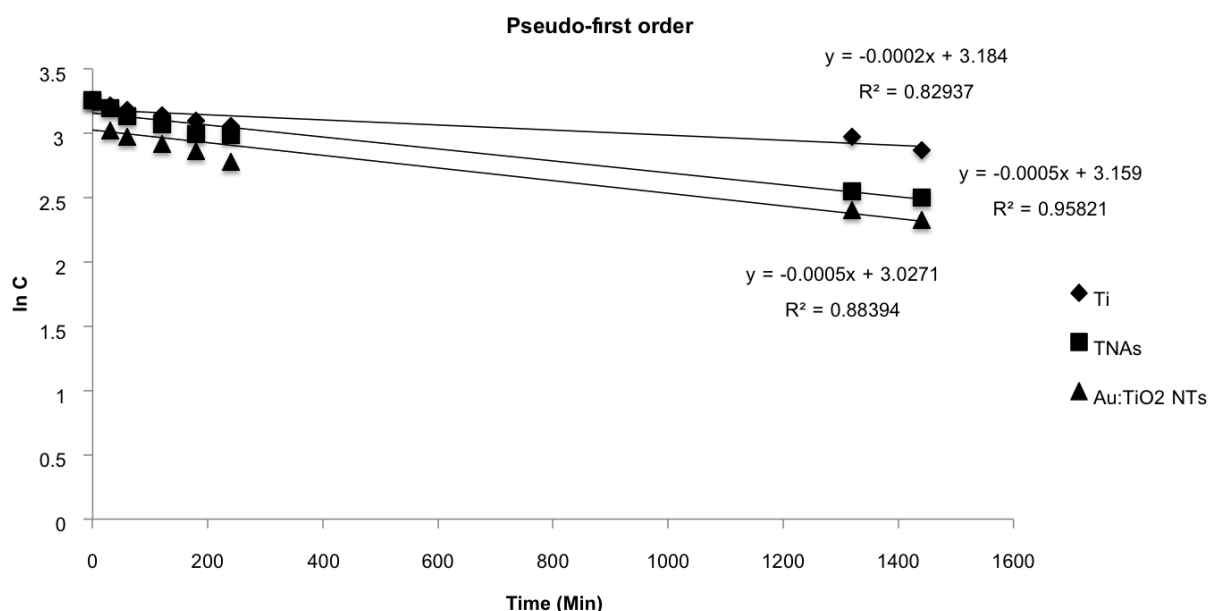
เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตราอันดับที่สอง (The second-order rate constant) หน่วยเป็น min^{-1}

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (Initial concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

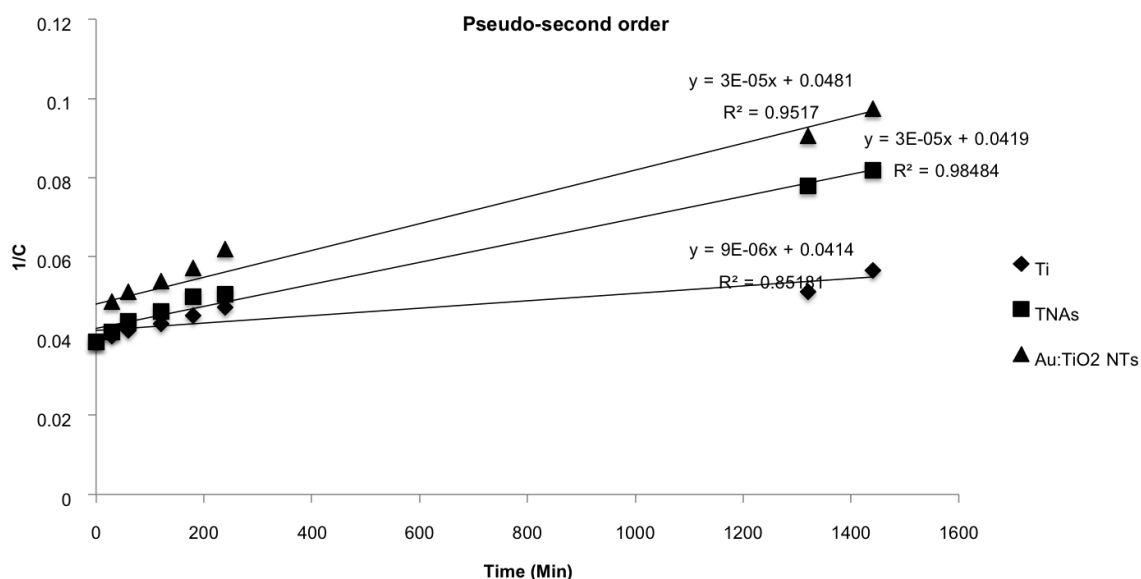
C คือ ความเข้มข้นที่เวลาใดๆ (Certain time concentration) หน่วยเป็น (Mol L^{-1})

t คือ เวลาในการฉายแสง (The irradiation time) หน่วยเป็น (min)

นำค่าความเข้มข้นการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู ที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ ในช่วงเวลา 24 ชั่วโมง มาเขียนความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 1 คือ $\ln C$ กับ เวลา เปรียบเทียบกับ ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 คือ $1/C$ กับ เวลา ดังภาพประกอบ 35 และ 36 พบว่า ค่าความ เป็นเส้นตรงโดยรวม (R^2 เข้าใกล้ 1) ของความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 มีค่ามากกว่าปฏิกิริยา อันดับที่ 1 ซึ่งอธิบายได้ว่า มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ กับเมทิลีนบลู โดยช่วงแรกของปฏิกิริยาการสลายตัวจะเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด และในเวลาต่อมา ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล ทำให้การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูมีการเปลี่ยนแปลงลดลง



ภาพประกอบ 37 จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (Pseudo first-order) ของการสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ โดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ



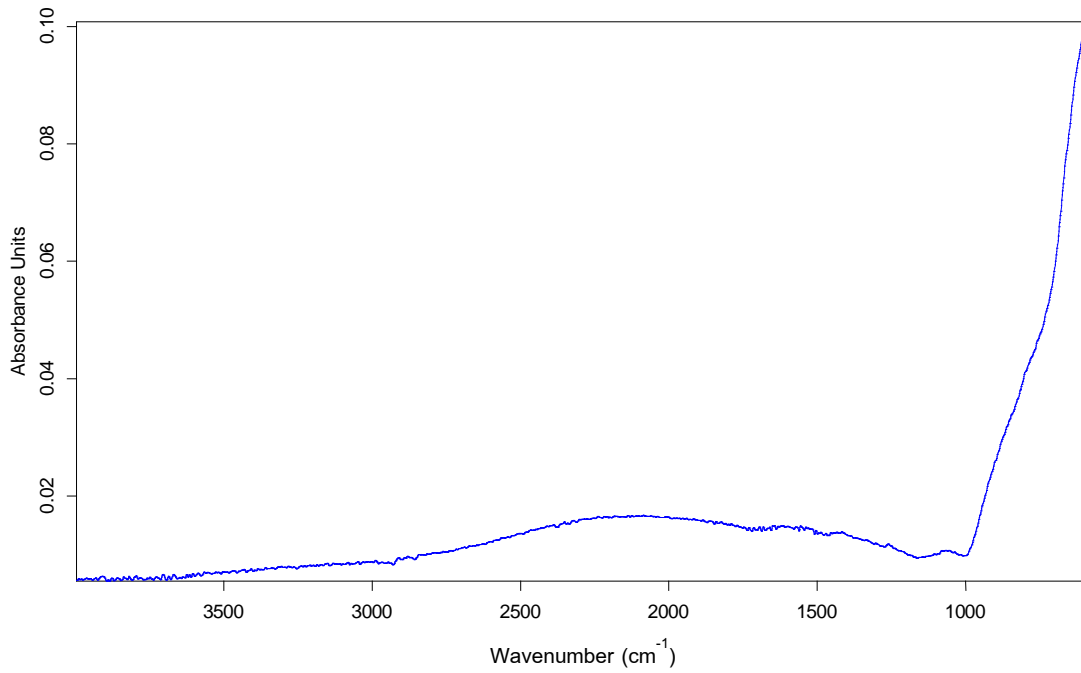
ภาพประกอบ 38 จลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (Pseudo second-order) ของการสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ โดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ

6. ผลการศึกษาหุ่มฟังก์ชันหลังการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)

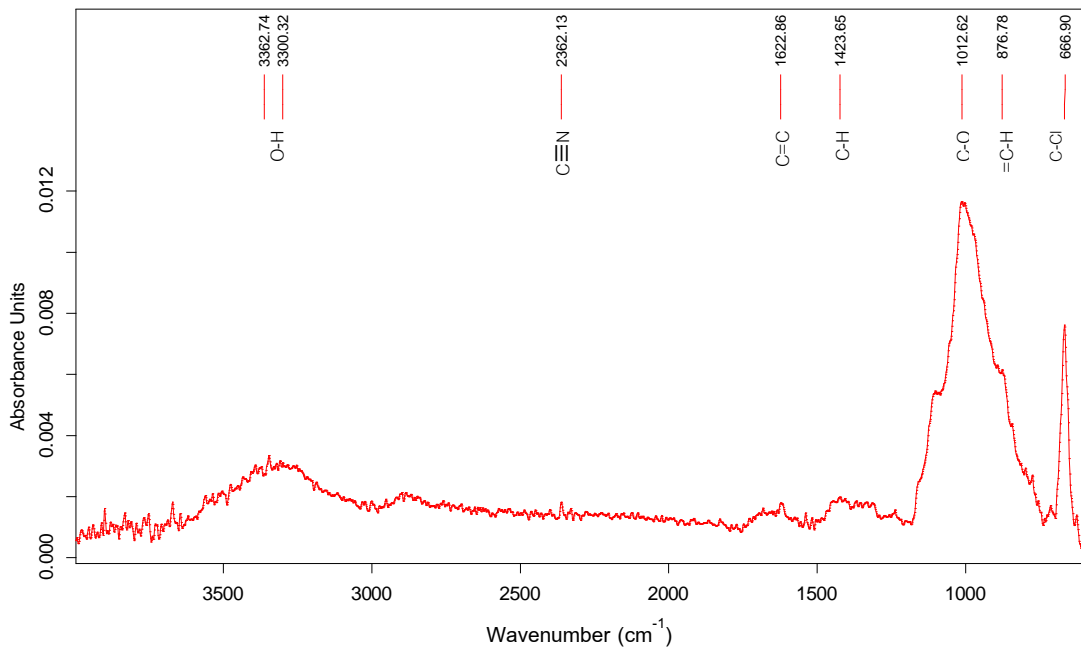
ภาพประกอบ 37 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู ทำการวิเคราะห์จาก $4000 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$ จะเห็นได้ว่าไม่มีการปรากฏตัวของกลุ่มไฮโดรคาร์บอนหรือสารประกอบอินทรีย์อยู่ เมื่อนำท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ไปทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู ทำให้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์กับเมทิลีนบลูทำปฏิกิริยาเคมีกัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของเมทิลีนบลูเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเดิมแล้วมีการจัดเรียงอะตอมไปเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น เกิดเป็นพันธะซึ่งแสดงได้จากสเปกตรัม FT-IR ดังภาพประกอบ 38 พบว่า สัญญาณที่เลขคลื่น 2362.13 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $\text{C}\equiv\text{N}$ ใน Nitrate group แบบ stretching สัญญาณที่เลขคลื่น 1622.86 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $\text{C}=\text{C}$ ใน Alkene group แบบ stretching สัญญาณที่เลขคลื่น 1423.65 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $\text{C}-\text{H}$ ใน CH_3 (Methyl group) แบบ bending สัญญาณที่เลขคลื่น 1012.62 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $\text{C}-\text{O}$ ใน Ether group แบบ stretching สัญญาณที่เลขคลื่น 876.78 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $=\text{C}-\text{H}$ ใน Alkene group แบบ bending สัญญาณที่เลขคลื่น 666.90 cm^{-1} แสดงการสั่นของ $\text{C}-\text{Cl}$ ใน

Alkyl Halide group แบบ stretching แสดงให้เห็นว่า เมื่อเมทิลีนบลูได้ทำปฏิกิริยากับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้กระบวนการโฟโตแคตาไลติก นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่เลขคลื่น 3300.32 และ 3362.74 cm^{-1} เนื่องจากการสั่นของ O-H แบบ stretching จากโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่บนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Houas.; & et al. 2000) (K. M. Joshi.; & V. S. Shrivastava. 2012)

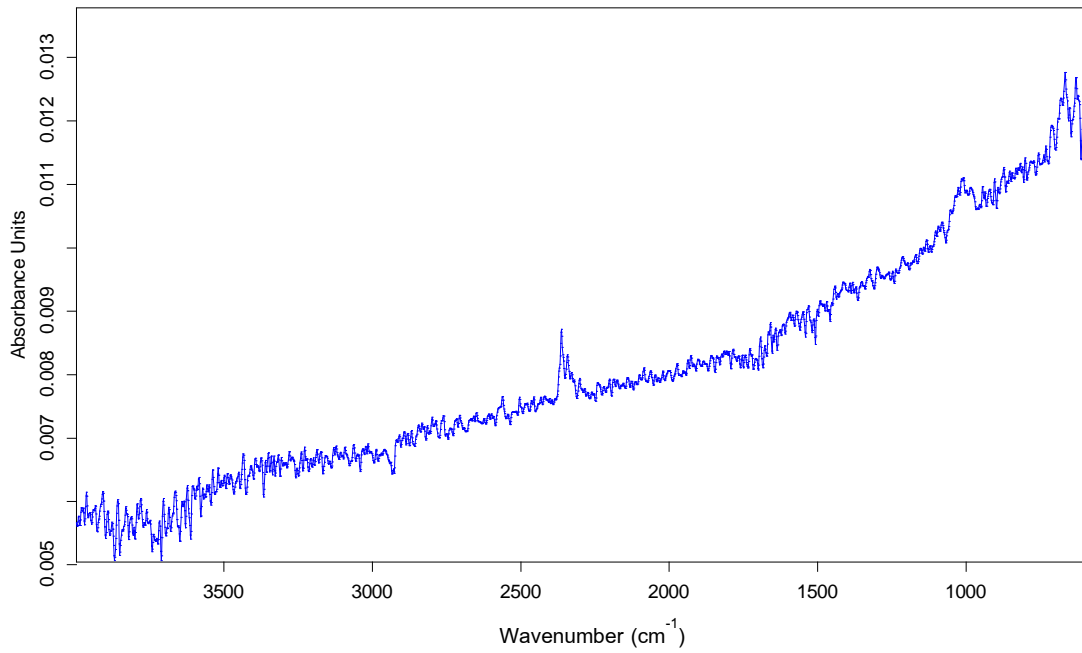
ภาพประกอบ 39 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู ทำการวิเคราะห์จาก 4000 cm^{-1} –600 cm^{-1} จะเห็นได้ว่า ไม่ปรากฏพีคอย่างเด่นชัด เมื่อนำท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำไปทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู จะได้สเปกตรัม FT-IR ดังภาพประกอบ 40 พบว่า สัญญาณที่เลขคลื่น 1397.02 cm^{-1} แสดงการสั่นของ C-H ใน CH_3 (Methyl group) แบบ bending สัญญาณที่เลขคลื่น 1012.39 cm^{-1} แสดงการสั่นของ C-O ใน Ether group แบบ stretching สัญญาณที่เลขคลื่น 876.54 cm^{-1} แสดงการสั่นของ =C-H ใน Alkene group แบบ stretching สัญญาณที่เลขคลื่น 666.90 cm^{-1} แสดงการสั่นของ C-Cl ใน Alkyl Halide group แบบ stretching แสดงให้เห็นว่า เมทิลีนบลูได้ทำปฏิกิริยากับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำภายใต้กระบวนการโฟโตแคตาไลติก ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะในโครงสร้างของเมทิลีนบลูขึ้น จึงพบสัญญาณของเลขคลื่นของกลุ่มเมทิลหรือกลุ่มไฮโดรคาร์บอนขึ้น แต่พบสัญญาณของเลขคลื่นได้น้อยกว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากอนุภาคของทองคำอาจจะบดบังการตรวจจับสัญญาณที่สะท้อนกลับมาของเครื่อง FTI-R



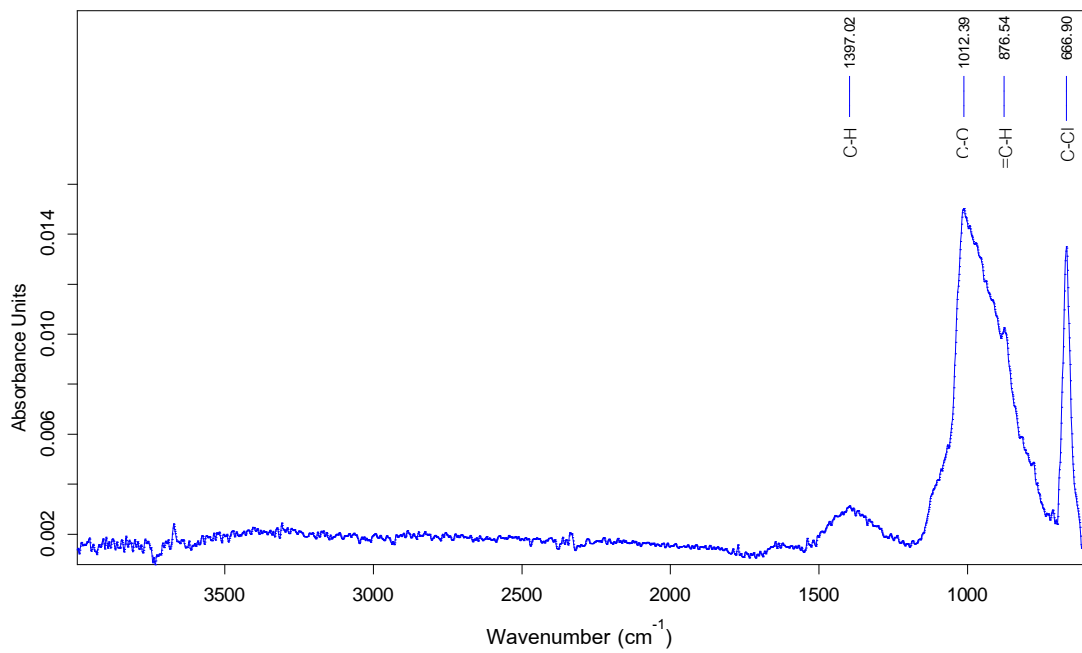
ภาพประกอบ 39 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู



ภาพประกอบ 40 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู



ภาพประกอบ 41 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำก่อนการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู



ภาพประกอบ 42 สเปกตรัม FT-IR ของท่อนานโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำหลังการทดสอบการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลู

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การศึกษาการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูร่วมกับแผ่นไทเทเนียม ไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

สรุปผลการทดลอง

1. ลักษณะพื้นฐานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน ได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้อง SEM พบว่าท่อนาโนมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีความสม่ำเสมอและความหนาแน่นสูง ซึ่งเกิดกระจายอยู่ทั่วทั้งแผ่นไทเทเนียม โดยมีความยาวของท่อนาโนประมาณ 500 - 600 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางวงในเฉลี่ย 45 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกเฉลี่ย 65 นาโนเมตร ส่วนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันและกระบวนการชุบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า พบว่าอนุภาคทองคำมีลักษณะทรงกลมกระจายอยู่ทั่วในทุกพื้นที่ ซึ่งอนุภาคทองคำจะฝังอยู่ในท่อ (Tube) และช่องว่าง (Void) บนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

2. จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XPS ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า ธาตุออกซิเจน O 1s ในช่วงพลังงาน 530 eV สามารถบอกลักษณะทางโครงสร้างผลึกได้ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในรูปผลึกอะนาทาส (Anatase) และธาตุไทเทเนียม Ti 2p_{3/2} และ Ti 2p_{1/2} ในช่วงพลังงาน 459 และ 464 eV ตามลำดับ แสดงว่ามี Ti⁴⁺ ในไทเทเนียมไดออกไซด์ และระยะห่างระหว่าง Ti 2p_{3/2} กับ Ti 2p_{1/2} เท่ากับ 5 eV แสดงถึงความเป็นฟิล์มออกไซด์ (TiO₂) ในกรณีของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ พบว่าธาตุทองคำ Au 4f_{5/2} และ Au 4f_{7/2} ในช่วงพลังงาน 86 และ 82 eV เป็นองค์ประกอบหลักของทองคำทั้งหมด กล่าวได้ว่ามีอนุภาคทองคำกระจายอยู่ทั่วบนพื้นผิวของโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

3. จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วย BET พบว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำให้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด คือ 505.1 m²/g เมื่อเทียบกับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พื้นที่ผิวจำเพาะ 35.83 m²/g ถึง 14 เท่า และแผ่นไทเทเนียมที่พื้นที่ผิวจำเพาะ 6.44 m²/g ถึง 78 เท่า สามารถสรุปได้ว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการย่อยสลายตัวเชิงแสงอย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

4. จากการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูโดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค UV-VIS ให้ผลดังนี้

4.1 ที่สภาวะไม่ได้รับแสงในช่วงวิสิเบิล พบว่า เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยแผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมได-ออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ ให้ร้อยละของการสลายสารละลายเมทิลีนบลูเป็น 3.852 6.08 และ 21.116 ตามลำดับ

4.2 ที่สภาวะรับแสงในช่วงวิสิเบิล พบว่า แสงมีผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 26 มิลลิโมลาร์ ซึ่งระยะเวลาของการได้รับแสง 24 ชั่วโมง ให้ร้อยละของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูสูงสุด

4.3 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการย่อยสลายตัวเชิงแสงของสารละลายเมทิลีนบลูโดยใช้แผ่นไทเทเนียม ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ พบว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจืออนุภาคทองคำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายได้ดีที่สุด โดยร้อยละของการสลายสารละลายเมทิลีนบลูเป็น 31.974 52.945 และ 60.482 ตามลำดับ

4.4 จลนพลศาสตร์ (Kinetics) ของการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูเป็นไปตามปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (Pseudo second-order) เนื่องจากค่าความเป็นเส้นตรง (R^2) โดยรวมของความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 มีค่ามากกว่าปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ซึ่งอธิบายได้ว่า ช่วงแรกของการสลายตัวจะเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด และในเวลาต่อมาปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล กล่าวคือ เมื่อเวลาในการรับแสงเพิ่มขึ้น อัตราการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูจะค่อยๆ ลดลงและเป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้

5. จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันหลังการสลายตัวเชิงแสงของเมทิลีนบลูด้วยเครื่อง FT-IR พบว่ามีกลุ่มไฮโดรคาร์บอนหรือสารประกอบอินทรีย์อยู่ภายในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ

ข้อเสนอแนะ

1. ในศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวเชิงแสง โดยเปรียบเทียบแสงชนิดอื่นๆ เช่น แสงยูวี แสงอาทิตย์
2. ในการทดสอบการย่อยสลายตัวเชิงแสง ควรมีการศึกษาระยะเวลาของการได้รับแสงมากกว่า 24 ชั่วโมง

3. ควรมีปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู และควรมีปรับเปลี่ยนสารมลพิษอินทรีย์ชนิดอื่นๆ หรือน้ำเสียจริงที่มีอยู่ในสิ่งแวดล้อม

4. ควรมีการศึกษาและพัฒนาต่อไป เช่น สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์กับโลหะชนิดอื่น เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ หรือควรมีการศึกษาในเรื่องอายุการใช้งานของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอนุภาคทองคำ ที่ยังคงให้ประสิทธิภาพในการการสลายตัวของสารอินทรีย์คงเดิมในแต่ละครั้ง





บรรณานุกรม

บรรณานุกรม

- คทาภูธ ภาชนะ. (2554). *เคมีพื้นผิว*. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา.
- ชัชวาลย์ สุขมิ่ง. (2556). การสลายตัวเชิงแสงของเมธิลีนบลูโดยใช้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครง. *วิศวกรรมลาดกระบัง*. 30(1). หน้า 56.
- ชวิศร์ กรัณย์เมธากุล. (2549). การปรับแต่งผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำยแสง. วิทยานิพนธ์ วท.ม. (เคมีอุตสาหกรรม). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. ถ่ายเอกสาร.
- ณัฐญา คุ่มทรัพย์. (2556). ผลของการเจือโลหะต่อความว่องไวในปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของวัสดุเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์. *วิศวกรรมลาดกระบัง*. 30(2). หน้า 20.
- ธวัชชัย เขียมสิน. (2552). สภาพไวปฏิกิริยาพอลิไซลานิกของเก้าอี้จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ. วิทยานิพนธ์ วท.ม. (เคมีอุตสาหกรรม). เชียงใหม่: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. ถ่ายเอกสาร.
- นัลดดา เวชชากุล. (2555). การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. *Energy & Environment*. 38(221). หน้า 53-55.
- บัญญัติ ธนบุญสมบัติ; และคณะ. (ธันวาคม 2544). *จุดบรรจบอิเล็กทรอนิกส์แบบสแกนนิ่ง ประตูลูกโลก ระดับจุลภาค*. พิมพ์ครั้งที่ 1. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.).
- พีรพงศ์ ยศประยูรศักดิ์. (2551). *สมบัติโฟโตแคตะไลติกของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์*. วิทยานิพนธ์ วท.ม. (ฟิสิกส์). เชียงใหม่: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. ถ่ายเอกสาร.
- ภาณุสุทธิ บุญคำ. (2555). *การพัฒนาชุดชุบเคลือบผิวโลหะด้วยไฟฟ้า สำหรับกระบวนการชุบเคลือบโรเดียม โดยใช้หลักการของการยศาสตร์*. วิทยานิพนธ์ กศ.ม. (อุตสาหกรรมศึกษา). กรุงเทพฯ: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. ถ่ายเอกสาร.
- แม่น อมรสิทธิ์; และคณะ. (2554). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เครื่องมือ*. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์.
- ละอองนวล ศรีสมบัติ. (2555). การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS. *วารสารฟิสิกส์ไทย*. 29(2): หน้า 3-9.
- วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา; และคณะ. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- ศรัญญา ทองอุ่น. (2555). การบำบัดคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโน. วิทยานิพนธ์ วศ.ม. (วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม). นครราชสีมา: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. ถ่ายเอกสาร.
- A. Houas; & et al. (2000). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in wate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 31: pp 145-157.
- Baolin Zhu.; & et al. (2005). Synthesis of gold-doped TiO₂ nanotubes. *Chinese Science Bulletin*. 50(7): pp 711-713.
- Britt Hvolbaek.; & et al. (2007). Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nanotoday*. 2(4): pp 14-18
- Chin-Jung Lin; & et al. (2010). Anodic growth of highly ordered titanium oxide nanotube arrays: Effects of critical anodization factors on their photocatalytic activity. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 41: pp 1094-1099.
- Chonlada Theerakarunwong. (2011). Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Yala Rajabhat University*. 6(1): pp 62-70.
- Craig A. Grimes; & Gopal K. Mor. (2009). *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. Springer Science.
- Feil, A.F.; et al. (2009). Growth of TiO₂ Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production. *LNLS 2009 Activity Report*. Brazilian Synchrotron Light Laboratory. pp 1-2.
- G. Ali Mansoori.; & Alireze Khataee. (2012). *TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- H.C. Liang.; & X.Z. Li. (2009). Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 162: pp 1415–1422
- H.C. Liang.; & et al. (2010). Photocatalytical Properties of TiO₂ Nanotubes. *Solid State Phenomena*, 162: pp 295-328.
- Hailei Li.; et al. (2012). Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceramics International*. 38: pp 5791-5797

- Hoffman M. R.; & et al. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. 95: pp 69-96.
- H. Park.; et al. (2010). Characterizations of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Obtained by Anodic Oxidation. *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11(3): pp 112.
- I. Paramasivam.; & et al. (2007). Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles. *Electrochemistry Communications*. 10(1): pp 71-75.
- K. Hathaisamit; & et al. (2010). Photocatalytic Decolorization of Dyes for Nanostructures of Titanium Dioxide (TiO₂) Films. *Advanced Material Research*. 93-94: pp 63-606.
- K. M. Joshi.; & V. S. Shrivastava. (2012). Removal of methylene blue dye aqueous solution using photocatalysis. *Int.J.Nano Dim.* 2(4): pp 241-252
- K. Nakata.; & A. Fujishima. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*. pp 169–189.
- Li Q.; & Shang J.K. (2009). Self-organized nitrogen and fluorine co-doped titanium oxide nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Environmental Science & Technology*. 43(23): pp 8923–8929.
- M. Roos.; & et al. (2011). Nanostructured, mesoporous Au/TiO₂ model catalysts – structure, stability and catalytic properties. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2: pp 593–606.
- Miguel Pelaez.; & et al. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125: pp 331-349
- Salmin S.; & Al-Shamali. (2013). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in the Presence of TiO₂ Catalyst Assisted Solar Radiation. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 7(4): pp 172-176.
- Srimuangmak, K.; & Niyomwas, S. (2011). Effects of Voltage and Addition of Water on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotubes Prepared by Anodization Method. *Energy Procedia*. 9: pp 435-439.
- S. S. Watson.; & et al. 2003 The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal*. 95: pp 213-220.

- Terry L. Alford.; & et al. (2007). *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer Science+Business Media, Inc.
- Wang J.; et al. (2010). Visible light- driven nitrogen doped TiO₂ nano array films: preparation and photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 494(1-2): pp 372–377.
- X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) สืบค้นเมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2556. จาก www.physik.fu-berlin.de/studium/praktika/fp_master_/doc/Ma4_XPS1.pdf
- Y. Bessekhoud.; & et al. (2003). Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 157: pp 47-53.
- Y.D. Hou.; & et al. (2008). N-Doped SiO₂/TiO₂ mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Chemosphere*. 72(4): pp 414-421.
- Yu J. G.; & et al. (2003). The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition. *Journal of Physical Chemistry B*. 107: pp 13871-13879.



ประวัติย่อผู้วิจัย

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ ชื่อสกุล นายอดิพล สว่างอารมณ์
 วันเดือนปีเกิด 13 พฤศจิกายน พ.ศ. 2533
 สถานที่เกิด เขตบางคอแหลม จังหวัดกรุงเทพมหานคร
 สถานที่อยู่ปัจจุบัน 617/4 ตรอกบางอุทิศ แขวงวัดพระยาไกร เขตบางคอแหลม จังหวัด
 กรุงเทพมหานคร

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2550 มัธยมศึกษา
 จาก โรงเรียนเจ้าพระยาวิทยาคม
 พ.ศ. 2554 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
 จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
 พ.ศ. 2557 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์
 จาก มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

