



การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนบนเหล็กกล้าไร้สนิม

Development of Nano TiO₂ Coating Materials on Stainless Steel

ณัฐพงศ์ ม่วงไตรรัตน์

Natthapong Muangtrairat

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Materials Engineering

Prince of Songkla University

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนบนเหล็กกล้าไร้สนิม
ผู้เขียน นายณัฐพงศ์ ม่วงไตรรัตน์
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

.....ประธานกรรมการ
(ดร.ชีวิตา สุวรรณชวลิต)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

.....
(ดร.วิษณุ ราชเพ็ชร)

.....กรรมการ
(ดร.วิษณุ ราชเพ็ชร)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีรวรรณ สุทธิศรีปก)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์คารา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนบนเหล็กกล้าไร้สนิม
ผู้เขียน นายณัฐพงศ์ ม่วงไตรรัตน์
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา 2553

บทคัดย่อ

การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการโด๊ปสาร ($0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}$ และ $5\text{mol}\%\text{N}$) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* โดยสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกผลิตด้วยวิธี โซล-เจล และเคลือบลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 โดยวิธีการจุ่มเคลือบ งานวิจัยนี้เน้นการศึกษาผลของสารโด๊ป จำนวนชั้นของการเคลือบ และอุณหภูมิในการเผาขึ้นงาน ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส ประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติก และสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของผงและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลการวิเคราะห์เฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียส จำนวนชั้นในการเคลือบที่ไม่ทำให้ฟิล์มเกิดการหลุดลอกและมีความหนาที่เหมาะสมคือที่ 5 ชั้น ($1\ \mu\text{m}$) โดยมีความแข็งแรงของฟิล์ม 424.41 kPa จากการทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 100 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้การรับรังสียูวี 4 ชั่วโมง ได้ 96.20% ส่วนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กที่ 100 องศาเซลเซียส และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ที่ 250 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ 94.60% และ 86.60% ตามลำดับ ส่วนภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กให้ผลดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ 78.90% สำหรับการฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้เลือกสูตรที่ให้ผลการทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุดมาทดสอบคือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กที่ 100 องศาเซลเซียส และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจนที่ 250 องศาเซลเซียส จากผลการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถฆ่าเชื้อได้ดีที่สุดคิดเป็น 100% ส่วนภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็กให้ผลดีที่สุด โดยสามารถฆ่าเชื้อได้ 87%

Thesis Title Development of Nano TiO₂ Coating Materials on Stainless Steel
Author Mr. Natthapong Muangtrairat
Major Program Materials Engineering
Academic Year 2010

Abstract

The objective of doping with 0.5mol%Fe³⁺ or 5mol%N of TiO₂ film was to improve the photocatalytic efficiency and *E.coli* anti-microbial properties. The TiO₂ thin film were prepared by sol-gel method and coated on 304 stainless steel substrate using dip coating method. The focus of this are research effect of the additive materials, number of coating layers and calcination temperature on physical properties, phase transformation, photocatalytic reaction and *E.coli* anti-microbial properties of TiO₂ powders and TiO₂ composite thin films. For TiO₂ thin films, it was found that anatase phase could be synthesized at temperature range of 100 – 250 °C. The number of coating layers that does not make the films delamination was 5 layers (1 μm thickness) whose adhesion strength about 424.41 kPa. In addition, from testing of photocatalytic reaction of the TiO₂ thin films, it was found that TiO₂ thin film calcined at temperature of 100 °C could degrade methylene blue solution under UV irradiation for 4 hours 96.20%. While 0.5mol%Fe³⁺ / TiO₂ thin film calcined at temperature of 100 °C and 5mol%N/ TiO₂ thin film calcined at temperature of 250 °C could degrade methylene blue to 94.60% and 86.60% respectively. Under fluorescent irradiation, 0.5mol%Fe³⁺ / TiO₂ thin film gives the best result that could degrade methylene blue 78.90%. For anti-microbial properties test, TiO₂ thin film calcined at temperature of 100 °C, 0.5mol%Fe³⁺ / TiO₂ thin film calcined at temperature of 100 °C and 5mol%N/ TiO₂ thin film calcined at temperature of 250 °C were considered. It was found that TiO₂ thin film can killed 100% of *E.coli* under UV irradiation for 3 hours. Under fluorescent irradiation for 3 hours, 0.5mol% Fe³⁺ / TiO₂ thin film gives the best result that can kill 87% of *E.coli*. Finally, doping with 0.5mol%Fe³⁺ or with 5mol%N can improve photocatalytic efficiency under fluorescent irradiation.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(9)
รายการรูป	(10)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	2
1.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	4
1.2.2 ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)	9
1.2.3 กระบวนการ โชล - เจล	11
1.2.4 กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip coating)	15
1.2.5 กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)	15
1.2.6 หลักการฆ่าเชื้อโรค	17
1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
1.3.1 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่างๆ	21
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	26
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	26
1.6 ขอบเขตการวิจัย	26
2 วิธีการวิจัย	28
2.1 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	28
2.2 กระบวนการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์และสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มี	28
สารได้ไป	

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง	29
2.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู	33
2.5 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์	35
2.6 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงและฟิล์มที่สังเคราะห์	36
3 ผลและการอภิปรายผล	40
3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ	40
3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อลักษณะของผงและฟิล์ม	40
3.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อเฟสและขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์	42
3.2 อิทธิพลของจำนวนชั้นของการเคลือบ	47
3.3 อิทธิพลของสารได้ป	52
3.3.1 ผลการวิเคราะห์ FT-IR และ UV-VIS Spectrophotometry	52
3.3.2 อิทธิพลของสารได้ปต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก	56
3.4 ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	65
3.5 ผลการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์ม	69
4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	72
4.1 บทสรุป	72
4.2 ข้อเสนอแนะ	73
บรรณานุกรม	74
ภาคผนวก	
ก. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวี ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 1×10^{-5} โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับรังสียูวี (C)	79

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ข. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 1×10^{-6} โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับรังสียูวีและฟลูออเรสเซนซ์ (C)	83
ค. ผลงานที่ตีพิมพ์	87
ประวัติผู้เขียน	93

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า	
1.1	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสอะนาเทส	5
1.2	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสรูไทล์	6
1.3	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสบรูคไคต์	6
3.1	ขนาดผลึกของฟิล์มสูตรต่างๆ ที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส	47
3.2	แถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	55
3.3	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวี	63
3.4	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์	63
3.5	ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R^2 ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์	64
3.6	ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R^2 ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	64
3.7	ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R^2 ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	65
3.8	เปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ที่เวลา 3 ชั่วโมง	69

รายการรูป

รูปที่		หน้า
1.1	การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์	4
1.2	โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก)ออร์โทโรส (ข)รูไทล์ (ค)บรูคไคต์	5
1.3	กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง	8
1.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์	9
1.5	การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล	11
1.6	กระบวนการโซล-เจล	13
1.7	กระบวนการจุ่มเคลือบ	15
1.8	การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง	16
1.9	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลาและปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยง	16
1.10	หลักการฆ่าเชื้อโรคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยเงิน	17
1.11	ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวของแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	18
1.12	การทดสอบการยึดติดของฟิล์มด้วยวิธี Scratch test	20
1.13	ภาพถ่าย FESEM ของ TiO ₂ Nanotube arrays	24
2.1	การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจล	30
2.2	การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กด้วยวิธี โซล-เจล	31
2.3	การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปใน โตรเจนด้วยวิธี โซล-เจล	32
2.4	โครงสร้างของเมทิลีนบลู	33
2.5	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 1×10^{-6} - 1×10^{-5} โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer	34
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 1×10^{-7} - 1×10^{-6} โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer	34
2.7	การลากเส้นเพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy)	38

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.8	การทดสอบการติดยึดของฟิล์ม โดยวิธีการดึง (Pull-off test)	39
3.1	ลักษณะของ โซล-เจล และผงของไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	41
3.2	ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมและเผาที่อุณหภูมิสูง	41
3.3	โซลของไทเทเนียมไดออกไซด์และผงที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	42
3.4	ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส	42
3.5	ผล XRD ของผง Degussa P-25	43
3.6	ผล XRD ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ a) TiO_2 , b) $0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ และ c) $5\%\text{N}/\text{TiO}_2$	44
3.7	ผล XRD ของชิ้นงานทดสอบ (304 Stainless Steel)	44
3.8	ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส	45
3.9	ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปด้วยเหล็กที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส	45
3.10	ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปใน โตรเจนที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส	46
3.11	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 3 ชั้น	48
3.12	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น	48
3.13	ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 7 ชั้น	49
3.14	ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 3, 5 และ 7 ชั้น	49
3.15	ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์	50
3.16	ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก	51
3.17	ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปใน โตรเจน	51

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.18	ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์	51
3.19	ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป์เหล็ก	52
3.20	ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป์ในโตรเจน	52
3.21	FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	53
3.22	FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป์เหล็ก	54
3.23	FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป์ในโตรเจน	54
3.24	FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ	55
3.25	ผล UV-VIS ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ	55
3.26	ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 100 องศาเซลเซียส	57
3.27	ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 175 องศาเซลเซียส	58
3.28	ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 250 องศาเซลเซียส	58
3.29	ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์	59
3.30	ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	59
3.31	ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	60
3.32	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงยูวี ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์	61
3.33	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงยูวี ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	62

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.34	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์	62
3.35	ภาพผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ภายใต้แสงยูวีของฟิล์มสูตรต่างๆ ที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวควบคุม (C_0) โดยที่ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กละ (ค) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน	67
3.36	ภาพผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์มสูตรต่างๆ ที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวควบคุม (C_0) โดยที่ (ก) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กละ (ค) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน	68
3.37	เปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ที่เวลา 3 ชั่วโมง	69
3.38	กาวอีพอกซีและชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง	70
3.39	การทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง	70
3.40	ลักษณะการหลุดลอกของผิวฟิล์มหลังการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง	71
3.41	ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์	71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับอาหารหรือการบรรจุภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในโรงพยาบาล และอุปกรณ์ตกแต่งภายในอาคารต่างๆ เช่น ลิฟต์ และราวบันได เป็นต้น ส่วนใหญ่ล้วนทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) โดยความสะอาดและความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์นับเป็นสิ่งที่สำคัญมาก อันเนื่องมาจากผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีความเกี่ยวข้องโดยตรงต่อผู้บริโภค กล่าวคือ ถ้าผลิตภัณฑ์ดังกล่าวไม่สะอาดและปลอดภัยเพียงพอก็จะส่งผลเสียต่อผู้บริโภคได้ เช่น ถ้าอาหารหรือการบรรจุภัณฑ์ที่ไม่สะอาดถูกหลักอนามัย อาจจะทำให้ผู้บริโภคเกิดอาการท้องเสียได้ หรือในโรงพยาบาลถ้าอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ ไม่สะอาดปลอดภัย ก็อาจทำให้เกิดการติดเชื้อขึ้นได้ เป็นต้น โดยส่วนใหญ่ในปัจจุบันถ้าเป็นพวกผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับอาหาร ก็จะมีการล้างทำความสะอาดก่อนมีการใช้งาน ถ้าเป็นอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ ในโรงพยาบาลก็จะมีกรรมวิธีฆ่าเชื้อโรคก่อนการนำมาใช้งานทุกครั้ง แต่รถเข็น ภาชนะ และเตียงผู้ป่วย อาจไม่ได้ทำความสะอาดทุกครั้ง ตลอดจนอุปกรณ์ตกแต่งที่ใช้ในรถไฟฟ้า รถไฟฟ้าใต้ดิน ราวบันได ที่เป็นสถานที่สาธารณะที่ทำได้ด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม ก็อาจจะเกิดการเปื้อนเชื้อโรคได้ตลอดเวลา จึงได้มีการพัฒนาวัสดุเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งหรือฆ่าเชื้อโรคได้เมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสง

โดยในปัจจุบันได้มีการนำสารสังเคราะห์จากไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ มาใช้ในการยับยั้งและฆ่าเชื้อโรคในงานทางด้านต่างๆ มากมาย เช่น ทางการแพทย์ เกษตรกรรม และอุตสาหกรรม เป็นต้น โดยกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสติก เริ่มจากเมื่อมีแสงมากระทบไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valence band) ไปแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ส่งผลให้โมเลกุลของออกซิเจนมีพลังงานเพิ่มขึ้น และเราเรียกออกซิเจนตัวนี้ว่าซูเปอร์ออกซิเจน (Super oxygen) กระบวนการที่ถูกกระตุ้นนี้เกิดขึ้นหลังจากเกิดช่องว่าง (Vacancy) เมื่อประจุบวกหลุดออกไปหรือที่เรียกว่า Hole (h^+) และ Hole (h^+) นี้ทำให้เกิดการออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing) อย่างรุนแรงหรือทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) จากนั้นซูเปอร์ออกซิเจนกับไฮดรอกซิลเรดิคัลนี้ จะไปสลายสารอินทรีย์ต่างๆ แยกตัวออก

กลายเป็นน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ และสามารถใช้ในการฆ่าเชื้อโรค เช่น เชื้อแบคทีเรีย และเชื้อราได้ (Agustina, et al., 2005)

โดยในทางการแพทย์และอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับอาหารหรือการบรรจุภัณฑ์ส่วนใหญ่แล้ว วัสดุที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นวัสดุจำพวกเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายเกรดแยกตามโครงสร้าง เช่น 304, 304L, 316, 316L, 420, 430, และ 440C เป็นต้น (http://m-vincent.com/medical_grade.html) โดยเกรด 304 และ 304L มักจะนำมาทำอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับอาหาร เช่น ช้อน ส้อม ถาด ถ้วยใส่อาหารที่ใช้ในโรงพยาบาล เนื่องจากมีความสะอาด ปลอดภัย และง่ายในการทำ ความสะอาด ส่วนเกรด 316 และ 316L นำมาทำอุปกรณ์ที่ใช้กับร่างกายของมนุษย์ เช่น แผ่นหรือแท่งสแตนเลสที่ใช้สำหรับค้ำกระดูกที่หัก อุปกรณ์ที่ใช้ภายในร่างกายต่างๆ เนื่องจากเป็นเกรดที่มีความปลอดภัยต่อร่างกายของมนุษย์ เกรด 420 ใช้ทำอุปกรณ์เครื่องมือผ่าตัด เช่น มีดผ่าตัด กรรไกรผ่าตัด นอกจากนี้ยังใช้ทำเครื่องมือเจาะ เครื่องมือคว้าน เกรด 430 ใช้ทำอุปกรณ์พวกโต๊ะที่ใช้ในการผ่าตัด ถาดที่ใช้สำหรับใส่อุปกรณ์ผ่าตัด และเกรด 440C ใช้ทำอุปกรณ์ผ่าตัดที่มีคุณภาพสูง เช่น มีดผ่าตัด เนื่องจากเป็นเกรดที่มีปริมาณของคาร์บอนสูง ทำให้มีความแข็งแรงมาก ส่วนงานด้านการตกแต่งภายใน เช่น ราวบันได ที่จับภายในลิฟต์ พื้น และเฟอร์นิเจอร์ตกแต่งภายในต่างๆ เกรดที่ใช้คือ เกรด 201

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกศึกษาประสิทธิภาพทางการฆ่าเชื้อโรคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา โดยมุ่งพัฒนาสารเคลือบผิวที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นส่วนประกอบเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยได้ไปด้วยสารบางชนิดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางการฆ่าเชื้อโรค

1.2 ทฤษฎี และหลักการ

เหล็กกล้าไร้สนิมที่มีการใช้งานอยู่ในปัจจุบัน มีอยู่ด้วยกันหลายประเภทและหลายเกรด โดยจะแบ่งตามโครงสร้างและการใช้งาน โดยสามารถจำแนกออกเป็นประเภทต่างๆหลักๆได้ 4 ประเภทคือ

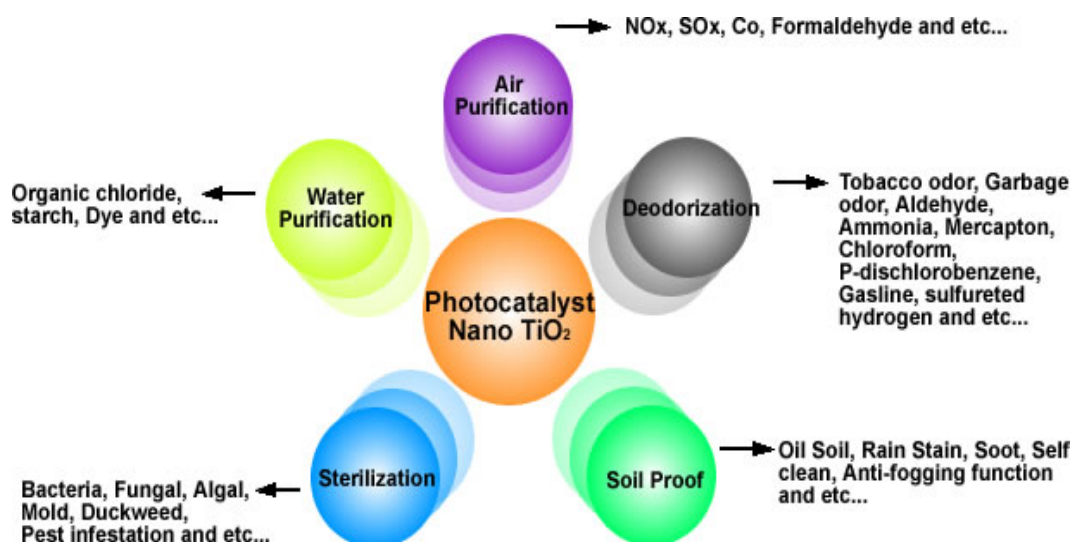
1) เหล็กกล้าไร้สนิมประเภทออสเทนนิติก (Austenitic stainless steel) เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่ติดแม่เหล็ก มีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์บอน โครเมียม และนิกเกิล มีคุณสมบัติด้านทานการกัดกร่อนแบบรูเข็มและด้านทานการกัดกร่อนในที่อับที่ดี จึงมักนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้บนโต๊ะอาหารต่างๆ เช่น ช้อน ส้อม ถาด เป็นต้น

2) เหล็กกล้าไร้สนิมประเภทเฟอร์ริติก (Ferritic stainless steel) เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมที่ติดแม่เหล็ก มีโครเมียมเป็นส่วนผสมหลัก และมีคาร์บอนกับนิกเกิลต่ำ ทำให้มีราคาถูก ส่วนใหญ่ใช้ทำผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับ เครื่องยนต์ ชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น

3) เหล็กกล้าไร้สนิมประเภทมาร์เทนซิติก (Martensitic stainless steel) มีส่วนผสมของโครเมียม โมลิบดีนัม และคาร์บอน แต่ไม่มีนิกเกิล เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมที่ไม่มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อน แต่มีคุณสมบัติในส่วนของความแข็งแรงและทนทาน ใช้ทำผลิตภัณฑ์ เช่น มีด มีดผ่าตัด เป็นต้น

4) เหล็กกล้าไร้สนิมประเภทดูเพล็กซ์ เฟอร์ริติก-ออสเทนนิติก (Duplex ferritic-austenitic stainless steel) เป็นเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีโครงสร้างผสมระหว่างเฟอร์ริติกและออสเทนนิติก โดยมีสมบัติที่ดีทั้งสมบัติในการต้านทานการกัดกร่อน และสมบัติด้านความแข็งแรงทนทาน ใช้ทำผลิตภัณฑ์ชิ้นส่วนทางด้านเรือ ปิโตรเคมี เป็นต้น

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือไทเทเนียมเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานในด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ และราคาไม่แพงมาก ดังรูปที่ 1.1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดซิลิคอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่ภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเข้ากับร่างกายของมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระจกเทียม เป็นต้น

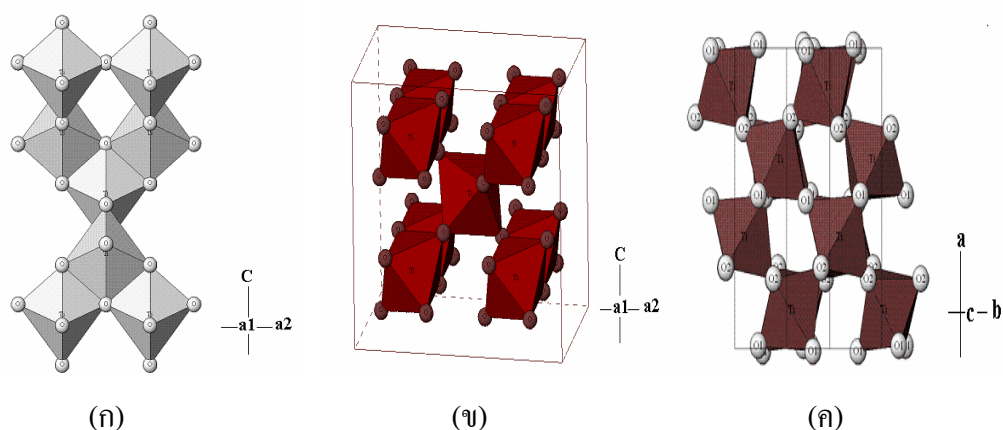


รูปที่ 1.1 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์

(ที่มา: <http://www.titanpe.com/library/kb2503.htm> : 12/02/2554)

1.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีเลขอะตอม 22 และน้ำหนักอะตอม 79.90 g/mol โดยทั่วไปไทเทเนียมที่พบในธรรมชาติจะอยู่ในรูปของเฟสอิลเมไนต์ (FeTiO_3) รูไทล์ (Tetragonal TiO_2) อะนาทาส (Tetragonal TiO_2) บรูคไคต์ (Orthorhombic TiO_2) เพลโรพสไกต์ (CaTiO_3) สฟีน (CaTiSiO_5) และ ไกเคไลต์ (Geikielite MgTiO_3) โดยเฟสที่พบหลักๆมีอยู่สามเฟสคือ เฟสอะนาทาส รูไทล์ และบรูคไคต์ ดังรูปที่ 1.2 โดยมีสมบัติทางกายภาพตามตารางที่ 1.1 – 1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการย่อยสลายสารที่เป็นอันตรายในน้ำหรืออากาศ เนื่องจากเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงแล้ว จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสซิส (Photocatalysis) ได้นอกจากนั้นยังถูกประยุกต์ใช้ในการฆ่าเชื้อจุลชีพ เช่น แบคทีเรีย หรือราได้ ส่วนใหญ่แล้วการเตรียมสารหรือสังเคราะห์ มักอยู่ในรูปฟิล์มที่เคลือบบนวัสดุ หรือเป็นผงอนุภาคระดับนาโน โดยมีวิธีผลิตหลายวิธีเช่น โซล-เจล (Sol-gel), Chemical vapor deposition (CVD) เช่น MOCVD, Hydrothermal, Electrophoresis deposition (EPD), Physical vapor deposition (PVD) เช่น Sputtering และ Ion implantation เป็นต้น



รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไคต์
(ที่มา: <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> : 12/02/2554)

ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสอะนาเทส

Material name		Anatase				
Composition		TiO ₂				
System		Tetragonal				
Temperature (°C)		25				
$a(\text{Å}), b(\text{Å}), c(\text{Å})$		3.7842(13)	3.7842(13)	9.5146(15)		
$\alpha(\text{deg}), \beta(\text{deg}), \gamma(\text{deg})$		90	90	90		
Unit cell volume (Å ³)		136.3				
D_x (g/cm ³)		3.89				
Space group		$I4_1/amd$ (No.141)				
Atom	Site	G	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Ti	$4a$	1	0	0	0	0.390(63)
O	$8e$	1	0	0	0.2081(2)	0.613(90)

(ที่มา: Horn M., Schwerdtfeger C.F. and Meagher E.P., Zeitschrift für Kristallographie, 136, 273, 1972)

ตารางที่ 1.2 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสรูไทล์

Material name			Rutile			
Composition			TiO ₂			
System			Tetragonal			
Temperature (°C)			25			
a(Å), b(Å), c(Å)			4.593(2)	4.593(2)	2.959(2)	
α (deg), β (deg), γ (deg)			90	90	90	
Unit cell volume (Å ³)			62.42			
D _x (g/cm ³)			4.25			
Space group			P4 ₂ /mnm (No.136)			
Atom	Site	G	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Ti	2a	1	0	0	0	0.42(6)
O	4f	1	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.6(6)

(ที่มา: Meagher E.P. and Lager G.A., The Canadian Mineralogist, 17, 77, 1979)

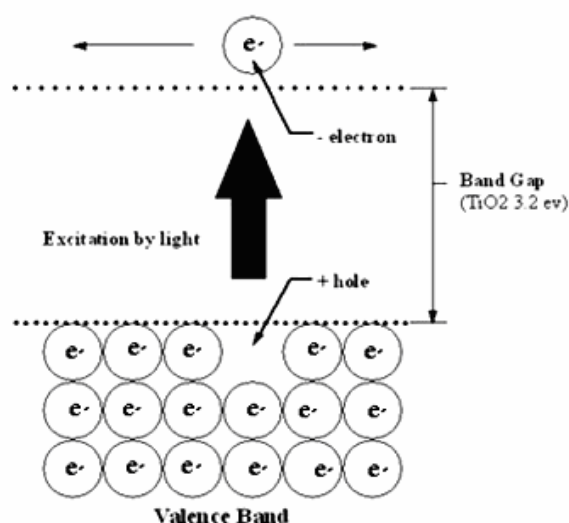
ตารางที่ 1.3 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของเฟสบรูคไคต์

Material name			Brookite			
Composition			TiO ₂			
System			Orthorhombic			
Temperature (°C)			25			
a(Å), b(Å), c(Å)			9.174(2)	5.449(2)	5.138(2)	
α (deg), β (deg), γ (deg)			90	90	90	
Unit cell volume (Å ³)			257			
D _x (g/cm ³)			4.13			
Space group			Pbca (No.61)			
Atom	Site	G	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Ti	8c	1	0.1289(1)	0.0972(1)	0.8628(1)	0.37(3)
O1	8c	1	0.0095(4)	0.1491(5)	0.1835(5)	0.46(6)
O2	8c	1	0.2314(4)	0.1110(4)	0.5366(6)	0.53(7)

(ที่มา: Meagher E.P. and Lager G.A., The Canadian Mineralogist, 17, 77, 1979)

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่หลายชนิดตามที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่อะนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอะนาเทส สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส (ธรรมบุญ, 2008) นับจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญมากตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งาน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช่แสงร่วม) หรือเซรามิกที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (Membrane) โดยนอกจากอุณหภูมิแล้ว ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าว ได้แก่ ความดัน ปริมาณของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก ในการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม โครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทสและรูไทล์ เป็นที่นิยมนำมาศึกษา กันโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมโดยปกติ นั้น โครงสร้างผลึกอะนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ แต่อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกรูไทล์ หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ (เช่น อะนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) มีรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอะนาเทสเพียงอย่างเดียว โดยมีตัวแปรหลายตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาคผลึก และที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (ธรรมบุญ, 2008)

โครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์จัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้น จะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆกัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation and reduction reactions) โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้ นั้น ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกัน ระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบวาเลนซ์ (Valence band) จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล (Hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว ดังรูปที่ 1.3

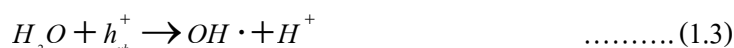
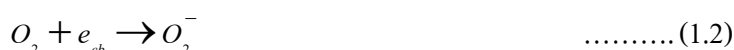


รูปที่ 1.3 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง
(ที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809> : 12/02/2554)

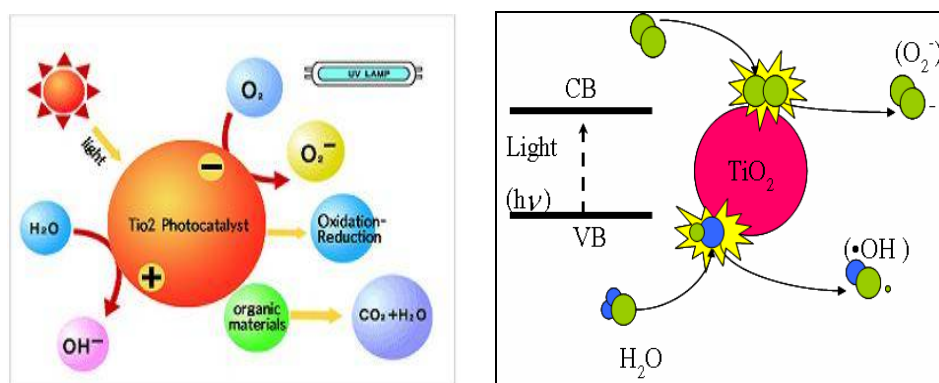
สารกึ่งตัวนำแตกต่างจากโลหะ คือ มีความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงาน ทำให้เกิดเป็นช่องว่างของระดับพลังงาน ซึ่งส่งผลให้เกิดการแยกจากกันของอิเล็กตรอนและโฮล หลังจากที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนและโฮล มีพลังงานเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดปฏิกิริยาในที่สุด ความแตกต่างของโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาทาส และรูไทล์ทำให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ ส่งผลให้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานแตกต่างกันคือ 3.20 eV สำหรับโครงสร้างผลึกอะนาทาส และ 3.02 eV สำหรับโครงสร้างผลึกรูไทล์ ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการดูดกลืนแสงเริ่มเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่แตกต่างกัน โดยโครงสร้างผลึกอะนาทาสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ซึ่งส่งผลกระทบโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (ธรรมนบุญ, 2008)

1.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกถูกค้นพบโดย Fujishima เมื่อปี ค.ศ.1967 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยส่วนใหญ่วัสดุที่เป็นโฟโตแคตะไลสต์ จะเป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ หลักการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกคือ เมื่อวัสดุโฟโตแคตะไลสต์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นและจะกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบการนำทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}\cdot$) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) ดังแสดงในสมการ (1.1) - (1.3) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะไลสต์



ไฮดรอกซิลเรดิคัล และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์

(ที่มา: http://maeumnet.en.ec21.com/Photocatalyst_Introduction--953023_956684.html :

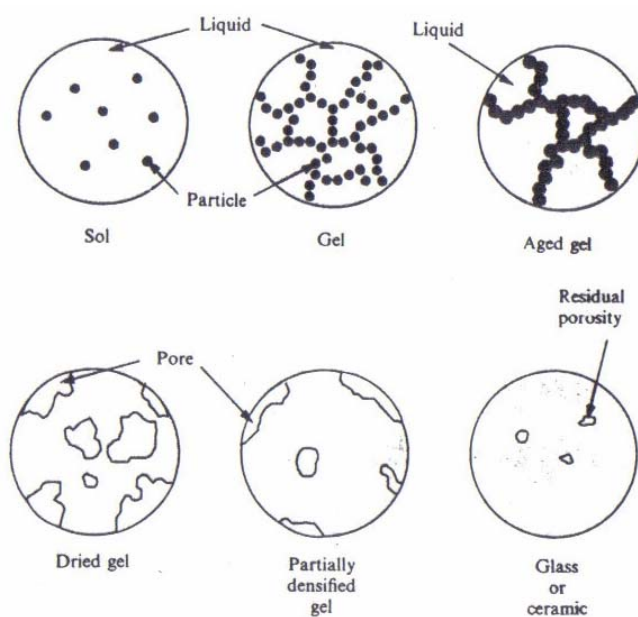
ไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกใช้เป็นโฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) อย่างแพร่หลาย เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เป็นพิษ มีสมบัติทางเคมีที่เสถียรและมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูง มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างรุนแรง ในขณะที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูงด้วย มุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิวฟิล์มที่เคลือบด้วยสารไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า 0° ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวี ซึ่งปรากฏการณ์สามารถอธิบายได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างในผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์หลุดออก เกิดหลุมประจุบวกขึ้นซึ่งหลุมประจุบวกจะตอบสนองต่อผิวของออกซิเจนอะตอมและเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล จากปรากฏการณ์นี้จึงมีการนำไปใช้งานทางด้านต่างๆ เช่น การทำความสะอาดตัวเองของกระเบื้องหรือการป้องกันจากหมอกจับของกระจกรถยนต์ (Kanai, et al., 2004; Hubbell, et al., U.S. Patent 0159309, 2005)

การศึกษาประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เป็นเฟสอะนาเทส เป็นไปอย่างกว้างขวาง มีการใช้ตัวโด้ปลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการศึกษาที่เน้นใช้ทางด้านสิ่งแวดล้อมและการทำความสะอาดตัวเอง นอกจากนี้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นแคตะลิสต์ในปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกไปศึกษาการทำลายเชื้อโรคและกำจัดเซลล์มะเร็ง ซึ่งเป็นโรคที่มีอัตราการตายของคนมาเป็นอันดับต้นๆ (Blake, et al., 1999) รูปแบบของโฟโตแคตะลิสต์ที่เตรียมขึ้นเพื่อนำไปใช้งาน อาจอยู่ในรูปของผงหรือฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุที่ต้องการทดสอบก็ได้

สมบัติทางพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงที่เรียกว่าชอบน้ำ ส่งผลให้หยดน้ำที่เกาะบนพื้นผิวไม่สามารถคงเป็นรูปหยดน้ำได้ แต่จะแผ่กระจายเป็นฟิล์มบางๆปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอคล้ายกระจกบางใสทำให้กระจกไม่เป็นฝ้าขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำมากจนกระทั่งเป็นศูนย์ (Superhydrophilicity) เมื่ออยู่ภายใต้แสงเป็นเวลานาน พื้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศมาสัมผัสก็จะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กๆ มากมายมาเกาะได้ง่ายทำให้เกิดเป็นฝ้าขุ่นขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวกระจกมีค่าอยู่ที่ประมาณ 20 - 30 องศา (พรนภา, 2005) หยดน้ำบนพื้นผิวจึงคงสภาพเป็นหยด กระจกที่ถูกเคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีสมบัติชอบน้ำดังกล่าว กระจกจะใสและไม่มีฝ้า หรือที่เรียกว่า Anti-fogging glass

1.2.3 กระบวนการ โซล - เจล (Brinker and Scherer, 1990; เล็ก, 2547)

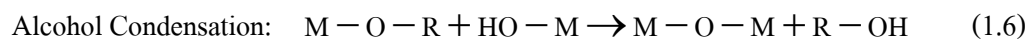
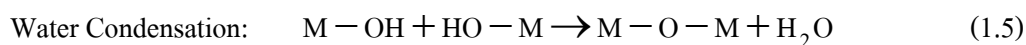
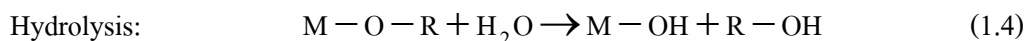
กระบวนการผลิตด้วยวิธีโซล-เจล เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกและแก้ว โดยเฉพาะวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ดังในรูปที่ 1.5



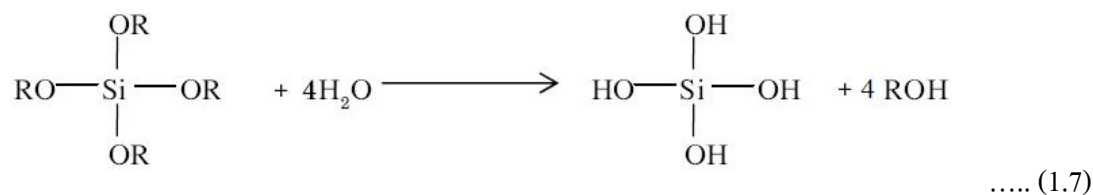
รูปที่ 1.5 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล

(ที่มา: <http://phys.suwan.ac.kr/jgyoon/lab/solgel.html> : 11/01/2553 ; Brinker and Scherer, 1990)

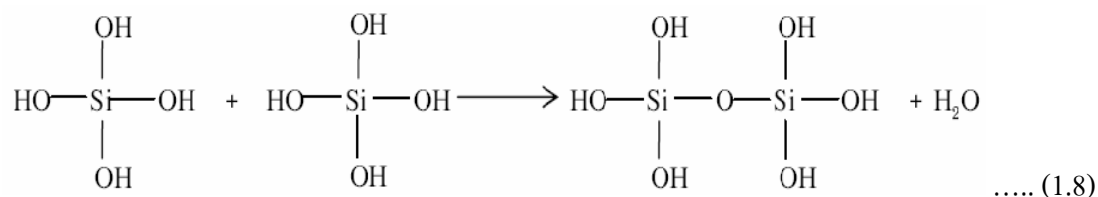
ปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นเป็นน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการ 1.4-1.6 มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในภาวะที่ต่างกันทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอกซิล (Alkoxy group)



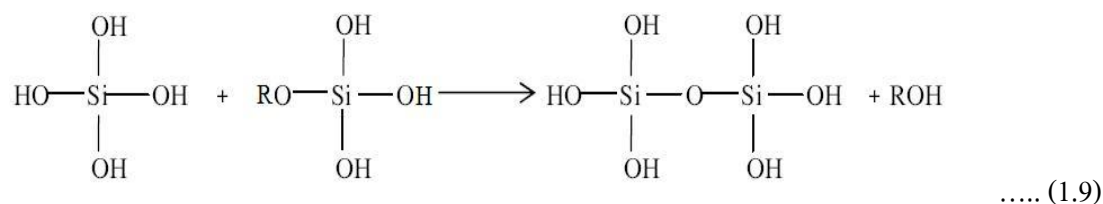
ขั้นตอนแรกของการทำโซล - เจล คือผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล - เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วนอัลคอกไซด์ (Alkoxide) ชนิดอื่น เช่น อะลูมินาต (Aluminate) ไทเทเนต (Titanate) และบอร์เรต (Borate) มีใช้กันแพร่หลาย และมักใช้ร่วมกับ TEOS เช่น $\text{Si}(\text{OR})_4$ ซึ่ง R คือ CH_3 (TMOS) C_2H_5 (TEOS) หรือ C_3H_7 จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำดังสมการ 1.7



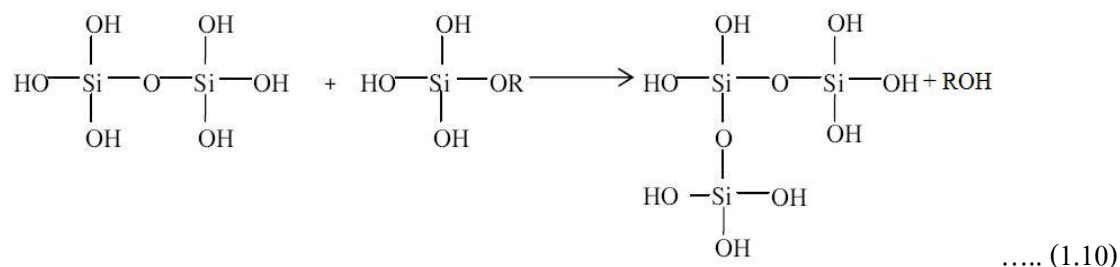
และในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นในน้ำ (สมการ 1.8)



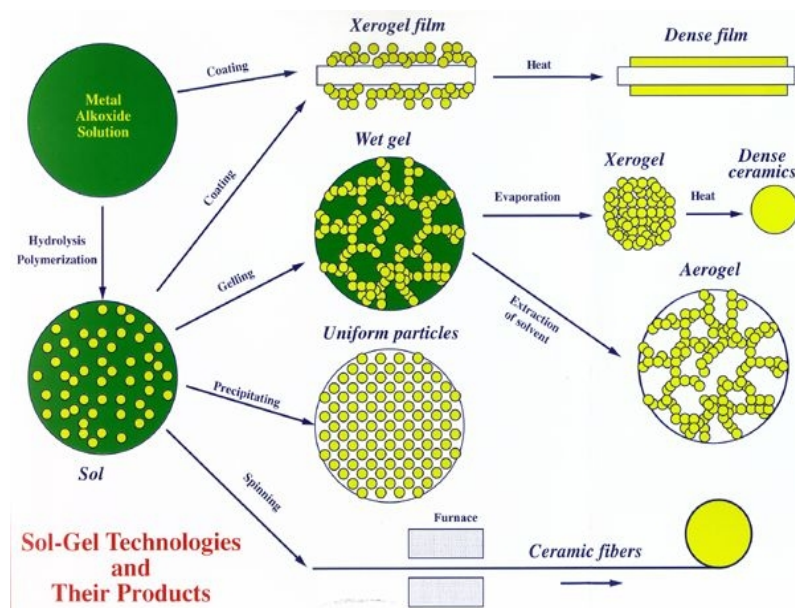
หรือ การควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (สมการ 1.9)



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควมนั่นต่อไปจนกลายเป็นโครงตาข่ายซิลิกา (Silica network) อยู่ในสถานะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ว่า พอลิคอนดีนเซชัน (สมการ 1.10)



ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็น โซล หรือ เจล เมื่อเข้าสู่ภาวะทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย (Fiber) แอโรเจล (Aerogel) ซีโรเจล (Xerogel) ผง (Powder) และฟิล์มเคลือบ (Coating film) เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป (รูปที่ 1.6)



รูปที่ 1.6 กระบวนการ โซล-เจล

(ที่มา: <http://sariyusriati.wordpress.com/page/3/> : 14/02/2554)

วิธี โซล-เจล ประกอบด้วย การเตรียมสารละลายเนื้อเดียวกัน เปลี่ยนสารละลาย เป็น โซล สำหรับ TEOS ปฏิกิริยาจะเริ่มด้วยการไฮโดรไลซิสกลุ่ม Alkoxyyl หนึ่งหรือมากกว่าของ โมเลกุล TEOS ในการผลิตจะใช้น้ำและแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลประกอบด้วย OH- group จะถูกพอลิ เมอไรซ์โดยกำจัดน้ำออก ทำให้เกิดการฟอร์มตัวด้วยพันธะ Si – O – Si และเมื่อต่อกับกลุ่มอื่นก็จะ ได้เป็นพันธะ Si – O – Si – O – Si การซ้ำกระบวนการทำให้ได้โมเลกุลเป็นเส้นยาวหรืออนุภาคเป็น 3 มิติที่โมเลกุลเส้นตรงและอนุภาคละเอียดประกอบด้วยพันธะซ้ำๆกัน ดังแสดงในรูปที่ 1.6

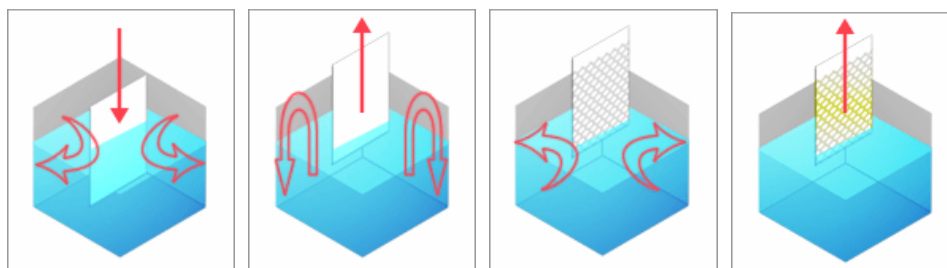
ข้อดีของวิธีโซล – เจล

- ทำให้เกิดพันธะบางๆระหว่างวัสดุฐาน (Substrate) กับตัวสารเคลือบ
- สามารถเคลือบให้มีความหนาเพื่อป้องกันการกัดกร่อนได้
- สามารถเคลือบได้ทั้งวัสดุที่มีรูปร่างง่าย ๆ และที่มีรูปร่างซับซ้อน
- ทำได้ง่าย ราคาถูก และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบสูง
- มีความบริสุทธิ์สูง
- ความเป็นเนื้อเดียวกัน
- เตรียมได้ด้วยอุณหภูมิต่ำ (www.ceramics.mmat.ubc.ca)

การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น พง ละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก้ว สาร เคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสงและการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น เทคโนโลยีโซล-เจล จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารและวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตัว หรือต้องการความบริสุทธิ์สูง หรือแม้แต่การผลิตสารหรือวัสดุทดแทนการใช้แร่ หรือทรัพยากรธรรมชาติหายากและมีอยู่จำกัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ โซล-เจลจะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุ ในระดับโมเลกุลสามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย นับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรม หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรม เซรามิก เป็นต้น การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม ยังต้องศึกษาใน รายละเอียดเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมและลักษณะและสมบัติของสารหรือวัสดุที่ ต้องการ ซึ่งมีความแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าว มาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการ โซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถ สนองตอบความต้องการของผู้บริโภคได้จริง

1.2.4 กระบวนการจุ่มเคลือบ (Dip coating)

กระบวนการจุ่มเคลือบ เป็นเทคนิคในการเคลือบผิววัสดุวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ราคาถูก นิยมใช้ในการเคลือบผิววัสดุต่าง ๆ มากมาย สามารถเคลือบวัสดุที่มีรูปร่างพื้นฐานจนถึงวัสดุที่มีความซับซ้อนได้ โดยการจุ่มวัสดุฐาน (Substrate) ลงในของเหลวซึ่งเป็นสารเคลือบ โดยความหนาของฟิล์มที่เคลือบในแต่ละครั้ง ขึ้นอยู่กับอัตราในการจุ่ม และความหนืดของสารเคลือบ (รูปที่ 1.7)

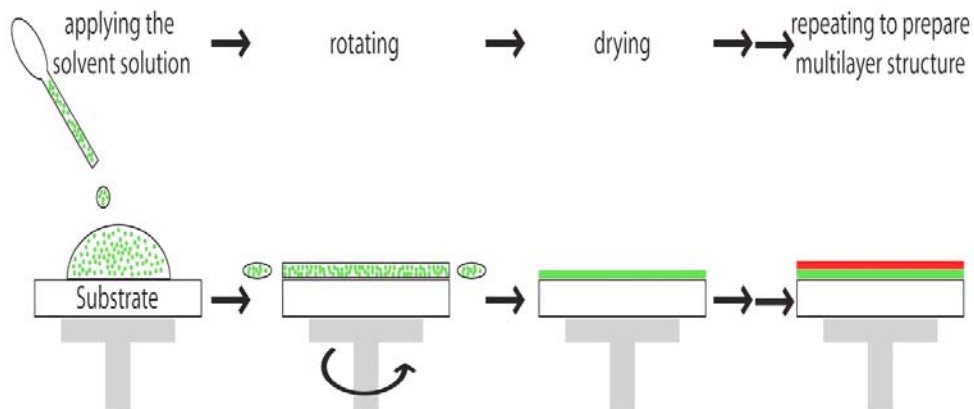


รูปที่ 1.7 กระบวนการจุ่มเคลือบ

(ที่มา: <http://www.sdicompany.com/en/device/index.html> : 14/02/2554)

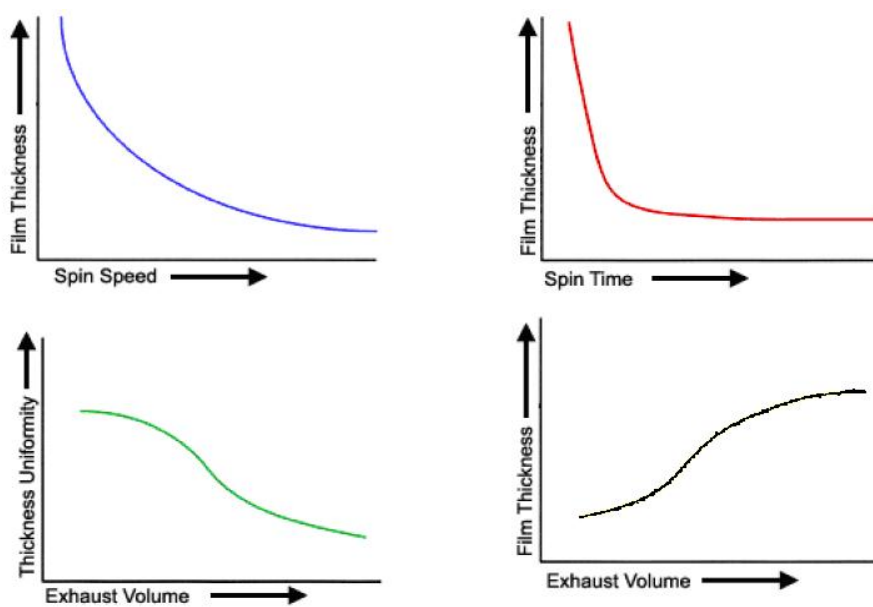
1.2.5 กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีการเคลือบอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตฟิล์มบาง โดยการหยดสารเคลือบซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวลงบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานและเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง ความเร่งสู่ศูนย์กลางทำให้สารเคลือบกระจายไปทั่วแผ่นรอง สุดท้ายจะเกิดฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุฐาน (รูปที่ 1.8) ความหนาและสมบัติอื่นๆของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับสมบัติของสารเคลือบ เช่น ความหนืด อัตราการทำให้แห้ง (Rate of drying) เฟอร์เซ็นต์ของแข็งและแรงตึงผิว (Surface tension) ปัจจัยที่มีผลต่อความหนาฟิล์มในกระบวนการหมุนเหวี่ยง คือ ความเร็วของการหมุน เวลาในการหมุน ปริมาณของสารเคลือบ จากกราฟในรูปที่ 1.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาฟิล์มกับความเร็วในการหมุนและเวลาในการหมุน โดยฟิล์มจะบางลงเมื่อความเร็วและเวลาในการหมุนมากขึ้น และฟิล์มที่หนาจะมีความเร็วในการหมุนต่ำ เวลาในการหมุนน้อย และปริมาณของสารเคลือบมาก



รูปที่ 1.8 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง

(ที่มา: http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm : 11/12/2553)

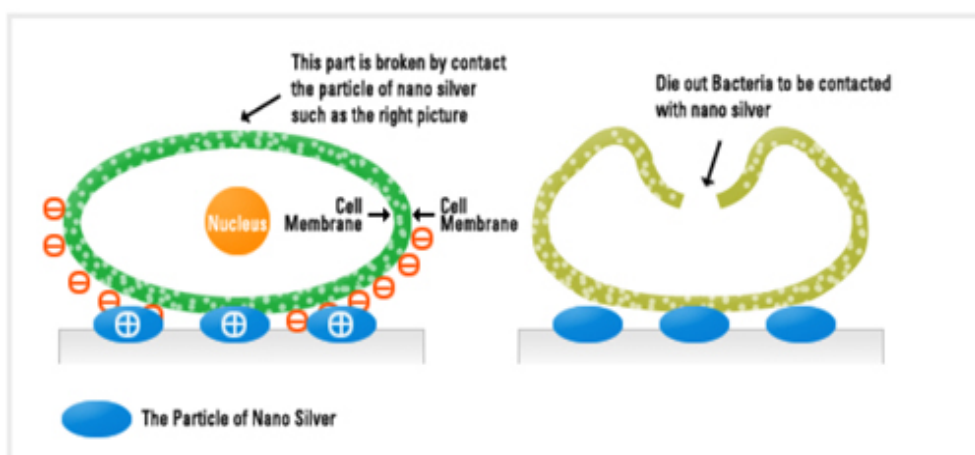


รูปที่ 1.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลาและปริมาณของสารละลายที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยง

(ที่มา: http://en.wikipedia.org/wiki/Columbia_university : 27/07/2553)

1.2.6 หลักการฆ่าเชื้อโรค

หลักการและประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นสารโฟโตแคตะลิสต์ จะมีประสิทธิภาพที่ดีมากน้อยเพียงใด ปัจจัยที่สำคัญคือสารได้อุปและปริมาณของสารได้อุป โดยสารได้อุปที่มีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคมียู่ด้วยกันหลายตัว เช่น Ag, Fe, Cu และ N เป็นต้น โดยสารดังกล่าวเมื่อผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ และเตรียมให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโน จะไปทำปฏิกิริยากับผนังเซลล์ของเชื้อโรค โดยส่วนใหญ่จะมีปฏิกิริยาตอบโต้อย่างมากกับโปรตีน ซึ่งจุลินทรีย์มีองค์ประกอบของโปรตีนเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นเมื่ออนุภาคนาโนสัมผัสกับจุลินทรีย์ มันจะไปเกาะที่ผนังเซลล์และแทรกเข้าไปภายในโดยจะไปเกาะกับหมู่ -SH (Sulphydryl) ของเอนไซม์ ซึ่งจะมีผลต่อระบบเมทาโบลิซึมทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเซลล์ และเกิดการทำลายระบบหายใจ ระบบขนย้ายอิเล็กตรอนในกระบวนการเมทาโบลิซึมและระบบขนย้ายซับสเตรทในเยื่อหุ้มเซลล์ ยิ่งไปกว่านั้น ยังเกิดการยับยั้งการเพิ่มจำนวนและการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ จึงทำให้จุลินทรีย์หรือเชื้อโรคต่างๆ ไม่สามารถดำรงชีวิตต่อไปได้ และตายในที่สุด (รูปที่ 1.10)



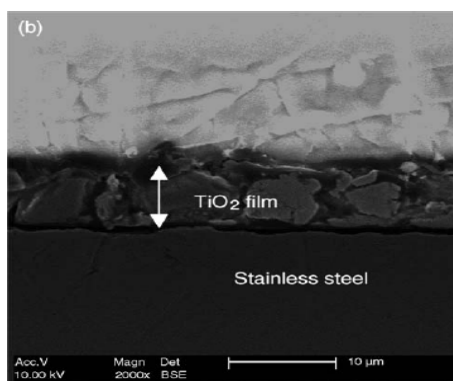
รูปที่ 1.10 หลักการฆ่าเชื้อโรคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้อุปด้วยเงิน

(ที่มา: <http://nanotech-me.blog.mthai.com/2009/12/28/webpage-2> : 14/02/2554)

1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้ในงานทางด้านเคลือบผิวกันอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลาหลายปี โดยได้มีการนำมาเคลือบบนผิวของวัสดุต่างๆ เนื่องจากสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของวัสดุให้ดีขึ้น เช่น สมบัติทางด้านการป้องกันการกัดกร่อน สมบัติด้านความแข็งแรง สมบัติโฟโตแคตะไลติกและสมบัติเชิงกลอื่นๆ เป็นต้น (Balamurugan, et al., 2005) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เคลือบ ยังมีการผสมตัวเติมอื่นๆลงไป เพื่อให้ได้สมบัติที่เฉพาะตัวมากขึ้น เช่น มีการเติม Ag, Zn, Fe และ Si เป็นต้น โดยได้มีการสังเคราะห์ TiO_2 กับ AgNO_3 ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำโดยวิธี Chemical reduction method เพื่อต้องการให้เป็น Ag/TiO_2 แล้วนำมาทดลองยับยั้งหรือฆ่าแบคทีเรีย *E.coli* ผลคือ TiO_2 สามารถยับยั้งแบคทีเรียได้ดีแต่ Ag/TiO_2 สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่าที่มี TiO_2 เพียงอย่างเดียวถึง 50% (Kim, et al., 2005) สำหรับกระบวนการในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์มีกระบวนการต่างๆมากมาย แต่ที่นิยมใช้กัน และเป็นวิธีที่ง่ายคือวิธีโซล-เจล

วัสดุที่นำไทเทเนียมไดออกไซด์ มาเคลือบจะเป็นพวกแก้ว เซรามิก และโลหะต่างๆ เป็นต้น โดยโลหะที่นำมาเคลือบส่วนใหญ่จะเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม (รูปที่ 1.11) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวาง ซึ่งเกรดที่นำมาใช้คือเกรด 304, 316L และ 430 เป็นต้น



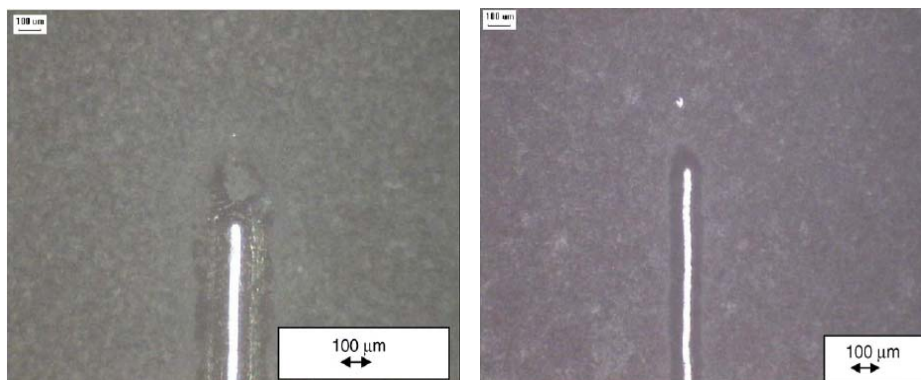
รูปที่ 1.11 फिल्मไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนผิวของแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม

(ที่มา: Chen and Dionysiou, 2005)

กระบวนการที่ใช้ในการเคลือบมีอยู่หลายกระบวนการด้วยกัน เช่น กระบวนการซีวีดี (CVD), กระบวนการจุ่มเคลือบ, กระบวนการหมุนเหวี่ยง, กระบวนการอาร์คไอออนเพลทติ้ง (Arc ion plating) และกระบวนการพ่นเคลือบ (Spray coating) เป็นต้น โดยได้มีการศึกษาการ

เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม ด้วยกระบวนการต่างๆ เหล่านี้คือ ได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและการฆ่าเชื้อโรคของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม โดยใช้กระบวนการ CVD ในการเคลือบ ผลคือเมื่อทำการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปและนำมาทดสอบ ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดี และเมื่อนำไปทดสอบการฆ่าเชื้อโรค พบว่าสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 100% ภายในเวลาน้อยกว่า 3 ชั่วโมง (Evans and Sheel, 2007) มีการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บน 316L Stainless steel ซึ่งฟิล์มดังกล่าวเตรียมโดยกระบวนการโซล-เจล และใช้กระบวนการจุ่มเคลือบ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และทำการวิเคราะห์ด้วย XRD, EDXA และ SEM จากการศึกษาพบว่า การใช้อัตราการจุ่มที่ต่ำ จะช่วยป้องกันการเกิดการแตก ในเนื้อของฟิล์มและฟิล์มดังกล่าวจะสามารถต้านทานการกัดกร่อนดีขึ้น (Balamurugan, et al., 2005) มีการศึกษาการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บน 304 Stainless steel โดยใช้วิธีอาร์คโอออนเพลทตั้งในการสร้างฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์บน 304 Stainless steel จากนั้นนำมาทดสอบปฏิกิริยาดัวยเมทิลีนบลู (Methylene blue) และทดสอบการฆ่าเชื้อ จากการศึกษาพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อเฟสของอะนาเทสที่เกิดขึ้นคือ Deposition time และ Oxygen partial pressure โดยเวลาต้องมากกว่า 30 นาที ส่วน Oxygen partial pressure ต้องมากกว่า 0.5 Pa จึงจะเกิดเฟสของอะนาเทส ได้ชัดเจน ส่วนการทดสอบการฆ่าเชื้อพบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบจะสามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดี ส่วนชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเคลือบจะไม่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ (Chung, et al., 2007) มีการศึกษาการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวที่เป็นโลหะ โดยใช้กระบวนการในการเคลือบด้วยวิธีการพ่นเคลือบ โดยการใช้อุณหภูมิของรูโกล์และอะนาเทส พ่นลงไปบนผิวของวัสดุฐาน จากนั้นมาทำการวิเคราะห์ด้วย SEM, XRD และ Scratch test จากการศึกษาพบว่า การยึดติดระหว่างเหล็กกล้ากับอนุภาคของ อะนาเทส ที่ได้จากกระบวนการพ่นเคลือบ มีการยึดติดกันที่ดี โดยมีโหลดวิกฤต (Critical load (L_c)) มากกว่า 30 N ส่วนการยึดติดของอะลูมิเนียมกับ อนุภาคของรูโกล์ มีการยึดติดที่ไม่ค่อยดี โดยมีโหลดวิกฤต (Critical load (L_c)) น้อยกว่า 30 N และจากการทดสอบ Scratch test พบว่าความแข็งแรงของผิวเคลือบของอะนาเทสดีกว่ารูโกล์ (Jaworski, et al., 2007)

สำหรับความแข็งแรงของผิวเคลือบขึ้นอยู่กับ การเกาะยึดกันของตัววัสดุฐาน และฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเราสามารถทดสอบการเกาะยึดหรือความแข็งแรงของผิวเคลือบโดยใช้การทดสอบ Scratch test ซึ่งเป็นการทดสอบโดยโหลดจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกว่าหัวกดจะถึงผิวของชิ้นงาน ดังแสดงตามรูปที่ 1.12



รูปที่ 1.12 การทดสอบการยึดติดของฟิล์มด้วยวิธี Scratch test

(ที่มา: Jaworski, et al., 2007)

นอกจากการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปบนวัสดุฐานโดยตรงแล้ว ยังได้มีการนำวัสดุอื่นมาเป็นตัว Interlayer เพื่อช่วยทำให้การเกาะยึดของฟิล์มกับผิวชิ้นงานดีขึ้น โดยได้มีการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านลงไปบนชั้นของซิลิกา (SiO_2) ที่เคลือบอยู่บน 304L Stainless steel อีกทีหนึ่ง ซึ่งจากการศึกษาพบว่า จุดที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปโดยตรง เฟสของอะนาเทสจะเกิดขึ้นจาก Titanium tetraisopropoxide (TTIP) ส่วนเฟสของรูไทล์จะเกิดขึ้นจาก TiCl_4 ส่วนจุดที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านชั้นของซิลิกา พบว่าเฟสของอะนาเทสจะเกิดจากทั้งสองส่วนคือจาก TTIP และ TiCl_4 และจากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกพบว่าการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ ผ่านชั้นของซิลิกา จะมีสมบัติของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีกว่าการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ ลงไปบนผิวของ 304L Stainless steel โดยตรง (Evans, et al., 2007) นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์สลับกับ Ag เป็นชั้นๆ อีกด้วย เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของโครงสร้างนาโนของฟิล์ม ซึ่งจากการศึกษาพบว่าผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ได้เรียงตามลำดับดังนี้ $\text{AT} > \text{TA} > \text{AA} > \text{TT}$ ตามลำดับ โดย A คือ Ag และ T คือ TiO_2 (Zheng, et al., 2007)

สำหรับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเฟสอะนาเทส และเฟสรูไทล์/อะนาเทส ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 420 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดโครงสร้างของอะนาเทสเพียงอย่างเดียว และมีสมบัติโฟโตแคตะไลติก และไฮโดรฟลิติกที่ดี แต่ที่อุณหภูมิ 430-600 องศาเซลเซียส จะเริ่มเกิดเฟสของรูไทล์ขึ้น ซึ่งทำให้โครงสร้างกลายเป็นเฟสผสมรูไทล์/อะนาเทส ทำให้สมบัติของโฟโตแคตะไลติก และไฮโดรฟลิติกลดลง (Duminica, et al., 2007) อย่างไรก็ตามเฟสผสมระหว่างรูไทล์/อะนาเทส ในสัดส่วนที่เหมาะสมจะให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่สูง เนื่องจากการรวมกัน

ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและหลุมอิเล็กตรอนเกิดขึ้นซ้ำ และกระตุ้นด้วยแสงได้ง่ายกว่า เพราะระดับช่วงของพลังงานของรูโพลี (3.0 eV) ต่ำกว่าอะนาเทส (3.2 eV)

เนื่องจากที่ผ่านมากการศึกษการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ส่วนใหญ่จะใช้ อุณหภูมิในการเผาที่สูง เพื่อให้ได้เฟสที่ต้องการ แต่ในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเหมาะกับวัสดุจำพวก โพลีเมอร์หรือเส้นใย เป็นต้น แต่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำนั้น จำเป็นต้องมีการรีฟลักซ์ (Reflux) เพื่อให้เกิดเฟสที่ต้องการขึ้น โดยในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ไมโครเวฟ โดยได้มีการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนเส้นใยพอลิเมอร์ เช่น มีการศึกษาเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนเส้นใย PVA ซึ่งสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ไมโครเวฟที่ 200 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการเคลือบเส้นใยโดยใช้วิธีการจุ่มเคลือบ และไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเข้มข้นประมาณ 0.14 โมล/ลิตร จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าเกิดโครงสร้างแบบอะนาเทสและเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดี (Zhang Liuxue, et al., 2007) นอกจากนี้มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิในการเผาของไมโครเวฟโดยใช้อุณหภูมิช่วง 393–873 K ผลปรากฏว่า ที่อุณหภูมิ 393-773 K จะเกิดเฟสอะนาเทสเพียงอย่างเดียว แต่ที่อุณหภูมิ 873 K จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสเป็นเฟสรูโพลี (Maurizio, et al., 2008)

1.3.1 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่างๆ

การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่นทางด้าน สิ่งแวดล้อม เช่น บำบัดน้ำเสีย อากาศเสีย และด้านอื่นๆ อีกหลายด้านกำลังได้รับการศึกษา และนำไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลายดังนี้

1) ด้านสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในการกำจัด สิ่งปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมนั้น ได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ตั้งแต่จุดเริ่มในปี 1970 จนถึงปัจจุบัน จำนวนสารปนเปื้อนมากกว่า 1000 ชนิด (พวงรัตน์, 2004) ได้ถูกนำมาทดสอบและพบว่าสามารถใช้ กระบวนการ โฟโตแคตะไลซิสในการกำจัดสารเหล่านั้นได้อย่างดีเยี่ยม ทั้งในส่วนของสารอินทรีย์ไม่ว่าจะเป็นสารในกลุ่มของฟีนอล ยาฆ่าแมลง สี สารในกลุ่มของ BTEX (เบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซิล และไซลีน) ซึ่งมาจากการปนเปื้อนของน้ำมัน ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีคลอรีน เช่น ไตรคลอโรเอธิลีน และคลอโรฟอร์ม เป็นต้น และสารอินทรีย์ในกลุ่มโลหะหนัก

การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเป็นโฟโตแคตะลิสต์เพื่อสลายสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำหรืออากาศ (Kim, et al., 2004) พบว่าการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรลิซิส ซึ่งใช้แอลกอฮอล์และน้ำเป็นตัวทำละลายในการสลายตัวของเมทิลีนบลูในอัตราของเมทิลีนบลู 1200 มิลลิกรัม ต่อผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม แล้วให้แสงจากหลอดยูวี วัดการดูดกลืนแสงที่ 665 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer จากผลการศึกษายังค้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคของอะนาเทสและรูไทล์เพิ่มขึ้นด้วย

2) ด้านการแยกน้ำและการบำบัดน้ำเสีย

การนำเทคนิคโฟโตแคตะไลซิสมาใช้ในการบำบัดน้ำ อาจเป็นผลจากการศึกษาวิจัยมากกว่า 10 ปี หลักการพื้นฐานของเทคนิคโฟโตแคตะไลซิส เริ่มจากการที่แสงไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (Valence band) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ ซึ่งแวนดลอยอยู่ในน้ำที่มีสิ่งเจือปนหลุดออกจากตำแหน่งส่งผลให้อิเล็กตรอนที่หลุดไปและหลุมประจุบวก (Hole) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอน และมีประจุบวกสามารถสร้างพลังงานความร้อนกลับมารวมตัวกันหรือทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยที่หลุมประจุบวกจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรง สามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และผลิตภัณฑ์อนินทรีย์อื่นๆ ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) ซึ่งสามารถทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ หลังจากปฏิกิริยาผ่านไปหลายขั้นตอน ในอีกทางหนึ่งอิเล็กตรอนสามารถลดปริมาณโลหะบางชนิดที่ละลายอยู่ด้วยได้

3) ด้านการฆ่าเชื้อโรค

ผลจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสามารถนำไปฆ่าเชื้อแบคทีเรีย หรือเชื้อราได้ เช่น การศึกษาปฏิกิริยาต่อต้านแบคทีเรีย *Escherichia coli* K-12 ของ Fe^{3+} -doped nanostructured TiO_2 thin films ที่เคลือบบนกระจกโซดาไลม์ (Soda-lime-silica) ซึ่งเตรียมจากวิธี โซล - เจล ความเข้มข้นสูงสุดของ iron ion (ประมาณ 0.5 mol%) หลังฉายรังสี 120 นาที สามารถฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ได้ถึง 95 % เนื่องจากทำให้ Cell wall เกิดความเสียหาย (Zheng, et al., 2007) นักวิจัยบางท่านได้ทำการศึกษากการต้านเชื้อรา (Antifungal activity) ของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในรูปของผงไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบบนฟิล์มพลาสติกที่ต่อต้าน *Penicillium expansum* ของผลไม้ ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดการเจริญเติบโตของ Fungal pathogen ซึ่งพบว่าความสามารถของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการยับยั้งการเจริญเติบโตของ

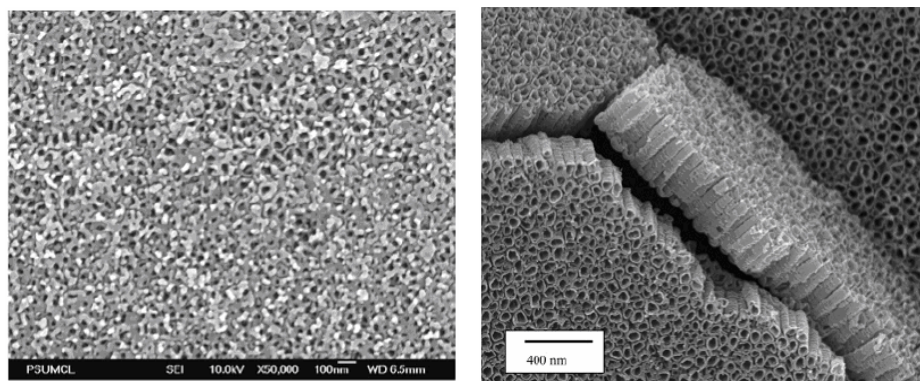
Penicillium expansum ขึ้นอยู่กับปริมาณผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มลงไป ทั้งผงและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถชะลอการเน่าของผลไม้ ในทำนองเดียวกันฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถลด Brown lesion และ *Penicillium rot* ในมะนาว (Maneerat and Hayata, 2006) เมื่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราซึ่งเป็นสาเหตุของการเน่าเสียของผักและผลไม้ จึงได้มีการทดลองศึกษาโดยนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25 degussa) มาใช้ฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* K-12 โดยใช้ Malondialdehyde (MDA) เป็นดัชนีชี้วัดความสามารถในการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* K-12 ผลปรากฏว่าเมื่อทำการฉายแสงไปประมาณ 30 นาที สามารถฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* K-12 ได้ถึงประมาณ 77-93 % (Maness, et al., 1999)

หลังจากนั้นไม่กี่ปีก็ได้มีการพัฒนาโดยใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25 degussa) ใ้ปด้วย Ag มาทำการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* ภายใต้การฉายแสงด้วยหลอดฟลูออเรสเซนต์ ผลปรากฏว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ และเมื่อใช้เวลานานมากขึ้น ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคก็จะเพิ่มขึ้นเช่นกัน (Kim, et al., 2005) โฟโตแคตะไลซิส ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสีย การฟอกอากาศและพื้นผิวที่ทำความสะอาดตัวเอง เช่นใช้ในโรงพยาบาลหรือขั้นตอนการเตรียมอาหาร (Evans and Sheel, 2007) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้วิธีโซล - เจล พบว่ากลไกการฆ่าเชื้อโรคที่สำคัญมาจากปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot radical) (Benabbou, et al., 2007) ยังมีนักวิจัยได้ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพื่อฆ่าเชื้อโรคต่างๆ เช่น *Giardia intestinalis* และ *Acanthamoeba castellanii* cysts ในน้ำ (Sokmen, et al., 2008) Colliform bacterial เชื้อราและยีสต์ (Koids and Nonami, 2007) *Escherichia coli* (Rana, et al., 2006) *Legionella pneumophila* (Dadjour, et al., 2006) *Agriaelural pothogenic fungi* : *Fusarium* sp. (Pal, et al., 2007; Sichel, et al., 2007) ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีการนำกระบวนการนี้ไปศึกษาในการกำจัดเซลล์มะเร็งซึ่งเป็นโรคที่มีอัตราการตายของคนมาเป็นอันดับต้นๆ (Blake, et al., 1999)

4) ด้านโซลาร์เซลล์

ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ มีการนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในโซลาร์เซลล์มากขึ้น เช่น นำไปเคลือบบนอิเล็กทรอนิกส์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ราคาของโซลาร์เซลล์ค่อนข้างแพง เพราะกระบวนการผลิตต้องใช้ต้นทุนสูง และให้ประสิทธิภาพต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับราคากับปริมาณกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้ ทำให้มีขีดจำกัดในการใช้งาน ดังนั้นมีการวิจัยและพัฒนาการทำงานของโซลาร์เซลล์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่นการนำเจอร์เมเนียม (Ge) ผสมลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อทำเป็น Quantum dot โซลาร์เซลล์ (Chatterjee, 2008) การนำซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบบน Si โซลาร์เซลล์ เพื่อปรับปรุง

สมบัติด้านต่างๆ ให้ดีขึ้น นอกจากนี้การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปของท่อนาโนที่ผลิตด้วยวิธี RF sputtering ดังรูปที่ 1.13 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของโซลาร์เซลล์ได้เช่นกัน โดยเพิ่ม Electron lifetime และประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้า (Gopal, et al., 2006) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 1.13 ภาพถ่าย FESEM ของ TiO_2 Nanotube arrays
(ที่มา: Gopal, et al., 2006)

5) ด้านทำความสะอาดตัวเอง (Self - cleaning)

มีการศึกษาประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตแคตะไลติก เปรียบเทียบความสามารถในการ Self-cleaning ของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจล เปรียบเทียบกับฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD (Mellott, et al., 2005) ที่มีในท้องตลาด 2 ชนิด คือ A และ B จากการศึกษาขนาดอนุภาคด้วย XRD โดยใช้ Scherer equation อนุภาคมีขนาด 7 นาโนเมตร และ 13 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์เท่ากับ 10 นาโนเมตร และจากการวัดความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มด้วย AFM พบว่าฟิล์ม A มีค่าความขรุขระ 0.5 นาโนเมตร และฟิล์ม B มีค่าความขรุขระ 3 นาโนเมตร ส่วนฟิล์มสังเคราะห์ ความขรุขระมีค่า 0.8 นาโนเมตร และเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ของตัวอย่างทั้งหมดเป็นแบบอะนาเทส ซึ่งอัตราปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามความขรุขระที่เพิ่มขึ้น และนอกจากนี้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันแต่ทั้งนี้ขนาดอนุภาคอาจมีผลสวนทางกัน พบว่าการย่อยสลายไตรคลอโรเอททิลีนด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นอะนาเทส อัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อเพิ่มขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ขนาดอนุภาคจะใหญ่กว่าการทดลองในครั้งนี้

การเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตแคตะลิสต์บนแผ่นเทปลอนพูน ทำให้มีความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) สูงด้วยวิธี IAD และศึกษาประสิทธิภาพการทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning) (Yamashita, et al., 2003) ซึ่งเมื่อเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์พื้นผิววัสดุดังกล่าวจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง มีการประยุกต์นำไปใช้เคลือบบนสายไฟฟ้าเพื่อป้องกันการจับตัวของหิมะ และการเคลือบบนเทปลอนจะเป็นการเคลือบโดยกระบวนการแห้ง เนื่องจากหากเคลือบด้วยวิธีทางเคมีซึ่งเป็นกระบวนการเปียกจะทำได้ยากมาก ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปอะนาเทสและการศึกษาการย่อยสลายสารละลายจำพวกอินทรีย์ เช่น 2-โพรพานอล ฟีนอล และไตรคลอโรเอททิลีน ผลสุดท้ายได้ CO_2 , H_2O และ HCl และจากการศึกษาหยดน้ำบนพื้นผิวมุมสัมผัสบน PTS มีค่าสูงมาก แสดงว่า PTS มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ซึ่งการได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์เข้าไปจะทำให้มุมสัมผัสลดลง แต่ยังคงมีค่าสูงเนื่องจากความเป็นไฮโดรโฟบิก และยังพบว่าเมื่อเพิ่มไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น มุมสัมผัสก็จะมีค่าลดลง (3×10^{-2} wt% as TiO_2) แต่หากได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์เล็กน้อย (6.0×10^{-4} wt%) มุมสัมผัสจะมีค่ามากขึ้น ทำให้พื้นผิวมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น เมื่อพื้นผิวชิ้นงานมีสิ่งสกปรกมาเกาะอยู่ พอเวลาโดนน้ำมุมสัมผัสของน้ำจะน้อย แต่เมื่อได้รับพลังงานแสงหยดน้ำจะค่อยๆดึงคราบสกปรกมาติดไว้ และมีมุมสัมผัสที่เพิ่มขึ้น ผิวของชิ้นงานก็จะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและความเป็นไฮโดรฟิลิก เมื่อถูกแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนกระจก (Watanabe, et al., 1999) ได้ศึกษาการป้องกันการเกิดฝ้าบนกระจก หรือ Anti-fogging ซึ่งปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การเคลือบบนพอลิเมอร์โลหะและเซรามิก โดยเฉพาะสมบัติไฮโดรฟิลิกของผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเคลือบบนพื้นผิววัสดุจะกลายเป็นพื้นผิวที่ทำความสะอาดตัวเอง โดยโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นแบบอะนาเทส มุมสัมผัสลดลงเมื่อมีการให้รังสียูวี พบว่าเมื่อให้แสงเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พื้นผิวจะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก และมุมสัมผัสของผิวเท่ากับศูนย์ และเมื่อมุมสัมผัสต่ำกว่า 5 องศา พื้นผิวจะสามารถป้องกันการเกิดฝ้าได้ซึ่งทำให้กระจกใสขึ้น โดยทั่วไปมุมสัมผัสจะเท่ากับศูนย์เมื่อเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก สมบูรณ์หลังได้รับรังสียูวีเพียงพอ

นอกจากนี้มีการศึกษาพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและความเป็นไฮโดรฟิลิกของผิวเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้ไปซิลิกาลงไป (Guan, 2005) ทดลองโดยใช้กระจกเคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเป็นไฮโดรฟิลิกจะสัมพันธ์กับปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงขึ้นเมื่อได้ไปซิลิกาเข้าไปและส่งผลให้ความเป็นโฟโตแคตะลิสต์สูงขึ้นด้วย เนื่องจากซิลิกาที่ได้ไปเข้าไปทำให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงขึ้น ไฮดรอกซิลจะเป็นตัวที่ช่วยในการดูดซับได้ดี

นอกจากนี้ความเป็นไฮโดรฟิลิกและความเป็นโพโตแคตะลิสต์เพิ่มขึ้นเมื่อมีการให้รังสียูวี ทำให้ประสิทธิภาพในการทำความสะอาดตัวเองสูงขึ้นด้วย สมบัติไฮโดรฟิลิกจะทำให้หยดน้ำเบนราบบนพื้นผิว และหากหยดน้ำยังคงเป็นหยดน้ำทรงกลมบนพื้นผิวแสดงว่าพื้นผิวดังกล่าวมีความเป็นไฮโดรโฟบิก

งานวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาการพัฒนาสารเคลือบโพโตแคตะลิสต์ ที่ประกอบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยสารอื่น ที่มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นแคตะลิสต์ โดยใช้กระบวนการ โซล-เจล ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อนำไปเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม (304 Stainless steel) โดยใช้กระบวนการจุ่มเคลือบเพื่อประยุกต์ใช้ในงานทางด้านการฆ่าเชื้อโรค

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1) สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการ โซล-เจล เพื่อใช้เป็นสารเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมสำหรับการฆ่าเชื้อโรค
- 2) ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมสารเคลือบ เช่น อุณหภูมิ ชนิดและปริมาณสาร โด๊ป และกระบวนการในการเคลือบ เป็นต้น
- 3) ศึกษาผลของปฏิกิริยาโพโตแคตะไลติก และผลของการฆ่าเชื้อโรคของสารเคลือบที่พัฒนาขึ้นมา เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธี โซล-เจล
- 2) ทำให้ทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสารเคลือบที่สังเคราะห์ขึ้นมา
- 3) ทำให้ทราบถึงกลไกในการฆ่าเชื้อโรคของสารเคลือบที่สังเคราะห์ขึ้นมา และใช้เป็นแนวทางเพื่อการพัฒนาต่อไป

1.6 ขอบเขตการวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยนี้คือ มุ่งศึกษาผลของสาร โด๊ปในไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวโพโตแคตะลิสต์ของสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยมีตัวแปรคือ อุณหภูมิในการเผา ชั้นของการเคลือบ ชนิดและปริมาณของสาร โด๊ป และนำสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้วิธี โซล-เจล ไปเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม โดยใช้วิธีจุ่มเคลือบหรือวิธีหมุนเหวี่ยง และทดสอบปฏิกิริยาโพโตแคตะไลติกของฟิล์มบาง

ไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการย่อยสลายสารเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ จากนั้นเลือกสูตรที่ให้ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุดไปทดสอบประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรค โดยทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* จากนั้นทดลองเคลือบลงบนชิ้นงานจริง

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การศึกษาแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์และเตรียมสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ สารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโดีป ด้วยวิธีการ โซล-เจล ทำการรีฟลักซ์ด้วยไมโครเวฟ และแบ่งสารที่สังเคราะห์ ขึ้นนำไปอบให้แห้งให้ได้ในรูปของผง แล้วนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเครื่อง XRD, FT-IR และ UV-Visible spectrometer

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 โดยนำไปเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบหรือวิธีการหมุนเหวี่ยง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 175 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส จากนั้นทดสอบปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง โดยทดสอบการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู ภายใต้รังสียูวี (Black light 50 วัตต์) ความเข้มแสง 3.89 mW/cm² และภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ โดยตรวจสอบการย่อยสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเทคนิค UV-Visible spectrometer

ขั้นตอนที่ 3 นำเหล็กกล้าไร้สนิมที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบมาทดสอบสมบัติการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย โดยเชื้อที่ทดสอบคือเชื้อ *E.coli* ศึกษาอิทธิพลของความหนาของชั้นฟิล์ม อุณหภูมิในการเผาขึ้นงาน ชนิดสารตัวเติมและปริมาณตัวเติม ที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ และประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของฟิล์มบางที่มีผลต่อประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย

2.2 กระบวนการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์และสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโดีป

ก) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 90 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงไปใต้น้ำกลั่นปริมาตร 125 มิลลิลิตร และหยดกรด

ไฮโดรคลอริก (HCl) 2M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 1 ชั่วโมง นำมารีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยไมโครเวฟที่ 100 วัตต์ จากนั้นจะได้สารละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.1

ข) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเป็นหลัก

ใช้ TTIP ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 45 มิลลิลิตร และละลาย $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ %mol ต่างกันคือ 0.3 และ 0.5 ในเอทานอล 45 มิลลิลิตร แล้วนำมาผสมกันกวนให้เข้ากัน 15 นาที จากนั้นใส่ลงไปในน้ำกลั่นปริมาตร 125 มิลลิลิตรและหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 1 ชั่วโมง นำมารีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยไมโครเวฟ ที่ 100 วัตต์ จากนั้นจะได้สารละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเป็นหลัก ($\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.2

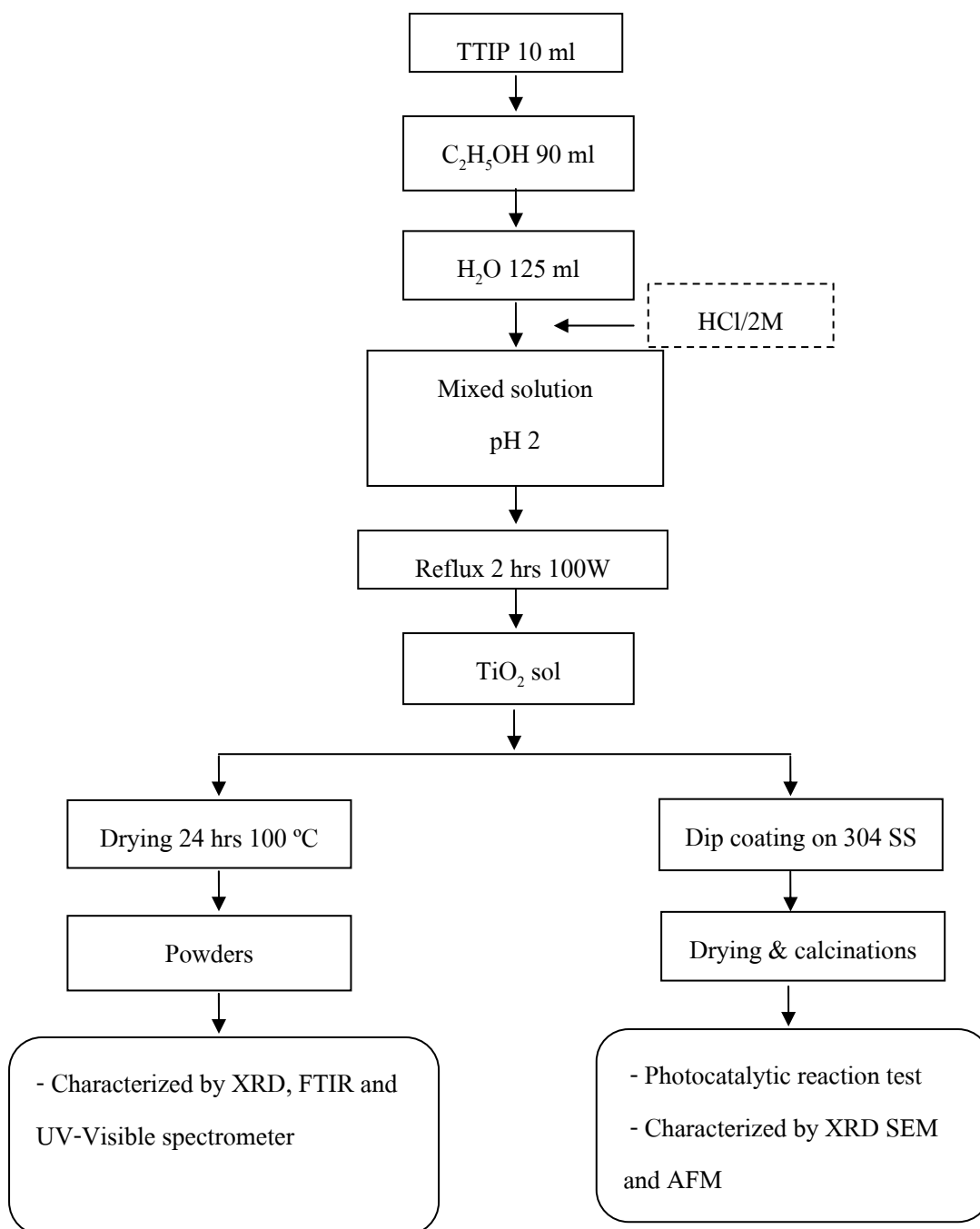
ค) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน

ใช้ TTIP ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 90 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงไปในน้ำกลั่นปริมาตร 125 มิลลิลิตร หลังจากนั้นได้ป Ethylamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$) ที่ 5%mol และหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาทีจนครบ 1 ชั่วโมง แล้วรีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยไมโครเวฟที่ 100 วัตต์ จากนั้นจะได้สารละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน (N/TiO_2) ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.3

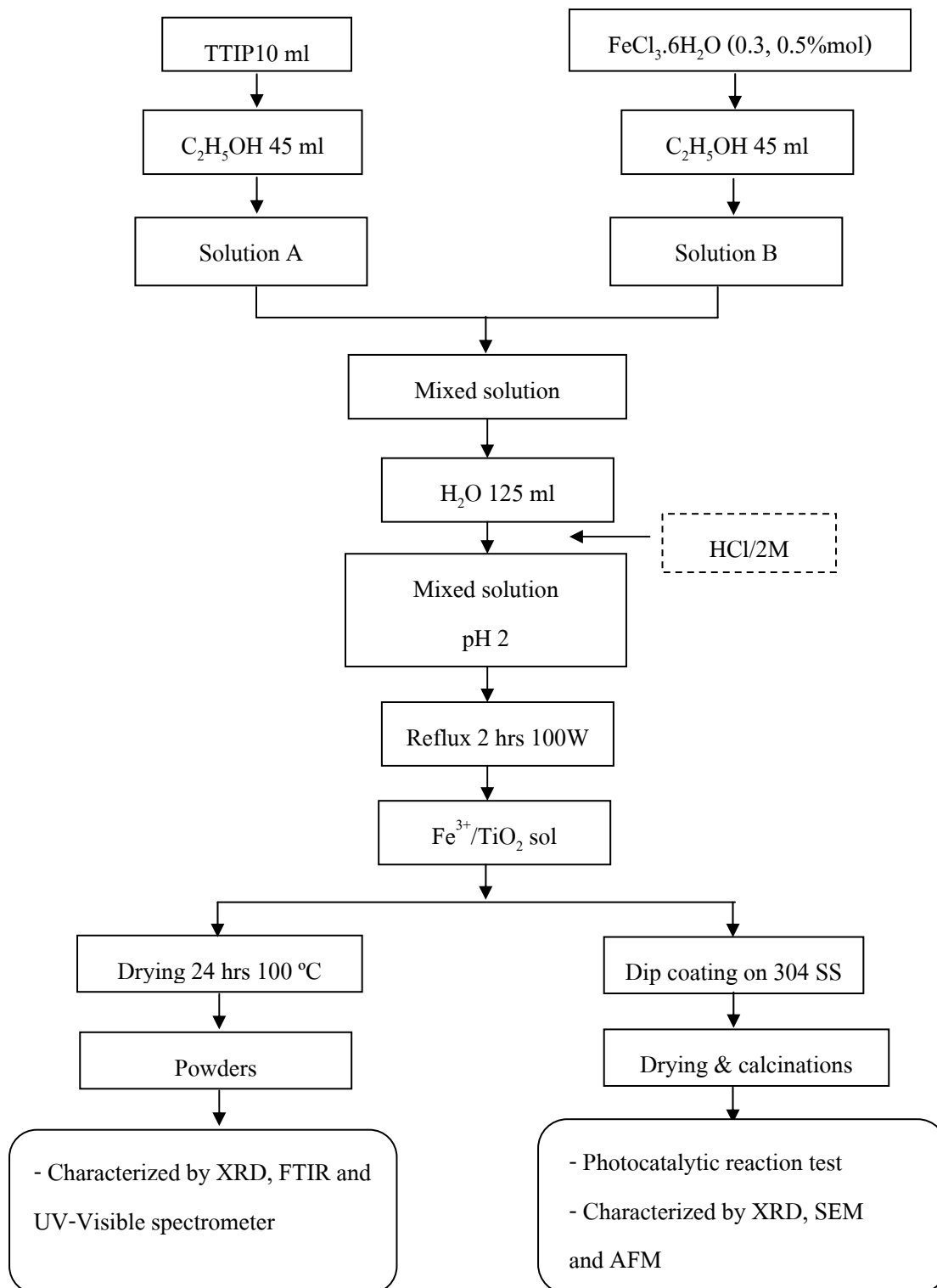
2.3 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

ในการเคลือบฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารได้ป ใช้วิธีการเคลือบแบบจุ่ม โดยใช้แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 เป็นวัสดุฐานที่มีขนาด $6 \times 6 \times 0.1$ เซนติเมตร ก่อนการเคลือบต้องทำความสะอาดแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมก่อนโดยนำมาขัดผิวด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ทั้งสองด้าน จากนั้นนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 15 นาที และนำไปแช่ด้วยอะซิโตน 10 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำสะอาดและนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และทำการเคลือบลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมโดยนำแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมจุ่มเคลือบด้วยสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์ จำนวน 3, 5 และ 7 ชั้น ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง นำไปอบด้วยตู้อบ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และเผาที่อุณหภูมิ

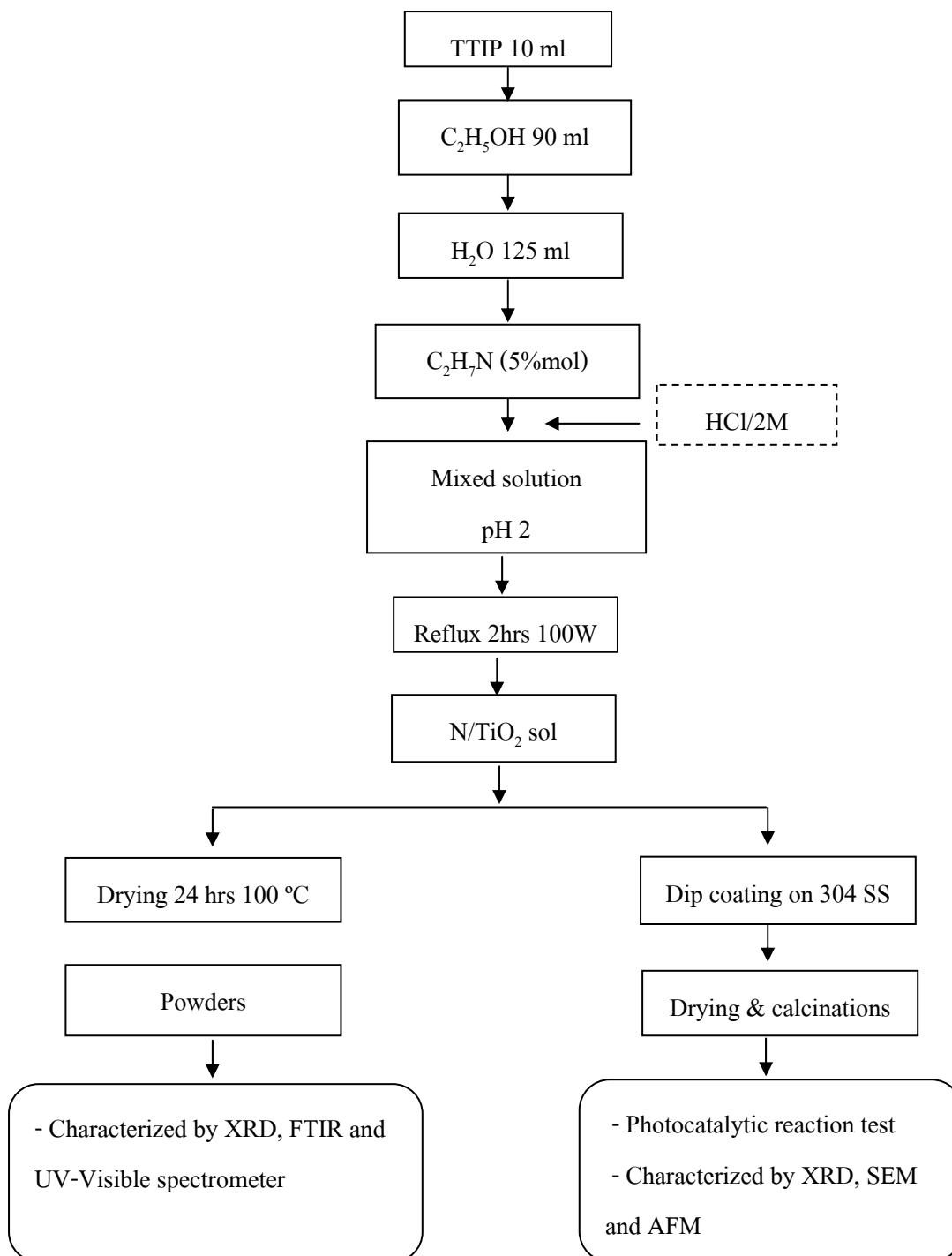
100 องศาเซลเซียส 175 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม



รูปที่ 2.1 การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจล



รูปที่ 2.2 การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กด้วยวิธี โซล-เจล

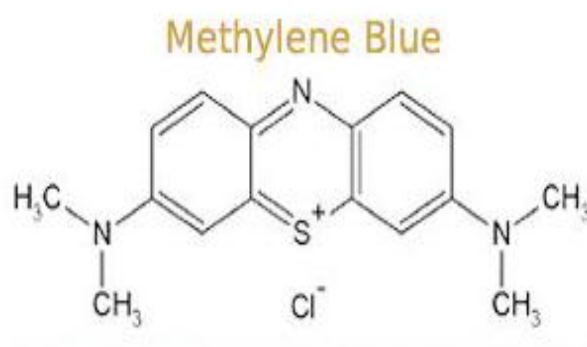


รูปที่ 2.3 การเตรียมผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจนด้วยวิธี โซล-เจล

2.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบางโพลีเอทิลีนไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ก) การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

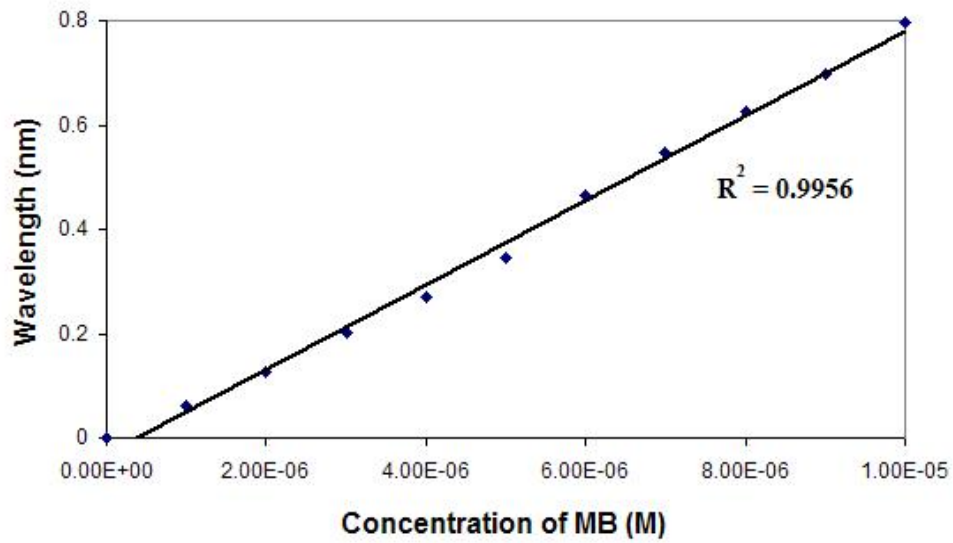
เตรียมสารละลายมาตรฐาน เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการนำไปวิเคราะห์ผลโดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีโครงสร้างตาม รูปที่ 2.4 ความเข้มข้นอยู่ในช่วง 1×10^{-7} ถึง 1×10^{-6} โมลาร์ และ 1×10^{-6} ถึง 1×10^{-5} โมลาร์ วัดการดูดกลืนแสงโดย Ultraviolet-visible spectrophotometer ช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร และเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัดค่า Absorbance ของเมทิลีนบลู



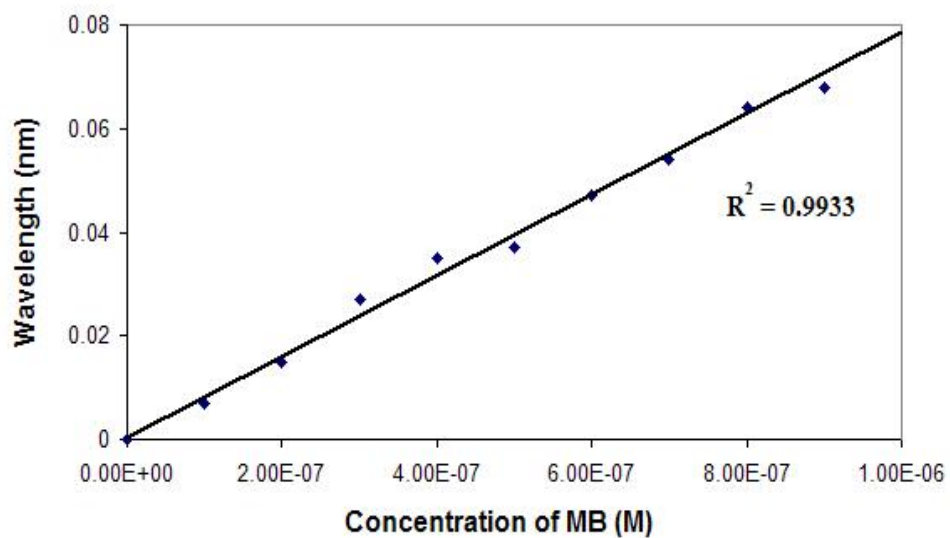
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู

(ที่มา: <http://www.nilesbio.com/prod281.html> : 12/02/2554)

กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูในช่วง 1×10^{-6} ถึง 1×10^{-5} โมลาร์ และ 1×10^{-7} ถึง 1×10^{-6} โมลาร์ แสดงดังในรูปที่ 2.5 และ 2.6 ซึ่งเขียนกราฟระหว่าง ความเข้มข้นกับค่า Absorbance มีค่าความถูกต้องของกราฟ R^2 เท่ากับ 0.9956 และ 0.9933 ตามลำดับเพื่อนำมาหาค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ที่เวลาต่างๆกัน



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 1×10^{-6} - 1×10^{-5} โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู 1×10^{-7} - 1×10^{-6} โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

ข) ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ตัวอย่างที่นำมาทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูอยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 โดยนำชิ้นงานวางลงในจานแก้วใสลักษณะทรงกลม ขนาดของตัวอย่างฟิล์มคือ 6×6 ตารางเซนติเมตร ใสสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1×10^{-6} โมลาร์ และ 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงไปโดยให้สารละลายเมทิลีนบลูท่วมทั่วทั้งชิ้นงาน แล้วนำไปวางในตู้เพื่อรับแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ขนาด 50 วัตต์ ที่มีความเข้มแสง 3.89 mW/cm^2 โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลู ทุกๆ 1 ชั่วโมง วัดความเข้มที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-VIS) แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยที่ภาวะต่างๆทดสอบชิ้นงานละ 3 ตัวอย่าง จากนั้นนำมาหาค่าเฉลี่ยเพื่อพล็อตกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มของสารละลายเมทิลีนบลู (C/C_0) กับเวลา (Time, hrs) ที่เปลี่ยนแปลงไป

การคำนวณหา % Degradation ของ methylene blue โดยใช้สูตรดังสมการ 2.1

$$\% \text{Degradation} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 1×10^{-6} และ 1×10^{-5} โมลาร์
 C คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

2.5 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์

เชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบคือเชื้อ *E.coli* เริ่มต้นนำเชื้อ (ได้การอนุเคราะห์จากภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใสลงในหลอดที่มีอาหารเหลว (Trypticase soy broth) แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเชื้อที่บ่มแล้วใส่ลงใน 0.85% NaCl (9 มิลลิลิตร) โดยใช้วิธี Serial dilution แล้วนำไปหยดบนอาหารแข็ง Macconkey โดยใช้เทคนิค Spread plate นำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนับจำนวนเชื้อ

จนได้จำนวนเชื้ออยู่ในช่วง 30–300 หลังจากที่อยู่ความเข้มข้นเชื้อตั้งต้นแล้ว นำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้ได้ปริมาตร 1 มิลลิลิตร โดยมีความเข้มข้นเชื้อประมาณ 10^3 CFU/ml นำเชื้อหยดลงไปบนฟิล์มบางที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาด $6 \times 6 \times 0.1$ เซนติเมตร ที่วางอยู่ในจานเพาะเชื้อจากนั้นทำการเกลี่ยให้เชื้อกระจายทั่วผิวฟิล์มและนำไปปรับแสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ขนาด 50 วัตต์ เป็นเวลา 0, 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที จากนั้นเทอาหารแข็ง Macconkey ที่มีอุณหภูมิ 44 – 46 องศาเซลเซียส ลงไปบนเชื้อแบคทีเรียที่อยู่บนฟิล์มบางที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ในจานเพาะเชื้อโดยผสมอาหารและเชื้อให้เข้ากันและเกิดการกระจายอย่างสม่ำเสมอด้วยการหมุนจานเพาะเชื้อ ทิ้งให้อาหารแข็งตัวแล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากบ่มแล้วโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียจะเจริญทั้งในและบนอาหารเลี้ยงเชื้อหลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ

2.6 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงและฟิล์มที่สังเคราะห์

1) X-ray diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก ความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ซึ่งมีสูตรคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นในผงและฟิล์มที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ (2.2)

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

เมื่อ	t	คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโนเมตร)
	β	คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)
	θ	คือ มุมสะท้อน (องศา)

2) เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวด (SEM)

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกรดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพ

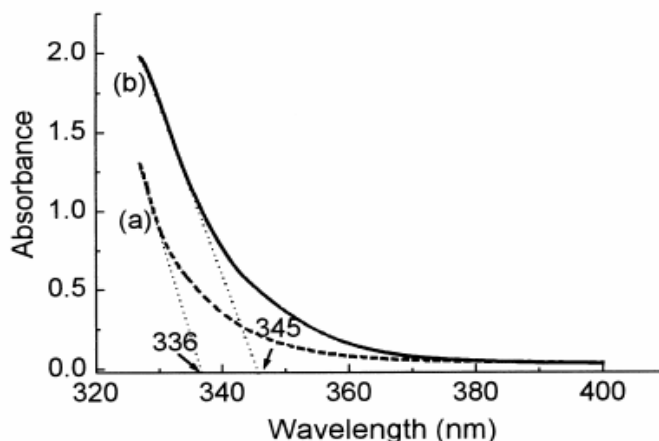
งานวิจัยนี้จะใช้ SEM ในการตรวจดูโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์, พื้นผิวของฟิล์มบาง และความหนาของฟิล์มที่เคลือบ และวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และสารโติปที่กระจายอยู่บนฟิล์มด้วยวิธี X-ray mapping ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวด (SEM; JEOL JSM-5800LV)

3) Ultraviolet-VIS spectrophotometer (UV-VIS spectrophotometer)

UV-VIS spectroscopy (UV-2401, Shimadzu, Japan.) ถูกใช้ในการวัดการดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์และคำนวณแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของ TiO_2 , $0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ และ $5\%\text{N}/\text{TiO}_2$ โดยใช้ BaSO_4 เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อสะดวกในการวัด หากเส้นความชันสัมพันธ์กับเส้นโค้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 (Zhang, et al., 2000) แถบช่องว่างระหว่างพลังงานสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.3) ดังต่อไปนี้

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,239.8}{\lambda} \dots\dots\dots (2.3)$$

เมื่อ	E_g	คือ แถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.67×10^{-34} จูลต่อวินาที)
	C	คือ ความเร็วของแสง (3×10^8 เมตรต่อวินาที)
	λ	คือ ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน (นาโนเมตร)



รูปที่ 2.7 การลากเส้นเพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy)

4) Atomic force microscopy (AFM)

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope: AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกมาในลักษณะของภาพพื้นผิว

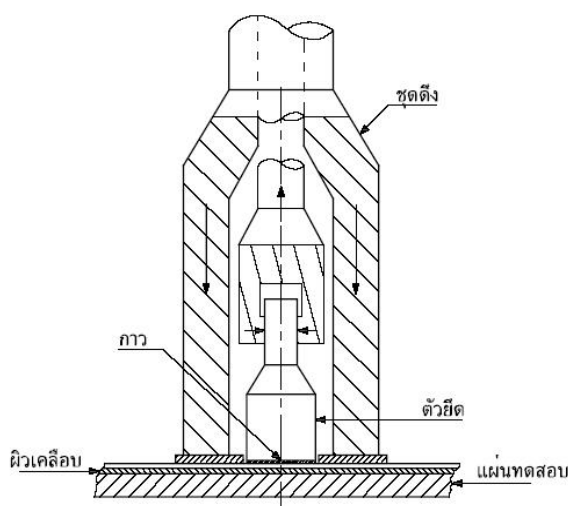
หลักการทำงานของเครื่อง AFM คือการผ่านแสงเลเซอร์ไปที่ส่วนปลายแหลม (Tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธเชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณรวมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอริเตอร์ โดยชิ้นงานที่ทดสอบเป็นชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบโฟโตแคตะลิสต์ที่ความหนา 5 ชั้นเคลือบ โดยพื้นที่ในการวิเคราะห์มีขนาด 1×1 ไมครอนเมตร และคำนวณหาขนาดอนุภาคของฟิล์มและความหนาของชั้นเคลือบด้วยเครื่อง Atomic force microscope (AFM) ยี่ห้อ SEIKO รุ่น SPA

5) Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)

FT-IR เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ที่อาศัยการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด นิยมใช้เป็นเทคนิคสำหรับหาเกี่ยวกับโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หาฟังก์ชันนัลกรุปต่าง ๆ การทำปริมาณวิเคราะห์ นิยมใช้เทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว สามารถวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน และหาสารที่มาปนเปื้อนอยู่ในตัวอย่างว่ามีอะไรบ้าง สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในสถานะที่เป็นของเหลวและของแข็งในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของเหลว ก็สามารถนำมาใส่เซลล์สำหรับของเหลวได้เลยในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็งโดยไม่มีสารอื่นผสมอยู่ จำเป็นจะต้องทำให้สารตัวอย่างมีลักษณะบางมาก ๆ เพื่อให้แสงผ่านได้ โดยเครื่องที่ใช้วิเคราะห์เป็นรุ่น FTIR, Bruker Equinox 55

6) การทดสอบการยึดติดของฟิล์มโดยวิธี Pull-off Test

Pull-off test เป็นการทดสอบการยึดติดของฟิล์มโดยวิธีการดึง โดยมีหลักการทดสอบคือ ติดตัวยึดให้ตั้งฉากกับผิวเคลือบด้วยกาว (เส้นผ่านศูนย์กลางของตัวยึดที่ใช้มีขนาด 18 มิลลิเมตร) โดยกาวที่ใช้ในการทดสอบเป็นกาวที่ปราศจากตัวทำละลายที่มีค่าความตึงเครียดระหว่างกาวกับฟิล์มและตัวยึดสูงกว่าฟิล์มกับพื้นผิวชิ้นงาน และหลังจากการทดสอบต้องไม่หลุดที่ชั้นกาว โดยปกติจะเป็นกาวอีพอกซีซึ่งไม่มีผลต่อสมบัติของผิวเคลือบ หลังจากกาวแห้งแล้วค่อยๆเพิ่มแรงดึงจนผิวเคลือบหลุดออก บันทึกค่าแรงที่ใช้ในการดึง และนำผิวเคลือบไปส่องดูด้วยกล้อง เพื่อดูลักษณะการหลุดลอกของผิวเคลือบ ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การทดสอบการยึดติดของฟิล์ม โดยวิธีการดึง (Pull-off test)

(ที่มา: http://natres.psu.ac.th/tender_bids/tis/fulltext/TIS285_50-2549.pdf : 9/03/2554)

บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผล

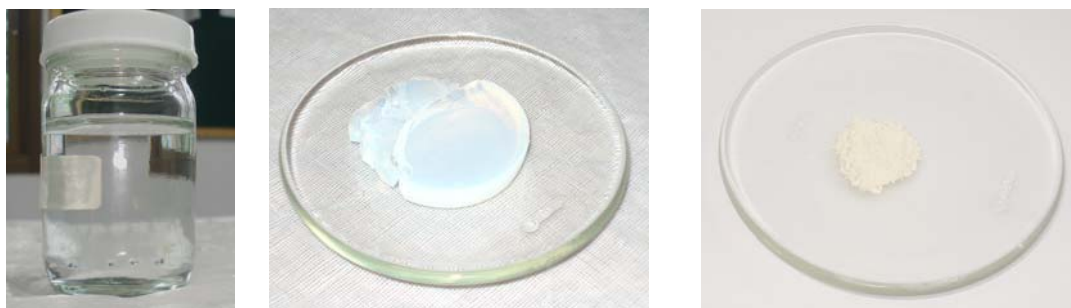
จากการทดลองสังเคราะห์สารเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ ในรูปของผงและฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผา ความหนาของชั้นฟิล์ม และอิทธิพลของสารโด๊ปคือเหล็กและไนโตรเจน เพื่อปรับปรุงให้ได้สมบัติโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีขึ้น และทดสอบสมบัติในการฆ่าเชื้อ *E.Coli* ซึ่งฟิล์มดังกล่าวสามารถฆ่าเชื้อ *E.Coli* ได้ดีเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ผ่านการเคลือบ

3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

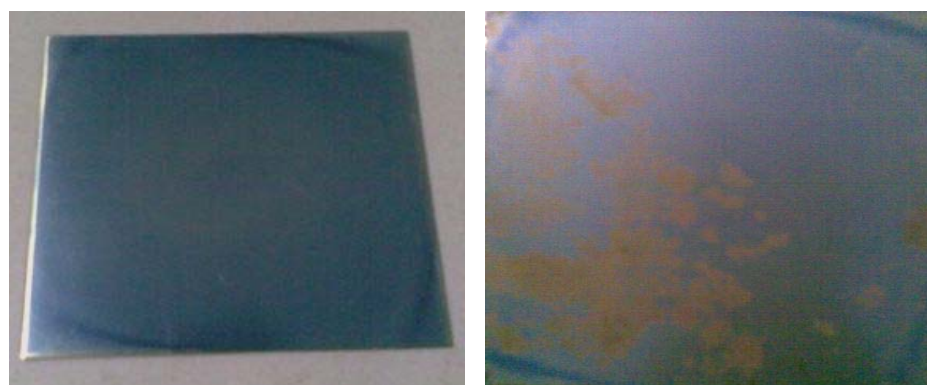
3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อลักษณะของผงและฟิล์ม

ก) การสังเคราะห์ผงและฟิล์มที่อุณหภูมิสูง

การสังเคราะห์ผงและฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการวิจัยในช่วงแรกได้เลือกการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง (400 - 600 องศาเซลเซียส) เนื่องจากในรายงานการวิจัยที่ผ่านมาเฟสของอะนาเทส ซึ่งเป็นเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ต้องการ จะเกิดได้ดีในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง โดยโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะใส มีความหนืดเล็กน้อย และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 - 600 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำมาบดด้วยครกบดสารจะได้ผงลักษณะละเอียดเหมือนแป้งลักษณะของผงมีสีขาวและมีสีเหลืองอ่อนเมื่อโด๊ปด้วยเหล็ก ดังรูปที่ 3.1 ส่วนโซลเมื่อนำไปเคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง และเผาที่อุณหภูมิดังกล่าวพบว่าฟิล์มมีลักษณะราบเรียบ แต่เมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณหนึ่งสัปดาห์ พบว่าชิ้นงานเกิดสนิมขึ้น ดังรูปที่ 3.2 โดยสนิมเกิดขึ้นได้ฟิล์มกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาที่สูงทำให้เกิดออกไซด์ขึ้น ทำให้เกิดสนิม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม และเผาที่อุณหภูมิสูงไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้งานเนื่องจากฟิล์มที่เคลือบเกิดสนิมขึ้น



รูปที่ 3.1 ลักษณะของ โซล-เจล และผงของไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.2 फिल्मไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมและเผาที่อุณหภูมิสูง

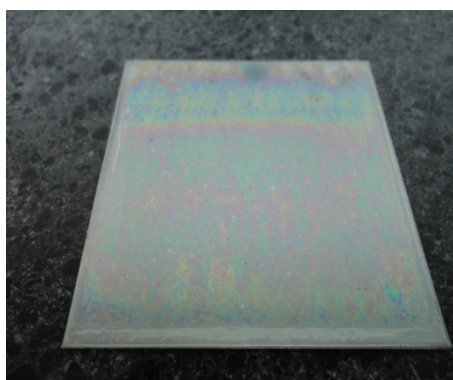
ข) การสังเคราะห์ผงและฟิล์มที่อุณหภูมิต่ำ

จากการสังเคราะห์ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เกิดสนิมขึ้น จึงได้มีการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำแทน โดยจากการทดลองเตรียมชิ้นงานที่อุณหภูมิต่างๆพบว่า อุณหภูมิสูงสุดที่ไม่ทำให้เกิดสนิมขึ้นคือที่ 250 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงได้มีการเตรียมชิ้นงานที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 175 องศาเซลเซียส และ 250 องศาเซลเซียส ส่วนการเตรียมโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ก็ต้องมีการเตรียมที่แตกต่างจากการเตรียมที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำเฟสของอะนาเทสเกิดขึ้นได้ยาก จึงต้องมีการรีฟลักซ์เพื่อให้เฟสเกิดขึ้น โซลที่เตรียมจึงมีลักษณะขาวขุ่น มีความหนืดน้อย และเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำมาบดด้วยครกบดสารจะได้ผงลักษณะละเอียดเหมือนแป้ง ลักษณะของผงมีสีขาว ดังรูปที่ 3.3 ส่วน โซลที่จะนำไปเคลือบต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 2

สัปดาห์ก่อนนำไปเคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม โดยวิธีการจุ่มเคลือบ และหลังจากเผาที่อุณหภูมิ ดังกล่าวข้างต้นแล้ว พบว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นสีรุ้ง มีความราบเรียบพอสมควร ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 โขลของไทเทเนียมไดออกไซด์และผงที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส



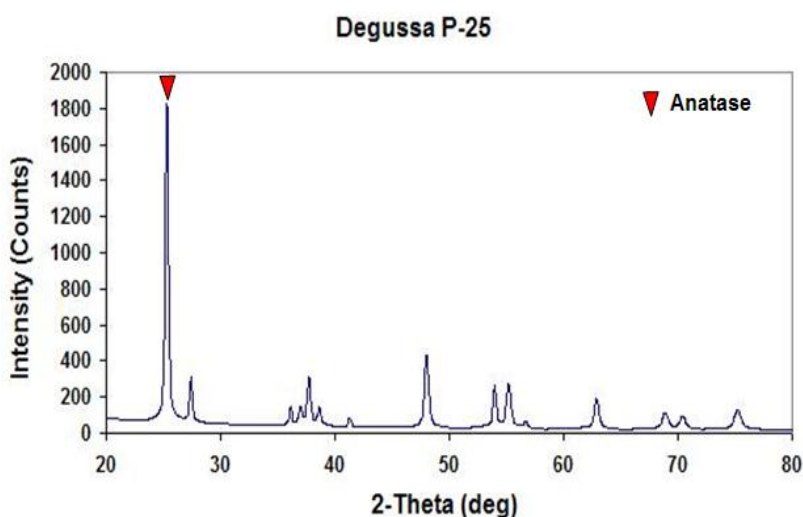
รูปที่ 3.4 ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

3.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อเฟสและขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

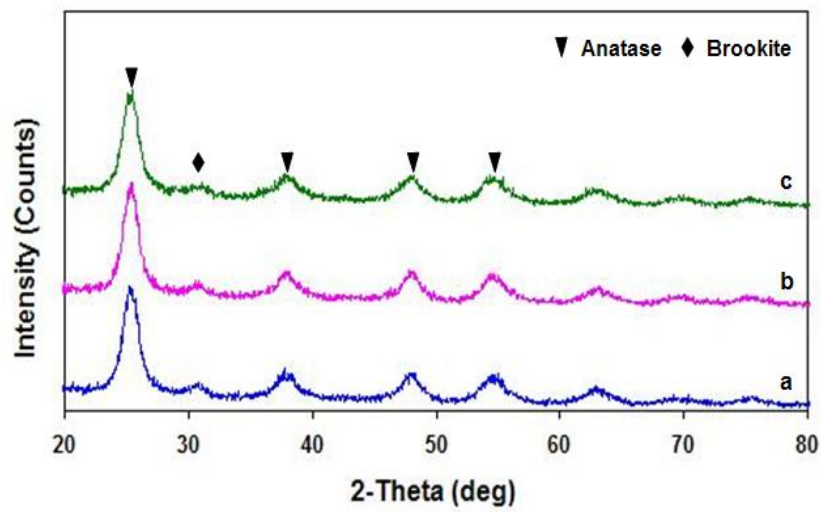
จากการวิเคราะห์เฟสของผงและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเฟสของผงที่วิเคราะห์ได้ มีเฟสของอะนาเทสเกิดขึ้นชัดเจนที่ 25.43 องศา 2 Theta และมีเฟสของบรูคไคต์เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยที่ 30.64 องศา 2 Theta ในส่วนของอุณหภูมิในการเผาไม่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนเฟสมากนัก เนื่องจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ เฟสที่เกิดขึ้นจะเกิดในระหว่างกระบวนการรีฟลักซ์ เพราะฉะนั้นระยะเวลา และอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์จึงมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสมาก ซึ่งจะแตกต่างกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งไม่ต้องมีการรีฟลักซ์ เฟสที่เกิดขึ้นจะเกิดในระหว่างการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ อุณหภูมิจึงมีผลต่อการเปลี่ยน

เฟสมาก และจากผลที่ได้เมื่อเปรียบเทียบกับ P-25 ซึ่งเป็นผงไทเทเนียมไดออกไซด์มาตรฐานที่นิยมใช้กัน พบว่าความสูงของพีคหรือ Intensity ของเฟสอะนาเทสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น มีค่าน้อยกว่า P-25 แสดงว่ามีความเป็นผลึกที่น้อยกว่า ดังรูปที่ 3.5 และ 3.6

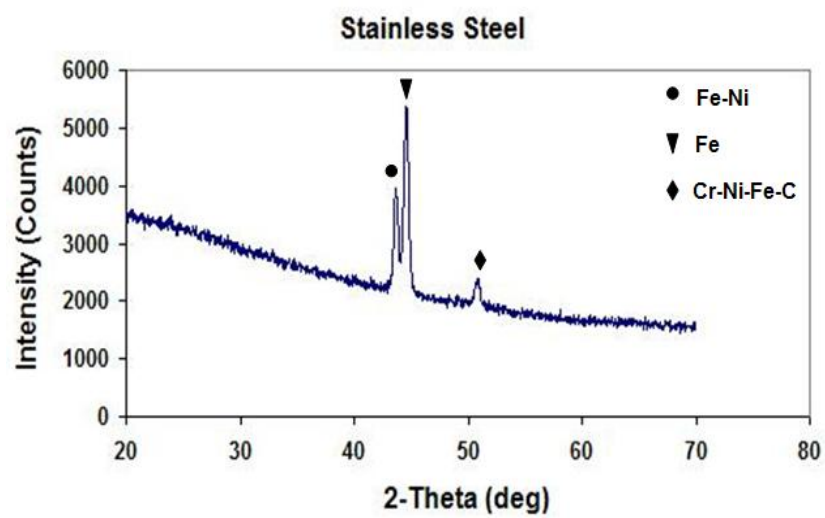
สำหรับการวิเคราะห์เฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เปลือก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ที่อุณหภูมิ 100 - 250 องศาเซลเซียส พบว่าที่ภาวะต่างๆจะพบเฟสของอะนาเทสเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 3.7 - 3.10 เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่วิเคราะห์มีความหนาน้อย คือมีความหนาอยู่ในช่วง 700 นาโนเมตร - 1 ไมครอนเมตร ทำให้เกิดพีคไม่ชัดเจน และความเป็นผลึกของฟิล์มก็มีค่าน้อยเช่นกัน และนอกจากเฟสของอะนาเทสแล้วก็ยังพบเฟสของเหล็ก (Fe) ซึ่งเป็นเฟสของชิ้นงาน เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างอาจมีพื้นผิวที่ไม่เรียบสม่ำเสมอ จึงทำให้ผลการวิเคราะห์ปรากฏพีคของเหล็กขึ้นที่มุมประมาณ 44.5 องศา 2 Theta ในทุกๆ ตัวอย่างทดสอบ และหากจะลดผลของพีคจากชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นนั้น จะต้องลดมุมในการยิง X-ray ลงให้ต่ำกว่าเดิม (เดิมในการทดสอบจะใช้มุมในการยิง X-ray คงที่ที่ 1 องศา 2 Theta) แต่หากทำการลดมุมของ X-ray ให้ต่ำลง จะมีผลให้พีคของอะนาเทสต่ำลงด้วย และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟส พบว่าอุณหภูมิไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสมากนัก เนื่องจากเหตุผลที่ได้อธิบายไว้ในข้างต้นแล้ว



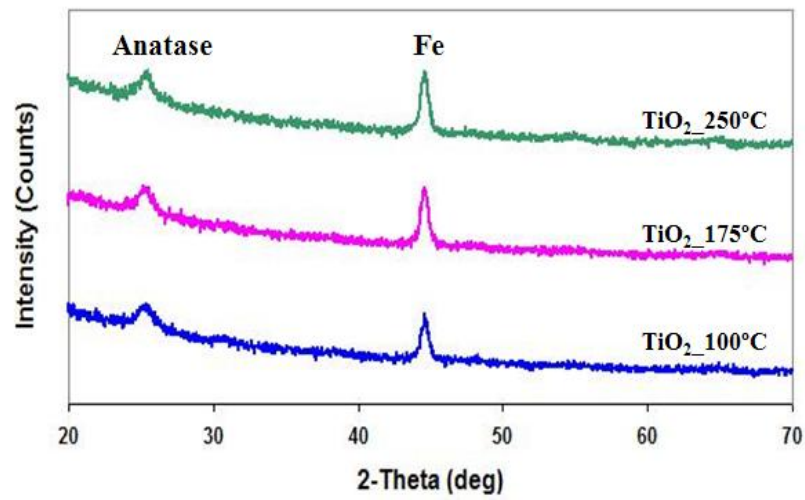
รูปที่ 3.5 ผล XRD ของผง Degussa P-25



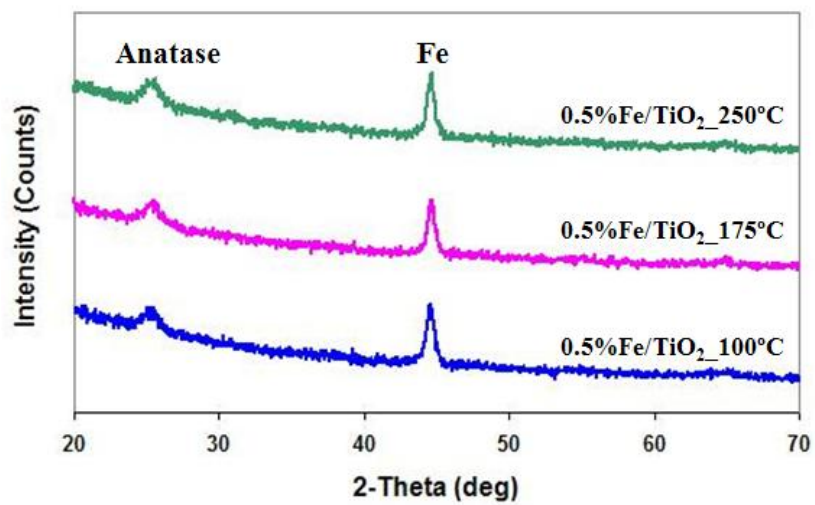
รูปที่ 3.6 ผล XRD ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ a) TiO_2 , b) $0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ และ c) $5\%\text{N}/\text{TiO}_2$



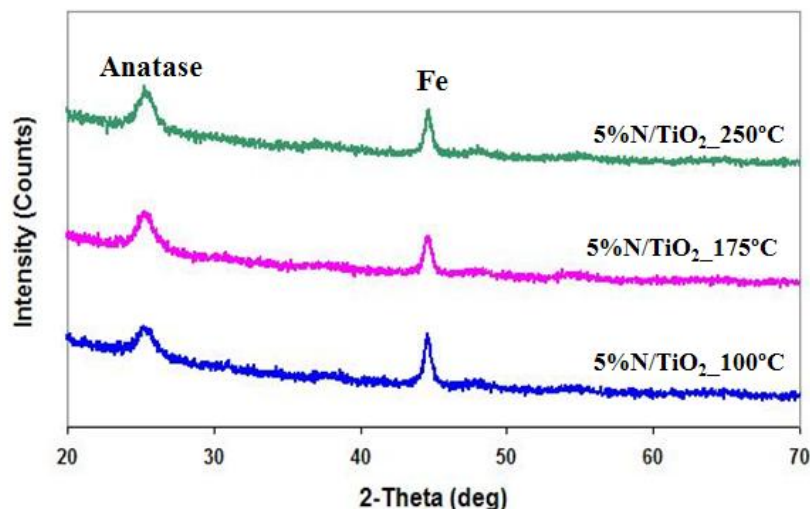
รูปที่ 3.7 ผล XRD ของชิ้นงานทดสอบ (304 Stainless Steel)



รูปที่ 3.8 ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.9 ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมด้วยเหล็กที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.10 ผล XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อบในโตรเจนที่เผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 3.1 เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณจากพีคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้สูตรของ Sherrer พบว่าขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 4.9 นาโนเมตร และอุณหภูมิในการเผาที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ขนาดผลึกโตขึ้น ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ป็นหลักขนาดผลึกมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 10.4 นาโนเมตร และอุณหภูมิในการเผาสูงไม่ค่อยมีผลต่อขนาดผลึก ที่เป็นเช่นนี้เพราะอาจจะเกิดจากเหล็กที่เติมลงไป ไปยับยั้งการเติบโตของเกรนของไทเทเนียมไดออกไซด์ และอุณหภูมิที่ใช้ออยู่ในช่วงต่ำจึงไม่ค่อยมีอิทธิพล ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ป็นในโตรเจน ขนาดผลึกมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 5.7 นาโนเมตร โดยอุณหภูมิในการเผาที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ขนาดผลึกโตขึ้นเนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงขึ้น เช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์ ขนาดผลึกเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นมีแนวโน้มทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น แต่ก็ไม่เสมอไป เพราะประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกขึ้นอยู่กับหลายๆปัจจัยประกอบกัน เช่น ความเป็นผลึก จะเห็นได้จากตัวอย่างฟิล์มส่วนใหญ่ มีลักษณะของสเปคตรัมของเฟสอะนาทาสค่อนข้างกว้าง แสดงว่ามีความเป็นผลึกไม่สูงมากนัก

ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึกของฟิล์มสุตรต่างๆ ที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส

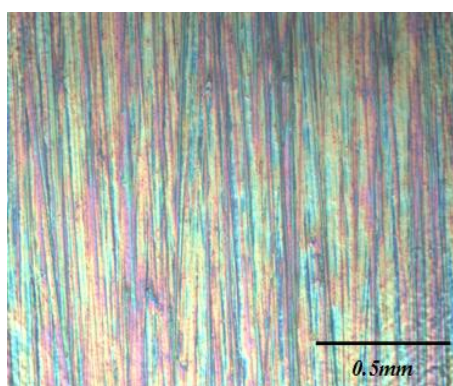
ชนิดของฟิล์ม	ขนาดผลึก (nm)		
	100 °C	175 °C	250 °C
Pure TiO ₂	4.6	4.8	5.4
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂	11.5	9.9	9.9
5%N/TiO ₂	5.5	5.7	5.9

3.2 อิทธิพลของจำนวนชั้นของการเคลือบ

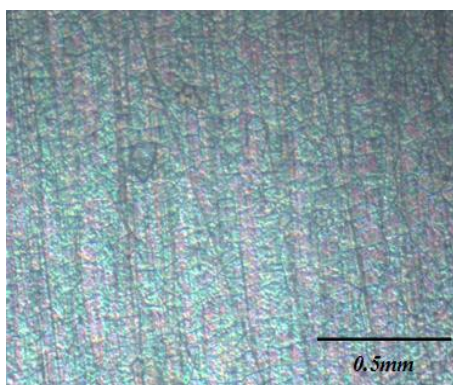
ในงานวิจัยในครั้งนี้ได้มีการศึกษาในส่วนของจำนวนชั้นของการเคลือบว่ามีผลอย่างไรต่อลักษณะของฟิล์ม ความหนา และผลของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยจำนวนชั้นของการเคลือบที่ทำการศึกษาคือ 3, 5 และ 7 ชั้น โดยในชั้นแรกได้เลือกใช้สูตรไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO₂) ที่อุณหภูมิในการเผา 100 องศาเซลเซียส ในการเคลือบเพื่อหาจำนวนชั้นที่เหมาะสม โดยการเคลือบจะทำการเคลือบโดยวิธีจุ่มเคลือบทีละชั้น และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) จนฟิล์มที่เคลือบแห้งติดชิ้นงาน โดยเฉลี่ยแล้วประมาณ 30 นาที ก่อนที่จะเคลือบชั้นต่อไป จนครบตามจำนวนชั้นที่กำหนด ก็จะนำชิ้นงานไปอบและเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำชิ้นงานไปส่องดูลักษณะของฟิล์มด้วยกล้อง Optical microscope (OM) ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่าความราบเรียบของผิวฟิล์มที่เคลือบที่จำนวนชั้นต่างๆ มีความราบเรียบพอสมควร โดยมีความขรุขระบ้างเล็กน้อย โดยจำนวนชั้นเคลือบที่ 3 ชั้นพบว่าฟิล์มที่เคลือบมีความหนาน้อย โดยสังเกตได้จากยังเห็นมีรอยเป็นเส้นๆ อันเนื่องมาจากผิวของชิ้นงานที่เกิดจากการขัดด้วยกระดาษทรายอยู่ ส่วนที่ 5 ชั้น ฟิล์มมีความหนาพอสมควร ไม่เห็นรอยในการขัดผิวของชิ้นงานเนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เคลือบปิดหมด และฟิล์มมีรอยแตกกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน แต่ฟิล์มไม่หลุดลอกออกจากผิวชิ้นงาน เมื่อลองเอามือถูผิวฟิล์ม พบว่ามีความแข็งแรงของผิวเคลือบที่ดี ไม่หลุดครูดมือออกมา ส่วนที่ 7 ชั้น พบว่าฟิล์มที่เคลือบมีความหนาก่อนข้างมาก และมีการหลุดลอกของฟิล์มกระจายอยู่เป็นจุดๆ ทั่วชิ้นงาน ดังรูปที่ 3.11 – 3.13 จากที่กล่าวมาข้างต้นจึงพอสรุปได้ว่า จำนวนชั้นที่เหมาะสมในการเคลือบคือที่ 5 ชั้น เนื่องจากฟิล์มมีความหนาที่เหมาะสม ไม่เกิดการหลุดลอกของฟิล์ม และมีความแข็งแรงในการยึดติดของฟิล์มกับชิ้นงานที่ดี

นอกจากการดูลักษณะของผิวฟิล์มด้วยกล้อง OM แล้ว ก็มีการนำฟิล์มที่เคลือบที่จำนวนชั้นต่างๆ มาทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10⁻⁵ โมลาร์ ภายใต้แสงยูวีภายในเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มที่เคลือบที่จำนวน 5 ชั้น ให้ผล

ของปฏิกิริยาดีที่สุด โดยสามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ 71.3% ภายในเวลา 6 ชั่วโมง รองลงมาคือที่จำนวน 7 ชั้น และ 3 ชั้น สามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ 65.3% และ 61.7% ตามลำดับ (รูปที่ 3.14) เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบที่จำนวน 5 ชั้น มีความหนาของฟิล์มที่เหมาะสม ไม่เกิดการหลุดลอก ส่งผลให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electrons) บนผิวมีค่ามากตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยตรง นอกจากนี้ลักษณะของผิวฟิล์มที่มีความขรุขระบ้างเล็กน้อยทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น ส่งผลให้ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่จำนวนชั้นเคลือบ 3 ชั้น และ 7 ชั้น



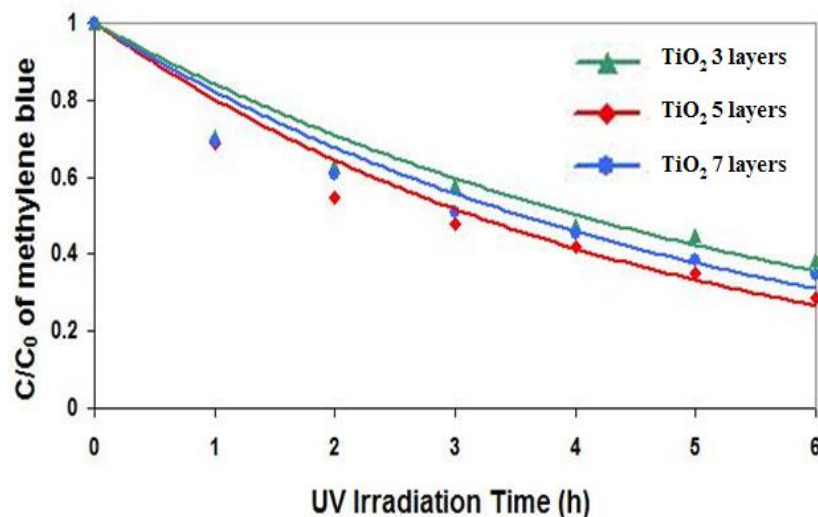
รูปที่ 3.11 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 3 ชั้น



รูปที่ 3.12 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น



รูปที่ 3.13 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 7 ชั้น

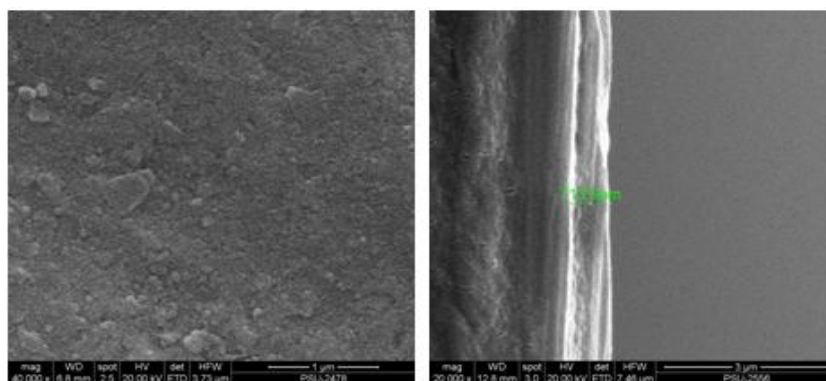


รูปที่ 3.14 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบ 3, 5 และ 7 ชั้น

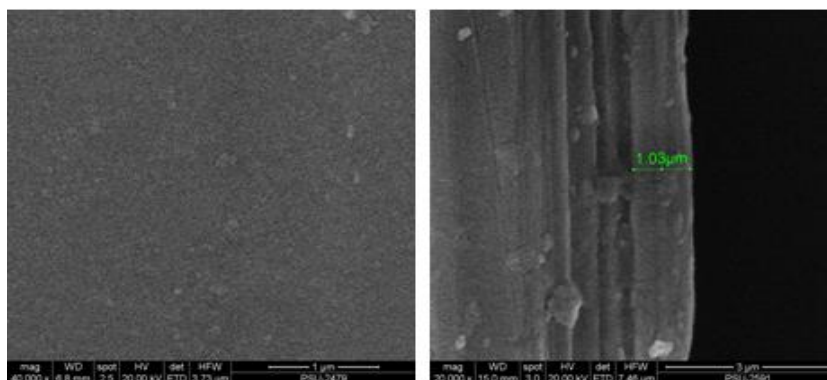
จากข้อมูลข้างต้นทั้ง ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จำนวนชั้นเคลือบต่างๆ สรุปได้ว่าจำนวนชั้นเคลือบที่เหมาะสมซึ่งไม่เกิดการหลุดลอกของฟิล์ม และให้ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุดคือที่ 5 ชั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกชั้นของการเคลือบที่ 5 ชั้น ในการเคลือบฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปด้วยเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปด้วยไนโตรเจน และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขึ้นงานคือที่ 100 – 250 องศาเซลเซียส และจากผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และความหนาของชั้นฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์

(Pure TiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็ก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ไนโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ด้วย SEM พบว่าฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ มีความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มค่อนข้างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ไนโตรเจน เนื่องจากว่าถ้าสังเกตจากโชนที่ใช้ในการเคลือบ โชนของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีความขุ่นของโชนค่อนข้างมาก มีการแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็กอยู่ ทำให้เมื่อนำมาเคลือบ ฟิล์มที่ได้จึงค่อนข้างมีความขรุขระ ในขณะที่ตัวได้ป้ที่เติมลงไปทั้งเหล็กและไนโตรเจน จะมีส่วนช่วยทำให้โชนที่ได้ค่อนข้างมีความขุ่นน้อยกว่าโชนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีตัวได้ป้ และมีการแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็กอยู่น้อย ทำให้ในการเคลือบได้ผิวฟิล์มที่ค่อนข้างเรียบ และจากภาพถ่ายภาพตัดขวาง (Cross section) ของฟิล์มพบว่าฟิล์มมีความหนาอยู่ในช่วง 700 นาโนเมตร – 1 ไมครอนเมตร โดยฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ไนโตรเจน มีความหนาคือ 713.9 นาโนเมตร 1.03 ไมครอนเมตร และ 1.15 ไมครอนเมตร ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.15 – 3.17

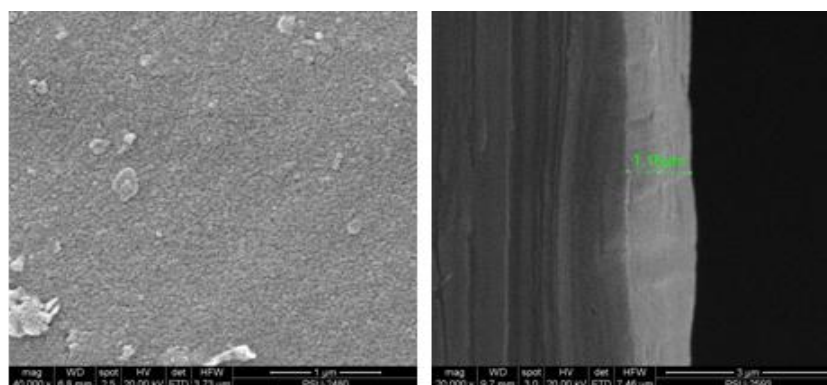
จากการวิเคราะห์ความขรุขระของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง AFM จะสามารถเห็นลักษณะของผิวฟิล์มได้ชัดเจนยิ่งขึ้น ซึ่งผลที่ได้เป็นไปในทิศทางเดียวกับผลของ SEM แต่การวิเคราะห์ด้วย AFM ภาพที่ได้จะเป็นภาพ 3 มิติทำให้เห็นลักษณะของผิวฟิล์มชัดเจนยิ่งขึ้น โดยพื้นที่ในการทำการสแกนคือ 1×1 ไมครอนเมตร² ดังรูปที่ 3.18 – 3.20 โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ไนโตรเจน ฟิล์มค่อนข้างมีความขรุขระ โดยมีค่าความขรุขระคือ 194.87 นาโนเมตร และ 191.11 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็กฟิล์มมีลักษณะค่อนข้างเรียบสม่ำเสมอ โดยมีค่าความขรุขระของผิวฟิล์มคือ 72.86 นาโนเมตร ซึ่งค่าความขรุขระนอกจากจะมีผลมาจากกระบวนการและโชนที่นำมาเคลือบแล้ว ส่วนหนึ่งอาจเกิดจากการขัดผิวชิ้นงาน



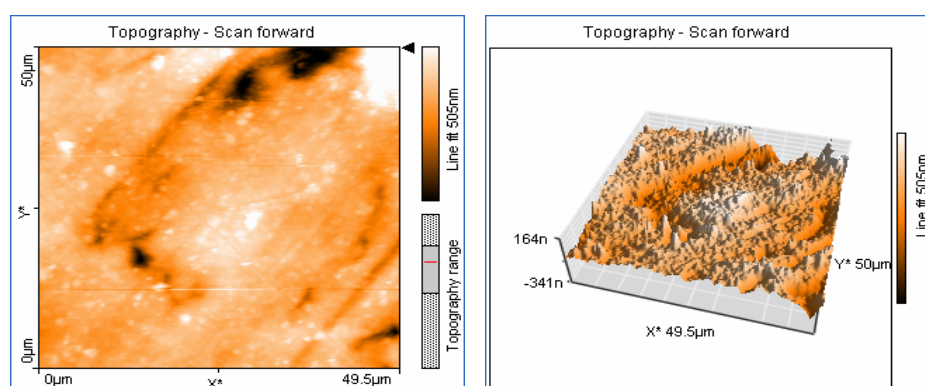
รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์



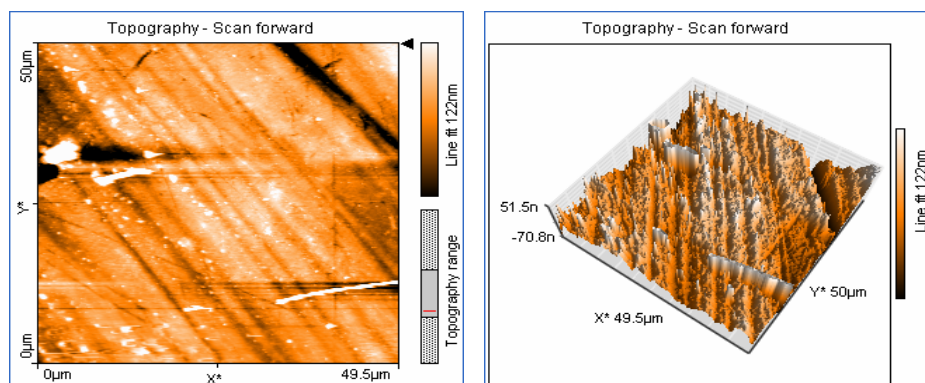
รูปที่ 3.16 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์
ได้ปเหล็ก



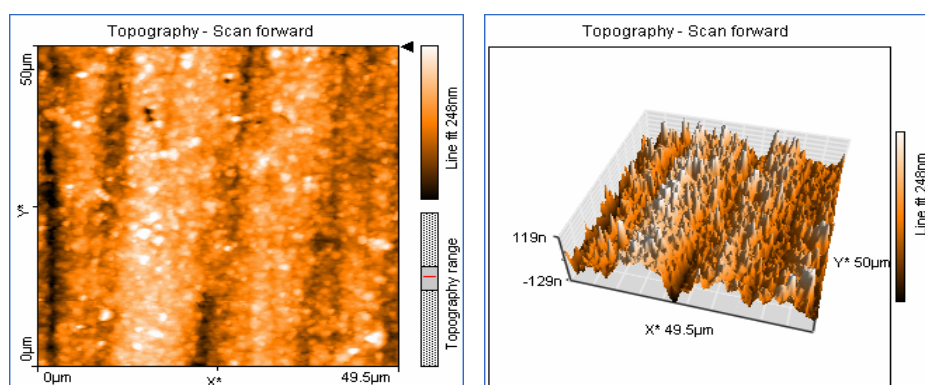
รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์
ได้ปไนโตรเจน



รูปที่ 3.18 ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.19 ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็ก



รูปที่ 3.20 ภาพถ่าย AFM ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ใน โตรเจน

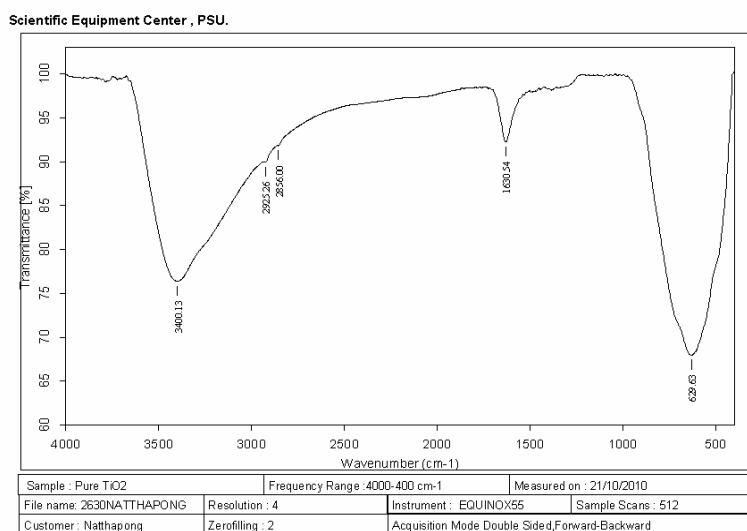
3.3 อธิพลของสารได้ป้

3.3.1 ผลการวิเคราะห์ FT-IR และ UV-VIS Spectrophotometry

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซล-เจล เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.21 - 3.23 จะเห็นได้ว่าที่เลขคลื่นประมาณ 3400 cm^{-1} จะมีกลุ่มของ O-H stretching ซึ่งจะสอดคล้องต่อการสั่นของ O-H ในกลุ่มของ Ti-OH และโมเลกุลของน้ำ ที่เลขคลื่นประมาณ 1600 cm^{-1} จะเป็นพีกของ O-H bending และที่เลขคลื่น $653\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ จะเป็นพีกของ Ti-O stretching โดยพบว่าพีกของไทเทเนียมไดออกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้เหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ใน โตรเจน มีพีกที่ใกล้เคียงกัน กล่าวคือ มีหมู่ฟังก์ชันนัลกรุป ที่พบเหมือนกัน แต่แตกต่างกันตรงที่พีกของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป้ใน โตรเจน จะพบกลุ่มของ N-H bending ที่เลขคลื่นประมาณ 1400 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลมาจาก

การได้ปในโตรเจน โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR นี้ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันในเรื่องปริมาณได้ เนื่องจากในกระบวนการเตรียมในการวิเคราะห์ ใช้ปริมาณของสารที่ต่างกัน ดังรูปที่ 3.24 ซึ่งผลของ FT-IR ที่บอกถึงหมู่ฟังก์ชันนัลกรุป จะเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติก โดยการที่มีกลุ่มของ OH บนผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น

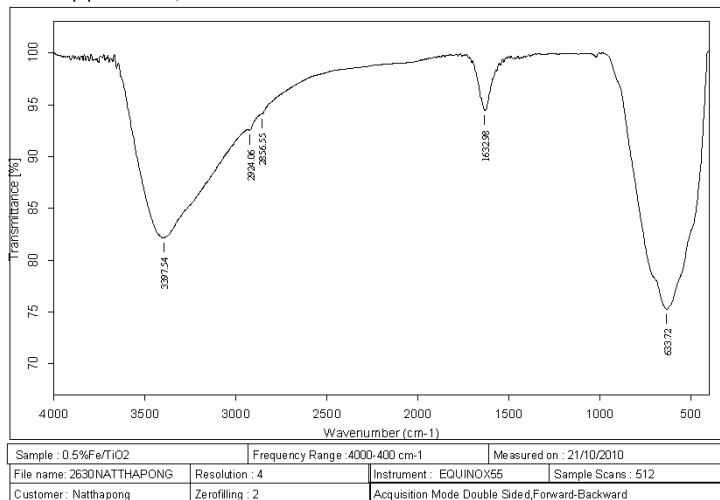
ในส่วนของการวิเคราะห์ UV-VIS spectroscopy ถูกใช้ในการวัดการดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์และคำนวณหาแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน โดยเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.25 ในการทดสอบใช้ BaSO₄ เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อสะดวกในการวัด และลากเส้นความชันสัมผัสกับเส้นโค้งของสเปกตรัมที่ได้ แล้วนำไปคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยใช้สมการของ Plank ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.2 โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน มีแถบช่องว่างพลังงานคือ 3.19 eV, 2.96 eV และ 3.06 eV ตามลำดับ จากผลดังกล่าวพบว่าการได้ปเหล็กและในโตรเจนสามารถช่วยให้มีการเลื่อนไปทาง Visible light มากขึ้น โดยการดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นจาก 390 นาโนเมตร ที่ไม่ได้ได้ปไปเป็น 410 นาโนเมตร เมื่อได้ปในโตรเจน และเพิ่มเป็น 425 นาโนเมตร เมื่อได้ปด้วยเหล็ก ซึ่งการได้ปด้วยเหล็กทำให้มีการเลื่อนไปยัง Visible light มากกว่าการ ได้ปด้วยในโตรเจน



FT-IR Spectroscopy

รูปที่ 3.21 FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

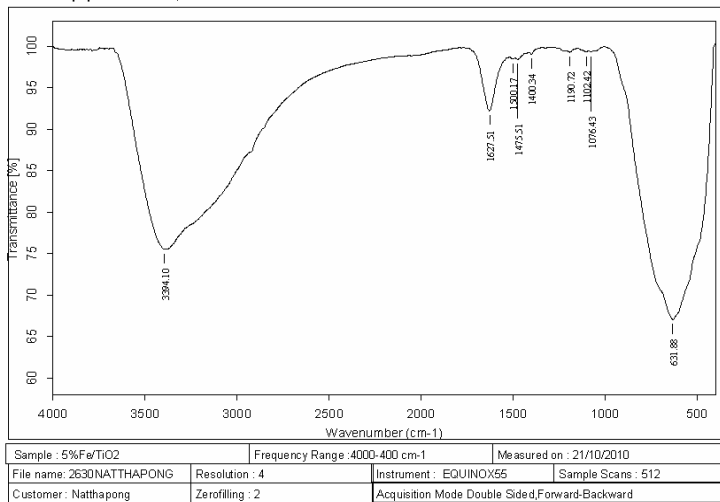
Scientific Equipment Center , PSU.



FT-IR Spectroscopy

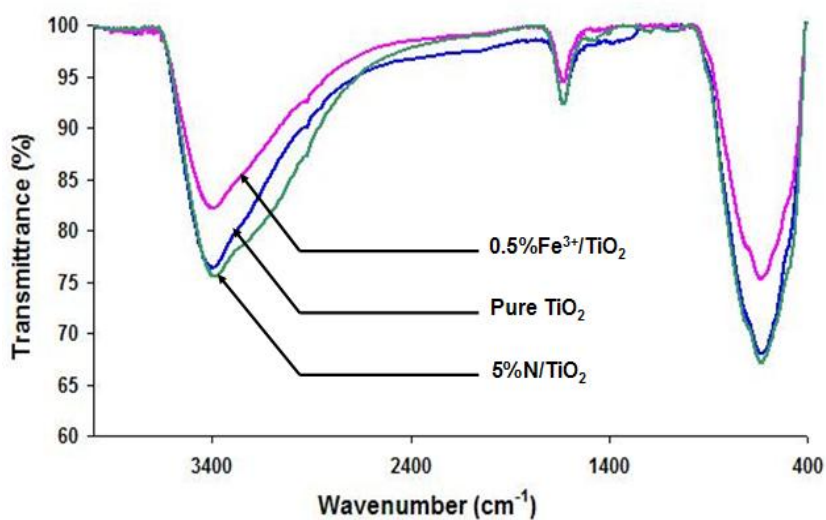
รูปที่ 3.22 FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก

Scientific Equipment Center , PSU.



FT-IR Spectroscopy

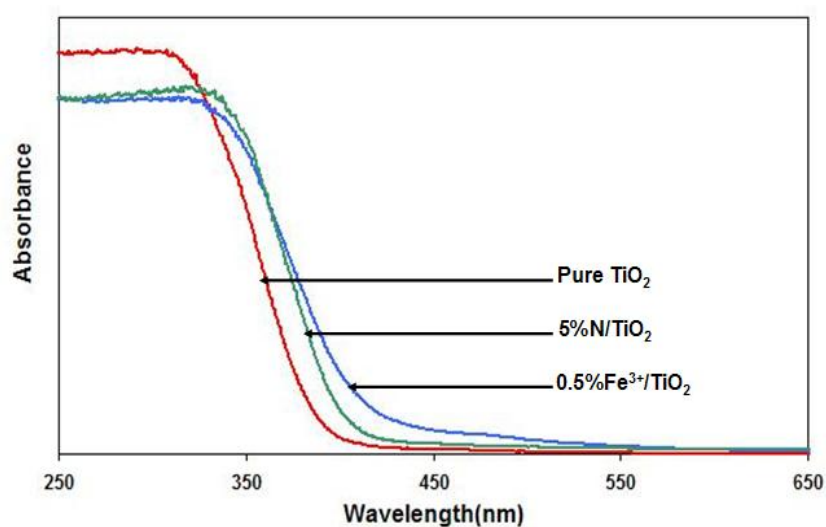
รูปที่ 3.23 FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน



รูปที่ 3.24 FT-IR สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

ตารางที่ 3.2 แถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ชนิดของผง	แถบช่องว่างพลังงาน (eV)
Pure TiO ₂	3.19
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂	2.96
5%N/TiO ₂	3.06



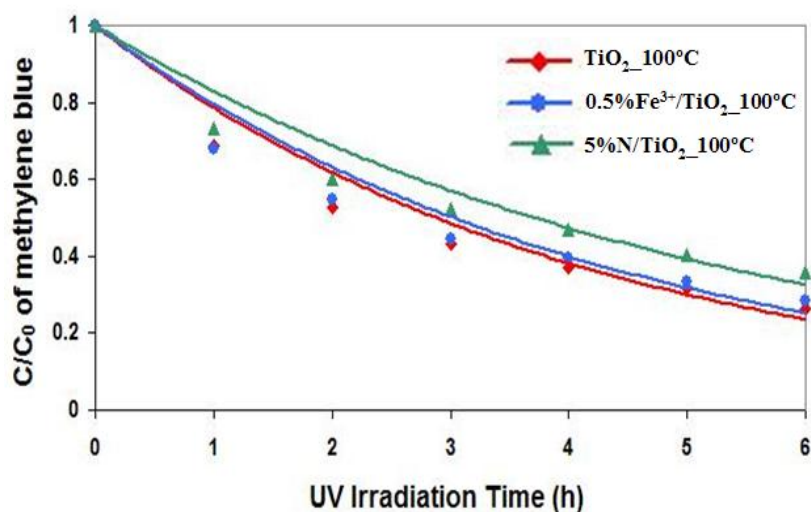
รูปที่ 3.25 ผล UV-VIS ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

3.3.2 อิทธิพลของสารโด๊ปต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

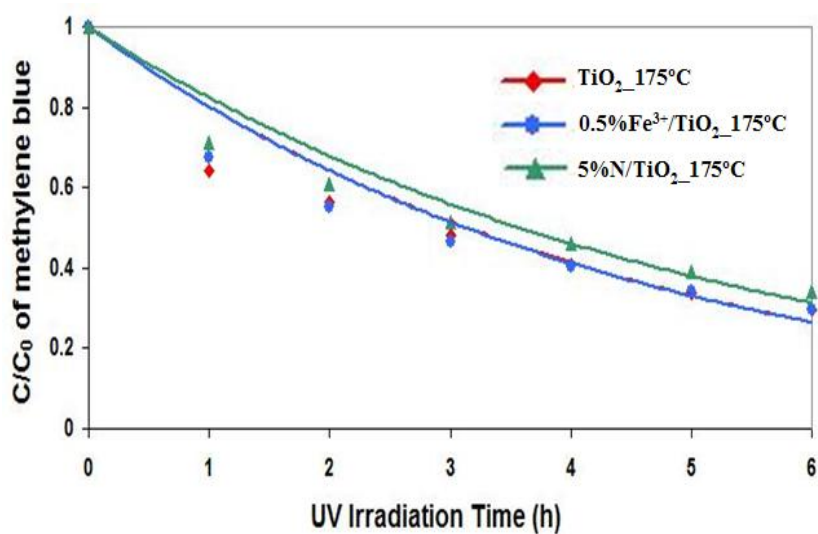
การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เป็นการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งประกอบไปด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ซึ่งแต่ละสูตรเผาที่อุณหภูมิ 100 – 250 องศาเซลเซียส โดยในการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ทำการทดสอบภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่ใช้คือ 10^{-5} โมลาร์ และ 10^{-6} โมลาร์ โดยแต่ละสูตรได้ทำซ้ำทั้งหมดสามครั้งแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยเพื่อนำมาพล็อตกราฟระหว่างความเข้มข้นที่เหลืออยู่เทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้นกับเวลา

ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวีภายในเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าเมื่อพิจารณาที่สูตรต่างๆ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) ให้ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุด รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) และไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาที่สูตรเดียวกันแต่อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกันพบว่า ในส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) และไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) ผลของปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ให้ผลของปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากหากพิจารณาจากผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มด้วย SEM และ AFM พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีความขรุขระค่อนข้างมาก เหตุนี้ทำให้มีพื้นผิวของฟิล์มมาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาดีด้วย เนื่องจากพื้นผิวในการทำปฏิกิริยามากกว่าฟิล์มที่มีความเรียบ ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก เมื่อพิจารณาจากขนาดผลึกพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นทำให้ขนาดผลึกลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากขนาดผลึกที่ใหญ่มีแนวโน้มทำให้ผลของปฏิกิริยาดีขึ้น ส่วนในสูตรของไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ผลของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น เนื่องจากขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ให้ผลของปฏิกิริยาดีที่สุด ดังรูปที่ 3.26 – 3.29 และตารางที่ 3.3

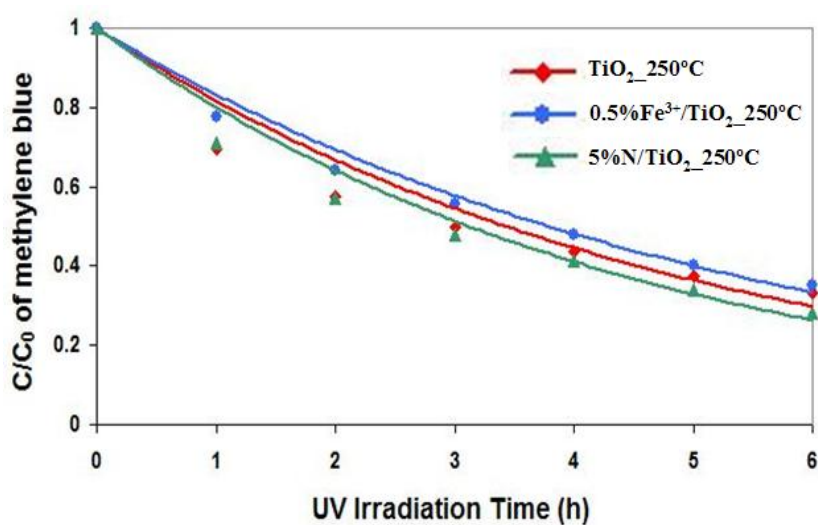
ในการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ความเข้มข้น 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวี ภายในเวลา 4 ชั่วโมง ก็ให้ผลไปในทิศทางเดียวกันกับที่ความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์ แต่แตกต่างกันที่ ผลของปฏิกิริยาจะดีกว่า และใช้เวลาในการทดสอบสั้นกว่า เนื่องจากความเข้มข้นที่น้อยกว่า และมีความเหมาะสมกับขนาดของพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามากกว่า ในขณะที่การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ความเข้มข้น 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ภายในเวลา 4 ชั่วโมง จะให้ผลที่แตกต่างออกไป จากผลการทดสอบ UV-VIS spectroscopy พบว่าการโด๊ปเหล็ก (รูปที่ 3.25) สามารถช่วยให้มีการเลื่อนไปทาง Visible light มากขึ้น ส่งผลให้การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก ($0.5\%Fe^{3+}/TiO_2$) ให้ผลของปฏิกิริยาดีที่สุด เนื่องจากตอบสนองในช่วงความยาวคลื่นของ Visible light ดีที่สุด และเมื่อพิจารณาจากแถบช่องว่างพลังงาน พบว่ามีค่าน้อยคือ 2.96 eV ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปที่ผิวได้เร็วขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปรวดเร็วกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) และไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ($5\%N/TiO_2$) ตามลำดับ แต่ผลของปฏิกิริยาจะไม่แตกต่างกันมากนัก ดังรูปที่ 3.30 – 3.31 และตาราง 3.3 และ 3.4



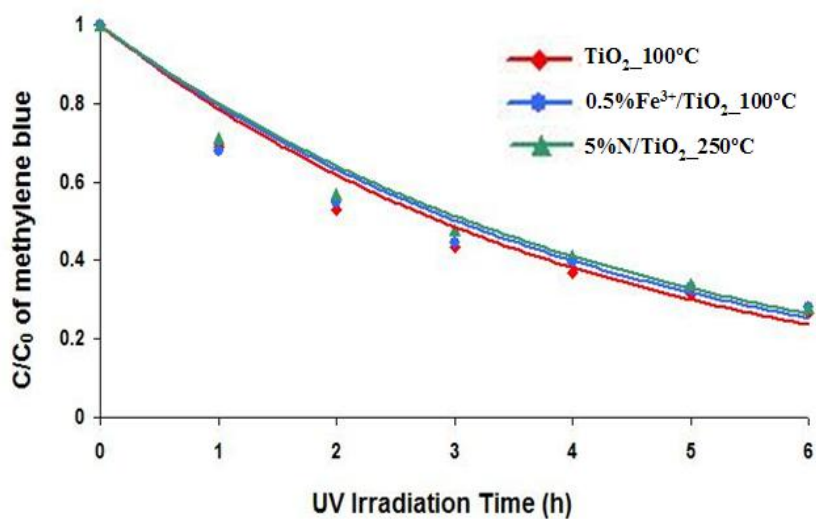
รูปที่ 3.26 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 100 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10^{-5} โมลาร์



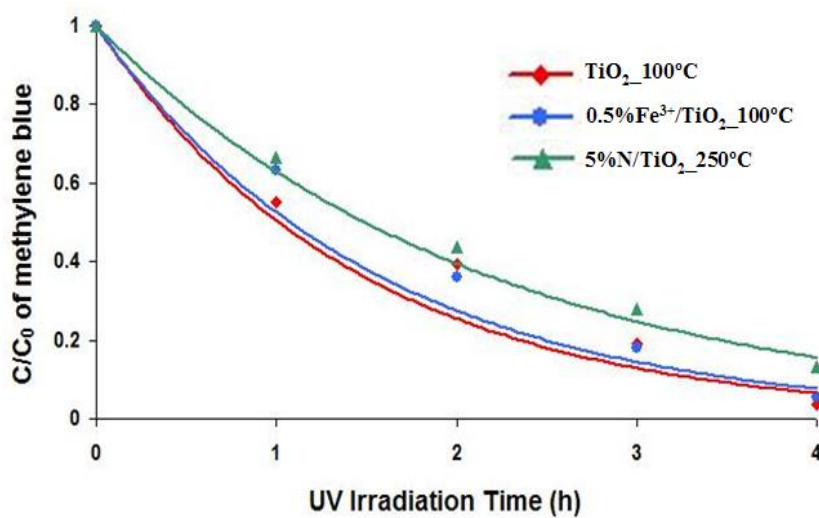
รูปที่ 3.27 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 175 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10^{-5} โมลาร์



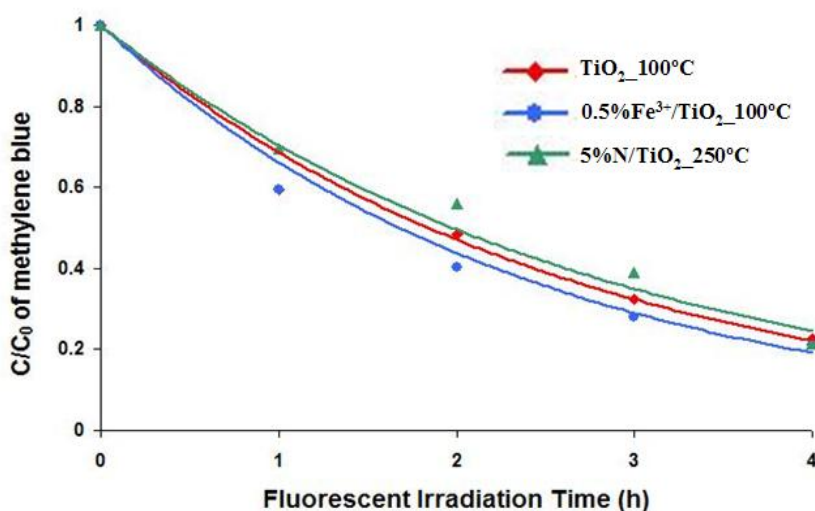
รูปที่ 3.28 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่อุณหภูมิในการเผา 250 องศาเซลเซียส ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10^{-5} โมลาร์



รูปที่ 3.29 ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุด ภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์



รูปที่ 3.30 ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุด ภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์



รูปที่ 3.31 ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุด ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์

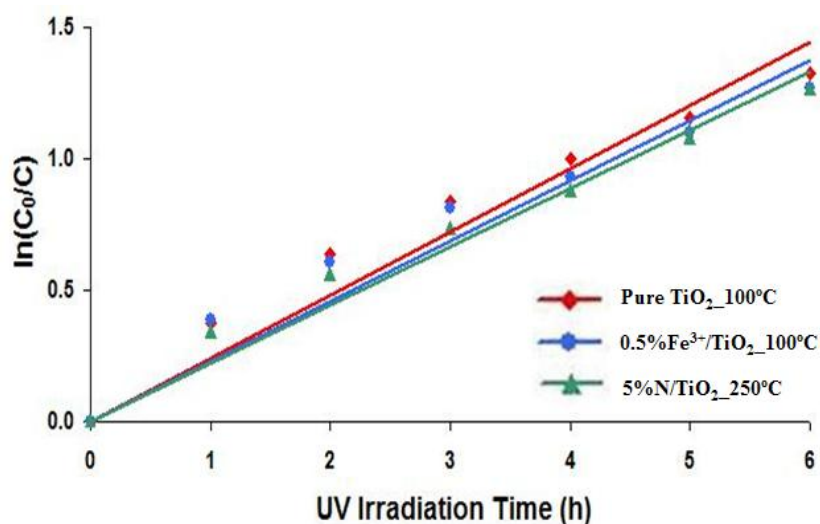
จากกราฟรูปที่ 3.26 – 3.31 เมื่อนำมาหาค่าเปอร์เซ็นต์ การสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 100 องศาเซลเซียส สามารถสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดคิดเป็น 73.43% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์ และคิดเป็น 96.20% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวี รongลงมาคือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กที่ 100 องศาเซลเซียส โดยสามารถสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้คิดเป็น 71.80% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์ และคิดเป็น 94.60% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวี ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปไนโตรเจนสามารถสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้น้อยที่สุดคิดเป็น 71.90% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-5} โมลาร์ และคิดเป็น 86.60% ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวี ส่วนภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กให้ผลดีที่สุด รongลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปไนโตรเจน และไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ แต่ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์นี้ผลที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงตามตารางที่ 3.3 – 3.4

จากข้อมูลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เราสามารถนำมาหาค่าของ Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R^2 ได้ โดยนำข้อมูลมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง

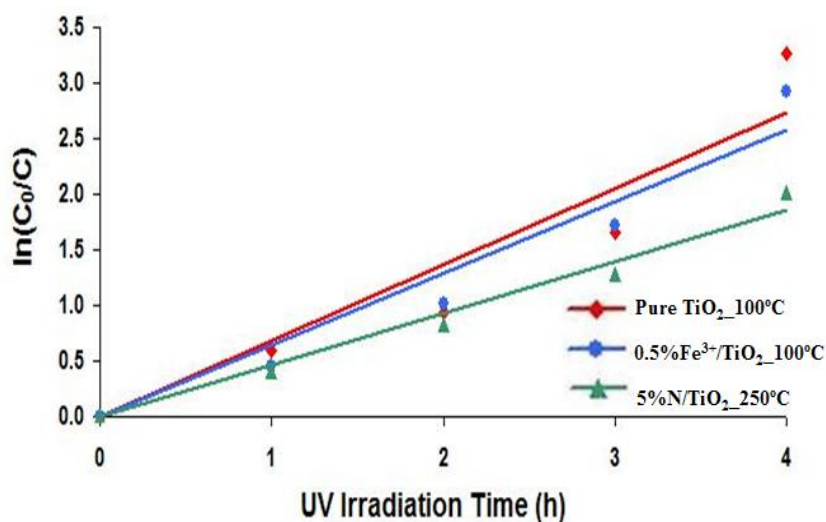
$\ln \frac{C_0}{C}$ กับ t (รูปที่ 3.32-3.34) โดยมาจากการแก้สมการ kinetic reaction ตามสมการที่ 3.1

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \dots\dots\dots (3.1)$$

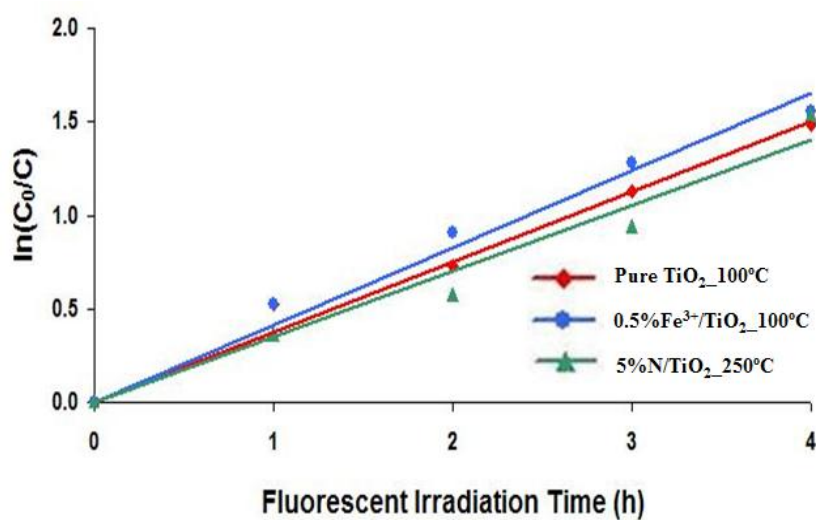
เมื่อ n เป็น 1st order มีค่าเท่ากับ 1 ค่า Rate constant (k) บอกถึงอัตราของปฏิกิริยาโดยถ้ามีค่ามาก ปฏิกิริยายิ่งดี ส่วนค่า R^2 บอกความสัมพันธ์ของข้อมูล x กับ y เมื่อเทียบกับเส้นกราฟที่ได้ (เส้นกราฟที่ได้ใกล้เคียงกับข้อมูลแค่ไหน) โดยยังมีค่าเข้าใกล้ 1 ข้อมูลยิ่งมีความแม่นยำ และจากผล พบว่าค่า Rate constant (k) เป็นไปในทิศทางเดียวกับผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกคือ ยิ่งมีค่ามากผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกก็จะดี โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสมีค่า Rate constant (k) มากที่สุดคือ 0.6838 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ เมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ภายใต้แสงยูวี ส่วนภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เปล่งมีค่า Rate constant (k) มากที่สุดคือ 0.4129 ดัง แสดงตามตารางที่ 3.5 – 3.7



รูปที่ 3.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงยูวี ของฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์



รูปที่ 3.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงยูวี ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์



รูปที่ 3.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_0/C)$ กับเวลาในการรับแสง ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10^{-6} โมลาร์

ตารางที่ 3.3 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวี

สูตร	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู	
	ความเข้มข้น 10^{-5} โมลาร์	ความเข้มข้น 10^{-6} โมลาร์
Pure TiO ₂ _100°C	73.43	96.20
Pure TiO ₂ _175°C	70.33	94.00
Pure TiO ₂ _250°C	66.66	87.00
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	71.80	94.60
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	70.33	92.40
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	64.80	86.30
5%N/TiO ₂ _100°C	64.30	74.10
5%N/TiO ₂ _175°C	66.00	84.90
5%N/TiO ₂ _250°C	71.90	86.60

ตารางที่ 3.4 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์

สูตร	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 10^{-6} โมลาร์
Pure TiO ₂ _100°C	77.30
Pure TiO ₂ _175°C	76.00
Pure TiO ₂ _250°C	74.60
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	78.90
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	77.60
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	75.40
5%N/TiO ₂ _100°C	72.50
5%N/TiO ₂ _175°C	75.20
5%N/TiO ₂ _250°C	78.60

ตารางที่ 3.5 ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R² ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10⁻⁵ โมลาร์

Sample	Rate Equation (R)	Rate constant (k)	R ²
Pure TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.2406t$	0.2406	0.9437
Pure TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.2212t$	0.2212	0.9187
Pure TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.2019t$	0.2019	0.9171
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.2292t$	0.2292	0.9338
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.2216t$	0.2216	0.9268
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.1830t$	0.1830	0.9806
5%N/TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.1868t$	0.1868	0.9324
5%N/TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.1937t$	0.1937	0.9413
5%N/TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.2222t$	0.2222	0.9673

ตารางที่ 3.6 ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R² ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงยูวีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10⁻⁶ โมลาร์

Sample	Rate Equation (R)	Rate constant (k)	R ²
Pure TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.6838t$	0.6838	0.8994
Pure TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.6310t$	0.6310	0.9577
Pure TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.5253t$	0.5253	0.9931
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.6446t$	0.6446	0.9489
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.6008t$	0.6008	0.9818
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.4911t$	0.4911	0.9941
5%N/TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.3150t$	0.3150	0.9770
5%N/TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.4613t$	0.4613	0.9972
5%N/TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.4646t$	0.4646	0.9795

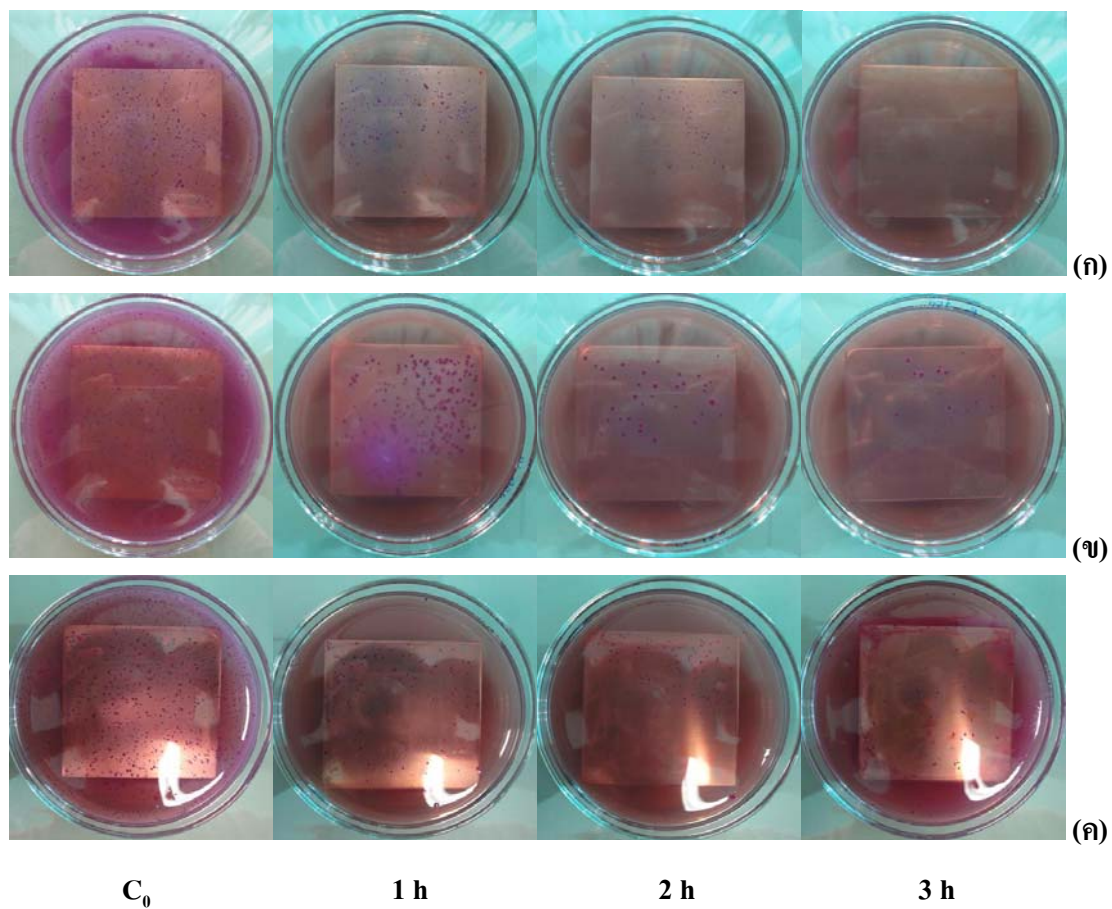
ตารางที่ 3.7 ค่า Rate Equation (R) Rate constant (k) และค่า R² ของการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู 10⁻⁶ โมลาร์

Sample	Rate Equation (R)	Rate constant (k)	R ²
Pure TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.3762t$	0.3762	0.9825
Pure TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.3742t$	0.3742	0.9723
Pure TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.3369t$	0.3369	0.9985
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.4129t$	0.4129	0.9808
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.3801t$	0.3801	0.9713
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.3635t$	0.3635	0.9940
5%N/TiO ₂ _100°C	$\ln(C_0/C) = 0.3445t$	0.3445	0.9633
5%N/TiO ₂ _175°C	$\ln(C_0/C) = 0.3501t$	0.3501	0.9414
5%N/TiO ₂ _250°C	$\ln(C_0/C) = 0.3508t$	0.3508	0.9668

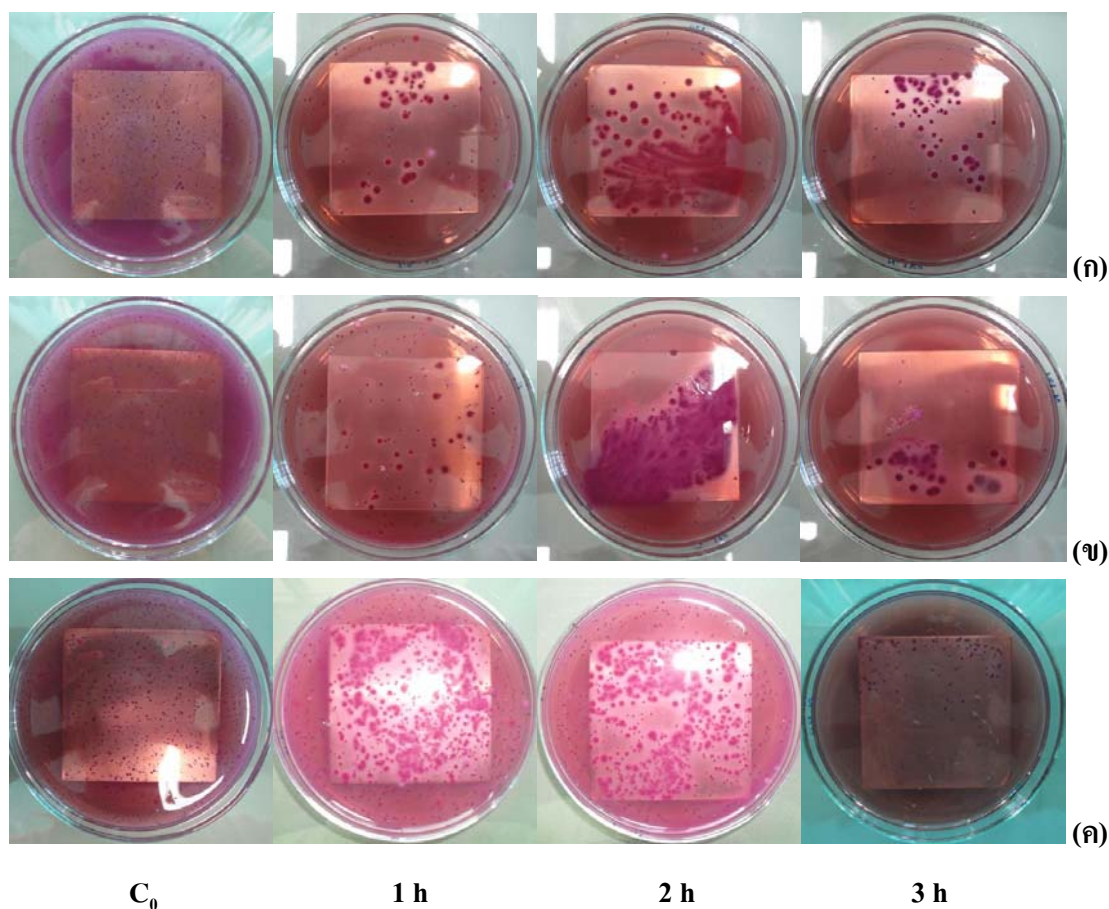
3.4 ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

จากผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกข้างต้น ในการทดสอบประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ได้เลือกสูตรต่างๆ ที่มีอัตราการสลายเมทิลีนบลูที่เร็วที่สุดนำมาทดสอบการฆ่าเชื้อคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO₂) ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก (0.5%Fe³⁺/TiO₂) ที่ 100 องศาเซลเซียส และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปไนโตรเจน (5%N/TiO₂) ที่ 250 องศาเซลเซียส โดยนำมาทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ที่มีความเข้มข้นของเชื้อ 10³ CFU/ml โดยใช้วิธี Pour plate ในการทดสอบ ก็จะนำสารละลายที่มีเชื้ออยู่มาหยดลงบนผิวของฟิล์มแล้วเกลี่ยให้ทั่วทั้งฟิล์ม จากนั้นนำไปฉายแสง โดยทดสอบทั้งภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ เมื่อครบตามระยะเวลาที่กำหนดก็นำออกมาเทอาหารเพื่อเลี้ยงเชื้อ และนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เชื้อก็จะขึ้นทั้งในและบนผิวของอาหาร นับจำนวนโคโลนีของเชื้อที่ขึ้น แล้วมาหาความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโคโลนีของเชื้อกับเวลา

รูปที่ 3.35 เป็นผลของการทดสอบการฆ่าเชื้อของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวี ภายในเวลา 3 ชั่วโมง จากรูปเห็นได้ว่าเวลาในการฉายแสงที่นานขึ้นทำให้จำนวนเชื้อลดลง โดยสูตรไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้ได้ไปให้ผลการฆ่าเชื้อดีที่สุด รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปในโตรเจน ตามลำดับ ในรูปที่ 3.36 เป็นผลของการทดสอบการฆ่าเชื้อของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ภายในเวลา 3 ชั่วโมง จากรูปเห็นได้ว่าเวลาในการฉายแสงที่นานขึ้นทำให้จำนวนเชื้อลดลง โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปเหล็กให้ผลของการฆ่าเชื้อดีที่สุด เนื่องจากถ้าพิจารณาจากผลของ UV-VIS ดังรูปที่ 3.25 กล่าวคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปเหล็กจะตอบสนองในช่วงความยาวคลื่นของแสง Visible light มากกว่า โดยสามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 425 นาโนเมตร รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปในโตรเจนสามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 410 นาโนเมตร และไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ที่ความยาวคลื่น 390 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่ผลในการฆ่าเชื้อภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ของทั้งสามสูตร ให้ผลไม่แตกต่างกันมากนัก จากผลการทดสอบการฆ่าเชื้อของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งสามสูตรให้ผลสอดคล้องกับผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก จึงสามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ขึ้นกับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก นอกจากนี้เวลาในการฉายแสงที่นานขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อเพิ่มมากขึ้น



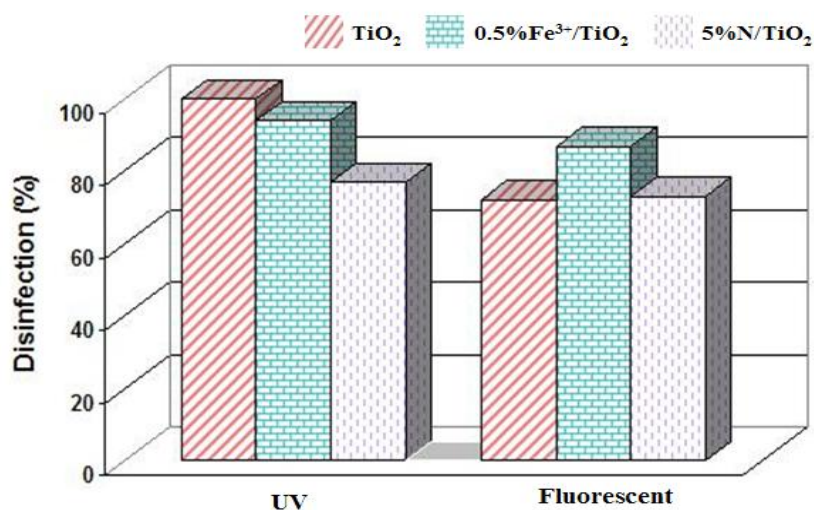
รูปที่ 3.35 ภาพผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ภายใต้แสงยูวีของฟิล์มสูตรต่างๆ ที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวควบคุม (C_0) โดยที่ (ก) โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ (ข) โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ได้ปัลเลียมและ (ค) โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ได้ปัลเลียมไนโตรเจน



รูปที่ 3.36 ภาพผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์มสูตรต่างๆ ที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวควบคุม (C_0) โดยที่ (ก) โทเทเนียมไดออกไซด์ (ข) โทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเคลือบและ (ค) โทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน

จากผลการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* เมื่อนับจำนวนโคโลนีของเชื้อที่ขึ้นที่เวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อของฟิล์มสูตรต่างๆ พบว่า ภายใต้แสงยูวีที่เวลา 3 ชั่วโมง ฟิล์มโทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีตัวได้ป สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้คิดเป็น 100% ฟิล์มโทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเคลือบสามารถฆ่าเชื้อได้คิดเป็น 94% และฟิล์มโทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจนสามารถฆ่าเชื้อได้คิดเป็น 77% ส่วนการทดสอบภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ฟิล์มโทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเคลือบให้ผลการฆ่าเชื้อดีที่สุด โดยสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้คิดเป็น 87% เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากแถบช่องว่างพลังงานของโทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเคลือบมีค่าน้อยคือ 2.96 eV ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น รองลงมาคือฟิล์ม

ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นโตรเจน และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสามารถฆ่าเชื้อได้คิดเป็น 73% และ 72% ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.37 และตารางที่ 3.8



รูปที่ 3.37 เปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวี และแสงฟลูออเรสเซนต์ ที่เวลา 3 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.8 เปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้แสงยูวี และแสงฟลูออเรสเซนต์ ที่เวลา 3 ชั่วโมง

สูตร	เปอร์เซ็นต์การฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มที่เวลา 3 ชั่วโมง	
	แสงยูวี	แสงฟลูออเรสเซนต์
Pure TiO ₂	100	72
0.5%Fe ³⁺ /TiO ₂	94	87
5%N/TiO ₂	77	73

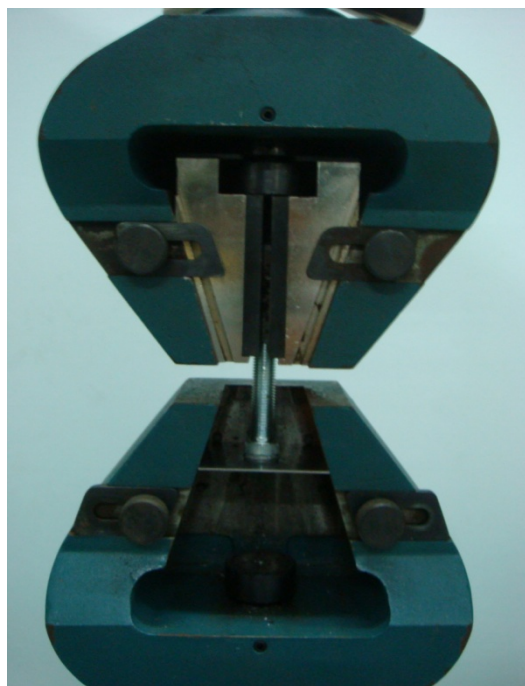
3.5 ผลการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์ม

สำหรับการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มนั้น ได้ทำการทดสอบโดยวิธีการดึง (Pull of test) โดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึง (HOUNSFIELD TEST EQUIPMENT Model H 100KS) ในการทดสอบ ซึ่งมีวิธีทำการทดสอบคือ ทำความสะอาดผิวชิ้นงานและตัวยึด โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวยึดคือ 1.8 เซนติเมตร จากนั้นผสมกาวซึ่งเป็นกาวอีพอกซีสองส่วนประกอบให้เข้า

กันประมาณ 5 นาที ทากาวลงไปบนตัวยึดและติดกับผิวของชิ้นงานให้ตั้งฉาก ตั้งทิ้งไว้ให้กาวแห้งประมาณ 30 นาที จึงนำมาประกอบเข้ากับเครื่องทดสอบแรงดึง ตั้งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ โดยกำหนดความเร็วในการดึงชิ้นงานทดสอบคือ 1 มิลลิเมตรต่อนาที ดังรูปที่ 3.38-3.39 ในการทดสอบดังกล่าวได้เลือกสูตรไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้ได้ปที่อุณหภูมิในการเผา 100 องศาเซลเซียส มาทำการทดสอบโดยทำการทดสอบทั้งหมดสามครั้งแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยของแรงดึงสูงสุดที่ได้ และนำผิวฟิล์มไปส่องดูด้วยกล้อง เพื่อดูลักษณะการหลุดลอกของผิวฟิล์ม



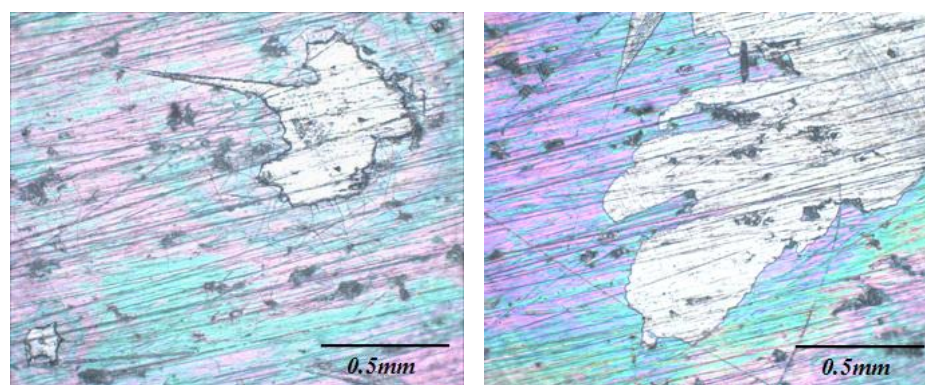
รูปที่ 3.38 กาวอีพอกซีและชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง



รูปที่ 3.39 การทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง

จากผลการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มโดยวิธีการดึงพบว่า แรงดึงสูงสุดที่ทำให้ตัวยึดหลุดออกจากผิวของชิ้นงานคือประมาณ 108 นิวตัน หรือความแข็งแรง 424 kPa และเมื่อนำชิ้นงานไปส่องดูลักษณะการหลุดลอกของผิวฟิล์มบริเวณที่ทำการทดสอบด้วยกล้อง Optical microscope (OM) ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบริเวณที่ทำการทดสอบส่วนใหญ่ฟิล์มยังคงมีการติดแน่นที่ดีกับชิ้นงาน จะมีบางแห่งที่ฟิล์มเกิดการหลุดลอกออกไปบ้าง โดยลักษณะการหลุดลอกจะหลุดออกเป็นแผ่นเล็กๆ ซึ่งบริเวณที่หลุดลอกนี้ฟิล์มอาจจะมีความแข็งแรงไม่มากหรือมีความบกพร่องเกิดขึ้นอยู่ก่อนแล้ว ทำให้เมื่อติดด้วยกาวและทำการดึง ส่งผลให้ฟิล์มบริเวณดังกล่าวหลุดออกไปได้ง่ายขึ้นดังรูปที่ 3.40

รูปที่ 3.41 เป็นรูปของชิ้นงานคือ ช้อน ส้อม และมีด ที่มีการเคลือบฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปบนผิวของชิ้นงานดังกล่าว พบว่าฟิล์มที่เคลือบมีความแข็งแรงและเกาะยึดกับผิวชิ้นงานดี และฟิล์มที่เคลือบทำให้ชิ้นงานมีสีรุ้ง



รูปที่ 3.40 ลักษณะการหลุดลอกของผิวฟิล์มหลังการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์มด้วยวิธีการดึง



รูปที่ 3.41 ชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 บทสรุป

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาสารเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้เคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 สำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านการฆ่าเชื้อโรค โดยสูตรที่ทำการสังเคราะห์คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก ($0.5\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$) และไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปไนโตรเจน ($5\%\text{N}/\text{TiO}_2$) ปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ผงและฟิล์ม จำนวนชั้นของการเคลือบ สาร โด๊ป ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรค จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ สามารถสรุปได้ว่า

1) อุณหภูมิในการสังเคราะห์สารมีผลต่อลักษณะของผงและฟิล์ม และขนาดของผลึก โดยอุณหภูมิที่สูงทำให้เกิดเฟสของอะนาเทสและเฟสรูไทล์ และทำให้เกิดสนิมขึ้นเมื่อนำมาเคลือบบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม เนื่องจากเกิดออกไซด์ขึ้น ดังนั้นการเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ควรเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ อุณหภูมิสูงสุดที่ไม่ทำให้ชั้นงานเกิดสนิมคือ 250 องศาเซลเซียส และการเตรียมที่อุณหภูมิต่ำต้องมีการรีฟลักซ์ เพื่อให้เกิดเฟสของอะนาเทสขึ้น ส่วนขนาดของผลึกมีแนวโน้มโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น

2) จำนวนชั้นเคลือบที่เหมาะสมที่ไม่ทำให้ฟิล์มเกิดการหลุดลอก และฟิล์มไม่บางเกินไปคือที่ 5 ชั้น โดยฟิล์มมีความหนาแน่นระหว่าง 700 นาโนเมตร – 1 ไมโครเมตร

3) สาร โด๊ปที่เติมลงไปไนไทเทเนียมไดออกไซด์คือเหล็กและไนโตรเจน มีผลต่อลักษณะของโซลที่ได้คือ สาร โด๊ปที่เติมลงไปส่งผลต่อความหนืดของโซล ทำให้โซลมีความหนืดน้อยลง และทำให้โซลมีการแขวนลอยของอนุภาคอยู่น้อย ส่งผลให้โซลที่ได้มีความใส มากกว่าโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เติมสาร โด๊ป ทำให้ได้ฟิล์มที่ค่อนข้างเรียบเมื่อนำไปเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม ในขณะที่โซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เติมสาร โด๊ป เมื่อนำไปเคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม ทำให้ได้ฟิล์มที่ค่อนข้างขรุขระ เนื่องจากโซลมีความหนืด และมีการแขวนลอยของอนุภาคขนาดเล็กอยู่มาก และสาร โด๊ปทำให้ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง Visible light เพิ่มขึ้น

โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้อุปเหล็กมีแนวโน้มเลื่อนไปทาง Visible light มากที่สุด รองลงมาคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้อุปในโตรเจน

4) ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงยูวีพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีสาร ได้อุป ให้ผลของปฏิกิริยาดีที่สุด รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปในโตรเจน ตามลำดับ ส่วนการทดสอบภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปเหล็ก ให้ผลของปฏิกิริยาดีที่สุด เนื่องจากตอบสนองในช่วง Visible light ได้ดีกว่า รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปในโตรเจน และไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ

5) ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อ *E.coli* ภายใต้แสงยูวี ของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ผลดีที่สุด คือสามารถฆ่าเชื้อได้ 100% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปเหล็ก และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปในโตรเจน ตามลำดับ ส่วนภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปเหล็กให้ผลดีที่สุด คือสามารถฆ่าเชื้อได้ 87% ภายในเวลา 3 ชั่วโมง รองลงมาคือไทเทเนียมไดออกไซด์ได้อุปในโตรเจน และไทเทเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ

4.2 ข้อเสนอแนะ

1) โซลที่ใช้ในการเคลือบควรเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง และเวลาที่เก็บโซลไว้ก่อนการเคลือบควรจะทำกันในการเคลือบแต่ละครั้ง โดยปกติจะเก็บโซลไว้ 2 สัปดาห์ก่อนนำมาเคลือบ

2) ในการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ควรทำการเคลือบที่อุณหภูมิประมาณ 25 องศาเซลเซียส ในห้องที่ปิดมิดชิดไม่มีลมพัด เนื่องจากทำให้ฟิล์มที่เคลือบแห้งเร็วและสม่ำเสมอไม่ควรเคลือบในที่ที่มีอากาศชื้น หรือร้อนเกินไป

3) ขั้นตอนการทดสอบเชื้อควรทำการทดลองทีละเชื้อ ไม่ควรทำพร้อมกันหลายเชื้อเพราะผลที่ได้อาจจะเกิดการปนเปื้อนของเชื้ออื่นได้ และอุปกรณ์ในการเลี้ยงเชื้อควรฆ่าเชื้อก่อนทุกครั้ง และการทดสอบทุกครั้งควรมีการทำซ้ำ เพื่อความแม่นยำของผลที่ได้

4) ควรมีการศึกษาพัฒนาต่อไป เช่น ศึกษาในส่วนของสาร ได้อุปตัวอื่นที่ให้ผลดีกว่าเหล็กและในโตรเจน และศึกษาการฆ่าเชื้อที่หลากหลาย รวมถึงกระบวนการในการเคลือบฟิล์ม เพื่อให้ได้ฟิล์มที่เรียบและแข็งแรงขึ้น

5) ในส่วนของการทดสอบความแข็งแรงของฟิล์ม ควรมีการทดสอบ Fatigue เพิ่มเติม เพื่อดูว่าฟิล์มมีความทนทานต่อแรงที่กระทำซ้ำๆเท่าไร และจะหลุดลอกเมื่อไร

บรรณานุกรม

- ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์. 2550. *ไททาเนียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม*. วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>. (สืบค้นเมื่อ 7 สิงหาคม 2552).
- พรนภา สุจริตวรกุล. 2548. *ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์กับชีวิตประจำวัน*. วารสารเพื่อการพัฒนาเทคโนโลยีวัสดุ, 40, 77.
- มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. 2549. *วิธีทดสอบสี วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง* มอก. 285 เล่ม 50. http://natres.psu.ac.th/tender_bids/tis/fulltext/TIS285_50-2549.pdf. (สืบค้นเมื่อ 9 มีนาคม 2554).
- เล็ก สีคง. 2547. *วัสดุวิศวกรรมและอุตสาหกรรม*. หน่วยโสตทัศนศึกษา. คณะวิศวกรรมศาสตร์. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา.
- Agustina, T.E., Ang, H.M., and Vareek, V.K. (2006). "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 264–273.
- Balamurugan, A., Kannan, S., and Rajeswari, S. (2005). "Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol–gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid." *Materials Letters*, 59, 3138 – 3143.
- Benabbou, A.K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., and Guillard, C. (2007). "Photocatalytic inactivation *Escherichia coli* effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature and intensity of UV irradiation." *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 257-263.
- Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Huang, J., and Jacoby, W.A. (1999). "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells." *Separation and Purification Methods*, 28(1), 1-5.
- Brinker, C.J., and Scherer, G.W. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, pp.
- Chatterjee, S. (2008). "Titania–germanium nanocomposite as a photovoltaic material." *Solar Energy*, 82, 95–99.

- Chen, Y., and Dionysios, D. Dionysiou. (2006). "TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods." *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 255–264.
- Chung, C.J., Lin, H.I., and He, J.L. (2007). "Antimicrobial efficacy of photocatalytic TiO₂ coatings prepared by arc ion plating." *Surface & Coatings Technology*, 202, 1302–1307.
- Dadjour, M.F., Ogino, C., Matsumura, S., and Shimizu, N. (2006). "Disinfection of *Legionella Pneumophila* by ultrasonic treatment with TiO₂." *Water Research*, 40, 1137- 1142.
- Duminica, F.D., Maury, F., and Hausbrand, R. (2007). "Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications." *Surface & Coatings Technology*, 201, 9304–9308.
- Evans, P., and Sheel, D.W. (2007). "Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel" *Surface & Coatings Technology*, 201, 9319–9324.
- Gopal, K., Mor, Shankar K., Paulose, M., Oomman, K. Varghese., and Craig, A. Grimes. (2006). "Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells." *Nano Letters*, 6(2), 215-218.
- Guan, K., Lu, B., and Yin, Y. (2003). "Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super hydrophilic property of TiO₂ films." *Surface and Coatings Technology*, 173, 219–223.
- Hubbell, D.A., and Hubbell, M.C. (2005). "Environmental coatings assemblies." *U.S. Patent 0159309*, July 21, 2005.
- Jaworski, R., Pawlowski, L., Roudet, F., Kozerski, S., and Petit, F. (2007). "Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test." *Surface & Coatings Technology*.
- Kanai, N., Nuida, T., Ueta, K., Hashimoto, K., Watanabe, T., and Ohsaki, H. (2004). "Photocatalytic efficiency of TiO₂/SnO₂ thin film stacks prepared by DC magnetron sputtering." *Vacuum*, 74, 723-727.
- Kim, K.D., Han, D.N., Lee, J.B., and Kim, H.T. (2005). "Formation and characterization of Ag deposited TiO₂ nanoparticles by chemical reduction method." *Scripta Materialia*, 54, 143–146.

- Kim, S.Y., Chang, T.S., Lee, D.K., and Shin, C.H. (2004). "Photocatalytic decomposition of methylene blue over nanosized titania particles." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2, 194-201.
- Koide, S., and Nonami, T. (2007). "Disinfecting efficacy of a plastic covered with photocatalyst for postharvest." *Food Control*, 18, 1-4.
- Maneerat, C., and Hayata, Y. (2006). "Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium Expansum* in vitro and in fruit tests." *International Journal of Food Microbiology*, 107, 99-103.
- Maness, P.C., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., and Jacoby, W.A. (1999). "Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism." *Applied Environmental Microbiology*, 65 (9), 4094-4098.
- Maurizio, A., Marianna, B., Daniel, C., Agatino, D.P., Stefania, M., Leonardo, P., and Vicente, R. (2008). "Inorganic gels as precursors of TiO₂ photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment." *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 742-748.
- Pal, A., Pehkonen, S.O., Yu, L.E., and Ray, M.B. (2000). "Photocatalytic inactivation of Gram positive and Gram-negative bacterial using fluorescent light." *Journal of Photochemistry and photobiology A. Chemistry*, 126, 335-341.
- Rana, S., Rawat, J., Sorensson, M.M., and Misra, R.D.K. (2006). "Antimicrobial function of Nd³⁺ doped anatase titania-coated nickel ferrite composite nanoparticles: A biomaterial system." *Acta Biomaterialia*, 2, 421-432.
- Sichel, C., Tello, J., Cara, M., and Fernandez-Ibanez, P. (2007). "Effect of UV solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: *Fusarium* species." *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 152-160.
- Sokmen, M., Degerli, S., and Aslan, A. (2008). "Photocatalytic disinfection of *Giardia intestinalis* and *Acanthamoeba castellanii* cysts in water." *Experimental parasitology*, doi: 10.1016/j.exppara.12.014.
- Zhang, L., Wang, X., Liu, P., and Su, Z. (2008). "Low temperature deposition of TiO₂ thin films on polyvinyl alcohol fibers with photocatalytic and antibacterial activities." *Applied Surface Science*, 254, 1771-1774.

- Zhang, Q., Gao, L., and Guo, J. (2000). "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by TiCl_4 hydrolysis." *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(9), 207-215.
- Zheng, J., Yu, H., Li, X., and Zhang, S. (2007). "Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 nano structured thin film with a silver hierarchical configuration." *Applied Surface Science*, 254, 1630 - 1635.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวี ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 1×10^{-5} โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับรังสียูวี (C)

ตาราง ก.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (Pure TiO_2) ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบต่างๆ

จำนวนชั้นเคลือบ	C/C ₀					
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง
3 ชั้น	0.705	0.630	0.577	0.476	0.449	0.383
5 ชั้น	0.690	0.549	0.480	0.419	0.349	0.286
7 ชั้น	0.694	0.606	0.507	0.452	0.383	0.346

ตาราง ก.2 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C_0					
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง
Pure TiO ₂	1	0.670	0.472	0.382	0.322	0.263	0.219
	2	0.731	0.502	0.413	0.358	0.308	0.259
	3	0.729	0.612	0.505	0.428	0.375	0.319
	Avg.	0.689	0.528	0.433	0.369	0.315	0.265
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂	1	0.704	0.563	0.460	0.413	0.339	0.282
	2	0.649	0.537	0.441	0.390	0.334	0.284
	3	0.682	0.541	0.435	0.380	0.325	0.280
	Avg.	0.678	0.547	0.445	0.394	0.332	0.282
5mol%N/TiO ₂	1	0.720	0.580	0.494	0.437	0.370	0.322
	2	0.777	0.643	0.574	0.524	0.464	0.413
	3	0.706	0.578	0.499	0.449	0.383	0.336
	Avg.	0.734	0.600	0.522	0.470	0.405	0.357

ตาราง ก.3 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C ₀					
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง
Pure TiO ₂	1	0.669	0.562	0.485	0.421	0.352	0.318
	2	0.593	0.560	0.509	0.430	0.359	0.320
	3	0.664	0.569	0.453	0.369	0.301	0.252
	Avg.	0.642	0.563	0.482	0.406	0.337	0.296
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂	1	0.643	0.506	0.436	0.363	0.294	0.248
	2	0.699	0.576	0.490	0.425	0.376	0.332
	3	0.687	0.568	0.472	0.429	0.357	0.310
	Avg.	0.676	0.550	0.466	0.405	0.342	0.296
5mol%N/TiO ₂	1	0.727	0.622	0.520	0.464	0.389	0.341
	2	0.723	0.621	0.524	0.483	0.418	0.371
	3	0.691	0.582	0.496	0.436	0.362	0.308
	Avg.	0.713	0.608	0.513	0.461	0.389	0.340

ตาราง ก.4 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C ₀					
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง	5 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง
Pure TiO ₂	1	0.648	0.552	0.488	0.435	0.373	0.338
	2	0.698	0.574	0.485	0.418	0.353	0.307
	3	0.736	0.601	0.523	0.458	0.401	0.355
	Avg.	0.694	0.575	0.498	0.437	0.375	0.333
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂	1	0.817	0.676	0.590	0.511	0.439	0.385
	2	0.775	0.663	0.593	0.522	0.441	0.399
	3	0.733	0.589	0.483	0.408	0.329	0.272
	Avg.	0.775	0.642	0.555	0.480	0.403	0.352
5mol%N/TiO ₂	1	0.678	0.567	0.482	0.413	0.350	0.289
	2	0.686	0.528	0.439	0.378	0.299	0.251
	3	0.769	0.620	0.517	0.451	0.369	0.303
	Avg.	0.711	0.571	0.479	0.414	0.339	0.281

ภาคผนวก ข. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 1×10^{-6} โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับรังสียูวีและฟลูออเรสเซนซ์ (C)

ตาราง ข.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C_0			
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
Pure TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.625	0.420	0.191	0.034
	2	0.456	0.384	0.179	0.034
	3	0.577	0.372	0.203	0.046
	Avg.	0.552	0.392	0.191	0.038
175 องศาเซลเซียส	1	0.575	0.399	0.210	0.068
	2	0.446	0.304	0.198	0.057
	3	0.540	0.316	0.186	0.057
	Avg.	0.520	0.339	0.198	0.060
250 องศาเซลเซียส	1	0.510	0.359	0.196	0.138
	2	0.545	0.347	0.219	0.138
	3	0.534	0.336	0.184	0.114
	Avg.	0.529	0.347	0.199	0.130
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.650	0.384	0.191	0.058
	2	0.589	0.324	0.167	0.046
	3	0.662	0.372	0.179	0.058
	Avg.	0.633	0.360	0.179	0.054

ตาราง ข.1 (ต่อ) ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C ₀			
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂					
175 องศาเซลเซียส	1	0.599	0.375	0.198	0.068
	2	0.528	0.340	0.210	0.104
	3	0.493	0.328	0.163	0.057
	Avg.	0.540	0.347	0.190	0.076
250 องศาเซลเซียส	1	0.545	0.394	0.219	0.114
	2	0.604	0.429	0.254	0.173
	3	0.615	0.429	0.196	0.126
	Avg.	0.588	0.417	0.223	0.137
5mol%N/TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.831	0.553	0.396	0.251
	2	0.770	0.529	0.372	0.263
	3	0.855	0.625	0.444	0.263
	Avg.	0.818	0.569	0.404	0.259
175 องศาเซลเซียส	1	0.705	0.434	0.293	0.163
	2	0.623	0.387	0.269	0.151
	3	0.623	0.363	0.234	0.139
	Avg.	0.650	0.394	0.265	0.151
250 องศาเซลเซียส	1	0.604	0.407	0.244	0.126
	2	0.650	0.419	0.290	0.138
	3	0.743	0.488	0.302	0.138
	Avg.	0.665	0.438	0.278	0.134

ตาราง ข.2 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสีฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C ₀			
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
Pure TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.686	0.529	0.384	0.251
	2	0.517	0.456	0.348	0.227
	3	0.577	0.468	0.324	0.251
	Avg.	0.593	0.484	0.324	0.227
175 องศาเซลเซียส	1	0.523	0.392	0.332	0.260
	2	0.618	0.392	0.356	0.236
	3	0.666	0.499	0.308	0.225
	Avg.	0.602	0.427	0.332	0.240
250 องศาเซลเซียส	1	0.670	0.523	0.389	0.291
	2	0.694	0.499	0.328	0.242
	3	0.755	0.511	0.413	0.230
	Avg.	0.706	0.511	0.376	0.254
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.589	0.432	0.287	0.179
	2	0.517	0.360	0.263	0.227
	3	0.674	0.420	0.287	0.227
	Avg.	0.593	0.404	0.279	0.211
175 องศาเซลเซียส	1	0.642	0.439	0.308	0.189
	2	0.511	0.415	0.380	0.284
	3	0.606	0.439	0.344	0.201
	Avg.	0.586	0.431	0.344	0.224

ตาราง ข.2 (ต่อ) ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสีฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่เผาที่อุณหภูมิ 100, 175 และ 250 องศาเซลเซียส ที่จำนวนชั้นเคลือบ 5 ชั้น

ชนิดของฟิล์ม	Repeat	C/C ₀			
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂					
250 องศาเซลเซียส	1	0.682	0.450	0.315	0.218
	2	0.743	0.511	0.352	0.279
	3	0.719	0.462	0.279	0.242
	Avg.	0.714	0.474	0.315	0.246
5mol%N/TiO ₂					
100 องศาเซลเซียส	1	0.589	0.456	0.372	0.300
	2	0.613	0.493	0.360	0.312
	3	0.613	0.468	0.312	0.215
	Avg.	0.605	0.472	0.348	0.275
175 องศาเซลเซียส	1	0.618	0.511	0.368	0.236
	2	0.475	0.463	0.392	0.272
	3	0.582	0.487	0.380	0.236
	Avg.	0.558	0.487	0.380	0.248
250 องศาเซลเซียส	1	0.768	0.633	0.462	0.242
	2	0.694	0.560	0.438	0.214
	3	0.768	0.560	0.389	0.229
	Avg.	0.694	0.560	0.389	0.214

Advanced Materials Research Vol. 214 (2011) pp 444-449
 © (2011) Trans Tech Publications, Switzerland
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.214.444

Photocatalytic and Antibacterial Properties of TiO₂ Composite Thin Films Coated on 304 Stainless Steel Substrate Synthesized at Low Temperature

Natthapong Muangtrairat^{1, a}, Vishnu Rachpech^{1, b, *} and Lek Sikong^{1, c, *}

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering
 Prince of Songkla University (PSU), Hatyai, Thailand 90110

^{*}NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Hat Yai, Thailand

^anano_myp@hotmail.com, ^brachvishnu@gmail.com and ^clek.s@psu.ac.th

Keywords: Photocatalytic, low temperature preparation, sol-gel, TiO₂

Abstract. This paper describes the photoactive and antibacterial properties of TiO₂, Fe³⁺/TiO₂ and N/TiO₂ thin films on 304 stainless steel substrate that prepared by a sol-gel and dip coating methods. Anatase phase crystalline together with an amorphous phase was formed after refluxed at 100W for 2h using a domestic microwave oven followed by oven heating in low temperature range 100-250°C for 1 h. The adhesion between thin film and stainless steel substrate is strong and films thickness observed by SEM were about 700-1000 nm. FT-IR spectra of as-prepared TiO₂ powders reveal hydroxyl radical on TiO₂ surfaces, leading to promotion of photocatalytic reaction of the films. Photocatalytic activity was determined by means of degradation of methylene blue solution under UV irradiation and antibacterial efficiency was evaluated by inactivation of *E.coli*. The photocatalytic reaction rate can be expressed as an exponential equation. TiO₂ and TiO₂ composite thin films exhibited high photoactive and antibacterial properties under UV irradiation comparing to control. *E.coli* was killed about 80% and 95% during treatment with UV for 1 and 3 h, respectively.

Introduction

In recent years, stainless steels are widely used for many fields such as electrical appliances, building decorative materials, structural materials, water and food containers and medical equipments and tools. Especially, stainless steel applied for a public transportation system or materials utilized in hospital that are required germ-free. At present, a novel antibacterial technique of photocatalytic activity of TiO₂ has been introduced since it has low cost, high photocatalytic activity, chemical stability and harmless [1]. There are three types of crystal structure of TiO₂ such as anatase, rutile and brookite. Anatase crystalline has been found to be the most active photocatalyst due to the slow recombination rate of excited electron and hole compared to those of rutile and brookite. The photocatalytic activity of TiO₂ greatly depends upon its microstructure and physical properties due to different preparation conditions and methods. In general, titanium dioxide was often used in two forms i.e., powder or thin film. TiO₂ thin film can be prepared by many methods such as sol-gel [2], electrochemical deposition [3] and chemical vapor deposition (CVD) [4]. It is commonly known that completely anatase phase occurs at high temperature synthesis via sol-gel process but it is hard to be applied for coating on stainless steel substrate due to the oxidation of iron ion from stainless steel substrate diffused to the film. Therefore, post-treatments by autoclaving or refluxing are required to achieve an anatase phase at low temperature. At high temperature synthesis, photocatalytic and antibacterial properties can be enhanced by doping with transition metal ions such as Pt [5], Cr³⁺ [6], Cu²⁺ [7], Fe³⁺ [8-14]. On the other hand, anionic non-metal dopants, such as nitrogen (N) [15-16] has also been investigated widely aim at extending photocatalytic activity into the visible-light region. However, recent experimental data [17] seemed contradict their theoretical. The results revealed that band-gap of N-doped TiO₂ is not narrowing actually, and that the absorption of visible light is due to the isolated impurity states in the band gap.

In this work, thin films of TiO_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and N/TiO_2 were synthesized at low temperatures that prepared by sol-gel method and coated on 304 stainless steel substrate by dip coating process. The effect of temperature and doping agents on microstructure, phase, photocatalytic efficiency and antibacterial behavior of thin films were comparatively investigated.

Experimental and Details

TiO_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and N/TiO_2 thin films preparation. Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich), ferric chloride anhydrous (FeCl_3) and ethylamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$) were used as starting materials and hydrochloric acid (Oriental Chemical Industries) was applied as a peptizer. Water used to prepare sols was doubly distilled and deionized. The TiO_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and N/TiO_2 sols were synthesized by adding the mixture of TTIP 15 ml, ethanol 135 ml (99.9%; Merck Germany), either FeCl_3 0.5 mol % or $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ 5 mol% with water 187.5 ml and stirring for 10 min at room temperature. Then 2 M hydrochloric acid was added drop wise to the solutions to adjust the pH of the system to 2 and stirred for 1 h. Then the solutions were refluxed for 2 h by a domestic microwave oven at low working power (about 100 W) intermittently leading to a milky solution. These sols were coated on 304 stainless steel substrate (6x6 cm) by dip coating process and the thickness of coating layer was controlled about 1 μm . TiO_2 , $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and N/TiO_2 thin films were dried in the oven at 60°C for 30 min and then annealed in temperature range 100-250°C for 1 h.

Materials characterization. The morphology, cross section and thickness of thin films were characterized by scanning electron microscope (SEM), whereas the phase composition was characterized using an x-ray diffractometer (XRD) (Phillips X'pert MPD, Cu-K α). The infrared spectra were recorded using Fourier-transformed infrared spectrophotometer (EQUINOX55, Bruker, Germany) in diffused reflectance mode at 4000–400 cm^{-1} with KBr as blank.

Photocatalytic and antibacterial activity of thin films against *E. coli*. The photocatalytic activity experiments on TiO_2 , 0.5mol% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and 5mol% N/TiO_2 thin films for the degradation of methylene blue with an initial concentration of 10^{-5} molar under UV irradiation using 5 UV lamps of 10 W in dark chamber. The area of photocatalyst thin film used for this experiment was 36 cm^2 . Tested solution of 5 ml was sampled every 1 h to determine the remaining concentration of methylene blue using UV-visible spectroscopy at wavelength of 665 nm. The effect of temperature and doping agent of TiO_2 thin films were investigated in terms of degradation of methylene blue solution. The photocatalytic degradation rate was calculated from the graph plotted between a ratio of concentration of methylene blue solution at the designed treatment time (t) to the initial concentration (C/C_0) and UV irradiation time.

Antibacterial activity of TiO_2 , 0.5mol% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and 5mol% N/TiO_2 thin films against the bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*) were prepared by used 1 ml of 10^3 CFU/ml concentration of *E. coli* dropped on thin film that placed in Petri dish plate and then exposed to UV irradiation for 0, 60, 120 and 180 min. Then, pour the Macconkey Agar liquid into the bottom of a Petri dish plate and rotate the plate gently to distribute the agar evenly, and allow the agar to harden (about 10 min). Finally, it was incubated at 37°C for 24 h. After incubation, the number of viable colonies of *E. coli* on each Macconkey agar plate was observed and disinfection efficiency of each test was calculated comparing to that of control.

Results and Discussion

Characterization of TiO_2 , 0.5mol% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and 5mol% N/TiO_2 thin films. The morphology, cross section and thickness of thin films are shown in Fig.1. Thickness of TiO_2 , 0.5mol% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and 5mol% N/TiO_2 thin films were 713.9 nm, 1.03 μm and 1.15 μm respectively (Fig.1d-Fig.1f). The surface roughness of TiO_2 thin film was higher than those of 0.5mol% $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and 5mol% N/TiO_2 thin films (Fig.1a-Fig.1c).

From Fig.2, it can be seen that anatase peaks were observed at 25.50° , 37.59° , 48.01° , and 54.16° . A small broad signal at 30.64° is ascribed to TiO_2 brookite traces. Anatase peaks at 25.50° are not high but broad which show small crystallite size and mostly amorphous phase.

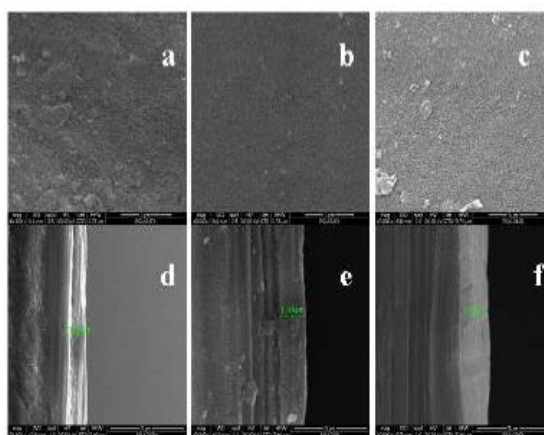


Fig. 1 SEM images of thin film surfaces and cross-sections of (a), (d) TiO_2 , (b), (e) $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and (c), (f) $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$

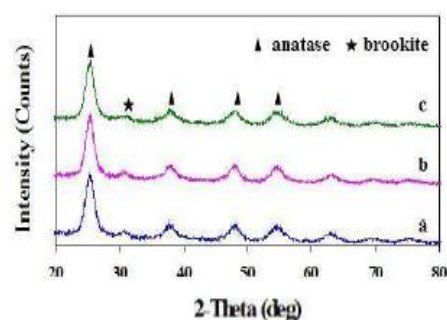


Fig.2 XRD patterns of synthesized powders calcined at 100°C for 24 h (a) TiO_2 , (b) $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (c) $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$

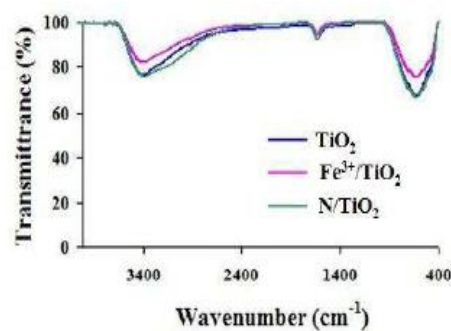


Fig.3 FT-IR spectra of powders synthesized at 100°C for 24 h (a) TiO_2 , (b) $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ (c) $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$

The infrared spectra of all the synthesized titanium dioxide powders in the range $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ wave number are shown in Fig.3. The large broad band at $3400\text{--}3100\text{cm}^{-1}$, centered on 3358cm^{-1} , can be assigned to mixed OH modes (stretching modes). These bands are in the hydroxyl stretching region and should correspond to O-H vibration of the Ti-OH groups and H_2O molecules. The stretching vibration of Ti-OH bonding could not be removed easily and must be heated until relatively high temperature [18]. The rather narrow bands around 1600cm^{-1} and 1400cm^{-1} can be assigned to OH modes (bending modes) of hydroxyl (OH) groups. The peaks at $653\text{--}550\text{cm}^{-1}$ correspond to the vibration of Ti-O [19]. It can be seen that the transmittance peak of TiO_2 is similar to those of $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$ and $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$. This means that the photoinduced hydroxyl radical concentration on TiO_2 , $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$ surfaces are nearly the same values.

Photocatalytic activity of TiO_2 and TiO_2 composite thin films. The photocatalytic degradation of methylene blue of TiO_2 films synthesized at various temperatures are illustrated in Fig. 4. It was found that a photocatalytic reaction rate (R) can be written as $R = 1.00e^{-kt}$ where k is a rate equation and t is a treatment time. This rate equation can also be applied for $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ and $5\text{mol}\%\text{N}/\text{TiO}_2$ thin films. It can be seen that an annealed temperature has slightly effect on photocatalytic reaction under UV irradiation for TiO_2 and $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ thin films. Their

photocatalytic efficiencies in terms of k values shown in Table 1 decreased with the increasing temperature and the highest photocatalytic efficiencies of both catalysts were found at 100°C. While for 5mol%N/TiO₂ thin films, the photocatalytic efficiency increased with the increasing temperature and the highest photocatalytic efficiency was seen at 250°C. Therefore, TiO₂, 0.5mol%Fe³⁺/TiO₂ films synthesized at 100°C and 5mol%N/TiO₂ thin film synthesized at 250°C were considered for their antibacterial activities against *E.coli*. Furthermore, the current results reveal that Fe³⁺ or N doping in TiO₂ films which was synthesized at low temperature has no significant effect on photocatalytic activity due to the same concentration of photogenerated hydroxyl radical. Therefore, the rate constants, k of these photocatalysts are nearly the same values.

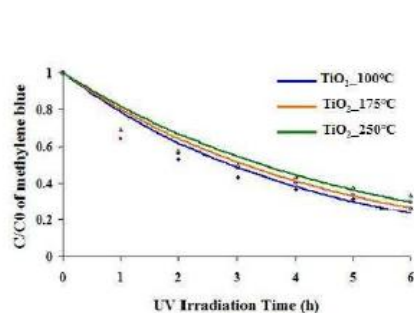


Fig.4 Photocatalytic activity of TiO₂ thin films synthesized at various temperatures.

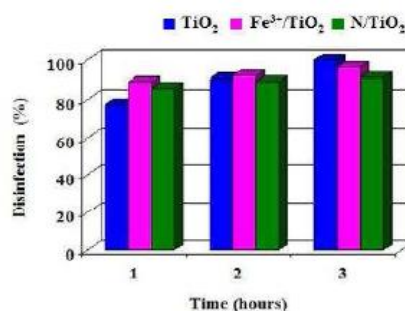


Fig.5 Disinfection rate of *E. coli* treated with TiO₂ photocatalytic thin films under UV irradiations.

Table 1 Equation and rate constant of photocatalytic reaction under UV irradiation

Sample	Rate Equation (R)	Rate constant (k)	R^2
Pure TiO ₂ _100°C	$1.00\exp(-0.24t)$	0.24	0.94
Pure TiO ₂ _175°C	$1.00\exp(-0.22t)$	0.22	0.92
Pure TiO ₂ _250°C	$1.00\exp(-0.20t)$	0.20	0.92
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂ _100°C	$1.00\exp(-0.23t)$	0.23	0.93
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂ _175°C	$1.00\exp(-0.22t)$	0.22	0.93
0.5mol%Fe ³⁺ /TiO ₂ _250°C	$1.00\exp(-0.18t)$	0.18	0.98
5mol%N/TiO ₂ _100°C	$1.00\exp(-0.19t)$	0.19	0.93
5mol%N/TiO ₂ _175°C	$1.00\exp(-0.19t)$	0.19	0.94
5mol%N/TiO ₂ _250°C	$1.00\exp(-0.22t)$	0.22	0.97

Photocatalytic antibacterial against *E.coli* of TiO₂ and TiO₂ composite thin films. Disinfection efficiencies of TiO₂ and TiO₂ composite thin films are shown in Fig.5. It was found that all films show not much difference in disinfection efficiency. It was known that photoinduced hydroxyl and super oxide radicals on TiO₂ surfaces are strong oxidants useful for disinfection. FT-IR spectra in Fig.3 reveal the same concentration of hydroxyl radical on all synthesized films that results not much different in antibacterial behaviors. *E.coli* was killed about 80%, 90% and 95% for 1, 2 and 3 h treatment under UV irradiation, respectively. The photo images of viable bacterial colonies (red spots) on synthesized TiO₂ and TiO₂ composite films and control treated with UV for 1 h are illustrated in Fig. 6. It can be noted that all synthesized thin films can kill *E.coli* nearly 80% within 1h photocatalytic treatment under UV irradiation comparing to that of control. This result shows high possibility of TiO₂ and TiO₂ composite films coated on stainless steel utilized as antibacterial materials for a public transportation system or hospital.

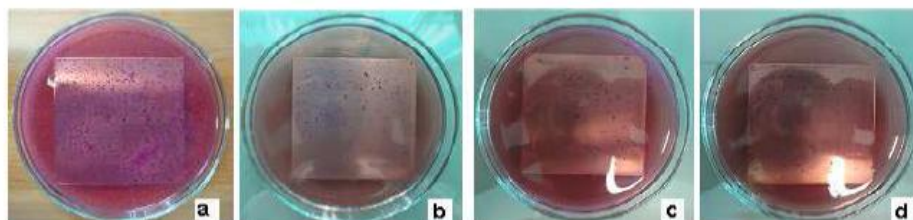


Fig.6 Photo images of viable *E. coli* colonies during 1 h UV irradiation for (a) control, (b) TiO₂ (c) 0.5mol%Fe³⁺/TiO₂ and (d) 5mol%N/TiO₂ thin films coated on stainless steel substrates.

Summary

Thin films of TiO₂, 0.5mol%Fe³⁺/TiO₂ and 5mol%N/TiO₂ coated on stainless steel substrates were successfully synthesized at low temperature using a simple sol-gel and dip coating methods. The crystallization of titania precursor was obtained by refluxing using a domestic microwave oven at 100W for 2h. The adhesion and strength of thin films are great and their thickness in the range of 700 nm ~ 1 μm. The as-prepared TiO₂ thin films showed excellent photocatalytic and antibactericidal activity against *E.coli*, in which it completely destroyed *E. coli* bacteria after 3 hours with UV irradiation since they have high OH radicals on surfaces. The photocatalytic kinetic rate can be expressed as an exponential equation.

Acknowledgement

Financial supports from Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (Grant No. ENG-52-2-7-02-0045-S) and NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand are gratefully acknowledged. The authors would also like to thank Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Thailand.

References

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.S. Truk: *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000), p. 1.
- [2] A.K. Jamting, J.M. Bell, M.V. Swain, L.S. Wielunski and R. Clissold: *Thin Solid Films* 315 (1998), p. 111.
- [3] C. Natarajan and G. Nogami: *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), p. 1547.
- [4] J.A. Agillon, A. Figueras, S. Garelik, L. Spirkova and J. Durand: *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999), p. 1319.
- [5] S. Kim, S. Hwang and W. Choi: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), p. 24260.
- [6] T.J. Kemp and R.A. McIntyre: *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006), p. 165.
- [7] I. Tseng, J.C.S. Wu and H. Chou: *J. Catal.* 221 (2004), p. 432.

- [8] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang and M. Anpo: *J. Mol. Catal. A* 216 (2004), p. 35.
- [9] C.Y. Wang, D.W. Bahnemann and J.K. Dohrmann: *Chem. Commun.* (2000), p. 1539.
- [10] M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya and S. Kuroda: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8 (2007), p. 286.
- [11] J.A. Navio, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padron, D. Rodriguez and M.I. Litter: *Appl. Catal. A* 178 (1999), p. 191.
- [12] M. Zhou, J. Yu and B. Cheng: *J. Hazard. Mater. B*137 (2006), p. 1838.
- [13] M. Kang: *J. Mol. Catal. A* 197 (2003), p. 173.
- [14] R. Janes, L.J. Knightley and C.J. Harding: *Dyes Pigments* 62 (2004), p. 199.
- [15] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga: *Sci.* 293(2001), p. 269.
- [16] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B.* 107, 23(2003), p.5483.
- [17] T.H. Xu, C.L. Song, Y. Liu, and G.R. Han: *J. Zhejiang Univ. Sci. B.* 7, 4(2006), p.299.
- [18] M. Kanna and S. Wongnawa: *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008), p.166.
- [19] W.-Chi Hung, S.-Han Fu, J.-Jen Tseng, H. Chu and T.-Hsing Ko: *Chemosphere* 66 (2007), p. 2142.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายณัฐพงษ์ ม่วงไตรรัตน์		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5010120133		
วุฒิการศึกษา			
	วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมวัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนก้นกุฎี ของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Natthapong Muangtrairat, Lek Sikong, Vishnu Rachpech and Konkanok Ubonchonlakat "Inactivation of *E.coli* by Ag/TiO₂ Nano-sized Photocatalyst" Technology and Innovation for Sustainable Development Conference (TISD2008) Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Thailand 28-29 January 2008.

- Natthapong Muangtrairat, Vishnu Rachpech and Lek Sikong "Photocatalytic and antibacterial properties of TiO₂ composite thin films coated on 304 stainless steel substrate synthesized at low temperature" 2011 International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM2011), Yuhai Int'l Resort Apartment &SPA, Sanya, China, 25-27 March, 2011.

- Natthapong Muangtrairat, Vishnu Rachpech and Lek Sikong "Photocatalytic and antibacterial properties of TiO₂ composite thin films coated on 304 stainless steel substrate synthesized at low temperature" *Advanced Materials Research* Vol. 214 (2011) pp 444-449.