



การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผัก
Development of TiO₂ Coating Material for Prolonging Fresh Vegetables

บุษบากร คงเรือง

Budsabagorn kongreong

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

2553

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อยืดอายุผักและผลไม้
ผู้เขียน นางสาวบุษบากร คงเรือง
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์กัลยาณี คุปตานนท์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

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

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดวงพร คันทาโชติ)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดวงพร คันทาโชติ)

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

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

.....กรรมการ
(ดร.อานอบ คันทะชา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผัก
ผู้เขียน นางสาวบุษบากร คงเรือง
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา 2552

บทคัดย่อ

การพัฒนาสารเคลือบชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการโด๊ปสาร ($3\text{SnO}_2, \text{Fe}^{3+}$) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและสมบัติการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ที่ทำให้ผักเน่าเสีย สารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกผลิตด้วยวิธีโซล-เจล และเคลือบลงบนพลาสติกโพลีไวนิลคลอไรด์โดยวิธีการสเปรย์ งานวิจัยนี้เน้นการศึกษาผลของปริมาณสารโด๊ป อุณหภูมิในการเผา ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส ประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกและสมบัติการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ของ ผงและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลการวิเคราะห์เฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นที่ $300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เกิดเฟสผสมระหว่างเฟสอะนาเทสและเฟสรูไทล์ เมื่อโด๊ป 3SnO_2 ในปริมาณคงที่ คือ $3\text{ mol}\%$ และโด๊ป Fe^{3+} ที่ปริมาณ $0.3-1.2\text{ mol}\%$ จากการทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิการเผาที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเวลาในการรับรังสียูวี 4 ชั่วโมง พบว่าผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{ Fe}^{3+}$ สามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ 98.7% เมื่อเทียบกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีสารโด๊ปที่มีค่าเท่ากับ 65.7% และเมื่อนำสูตรนี้ไปทดสอบประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ที่ทำให้ผักเน่าภายในเวลารับแสงยูวี 120 นาที พบว่าสามารถฆ่าเชื้อ *E. coli* และ *Salmonella typhi* ได้ 100% และที่เวลาการรับแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน สามารถฆ่าเชื้อ *Fusarium sp.* ได้ 100% เมื่อนำฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{ Fe}^{3+}$ ที่ $5\%w/v$ มาทำการทดสอบการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ที่ทำให้ผัก และนำเชื้อที่อยู่ใต้ฟิล์มที่เวลารับแสงยูวีต่างๆวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าสำหรับเชื้อ *E. coli* และ *Salmonella typhi* ผนังเซลล์เริ่มจากการเหี่ยวแล้วฉีกขาด และผนังเซลล์ถูกทำลายจนกระทั่งเซลล์ตาย สำหรับเชื้อ *Fusarium sp.* ฟิล์มที่เคลือบสามารถยับยั้งการสร้างสปอร์ใหม่ของเชื้อได้ กรณีศึกษาการใช้ฟิล์มที่เตรียมสำหรับยืดอายุของข้าวโพดฝักอ่อน โดยการใช้ฟิล์มห่อข้าวโพดฝักอ่อน และเก็บไว้ที่อุณหภูมิ $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ 10 วัตต์ซึ่งอยู่ห่างจากตัวอย่างทดสอบ 50 เซนติเมตร เก็บข้อมูลและบันทึกรายละเอียดของตัวอย่างทุกๆ 3 วันเป็นเวลาทั้งสิ้น 22 วัน ฟิล์มที่ผ่านการเคลือบสามารถลดความเสียหายและช่วยลดอัตราการหายใจของข้าวโพดฝักอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 7

วัน เป็น 16 วันหรือคิดเป็นเวลาที่ช็อคอายุได้เพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ

Thesis Title	Development of TiO ₂ Coating Material for Prolonging Fresh Vegetables
Author	Miss Budsabagorn Kongreong
Major Program	Materials Engineering
Academic Year	2009

Abstract

The development of coating material of TiO₂ by doping with SnO₂ and Fe³⁺ to improve the photocatalytic efficiency and anti-microbial that cause and vegetables rot. TiO₂ powders were prepared by sol-gel method and coated on polyvinyl chloride using spray coating. This research is to focus not only on the effect of the amount of additive materials but also on the calcination temperature resulting in physical properties, phase transformation, the photocatalytic reaction and anti-microbial of TiO₂ powders and TiO₂ composite films. For TiO₂ powders, they were found that anatase phase appeared at the temperature range of 300 – 500 °C and mixed phases of anatase and rutile exist together at 600 °C. The addition of 3SnO₂ and Fe³⁺ at 0.3-1.2 mol% results in a decrease in the crystal of anatase phase. In addition, the testing of photocatalytic reaction of the films calcined at temperature of 400 °C were done by means of methylene blue degradation under UV irradiation for 4 hours. It was found that TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ could degrade methylene blue by 98.7% as compared to the pure TiO₂ which was 65.7%. Furthermore, the microbial disinfection test of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ powders calcined at the temperature of 400°C was performed under UV irradiation. It was found that both *E. coli* and *Salmonella typhi*, were killed 100% with UV irradiation time of 120 minutes, while spores of *Fusarium* sp. were inhibited within 4 days of photo-treatment. The microbial disinfection test was also done for 5%w/v as coating by TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ films. It was revealed from SEM analysis that cell walls of *E. coli* and *Salmonella typhi* gradually begin to shrink, fracture and finally, they are destroyed. For *Fusarium* sp as coated which are destroyed, seem to inhibit spore formation and destroy the old ones for a long treatment period. Case study on the use of prepared films for prolonging baby corn life was done by wrapping baby corn with films and keeping them at a constant temperature of 11°C under fluorescent lamp of 10 which was located 50 cm far from

samples. The samples were observed during 22 days and the data was recorded in every 3 days – period. It was found that the $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ films can reduce damage and respiration rate of baby corn, resulting in the extension of fresh baby corn life from 7 days to be 16 days or about 2 times longer than that of uncoated films.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(10)
รายการรูป	(11)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	6
1.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)	7
1.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)	12
1.2.3 กระบวนการ โซล - เจล	15
1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
1.4 วัตถุประสงค์	32
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	33
2 วิธีการวิจัย	34
2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย	34
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	34
2.3 การทดสอบปฏิกิริยาของผงในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู	39
2.4 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่ ทำให้ผักและผลไม้เน่าเสียด้วยผงที่สังเคราะห์ได้	41
2.5 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง	42
2.6 กระบวนการทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มที่เคลือบ	42
2.7 กระบวนการทดสอบการฆ่าเชื้อราและแบคทีเรียที่ทำให้ข้าวโพดฝักอ่อนเน่าเสีย ด้วยฟิล์มบาง	43
	(8)

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.8 การตรวจสอบคุณลักษณะของผง ฟิล์ม และ เซลล์จูลินทรีย์ที่ผ่านการทดสอบ	44
3 ผลและการอภิปรายผล	49
3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ	49
3.2 อิทธิพลของสาร โด๊ป (Dopants)	50
3.3 ผลการนำเชื้อราและแบคทีเรียของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$	60
3.4 ผลการเคลือบผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ บนฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์	66
3.5 ผลการนำเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราของฟิล์มบางที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$	67
3.6 ผลการทดสอบการยืดยาวของข้าวโพดฝักอ่อนด้วยฟิล์มบาง	74
4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	78
4.1 บทสรุป	78
4.2 ข้อเสนอแนะ	79
บรรณานุกรม	81
ภาคผนวก	87
ก. การคำนวณหาค่าขนาดผลึกและปริมาณเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์	88
ข. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีในเวลาต่างๆ	92
ค. ผลงานที่ตีพิมพ์	94
ประวัติผู้เขียน	100

รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	สถิติการส่งออกฝักและผลไม้ในปี 2548-2550	3
1.2	เนื้อที่ ผลผลิต ผลผลิตต่อไร่ และราคาของข้าวโพดฝักอ่อน	4
1.3	ปริมาณ มูลค่าการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อน	5
1.4	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้าง TiO_2	9
3.1	ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของผง TiO_2 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	51
3.2	ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของผง $TiO_2/3SnO_2/Fe^{3+}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET Surface Area	55
3.3	ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของผง $TiO_2/3SnO_2/Fe^{3+}$ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	56
3.4	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู (MB) โดยผง TiO_2 , TiO_2/SnO_2 และ $TiO_2/3SnO_2$ ใต้ Fe^{3+} ที่ mol% ต่างๆ ที่เวลาบ่มรังสียูวี 4 ชั่วโมง อุณหภูมิ สังเคราะห์ 300, 400 และ 600 °C	59
3.5	ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มที่เคลือบ โดยการฆ่าเชื้อ แบคทีเรียและเชื้อราที่ทำให้ข้าวโพดเน่าเสีย	76
ก.1	ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 300- 500 °C	88
ก.2	ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 600 °C (เฟสอะนา เทส)	89
ก.3	ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 600 °C (เฟสรูไทล์)	89
ข.	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่บ่มรังสียูวีในเวลาต่างๆ ของผง ไทเทเนียมไดออกไซด์	92

รายการรูป

รูปที่	หน้า	
1.1	การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์	6
1.2	โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูกไคต์	8
1.3	กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง	12
1.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์	13
1.5	การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล	15
1.6	กระบวนการ โซล-เจล	17
1.7	กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ TiO_2 โดยการเติมด้วยแลนทานัมและไนโตรเจน	23
1.8	กลไกการเคลื่อนที่ของประจุ ในคอมพอสิตฟิล์ม $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	24
1.9	แบบจำลองการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นของเฟสอะนาเทสและรูไทล์	25
1.10	ภาพถ่าย FESEM ของ TiO_2 Nanotube arrays	28
1.11	การจัดโครงสร้างการจับยึดบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ในขณะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก	31
1.12	มุมสัมผัสของของแข็งตามสมการ Young: $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$ เมื่อ γ คือ แรงดึงผิวระหว่างทั้งสามเฟส	32
2.1	การเตรียมผงและสารเคลือบ TiO_2 ด้วยวิธีโซล-เจล	
2.2	การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ด้วยวิธีโซล-เจล	36
2.3	การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ด้วยวิธีโซล-เจล	37
2.4	โครงสร้างของเมทิลีนบลู	38
2.5	Spectrum การดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น $(0.5 \times 10^{-5}) - (3 \times 10^{-5})$ โมลาร์	39
2.6	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู $(0.5 \times 10^{-5}) - (3 \times 10^{-5})$ โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer	39
2.7	การทดสอบการฆ่าเชื้อราและแบคทีเรียที่ทำให้ข้าวโพดเน่าเสีย	40
		44
		(11)

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.8	46
2.9	47
2.10	48
3.1	50
3.2	51
3.3	52
3.4	52
3.5	54
3.6	58
3.7	60
3.8	61
3.9	62
3.10	63
3.11	64
3.12	65
3.13	66

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.14	เชื้อ <i>E. coli</i> ที่เวลาต่างๆ เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และวางในที่ต่างๆ	68
3.15	ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ <i>E. coli</i> หลังทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มบางภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ	69
3.16	เชื้อ <i>Salmonella typhi</i> ที่เวลาต่างๆ เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และวางในที่ต่างๆ	70
3.17	ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ <i>Salmonella typhi</i> หลังทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มบางภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ	71
3.18	เชื้อ <i>Fusarium</i> sp. ที่เวลาต่างๆ เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และวางในที่ต่างๆ	72
3.19	ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ <i>Fusarium</i> sp. หลังทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มบางภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ	73
3.20	ผลการทดสอบการยึดอายุของข้าวโพดฝักอ่อนด้วยฟิล์มบางที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ แสดงให้เห็นการลักษณะของข้าวโพดที่เวลาต่างๆ	74

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

A_a	ความเข้มของพีคอะนาเทส (101) ที่ได้จาก XRD
A_r	ความเข้มของพีครูไทล์ (110) ที่ได้จาก XRD
A_b	ความเข้มของพีคบรูคไคต์ (121) ที่ได้จาก XRD
AFM	Atomic Force Microscope
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
C_0	ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู และปริมาณเชื้อโรค
C	ความเข้มข้นของ เมทิลีนบลู และปริมาณเชื้อทดสอบ ณ เวลาทดสอบ
CFU/ml	Colony Forming Unit/ milliliter
C_2H_6O	เอทิลแอลกอฮอล์
CVD	Chemical Vapor Deposition
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
$FeCl_4 \cdot 5H_2O$	Ferric chloride anhydrous
IAD	Ion Assisted Deposition
M	หน่วยความเข้มข้นเป็น โมลาร์
MB	Methylene blue
NA	Nutrient agar
NB	Nutrient broth
PDA	Potato dextrose agar
PDB	Potato dextrose broth
PVC	Polyvinylchloride
SEM	Scanning Electron Microscope
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	Tetrachlorostannane pentahydrate
t	ขนาดผลึก
TEM	Transmission Electron Microscope
TTIP	Titanium (IV) isopropoxide
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectrophotometer

W_a	สัดส่วนน้ำหนักของเฟสอะนาเทส
W_r	สัดส่วนน้ำหนักของเฟสรูไทล์
W_b	สัดส่วนน้ำหนักของเฟสbrookite
%w/v	ร้อยละ โดยมวลต่อปริมาตร
XRD	X-ray Diffractometer
γ	แรงดึงผิว
γ^{sl}	พลังงานอิสระหน้าสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว
γ^{sv}	พลังงานพื้นผิวอิสระของของแข็ง
γ^{lv}	พลังงานพื้นผิวอิสระของของเหลว
λ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
β	Line width at half maximum height
θ	มุมสัมผัส (Contact angle)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ผักและผลไม้ เป็นสินค้าเกษตรที่สำคัญของประเทศไทย ทั้งในแง่การบริโภคภายในประเทศและการส่งออก สำหรับ ในแง่การส่งออก ผัก ผลไม้ สามารถทำรายได้ให้แก่ประเทศปีหนึ่งหลายพันล้านบาทและยังมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นทุกปี ข้อมูลการส่งออกผักและผลไม้ของกรมศุลกากร ดังตารางที่ 1.1 เป็นสถิติการส่งออกผักและผลไม้ในปี 2548-2550 ที่มีการส่งออกผักและผลไม้สดอันดับต้นๆของประเทศ ผักและผลไม้ที่มีการส่งออกมากได้แก่ หน่อไม้ฝรั่ง ข้าวโพด ผักอ่อน มะเขือเทศ ถั่วฝักยาว ต้นหอม มะม่วง ลำไย ลิ้นจี่ ทูเรียน กล้วยหอม และกล้วยไข่ เป็นต้น ตลาดที่มีการส่งออกมากได้แก่ ฮองกง สิงคโปร์ ญี่ปุ่น ยุโรป และตะวันออกกลาง เป็นต้น (ที่มา : กรมศุลกากร, 2550) ปัญหาสำคัญที่มักประสบในการส่งออกคือ พบการสูญเสียโดยเฉลี่ยสูงถึงร้อยละ 25 ทั้งนี้เนื่องจาก ผักและผลไม้เป็นสินค้าที่บอบช้ำ และเน่าเสียได้ง่าย สาเหตุที่ทำให้เกิดการเน่าเสียหลังการเก็บเกี่ยวของผลไม้และผักสด เนื่องจากโครงสร้างของผักและผลไม้สด ประกอบด้วยผนังเซลล์ที่มีเพคติน (Pectin) ซึ่งเป็นสารเชื่อมระหว่างช่องว่าง เรียกว่า มิดเดิล ลามลลา (Middle lamella) โครงสร้างทางเคมีของเพคตินเป็นสารประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดกาแลกทูโรนิก และสารประกอบเพคตินอื่น ๆ สารเหล่านี้ถูกย่อยสลายได้ด้วยเอนไซม์เพคตินเนส (Pectinase) ซึ่งมีหลายชนิด พบว่าแบคทีเรียบางชนิด เช่น *Erwinia carotovora*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Escherichia coli* และ *Clostridium* สามารถสร้างเอนไซม์เพคตินเนสได้ และสามารถเจริญได้ดีในผักสด เนื่องจากผักสดมีความเป็นกรด-ด่างที่เหมาะสมกับการเจริญของแบคทีเรียที่สร้างเอนไซม์เพคตินเนสได้ นอกจากนี้ แบคทีเรียที่ไม่สร้างเอนไซม์เพคตินเนสก็สามารถเข้าทำลายภายในเซลล์ของพืชได้ โดยจะใช้สารอาหารประเภทคาร์โบไฮเดรตที่มีขนาดโมเลกุลเล็กๆไม่ซับซ้อนก่อนทำให้เกิดการหมักขึ้น และการเจริญของราในผักและผลไม้สด โดยทั่วไปจะทำให้เนื้อเยื่อของพืชแตกสลาย และเกิดการเน่าเปื่อยขึ้น การสลายตัวของเนื้อเยื่อดังกล่าวเกิดจากการสลายของเยื่อชั้นใน มิดเดิล ลามลลา ผนังเซลล์และโปรโตพลาสซึม โดยเกิดจากเอนไซม์ต่าง ๆ ที่มาจากเชื้อรา เช่น ทรานเซลิมินาส (Transeliminase) และเอสเทอเรส (Esterase) จะเข้าไปทำลายเพคติน ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญของลามลลา เซลลูโลส เอนไซม์ทั้ง 2 นี้ มีหน้าที่ในการทำลายผนังเซลล์ของผักและผลไม้ ส่วนเอนไซม์โปรตีนเนส แอไมเลส และเอนไซม์ย่อยสลายคาร์โบไฮเดรตประเภทต่าง ๆ

จะเข้าไปทำลายในส่วนของโปรโตพลาสซึม สำหรับเชื้อราที่ทำให้เกิดการเน่าเสียในผักและผลไม้สด ได้แก่ *Collectrichum*, *Cladosporium* และ *Fusarium* และยีสต์ *Rhodotorula* ที่สามารถเจริญได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากผักสดยังมีสารประกอบไนโตรเจน กลีโคแร และวิตามินต่างๆในปริมาณที่เพียงพอที่เชื้อต่างๆสามารถเจริญอย่างรวดเร็ว ดังนั้นผักสดจึงเกิดการเน่าเสียจากเชื้อเหล่านี้ได้มากกว่าจุลินทรีย์ชนิดอื่นๆเพราะเชื้อราและแบคทีเรียทำให้มีการสูญเสียน้ำเพิ่มขึ้นและอัตราการหายใจเพิ่มขึ้น เชื้อจุลินทรีย์แพะพันธุ์ด้วยการเพิ่มเซลล์อย่างรวดเร็ว และเข้าไปในผลิตภัณฑ์พืชโดยผ่านทางแผลหรือรูเปิดตามธรรมชาติ ปกติผลผลิตจะปนเปื้อนเชื้อจากการสัมผัสกับน้ำที่มีเชื้ออยู่หรือสัมผัสกับดินซึ่งเชื้ออาศัยอยู่ (<http://cyberlab.lh1.ku.ac.th>, 2550)

สารเคมีบางชนิดที่ใช้ป้องกันกำจัดการเน่าเสียหลังการเก็บเกี่ยว ของผลไม้สด เช่น ใช้ไธอะเบนดาโซล (Thiabendazole) หรือเบนโนมิล (Benomyl) โดยการแช่จุ่มหรือฉีดพ่นกล้วย ใช้โซเดียมคาร์บอเนต บอแรกซ์ (Sodium carbonate borax) โซเดียม โอ ฟีนิลฟีนเนต (Sodium O-phenylphenate) ไธอะเบนดาโซล (Thiabendazole) หรือเบนโนมิล (Benomyl) ใช้กับส้ม ในลักษณะฉีดเคลือบส้มและใช้ไดฟีนิล (Diphenyl) เคลือบกระดาษ สำหรับห่อผลส้มแต่ละผล ใช้โซเดียม โอ ฟีนิลฟีนเนต (Sodium O-phenylphenate) และซาลิซิลลานิลไลด์ (Salicylanilide) สำหรับสับปะรด และใช้เบนโนมิล (Benomyl) สำหรับมะม่วงเป็นต้น ซึ่งสารเคมีเหล่านี้ล้วนแต่เป็นอันตรายต่อผู้บริโภคและสิ่งแวดล้อม

ในปัจจุบันได้มีการนำสารสังเคราะห์จากไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มาใช้ในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียหลายชนิดไม่ว่าจะเป็นทางการแพทย์ ทางการเกษตร อุตสาหกรรม เช่น การบำบัดน้ำเสีย และมีบางงานวิจัยได้นำไทเทเนียมไดออกไซด์มาผลิตเป็นฟิล์มบางเพื่อใช้ในการบรรจุภัณฑ์ผักผลไม้เพื่อลดอัตราการหายใจของผักผลไม้หลังการเก็บเกี่ยว การนำเทคนิคโฟโตแคตะไลซิสมาใช้ในการบำบัดน้ำ อาจเป็นผลจากการศึกษาวิจัยเมื่อ 10 กว่าปีมาแล้ว หลักการพื้นฐานของเทคนิคโฟโตแคตะไลซิสเริ่มจากการที่แสงไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (Valence-band) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ ซึ่งแวนดอลอยอยู่ในน้ำที่มีสิ่งเจือปนหลุดออกจากตำแหน่งส่งผลให้อิเล็กตรอนที่หลุดไป และโฮล (Hole) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนและมีประจุบวกสามารถสร้างพลังงานความร้อนกลับมารวมตัวกัน หรือทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยที่โฮลจะมีปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ ไฮดรอกซิล (OH) เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลแรดิคัล (Hydroxyl radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงสามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

ตารางที่ 1.1 สถิติการส่งออกฝักและผลไม้ในปี 2548-2550

ฝักและ ผลไม้ ส่งออก	ปี 2548		ปี 2549		ปี 2550	
	ปริมาณ(ตัน)	มูลค่า (บาท)	ปริมาณ (ตัน)	มูลค่า (บาท)	ปริมาณ (ตัน)	มูลค่า (บาท)
แคโรท	25,756	5,099,618	15,382	2,185,066	13,244	1,315,653
หน่อไม้ ฝรั่ง	15,762,826	1,131,936,067	14,268,368	993,368,512	13,759,548	815,107,301
ข้าวโพดฝัก อ่อน	4,860,033	369,422,929	5,877,859	496,348,560	4,421,725	232,764,589
ถั่วลิสง	725,983	15,862,958	1,224,594	36,999,815	160,856	11,258,733
มะเขือเทศ	2,925,406	17,947,184	2,243,336	16,239,772	752,219	11,322,876
ลำไย	132,283,475	2,134,651,388	119,429,998	2,116,042,886	160,013,440	2,429,034,875
ลิ้นจี่	13,445,716	253,758,833	11,197,972	281,860,671	10,371,806	173,013,766
ส้มเขียว หวาน	627,700	21,423,773	1,007,210	28,022,552	13,268,433	218,112,625
องุ่น	25,755	1,516,187	24,515	1,118,839	32,460	776,468
สตอเบอรี่	5,166,351	50,813,474	6,771,335	80,267,208	3,993,954	82,999,915
มะม่วง	2,506,712	15,529,397	3,395,984	18,169,227	11,272,201	293,607,460
กล้วยหอม	1,771,593	49,637,041	2,428,330	61,843,329	2,961,006	45,981,587
กล้วยไข่	37,489,869	94,665,904	13,837,341	113,668,321	15,229,8	98,573,589

ที่มา: กรมศุลกากร

สถานการณ์สินค้าข้าวโพดฝักอ่อน

1. การผลิต

ข้าวโพดฝักอ่อนเป็นพืชผักเศรษฐกิจอีกชนิดหนึ่งที่มีศักยภาพสูงเพราะปลูกง่าย ใช้เวลาผลิตสั้น ใช้สารเคมีน้อย ปลูกได้ทุกภาคของประเทศไทย พื้นที่ควรเป็นที่ราบมีความสม่ำเสมอ ไกลแหล่งน้ำสะอาดและสะดวกต่อการนำมาใช้ ไม่มีน้ำท่วมขัง ห่างไกลจากแหล่งมลพิษ อุณหภูมิที่เหมาะสมระหว่าง 24 - 25 องศาเซลเซียส

อุตสาหกรรมข้าวโพดฝักอ่อนบรรจุกระป๋องเริ่มเมื่อปี 2501 และมีการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนบรรจุกระป๋องในปี 2511 ได้มีการปรับปรุงพัฒนาพันธุ์ข้าวโพดฝักอ่อนจากเดิมซึ่ง

ให้ผลผลิตค่อนข้างต่ำ ทำให้ผลผลิตไม่เพียงพอกับความต้องการของอุตสาหกรรมแปรรูปข้าวโพดฝักอ่อน ผลการปรับปรุงพันธุ์ได้คัดเลือกสายพันธุ์ที่มีศักยภาพ ให้ผลผลิตสูงกว่าพันธุ์ที่ใช้อยู่เดิม ถึงร้อยละ 15-32 มีความต้านทานโรค

- พื้นที่เพาะปลูกเฉลี่ย 1.5 - 2.6 แสนไร่ (ตารางที่ 1.2)
- ผลผลิตต่อไร่ประมาณ 1,200 กิโลกรัม (ตารางที่ 1.2)
- ผลผลิตรวมประมาณ 2 - 3 แสนตันต่อปี (ตารางที่ 1.2)
- แหล่งเพาะปลูกสำคัญได้แก่ นครปฐม กาญจนบุรี ราชบุรี สมุทรสาคร

สระบุรี ลำปาง

- พันธุ์ที่นิยมปลูก เป็นพันธุ์ที่เจริญเติบโตดีเหมาะสมกับสภาพดินฟ้าอากาศ ให้ผลผลิตที่มีคุณภาพมาตรฐานตรงตามความต้องการของตลาดและโรงงานแปรรูป แบ่งพันธุ์ออกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มพันธุ์ลูกผสมเปิดได้แก่ เชียงใหม่ 90 และสุวรรณ 2 กลุ่มพันธุ์ลูกผสมเป็นกลุ่มพันธุ์ที่เกษตรกรนิยมปลูกมากกว่าพันธุ์ผสมเปิด ปัจจุบันมี 6 พันธุ์ ได้แก่ จี 5414 เอสจี 18 แปซิฟิค 283 ยูนิซีดส์ บี-65 เกษตรศาสตร์ 2

- มาตรฐานที่โรงงานต้องการ ขนาดฝักปกเปิดือกมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 - 1.5 ซม. ความยาว 4 - 9 ซม. ส่วนปลายฝักต้องสดไม่หัก ฝักมีสีเหลืองหรือสีครีม แกนฝักต้องสดไม่ผ่านการแช่น้ำมาก่อน การเรียงแถวไขปลาดตรงและไม่แยกเป็นร่อง ความยาวของฝักแบ่งเป็น 3 ขนาด ฝักใหญ่ความยาว 10 - 13 ซม. ฝักกลาง ความยาว 7 - 9 ซม. ฝักเล็ก ความยาว 4 - 7 ซม.

ตารางที่ 1.2 เนื้อที่ผลผลิตต่อไร่ และราคาของข้าวโพดฝักอ่อน

ปี	เนื้อที่ เพาะปลูก(ไร่)	เนื้อที่เก็บ เกี่ยว(ไร่)	ผลผลิต (ตัน)	ผลผลิตต่อไร่ (กก.)	ราคาที่เกษตรกร ขายได้(บาท/กก.)
2543	154,000	141,000	177,000	1,255	2.94
2544	190,000	177,000	233,000	1,322	3.18
2545	233,000	221,000	259,000	1,168	3.09
2546	214,000	211,000	247,000	1,169	3.21
2547	245,000	239,000	305,000	1,275	2.69
2548	260,000	242,000	273,000	1,129	2.54

ที่มา: สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กรมวิชาการเกษตร

2. การค้า

2.1 การส่งออก

ปัจจุบันประเทศไทยเป็นผู้ส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนสดและบรรจุกระป๋องเป็นอันดับหนึ่งของโลก การส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนของไทยแบ่งเป็นข้าวโพดฝักอ่อนสด และข้าวโพดฝักอ่อนบรรจุกระป๋อง สัดส่วนของปริมาณการส่งออกคิดเป็น 1 : 16 และมูลค่าการส่งออก 1 : 6

ปี 2548 ปริมาณการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนสดรวม 4,861 ตัน มูลค่ารวม 369.42 ล้านบาท เปรียบเทียบกับปี 2547 ปริมาณและมูลค่าการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนสดเพิ่มขึ้นในอัตราร้อยละ 26.16 และ 51.08 ตามลำดับ การส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนบรรจุกระป๋องในปี 2548 ปริมาณรวม 75,912 ตัน มูลค่า 2,035.80 ล้านบาท เพิ่มขึ้นจากปี 2547 ทั้งปริมาณและมูลค่าในอัตราร้อยละ 19.57 และ 22.25 ตามลำดับ (ตารางที่ 1.3)

สำหรับปี 2549 ช่วงเดือนมกราคม - สิงหาคม ปริมาณและมูลค่าการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อนสด เพิ่มขึ้นจากช่วง เดียวกันของปี 2548 ในอัตราร้อยละ 38.33 และ 55.04 โดยที่ปริมาณและมูลค่าการส่งออกข้าวโพดบรรจุกระป๋องเพิ่มขึ้นในอัตราร้อยละ 6.44 และ 8 ตามลำดับ

ตารางที่ 1.3 ปริมาณ มูลค่าการส่งออกข้าวโพดฝักอ่อน

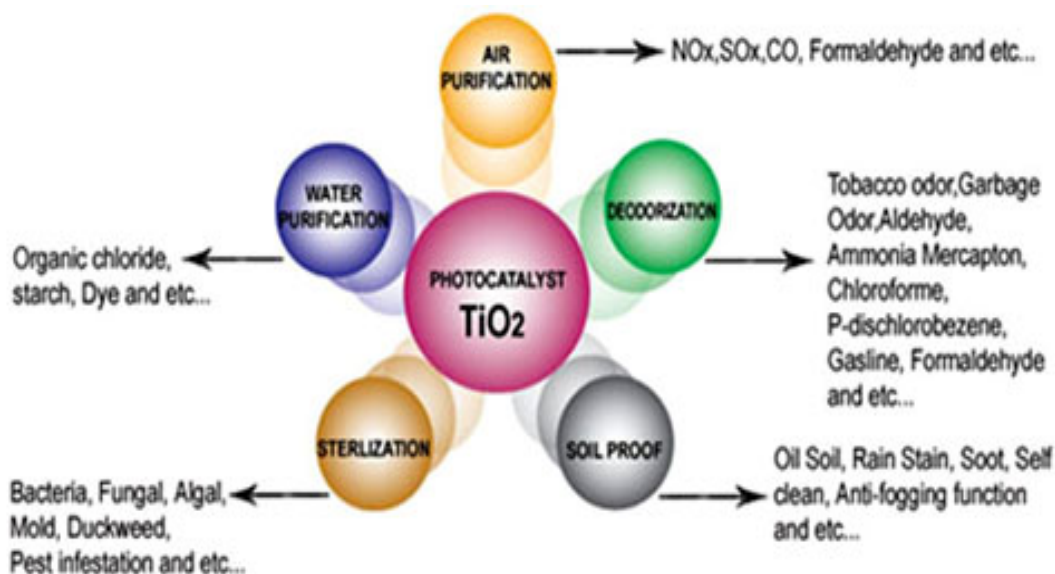
ปริมาณ: ตัน / มูลค่า: ล้านบาท

รายการ สินค้า	ปี 2548		ปี 2549 (ม.ค.-มิ.ย.)		อัตราการเปลี่ยนแปลง(%)			
	ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า	ปี 48/47		ปี 49/48	
					ปริมาณ	มูลค่า	ปริมาณ	มูลค่า
ข้าวโพด อ่อนสด แช่เย็น	4,861	369.42	4,191	366.65	26.16	51.08	38.32	55.04
ข้าวโพด อ่อน กระป๋อง	75,912	2,035.8	56,419	1,514.05	19.57	22.25	6.44	8.00
รวม	80,773	2,405.22	60,610	1,880.70	45.73	73.33	44.76	63.04

ที่มา: กรมศุลกากร

1.2 ทฤษฎี และหลักการ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือไทเทเนียเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันแถวแรกตารางธาตุ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ และราคาไม่แพงมาก (รูปที่ 1.1) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าดัชนีการหักเหของแสงสูงจึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ ชนิดซิลิคอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น



รูปที่ 1.1 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์

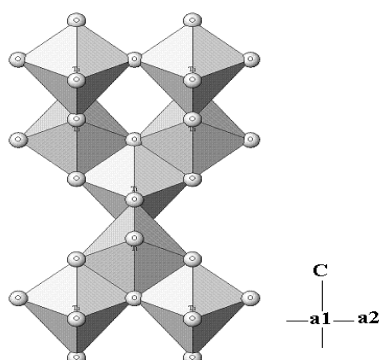
(ที่มา: <http://www.tekon.com/green/Photocatalyst.html>)

นอกจากไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูง ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม) ได้คืออีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Support) ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซิน และสารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift reaction กระบวนการสังเคราะห์สาร Fischer-Tropsch และการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ (SO_2) เป็นต้น

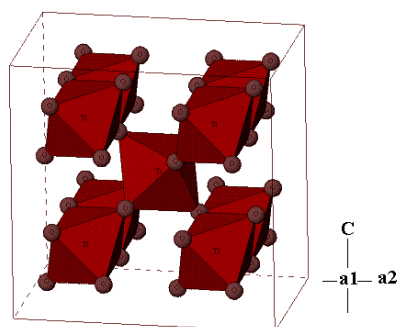
1.2.1. สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันแถวแรก ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบบ่อยมีโครงสร้าง 3 ชนิดแสดงดังรูปที่ 1.2 คือ รูไทล์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) อะนาทาสมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และบรูไคต์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) (ตารางที่ 1.4) อะนาทาสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.22 eV ซึ่งมากกว่ารูไทล์ (3.02 eV) อะนาทาสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์ จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมากและเร็วกว่ากรณีของอะนาทาส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปเฟสอะนาทาสมีความเป็นผลึกสูงและพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ (Yang et al., 2002) ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ คืออัตราส่วนพื้นที่ผิวสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก จะให้ผลปฏิกิริยาดีมากขึ้นเมื่อใช้วัสดุที่มีสมบัติเป็น สารกึ่งตัวนำเป็นคู่กัน เช่นในระบบของ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ จากการศึกษาของ Yang และคณะ(2002) พบว่าระบบของ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ เป็นตัวโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีเนื่องจาก Quantum yield สูง ความแตกต่างของแถบการนำใน TiO_2 และ SnO_2 ส่งผลให้มีการแยกของ Photoinduce e^- - hole pair และยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ SnO_2 ให้มากขึ้นทำให้เฟส อะนาทาสเสถียรขึ้น ซึ่ง SnO_2 จะไปป้องกันการรวมตัวกลับกันอีกครั้งระหว่างอิเล็กตรอน และหลุมประจุบวกที่ทำให้ยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในที่สุดก็ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้นด้วย

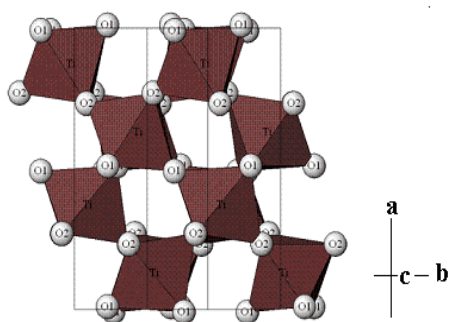
(ก) อะนาทาส



(ข) รูไทล์



(ค) บรুকไซต์



รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาทาส (ข) รูไทล์ (ค) บรुकไซต์
(ที่มา: <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> : 13/03/2551)

ตารางที่ 1.4 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้าง TiO₂

Material name			Rutile			
Composition			TiO ₂			
System			Tetragonal			
Temperature (°C)			25			
$a(\text{Å}), b(\text{Å}), c(\text{Å})$			4.593(2)	4.593(2)	2.959(2)	
$\alpha(\text{deg}), \beta(\text{deg}), \gamma(\text{deg})$			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: E.P. Meagher and G.A. Lager, The Canadian Mineralogist, 17, 77 (1979).

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

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		<i>Pbca</i> (No.61)				
Atom	Site	<i>G</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ti	8 <i>c</i>	1	0.1289(1)	0.0972(1)	0.8628(1)	0.37(3)
O1	8 <i>c</i>	1	0.0095(4)	0.1491(5)	0.1835(5)	0.46(6)
O2	8 <i>c</i>	1	0.2314(4)	0.1110(4)	0.5366(6)	0.53(7)

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

โครงสร้างผลึกอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคต์ สามารถแสดงได้ในรูปของ TiO₂ ที่เป็นปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกตะฮีดรอล (Octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีความแตกต่างกันเนื่องมาจากการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกัน และจากรูปแบบการเรียงตัวของออกตะฮีดรอล โดยโครงสร้างผลึกอะนาเทสเกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกตะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล และโครงสร้างผลึกบรูคไคต์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล (รูปที่ 1.2)

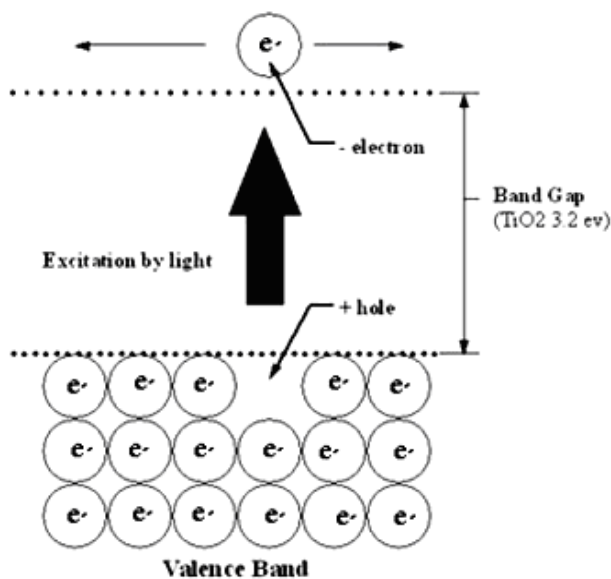
ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มีอยู่หลายชนิด ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่อะนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอะนาเทส สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600°C (ธรรมบุญ, 2008) นับจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอะนาเทสเป็นรูไทล์เป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญมาก ตัวแปรหนึ่งที่จะกำหนดประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช่แสงร่วม) หรือเซรามิกที่ใช้ทำเยื่อแผ่นบาง (Membrane) โดยนอกจากอุณหภูมิแล้ว ยังมีอีกหลายปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการใช้โครงสร้างผลึกดังกล่าว ได้แก่ ความ

ด้าน ปริมาณของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก ในการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม โครงสร้างผลึกทั้งอะนาเทส และรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษากันโดยทั่วไป สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมโดยปกตินั้น โครงสร้างผลึกอะนาเทสให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ แต่อย่างไรก็ตามในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกรูไทล์ หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ (เช่น อะนาเทส 70-75% และรูไทล์ 30-25%) มีรายงานว่าให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกอะนาเทส โดยมีตัวแปรหลายตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาคผลึก และที่สำคัญมากคือ วิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (ชรรมบุญ, 2008)

ลักษณะของสารกึ่งตัวนำชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้

แสงร่วม

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจน ในโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้น จะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆกัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Oxidation and reduction reactions) โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้นั้น ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบคอนดักชัน (Conduction band) จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกัน ระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบวาเลนซ์ (Valence band) จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล (Hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว (รูปที่ 1.3)



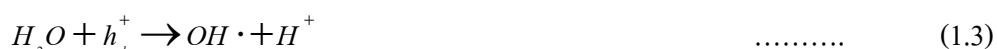
รูปที่ 1.3 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง
(ที่มา: <http://www.novapure.com/DesktopDefault.aspx?tabid=71&showlogin=1>)

สารกึ่งตัวนำแตกต่างจากโลหะ คือ มีความไม่ต่อเนื่องของระดับพลังงาน ทำให้เกิดเป็นช่องว่างของระดับพลังงาน ซึ่งส่งผลให้เกิดการแยกจากกันของอิเล็กตรอนและโฮลหลังจากที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง ทำให้ทั้งอิเล็กตรอนและโฮลมีระยะเวลาเพียงพอในการเคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและก่อให้เกิดปฏิกิริยาในที่สุด ความแตกต่างของโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดอะนาเทส และรูไทล์ทำให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ ส่งผลให้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานแตกต่างกันคือ 3.20 eV สำหรับโครงสร้างผลึกอะนาเทส และ 3.02 eV สำหรับโครงสร้างผลึกรูไทล์ ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการดูดกลืนแสงเริ่มเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่แตกต่างกัน โดยโครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ซึ่งส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (ธรรมนบุญ, 2008)

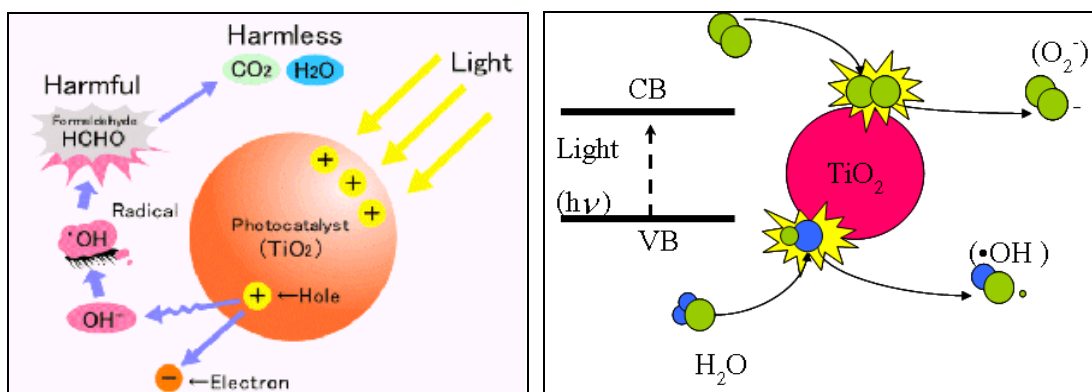
1.2.2. ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)

ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกถูกค้นพบโดย Fujishima เมื่อปี ค.ศ.1967 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยส่วนใหญ่วัสดุที่เป็นโฟโตแคตะลิสต์ จะเป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ หลักการเกิดปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติกเมื่อวัสดุโฟโตแคตะลิสต์ถูก

กระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้น และจะกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบการนำทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH•) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O₂⁻) ดังแสดงในสมการ (1.1) - (1.3) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะลิสต์



ไฮดรอกซิลเรดิคัล และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ที่มา: www.antonio.licciulli.unile.it : 23/11/2548)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกใช้เป็นโฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) อย่างแพร่หลาย เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เป็นพิษ มีสมบัติทางเคมีที่เสถียรและมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูง มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างรุนแรง ในขณะที่เดียวกันผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) สูงด้วย มุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิวฟิล์มที่เคลือบด้วยสารไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า 0° ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวี ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างในผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์หลุด เกิดหลุมประจุบวกขึ้นซึ่งหลุม

ประจวบที่จะตอบสนองต่อผิวของออกซิเจนอะตอมและเกิดหมู่ไฮดรอกซิล จากปรากฏการณ์นี้จึงมีการนำไปใช้งานทางด้านต่างๆ เช่น การทำความสะอาดตัวเองของกระจกหรือการป้องกันจากหมอกจับกระจกรถยนต์ตอนอากาศเย็น (Kanai et al., 2004; Hubbell et al., U.S. Patent 0159309, 2005)

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

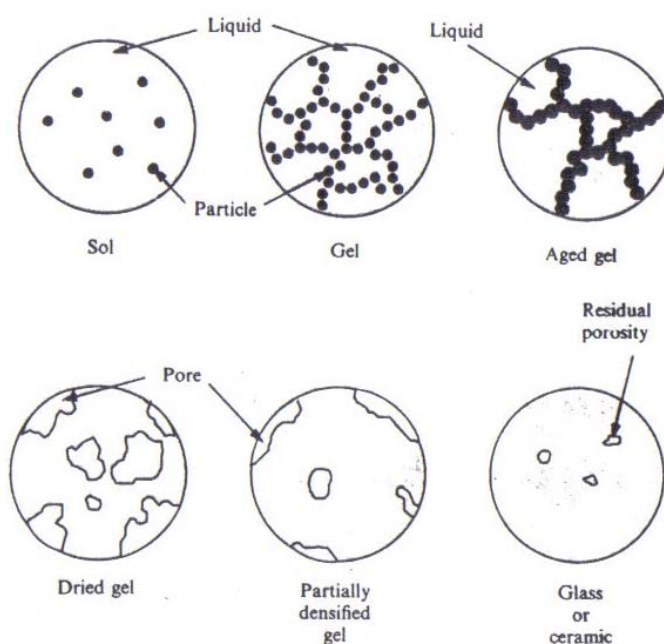
สมบัติทางพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงที่เรียกว่าชอบน้ำ ส่งผลให้หยดน้ำที่เกาะบนพื้นผิวไม่สามารถลงเป็นรูปหยดน้ำได้ แต่จะแผ่กระจายเป็นฟิล์มบางๆปกคลุมผิวอย่างสม่ำเสมอคล้ายกระจกบางใสทำให้กระจกไม่เป็นฝ้าขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าต่ำมากจนกระทั่งเป็นศูนย์ (Super-hydrophilicity) เมื่ออยู่ภายใต้แสงเป็นเวลานาน พื้นผิวของกระจกเมื่อมีความชื้นในอากาศสัมผัสก็จะเกิดเป็นหยดน้ำเล็กๆ มากมายมาเกาะได้ง่ายทำให้เกิดเป็นฝ้าขุ่นขาว เนื่องจากมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวกระจกมีค่าอยู่ที่ประมาณ 20 - 30 องศา (พรนภา, 2005) หยดน้ำบนพื้นผิวจึงคงสภาพเป็นหยด กระจกที่ถูกเคลือบผิวด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีสมบัติชอบน้ำดังกล่าวกระจกจะใสและไม่มีฝ้า หรือที่เรียกว่า Anti-fogging glass ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ให้เห็นอย่างชัดเจน

จากสมบัติดังกล่าวข้างต้น ช่วยให้การทำความสะอาดด้วยตัวเองของพื้นผิวที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพ โดยทำให้สิ่งสกปรก สารอินทรีย์ต่างๆไม่ว่าจะเป็นฝุ่นละออง เขม่าควัน คราบน้ำมันที่เกาะที่ผิวของกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์ กันอย่างหลวมๆ ซึ่งจะถูกรังจาดออกได้เองเมื่อมีการสัมผัสกับแสงแดดด้วยกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและในขณะเดียวกันด้วยสมบัติชอบน้ำ ทำให้หยดน้ำถูกทำลายกลายเป็นแผ่นฟิล์มของน้ำบางๆ ซึ่งจะชะล้างสิ่งสกปรกที่ถูกทำลายเหล่านั้นหลุดออกไปได้ง่าย เนื่องจากน้ำที่ปกคลุมผิวนั้นเป็นแผ่นฟิล์มที่บางจึงช่วยให้กระจกนั้นแห้งได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ทิ้งรอย หรือคราบสิ่งสกปรกให้เห็นเหมือนกระจกปกติ

นอกจากนี้กลไกการทำความสะอาดด้วยตัวเองนี้สามารถเกิดขึ้นได้เอง และทำงานได้เป็นอย่างดีเมื่อมีฝนตก โดยฝนจะช่วยให้การชะล้างมีประสิทธิภาพไม่ต้องทำความสะอาดซ้ำ ในกรณีที่อากาศแห้งก็สามารถทำความสะอาดได้ง่ายโดยการฉีดพ่นน้ำธรรมดาสิ่งสกปรกก็หลุดได้ง่าย

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

กระบวนการผลิตด้วยวิธีโซล-เจล เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกแก้ว และโดยเฉพาะวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ดังในรูปที่ 1.5

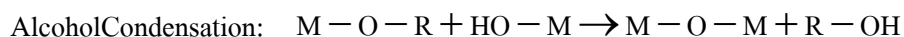
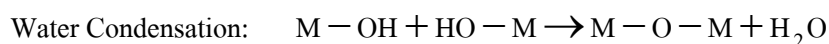
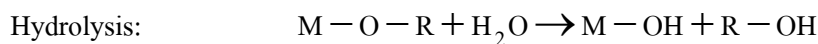


รูปที่ 1.5 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล

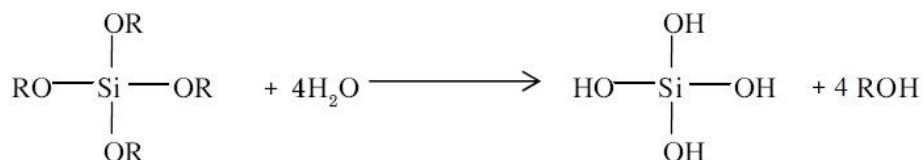
(ที่มา: <http://phys.suwan.ac.kr/jgyoon/lab/solgel.html> ; Brinker and Scherer, 1990)

ปฏิกิริยาในกระบวนการ โซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นเป็นน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการข้างล่าง มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในภาวะที่ต่างกันทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติ

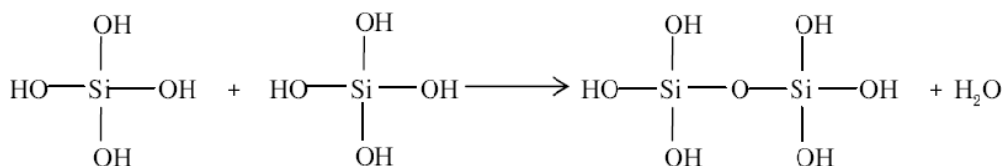
และโครงสร้างต่างกัน เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอกซิล (Alkoxy group)



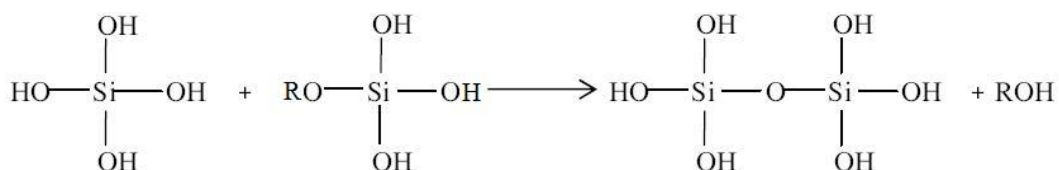
ขั้นตอนแรกของการทำโซล - เจล คือผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล - เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (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



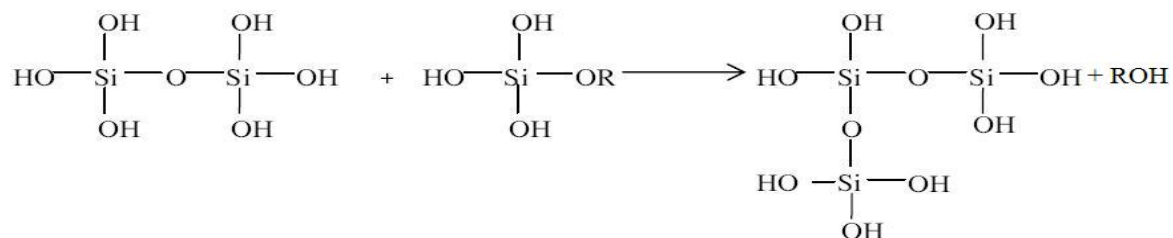
และในขณะที่เดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาควมน้ำในน้ำ



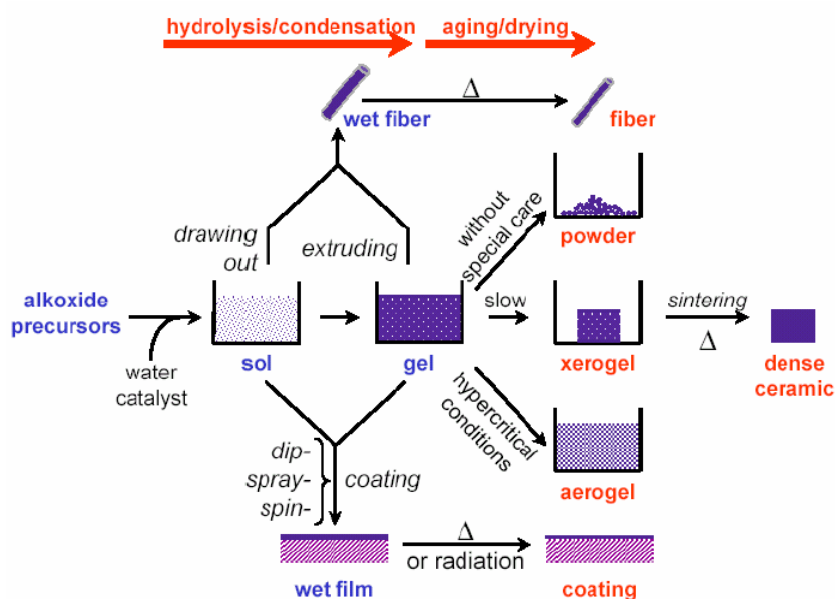
หรือ การควมน้ำเป็นแอลกอฮอล์



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงตาข่ายซิลิกา(Silica network) อยู่ในสถานะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ว่า พอลิคอนเดนชันเซชัน



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 กระบวนการโซล-เจล

(ที่มา: <http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel.html> :11/01/2551)

วิธี โซล-เจล ประกอบด้วย การเตรียมสารละลายเนื้อเดียวกัน เปลี่ยนสารละลายเป็น โซล สำหรับ TEOS ปฏิกิริยาจะเริ่มด้วยการไฮโดรไลซิสกลุ่ม Alkoxyyl หนึ่งหรือมากกว่าของโมเลกุล TEOS ในการผลิตจะใช้น้ำและแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลประกอบด้วย OH - group จะถูกพอลิเมอไรซ์โดยกำจัดน้ำออก 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 ผนังเคลือบ ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก๊อญ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก้ว (รูปที่ 1.6) สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสงและการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น เทคโนโลยีโซล-เจลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารและวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตัว หรือต้องการความบริสุทธิ์สูง หรือแม้แต่การผลิตสารหรือวัสดุทดแทนการใช้แร่ หรือทรัพยากรธรรมชาติหายากและมีอยู่จำกัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลจะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลสามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย นับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรม ยังต้องศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมและลักษณะและสมบัติของสารหรือวัสดุที่ต้องการ ซึ่งมีความแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถสนองตอบความต้องการของผู้บริโภคได้จริง

1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ มาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ มากมาย เช่น การพัฒนาทางด้านบรรจุภัณฑ์เกี่ยวกับผลผลิตทางการเกษตรซึ่งจะนำเสนอต่อจากนี้

Titanium dioxide (TiO_2) มีสมบัติทางเคมีที่ดีหลายอย่างเช่น มีความต้านทานการกัดกร่อนสูง เช่น จากสารจำพวกกรด ก๊าซคลอรีนหรือจำพวกเกลือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและราคาถูก ด้วยสมบัติเหล่านี้ TiO_2 จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆมากมาย (Fujishima. et al, 2000) เช่นการนำ TiO_2 มาประยุกต์ใช้เป็นสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยการสังเคราะห์ TiO_2 กับ AgNO_3 ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำโดยวิธี Chemical reduction method เพื่อต้องการให้เป็นเป็น Ag/TiO_2 แล้วนำมาทดลองยับยั้งหรือฆ่าแบคทีเรีย *Escherichia coli* ผลคือ TiO_2 สามารถยับยั้งแบคทีเรียได้ดี แต่ Ag/TiO_2 ก็สามารถยับยั้งได้ดีกว่าที่มี TiO_2 อย่างเดียวถึง 50%

วิธีการเตรียมอนุภาคหรือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน เตรียมได้หลายวิธีได้แก่วิธี Hydrothermal, CVD (Chemical vapor deposition), PVD (Physical deposition), EPD (Electrophoresis deposition) และวิธีโซล-เจล การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีที่ง่ายและราคาไม่แพง ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation reaction) ของไทเทเนียมไดออกไซด์โพรพอกไซด์ บิส (เพนเทนไดโอเนต) และ 1,3-โพรเพนไดออล โดยเผาที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 400, 500, 600, 700 และ 800 °C เพื่อควบคุมเฟสและขนาดอนุภาคของสารสังเคราะห์ เพราะอุณหภูมิในการเผามีผลต่อโครงสร้างของผลึกและพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400 °C อนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นเฟสอานาเทสเท่านั้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงถึง 700 °C โครงสร้างของผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์เกือบทั้งหมด ส่วนการสังเคราะห์ Nanocrystalline titanium dioxide (TiO_2) ที่อุณหภูมิต่ำ (180-240 °C) โดยการเติมสารละลายเพื่อลดแรงดึงผิวในกรณีที่ใช้ Titanium iso-propoxide เป็นการใส่สารตั้งต้น ต่ออัตราส่วนน้ำหนักสารละลายใช้ในการสังเคราะห์อนุภาค TiO_2 อัตราส่วนน้ำหนัkdังนี้คือ 15/100, 25/100 และ 35/100 ฟิล์มตกตะกอนโดยใช้วิธี Spray deposition สมบัติเป็นผลึกระดับนาโนและมีลักษณะพรุนหลังจากการทำอบผนึก การเตรียมอนุภากระดับนาโน และฟิล์มสามารถใช้เป็น Gas sensing ใช้งานทางด้านชีววิทยา และ Photoelectrodes เพื่อทำ Dye-sensitized solar cell (Rao และ Dutta , 2007)

1.3.1 การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์

การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์อาจจะอยู่ในรูปของอนุภาคหรือฟิล์ม เช่น การผลิตโครงสร้างระดับนาโนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์อาจใช้เทคนิคการเคลือบเป็นชั้นๆ ได้มีการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยา ของโครงสร้างนาโนของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยเงิน (Silver) โดยผลิตฟิล์มในโครงสร้าง การศึกษาจะสร้าง Silver-modified nano-

structured TiO_2 thin film โดยใช้เทคนิค Layer-by-layer dip-coating (LLDC) โดยเรียก TiO_2 sol-gel ว่า T และเรียก Ag-modified sol-gel ว่า A ซึ่งมีโครงสร้างของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีลำดับชั้นในการเคลือบ 4 แบบ คือ TT (เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งหมด) TA (ชั้นล่างเป็น TiO_2 ของผิวเป็น Ag-modified) AT (ชั้นล่างเป็น Ag-modified ชั้นผิวเป็น TiO_2) AA (เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบ Ag-modified ทั้งหมด) ผลของ Photocatalytic activity ตรวจวัดได้จาก Photocatalytic degradation process ของ Methyl orange ผลของ ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Zheng. et al, 2007) ฟิล์มอาจถูกเคลือบไปบนวัสดุต่างๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เช่น เคลือบบน Active carbon (Youji Li. et al, 2005) Glass bead และเหล็กกล้าไร้สนิม (Balasubramanian et al, 2005) Silicon wafer (Duminica et al, 2004) แก้ว (Zhang and Xu, 2004) และ Ti foil (Keshmiri and Troczynski, 2003) เป็นต้น

สิ่งหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีประสิทธิภาพลดลง คือ การรวมตัวกันของอิเล็กตรอน และหลุมของอิเล็กตรอนในไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างรวดเร็วหลังจากการกระตุ้นด้วยรังสียูวีหรือด้วยแสง ดังนั้นเพื่อลดปัญหาดังกล่าว จึงได้มีการได้ปด้วยไอออนของโลหะบางชนิดลงไปบนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อเป็นตัวดักอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นแล้วไม่ให้เกิดมารวมตัวกับหลุมอิเล็กตรอน ซึ่งจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาได้ ไอออนของโลหะที่ได้ปลงไป ได้แก่ Cu^{2+} , Pt^{4+} , V^{4+} , W^{4+} , Ce^{4+} , Na^{4+} , La^{4+} และ Ag^+ เป็นต้น แต่สารดังกล่าวมีราคาแพง จึงได้มีการศึกษาโดยใช้สารที่ถูกกว่า เช่น Fe^{3+} , Zn^{2+} , C, S หรือ N

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก สามารถทำได้ด้วยวิธีได้ปโลหะหรือ ไอออนโลหะ และอโลหะ ลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์ Harizonov และคณะ (2001) ทำการศึกษาระบบของ TiO_2/MnO ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจลโดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เอทอกไซด์ (Titanium ethoxide) และ แมงกานีสไนเตรต (Manganese nitrate) เป็นสารตั้งต้น ซิโรเจล (Xerogel) ที่ได้ทำให้แห้งที่ 80°C และ เผาด้วยอุณหภูมิ 560°C ในอากาศ 1 ชั่วโมง พบว่าวิธีโซล-เจลสามารถเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ในระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพและ MnO จะมีผลต่อการลดอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงจากเฟส ออานาเทส ไปเป็นเฟสรูไทล์และส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกด้วย

Lee และคณะ (2002) ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส (Photocatalysis) และ สมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วย Al และ W ทำให้ระบบของฟิล์มที่ได้ปด้วย W จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุดและฟิล์มที่ได้ปด้วย Al แสดงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

ศึกษาผลของการเคลือบของ TiO_2 บนคาร์บอน (Active carbon) (Li et al., 2005) เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ได้ไปด้วย Zinc ferrite (TiO_2 (ZnFe_2O_4)) (Cheng et al., 2004) เตรียมจากวิธี Sol-gel และใช้อุณหภูมิในเผา 400, 500 และ 600 °C ทดสอบสลายตัว Methyl orange (MO) พบว่าที่ 400 °C ผง TiO_2 (ZnFe_2O_4) จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีกว่าเผาที่อุณหภูมิอื่นๆ และมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ประจุที่ผิว (Surface charge) โดยพื้นที่ผิวส่งผลถึงการดูดซับ MO บน TiO_2 (ZnFe_2O_4) ที่เป็นแคตะลิสต์ ดังนั้นที่อุณหภูมิ 400 °C TiO_2 (ZnFe_2O_4) จะแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีที่สุด

Bakardjieval และคณะ (2004) ได้ศึกษาการสลายตัวของ 4 - Chlophenol โดยกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งใช้อนุภาค TiO_2 แบบอะนาเทสเปรียบเทียบกับอนุภาคในระดับนาโนของ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2/ZnO และ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ที่เตรียมด้วยวิธี Homogeneous precipitation โดยเตรียมได้จาก TiOSO_4 ด้วยวิธี Hydrolysis วิเคราะห์โครงสร้างและพื้นที่ผิวของตัวโฟโตแคตะลิสต์จากการวิเคราะห์ผลพบว่าที่ 1 % Zr^{4+} จะสลาย 4-Chlophenol ด้วยประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเทียบกับ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ TiO_2/ZnO และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

Wang และคณะ (2004) ทำการได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วย Zr^{4+} (Zirconium ions) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเป็นแคตะลิสต์ โดยใช้ ZrOCl_2 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยการปรับค่าปริมาณ Zr^{4+} ในสูตรทางเคมีของ $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ต่างๆกัน ดังนี้ 0 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 และ 0.12 พบว่า TiO_2 ที่ได้ไปด้วย Zr^{4+} มีประสิทธิภาพสูงกว่า TiO_2 บริสุทธิ์ และพบว่า $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2$ ให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุด เพราะการได้ไป Zr^{4+} ทำให้ขนาดของผลึกเล็กลงในขณะที่พื้นที่ผิวมากขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้มากขึ้น

Wang และคณะ (2005) ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ในอัตราส่วนของ $\text{ZnO} : \text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$ คือ 4 : 1 : 1 และเผาที่อุณหภูมิ 200 - 1300 °C ศึกษาการสลาย MO ในปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงโดยใช้ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ในรูปผงเป็นตัวแคตะลิสต์ได้ไป MO และกระตุ้นด้วยแสงยูวี (Hg lamp) โดยมีความเข้มแสง $2.9 \times 10^4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ที่เวลาการรับแสงแตกต่างกัน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาถึง 700 - 900 °C จะเกิดเฟสของ ZnO และ TiO_2 และฟอร์มตัวเกิดเป็น Zn_2TiO_4 (ลูกบาศก์) ขึ้น เฟสอะนาเทสของ TiO_2 จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1000 - 1100 °C ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสในภาวะเป็น TiO_2 บริสุทธิ์ (800 - 900 °C) เกิดเฟสใหม่ขึ้นด้วยที่ 1100 °C คือ Zn_2SnO_4 (ลูกบาศก์) และเกิด $\text{Zn}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_4$ ขึ้นที่อุณหภูมิ 1300 °C พื้นที่ผิวของตัวอย่างจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบผืน

Kang และคณะ (2005) ได้ศึกษาการกำจัดสาร Methyl orange ในของเหลวด้วย V/TiO₂ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซล-เจล กำหนดให้อัตราส่วนของ V (1.0 5.0 10.0 wt%)/TiO₂ โดยผสม TTIP (99.95%) กับ V₂O₅ (99.99%) กำหนดให้ค่า pH เท่ากับ 1 นำไปกลั่นให้ไอระเหยออกที่ 80 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง TiO₂ และ V/TiO₂ จะเกิดเฟสอะนาเทสขึ้นเมื่อนำไปเผาที่ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำผง V/TiO₂ ทดสอบการสลายตัวของ Methyl orange ความเข้มข้น 20 - 100 ppm โดยใช้ผง V/TiO₂ 0.1, 0.5 และ 1.0 กรัม ละลายในสารละลาย 1000 มิลลิลิตร แล้วกระตุ้นด้วยแสงจากหลอดยูวีด้วยความยาวคลื่นเท่ากับ 254 nm จากการศึกษพบว่า V/TiO₂ ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเกิดเฟสอะนาเทสและรูไทล์ผสมกันและมีขนาดอนุภาคเท่ากับ 70 nm พื้นที่ผิว 15.0 m²/g จะมีพื้นที่ผิวมากกว่า TiO₂ บริสุทธิ์ ซึ่งมีค่าเพียง 7.0 m²/g เมื่อเพิ่มปริมาณวานเดียมขนาดของอนุภาคและปริมาตรของช่องว่างจะมีค่ามากขึ้นด้วย และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD วานเดียมจะเข้าไปแทนที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ไอออนจนกระทั่งวานเดียมมีปริมาณ 5.0 wt% V/TiO₂ จะมีสมบัติที่ชอบน้ำมากกว่า และสามารถสลาย Methyl orange ได้ดีกว่า TiO₂ บริสุทธิ์

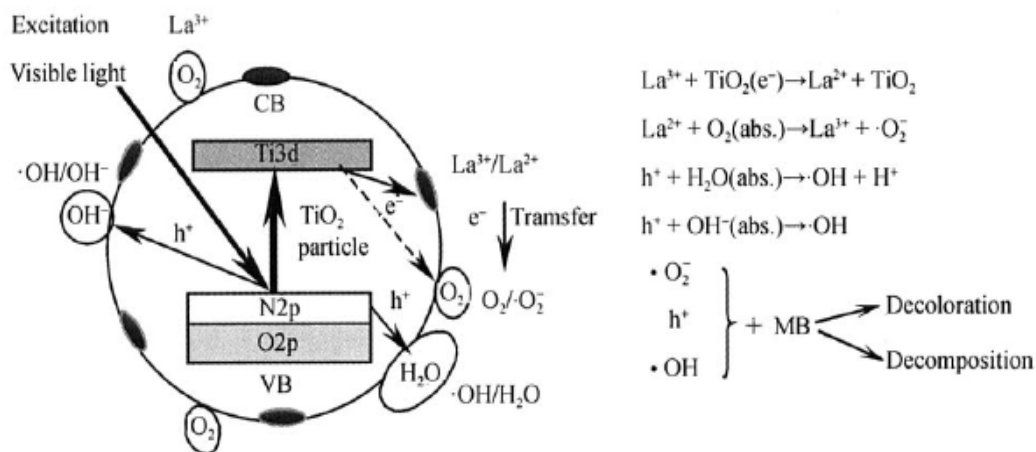
Li และคณะ (2005) ศึกษาผลของการเคลือบของ TiO₂ บนคาร์บอน (Active carbon) เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยใช้ Tetrabutylorthotitanate (Ti(OC₄H₉)₄) เตรียมโดยวิธีโซล-เจล แล้วนำไปเคลือบบนคาร์บอน ทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยสลายตัว Rhodamine B พบว่าที่อุณหภูมิ 450 °C เกิดเฉพาะเฟสอะนาเทสขึ้น จนกระทั่งที่ 550 °C อะนาเทสจะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ทั้งหมด สำหรับ TiO₂ บริสุทธิ์ ที่ 450 °C และ 550 °C จะเกิดเฟสรูไทล์มากกว่า TiO₂/AC และขนาดผลึกของ TiO₂ ใหญ่กว่า TiO₂/AC โดยอัตราการเพิ่มขนาดของผลึกเร็วกว่า TiO₂/AC

การนำอนุภาคของ TiO₂/SiO₂ ซึ่งเตรียมโดยวิธีไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) (Lee et al., 2003) ใช้ Titanium tetraisopropoxide (TTIP) เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับน้ำใน Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) ได้อนุภาคของ TiO₂ และอนุภาคของ TiO₂ /SiO₂ เตรียมได้จากเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบ พบว่าเฟสรูไทล์มีผลต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าเฟสอะนาเทสที่อุณหภูมิ 800 °C โครงสร้างที่เป็นอะมอร์ฟัสของซิลิกาทำให้อนุภาค TiO₂ (Anatase) มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และยับยั้งการเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์ ขนาดผลึกมีขนาดเล็กและพื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกา อนุภาค TiO₂ /SiO₂ มีสมบัติเป็นตัวโฟโตแคตะลิสต์มากกว่า TiO₂ ที่บริสุทธิ์และที่ TiO₂ /SiO₂ = 90/10 จะแสดงสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีที่สุด

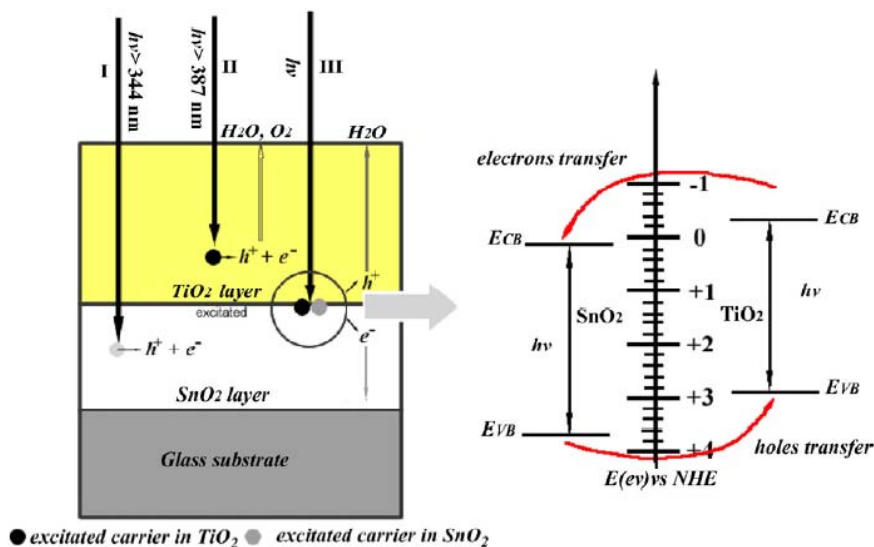
1.3.2 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

1) การได้ปด้วยโลหะหรืออโลหะ การเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการได้ปด้วยโลหะและอโลหะเป็นวิธีที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย กลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของการได้ปโลหะและอโลหะมีได้อธิบายไว้หลายๆ โมเดลด้วยกัน แตกต่างกันไปตามชนิดของตัวได้ป

Liu และคณะ (2007) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน (N) และแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน (La, N) พบว่าโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 650 °C ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ปแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน คือ เฟสอะนาเทส และเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปด้วยไนโตรเจน ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน ให้ผลสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน เนื่องจากขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนเล็กกว่า ทำให้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน การได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนมีกลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ดังในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ TiO₂ โดยการได้ปด้วยแลนทานัมและไนโตรเจน (Liu et al., 2007)



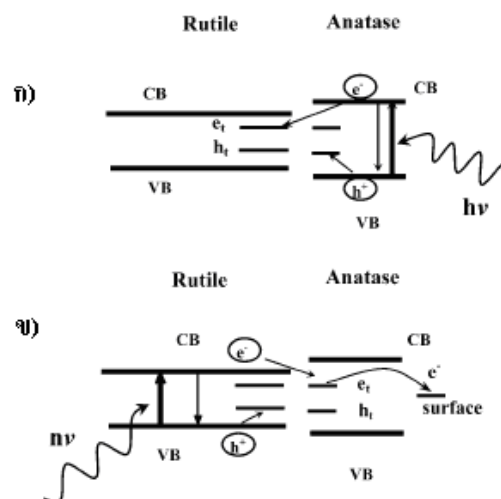
รูปที่ 1.8 กลไกการเคลื่อนที่ของประจุ ในคอมพอสิตฟิล์ม $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Hou et al., 2007)

Hou และคณะ (2007) อธิบายกลไกการการได้ไป SnO_2 เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกใน TiO_2 ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานของ SnO_2 เท่ากับ 3.8 eV และ TiO_2 (อะนาเทส) เท่ากับ 3.2 eV (Sayilkan et al., 2007) กว้างกว่า TiO_2 ดังนั้นตำแหน่งแถบการนำของ SnO_2 มีค่าต่ำกว่า TiO_2 แสดงดังในรูปที่ 1.8 เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสงยูวีที่มากพอ อิเล็กตรอนจะหลุดจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำของ TiO_2 ทำให้อิเล็กตรอนในแถบการนำสามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ SnO_2 ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าได้และจะถูกกักเก็บไว้ที่ผิวของ SnO_2 ทำให้ลดระยะเวลาในการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกใน TiO_2 มีผลให้หลุมประจุบวกที่เกิดบนผิวของ TiO_2 สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และทำให้ประสิทธิภาพสูงขึ้น

2) การทำให้เกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์

การเพิ่มประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์อีกวิธีหนึ่ง ก็คือ การสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของเฟสผสม ระหว่างเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ในอัตราส่วนที่เหมาะสม เช่น ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ Degussa P25 ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป โดยมีอัตราส่วนผสมระหว่างอะนาเทสต่อรูไทล์ เท่ากับ 75 : 25 ซึ่งผลิตโดยวิธีไฮโดรไลซิส Tetra-isopropyl-orthotitanate ต่อด้วยวิธีการทำให้ชิ้นงานแน่นขึ้น (Densification) ภายใต้อุณหภูมิ 1500 - 4000 KPa (Zhao et al., 2007) จากเดิมเรารู้ว่าเฟสอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์จะไวต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีที่สุด แต่จากการศึกษาและทดลองจากงานวิจัยหลายๆ ชิ้น พบว่าเฟสผสมสามารถ

เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้สูงเช่นกันกลไกการเกิดปฏิกิริยาของเฟสผสม อาจเกิดจากเมื่ออิเล็กตรอนของเฟสอะนาเทสถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ทำให้มีระดับพลังงานสูงขึ้นจนข้ามช่องว่างไปสู่แถบการนำไฟฟ้า แต่มีโอกาสที่จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้อีก แต่เมื่อมีเฟสรูไทล์อยู่ด้วย รูไทล์จะทำหน้าที่เป็นตัวจับอิเล็กตรอนไว้ (Electron sink) (Hurum et al., 2003) สามารถป้องกันไม่ให้อิเล็กตรอนกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้เร็ว ซึ่งแสดงกลไกดังในรูปที่ 1.9 ก หรืออาจพิจารณากลับกันตามรูปที่ 1.9 ข โดยเมื่อเฟสผสมถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ของรูไทล์จะถูกกระตุ้นได้ง่ายกว่า เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.02 eV ซึ่งน้อยกว่าอะนาเทส (3.20 eV) แต่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำไฟฟ้าแล้วกลับมารวมกับหลุมประจุบวกในแถบเวเลนซ์ได้อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามเมื่อมีเฟสอะนาเทสผสมอยู่ด้วย อะนาเทสจะทำหน้าที่กักอิเล็กตรอนไว้ และในที่สุดอิเล็กตรอนปรากฏตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้



รูปที่ 1.9 แบบจำลองการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นของเฟสอะนาเทส และรูไทล์ (ก) แบบจำลองแบบเก่าของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Degussa P25) และมีรูไทล์ทำหน้าที่เป็น Electron sink (ข) แบบจำลองของ Hurum และคณะ (2003) เกี่ยวกับเฟสรูไทล์

1.3.3 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่างๆ

การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่นทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น บำบัดน้ำเสีย อากาศเสีย และด้านอื่นๆ อีกหลายด้านกำลังได้รับการศึกษา และนำไปประยุกต์ใช้งานกันอย่างแพร่หลายดังนี้

1) **ด้านสิ่งแวดล้อม** งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมนั้น ได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็ว ตั้งแต่จุดเริ่มในปี 1970 จนถึงปัจจุบัน จำนวนสารปนเปื้อนมากกว่า 1000 ชนิด (พวงรัตน์, 2004) ได้ถูกนำมาทดสอบและพบว่าสามารถใช้กระบวนการโฟโตแคตะไลซิสในการกำจัดสารเหล่านั้นได้อย่างดีเยี่ยม ทั้งในส่วนของสารอินทรีย์ไม่ว่าจะเป็นสารในกลุ่มของฟีนอล ยาฆ่าแมลง สี สารในกลุ่มของ BTEX (เบนซีน โทลูอีน เอธิลเบนซิล และไซลีน) ซึ่งมาจากการปนเปื้อนของน้ำมัน ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีคลอรีน เช่น ไตรคลอโรเอธิลีน และคลอโรฟอร์ม เป็นต้น และสารอินทรีย์ในกลุ่มโลหะหนัก

การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเป็นโฟโตแคตะไลสต์เพื่อสลายสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำหรืออากาศโดย Kim และคณะ (2004) พบว่าการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคขนาดนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรลิซิส ซึ่งใช้แอลกอฮอล์และน้ำเป็นตัวทำละลายในการสลายตัวของเมทิลีนบลูในอัตราของเมทิลีนบลู 1200 มิลลิกรัม ต่อผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม แล้วให้แสงจากหลอดยูวี วัดการดูดกลืนแสงที่ 665 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคของอะนาทาสและรูไทล์เพิ่มขึ้นด้วยโดยที่ 400 °C มีพื้นที่ผิว 113 m²/g และการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่ดีที่สุด

2) ด้านการแยกน้ำและการบำบัดน้ำเสีย

การนำเทคนิคโฟโตแคตะไลซิสมาใช้กับการบำบัดน้ำ อาจเป็นผลจากการศึกษาวิจัยมากกว่า 10 ปี หลักการพื้นฐานของเทคนิคโฟโตแคตะไลซิส เริ่มจากการที่แสงไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ (Valence band) ของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำ ซึ่งแขวนลอยอยู่ในน้ำที่มีสิ่งเจือปนหลุดออกจากตำแหน่งส่งผลให้อิเล็กตรอนที่หลุดไปและหลุมประจุบวก (Hole) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอน และมีประจุบวกสามารถสร้างพลังงานความร้อนกลับมารวมตัวกันหรือทำปฏิกิริยากับสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยที่หลุมประจุบวกจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรง สามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่แตกตัวออกกลายเป็นน้ำและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และผลิตภัณฑ์อินทรีย์อื่นๆ ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O₂⁻) ซึ่งสามารถทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัลได้ หลังจากปฏิกิริยาผ่านไปหลายขั้นตอน ในอีกทางหนึ่งอิเล็กตรอนสามารถลดปริมาณโลหะบางชนิดที่ละลายอยู่ด้วยได้

3) ด้านการฆ่าเชื้อโรค

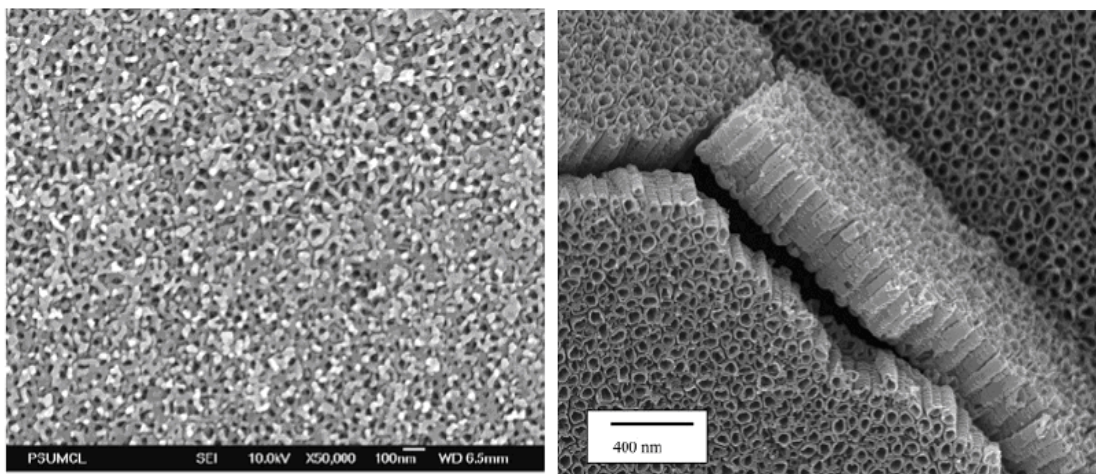
ผลจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสามารถนำไปฆ่าเชื้อแบคทีเรีย หรือเชื้อราได้ เช่น การศึกษาปฏิกิริยาต่อต้านแบคทีเรีย *Escherichia coli* K-12 ของ Fe³⁺-doped nanostructured TiO₂ thin films ที่เคลือบบนกระจก Soda-lime-silica ซึ่งเตรียมจากวิธี โซล - เจล ความเข้มข้นสูงสุดของ Iron ion (ประมาณ 0.5 mol%) หลังฉายรังสี 120 นาที สามารถฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ได้ถึง 95 % เนื่องจากทำให้ Cell wall เกิดความเสียหาย (Zheng et al., 2007) นักวิจัยบางท่านได้ทำการศึกษา 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 จึงได้มีการทดลองศึกษาโดยนำผง ไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25 degussa) *Escherichia coli* K-12 โดยใช้ Malondialdehyde (MDA) เป็นดัชนีชี้วัดความสามารถในการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* K-12 ผลปรากฏว่าเมื่อทำการฉายแสงไปประมาณ 30 นาที สามารถที่ฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* K-12 ได้ถึงประมาณ 77-93 % (Maness et al., 1999)

หลังจากนั้นไม่กี่ปีก็ได้มีการพัฒนาโดยใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25 degussa) ด้ปด้วย Ag มาทำการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* ภายใต้การฉายแสงด้วยหลอดฟลูออเรสเซนต์ ผลปรากฏว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ และเมื่อใช้เวลานานมากขึ้นประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคก็จะเพิ่มขึ้นเช่นกัน (Kim et al., 2005) โฟโตแคตะไลซิส ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการบำบัดน้ำเสีย การฟอกอากาศและพื้นผิวที่ทำความสะอาดตัวเอง เช่นใช้ในโรงพยาบาลหรือขั้นตอนการเตรียมอาหาร (Evans and Sheel, 2007) นอกจากนี้ยังมี การศึกษา ผลการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้ วิธีโซล - เจล พบว่ากลไกการฆ่าเชื้อโรคที่สำคัญมาจากปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH⁻ 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) ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติกมีการนำกระบวนการนี้ไปศึกษาในการกำจัดเซลล์มะเร็งซึ่งเป็นโรคที่มีอัตราการตายของคนมาเป็นอันดับต้นๆ โดย Blake และคณะ (1999)

4) ด้านโซลาร์เซลล์

ไทเทเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ มีการนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในโซลาร์เซลล์มากขึ้น เช่น นำไปเคลือบบนอิเล็กทรอนิกส์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ราคาของโซลาร์เซลล์ค่อนข้างแพง เพราะกระบวนการผลิตต้องใช้ต้นทุนสูง และให้ประสิทธิภาพต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณกำลังไฟฟ้า ที่ผลิตได้ทำให้มีขีดจำกัดในการใช้งาน ดังนั้นมีการวิจัยและพัฒนาการทำงานของโซลาร์เซลล์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่นการนำเจอร์เมเนียม (Ge) ผสมลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อทำเป็น Quantum dot โซลาร์เซลล์ (Chatterjee, 2008) การนำซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบบน Si โซลาร์เซลล์ เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านต่างๆให้ดีขึ้น นอกจากนี้การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปของท่อนาโนที่ผลิตด้วยวิธี Rf sputtering ดังรูปที่ 1.10 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของโซลาร์เซลล์ได้เช่นกัน โดยเพิ่ม Electron lifetime และประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้า (Gopal et al., 2006) ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 1.10 ภาพถ่าย FESEM ของ TiO_2 Nanotube arrays (Gopal et al., 2006)

5) ด้านทำความสะอาดตัวเอง (Self - cleaning)

มีการศึกษาประสิทธิภาพกระบวนการโฟโตแคตะไลติก เปรียบเทียบความสามารถในการ Self-cleaning ของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-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 ส่วนฟิล์มสังเคราะห์ความขรุขระมีค่า 0.8 นาโนเมตร และเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ของตัวอย่างทั้งหมดเป็นแบบ อะนาเทส ซึ่งอัตราการปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามความขรุขระพื้นผิวที่เพิ่มขึ้น และนอกจากนี้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้นตามขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันแต่ทั้งนี้ขนาดอนุภาคอาจมีส่วนต่างกัน พบว่าการย่อยสลายไตรคลอโรเอททิลีนด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นอะนาเทส อัตราการย่อยสลายลดลงเมื่อเพิ่มขนาดอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ขนาดอนุภาคจะใหญ่กว่าการทดลองในครั้งนี้

การเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตแคตะไลสบนแผ่นเทปลอนพรุณ ทำให้มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงด้วยวิธี IAD และศึกษาประสิทธิภาพการ Self-cleaning (Yamashita et al., 2003) ซึ่งเมื่อเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ พื้นผิววัสดุคงกล่าวจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง มีการประยุกต์นำไปใช้เคลือบบนสายไฟฟ้าเพื่อป้องกันการจับตัวของหิมะ และการเคลือบบนเทปลอนจะเป็นการเคลือบโดยกระบวนการแห้ง เนื่องจากหากเคลือบด้วยวิธีทางเคมีซึ่งเป็นกระบวนการเปียกจะทำได้ยากมาก ฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปอะนาเทสและการศึกษาการย่อยสลายสารละลายจำพวกอินทรีย์ เช่น 2-โพรพานอล ฟีนอล และไตรคลอโรเอททิลีน ผลสุดท้ายได้ CO_2 , H_2O และ HCl และจากการศึกษาหยดน้ำบนพื้นผิวมุมสัมผัสบน PTS มีค่าสูงมาก แสดงว่า PTS มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ซึ่งการได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์เข้าไปจะทำให้มุมสัมผัสลดลง แต่ยังคงมีค่าสูงเนื่องจากความเป็นไฮโดรโฟบิก แต่เมื่อเพิ่มไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น มุมสัมผัสก็จะมีค่าลดลง (3×10^{-2} wt% as TiO_2) แต่หากได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์เล็กน้อย (6.0×10^{-4} wt%) มุมสัมผัสจะมีค่ามากขึ้นทำให้พื้นผิวมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น เมื่อพื้นผิวจับสิ่งสกปรกบนผิวชิ้นงาน มุมสัมผัสของน้ำจะลดลง แต่เมื่อได้รับพลังงานแสงหยดน้ำดังกล่าวจะสกปรกติดไว้ และมุมสัมผัสเพิ่มขึ้น ผิวของชิ้นงานจะมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงขึ้น เนื่องจากการย่อยสลายด้วยแสง

การศึกษาโฟโตแคตะไลสต์ของกระจก Pilkington Activ™ โดย Mill, Andrew และคณะ นำตัวอย่างเคลือบด้วยวิธี APCVD เคลือบด้วย $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ซึ่งจากการทดสอบมุมสัมผัสจะลดลงเมื่อเวลาการให้รังสียูวีเพิ่มขึ้น แต่การเตรียมฟิล์มโดยวิธีโซล-เจล ในช่วงแรกมุมสัมผัสจะลดลงไม่มากเมื่อให้แสง แต่อัตราการลดลงของมุมสัมผัสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการให้แสงและ

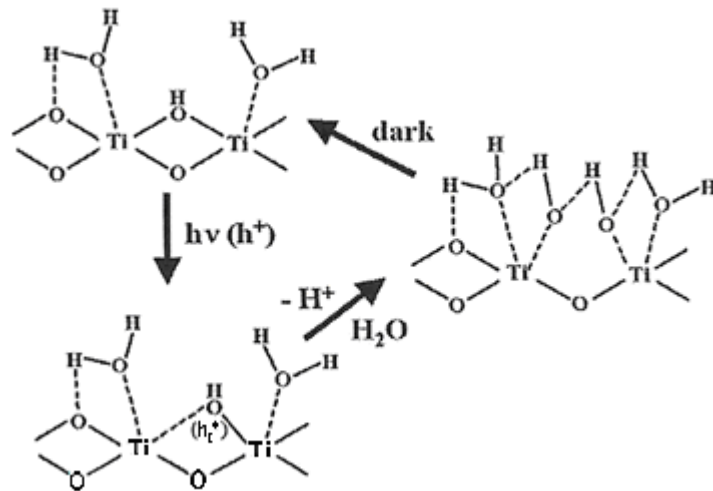
ฟิล์มจะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก ในทางตรงข้ามกันฟิล์มที่ได้จากโซล-เจล จะมีความสัมพันธ์ระหว่าง มุมสัมผัสกับเวลาการให้รังสีเป็นแบบไฮเปอร์โบลิก

ปฏิกิริยาโฟโตคะไลติกและความเป็นไฮโดรฟิลิก เมื่อถูกแสงของฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์บนกระจก (Watanabe et al., 1999) ได้ศึกษาการป้องกันการเกิดฝ้าบนกระจก หรือ Self-cleaning ซึ่งปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การเคลือบบนพอลิเมอร์ โลหะ และ เซรามิก โดยเฉพาะสมบัติไฮโดรฟิลิกของผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเคลือบบนพื้นผิว วัสดุจะกลายเป็นพื้นผิว Self-cleaning โดยโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นแบบอะนาเทส มุมสัมผัสลดลงเมื่อมีการให้รังสียูวี พบว่าเมื่อให้แสงเป็นเวลา 3 ชั่วโมงพื้นผิวจะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก และมุมสัมผัสของผิวเท่ากับศูนย์ และเมื่อมุมสัมผัสต่ำกว่า 5 องศา พื้นผิวจะสามารถป้องกันการเกิด ฝ้าได้ซึ่งทำให้กระจกใสขึ้น โดยทั่วไปมุมสัมผัสจะเท่ากับศูนย์เมื่อเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะไลติก สมบูรณ์หลังได้รับรังสียูวีเพียงพอ

นอกจากนี้มีการศึกษาพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาโฟโตคะไลติก และความเป็นไฮโดรฟิลิกของผิวเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้ปฏิกิริยาไป (Guan, 2005) ทดลองโดยใช้กระจกเคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเป็นไฮโดรฟิลิกจะสัมพันธ์ กับปฏิกิริยาโฟโตคะไลติก โดยพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงขึ้น เมื่อได้ปฏิกิริยาเข้าไปและส่งผลให้ความเป็นโฟโตคะไลติกสูงขึ้นด้วย เนื่องจากซิลิกาที่ได้ไป เข้าไปทำให้ปริมาตรของหมู่ไฮดรอกซิลสูงขึ้น ไฮดรอกซิลจะเป็นตัวที่ช่วยในการดูดซับได้ดี นอกจากนี้ความเป็นไฮโดรฟิลิกและความเป็นโฟโตคะไลติกเพิ่มขึ้นเมื่อมีการให้รังสียูวี ทำให้ ประสิทธิภาพในการทำมาสะอาดตัวเองสูงขึ้นด้วย สมบัติไฮโดรฟิลิกจะทำให้หยดน้ำบนราบ บนพื้นผิว และหากหยดน้ำยังคงเป็นหยดน้ำทรงกลมบนพื้นผิวแสดงว่าพื้นผิวดังกล่าวมีความเป็น ไฮโดรโฟบิก

1.3.4 สมบัติไฮโดรโฟบิกและไฮโดรฟิลิกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ความเป็นไฮโดรฟิลิก (ชอบน้ำ) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกค้นพบโดย บังเอิญในปี 1995 พบว่า ฟิล์มผสมด้วยซิลิกามีสมบัติไฮโดรฟิลิกสูง โดยมุมสัมผัสของน้ำประมาณ 0° หลังจากให้รังสียูวี พบว่ารังสียูวีช่วยเพิ่มให้เกิดไฮโดรฟิลิกสูงซึ่งเป็นสมบัติทางธรรมชาติของผิว ไทเทเนียมไดออกไซด์ กลไกของกระบวนการดังกล่าว เป็นผลจากพื้นฐานของการสร้างพื้นผิวหมู่ ไฮดรอกซิลขึ้นมาใหม่ภายใต้รังสียูวี แสดงดังรูปที่ 1.11



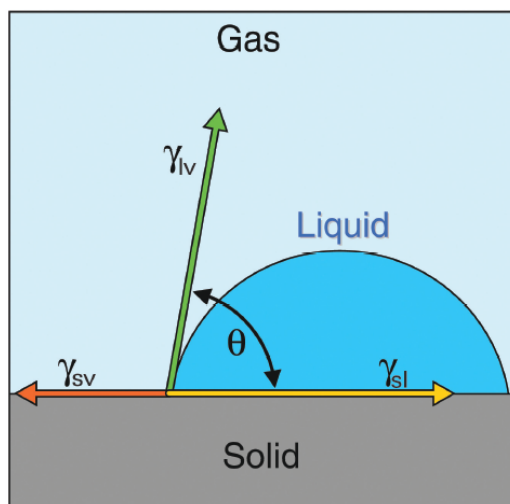
รูปที่ 1.11 การจัดโครงสร้างการจับยึดบนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ในขณะมีความเป็นไฮโดรฟิลิก (Fujishima and Zhang, 2005)

สมบัติไฮโดรโฟบิกหรือสมบัติไม่ชอบน้ำ และสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือสมบัติชอบน้ำ การอธิบายสมบัติทั้งสองนี้ โดยสมการของ Young ที่บอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงผิวของของแข็ง ของเหลวและไอ สมบัติทั้งสองบ่งบอกด้วยมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างหยดน้ำกับอากาศ และของแข็ง (รูปที่ 1.12) มุมสัมผัส คือ มุม θ วัสดุที่มีสมบัติไฮโดรฟิลิกถูกนำมาใช้งานหลายด้าน เช่น การทำความสะอาดพื้นผิวได้ง่ายขึ้นในปี 2001 สมบัติไฮโดรฟิลิก และกระบวนการ Photocatalytic self-cleaning glazing กำลังได้รับความนิยมในแถบตลาดยุโรปมีผลิตภัณฑ์ที่มีเคลือบด้วยชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับรังสียูวี ไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำที่อยู่ในชั้นบรรยากาศ ทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล และสามารถสลายสารอินทรีย์ หรือดูดซับสารพิษไว้ที่ผิวเพื่อกำจัดออกไป

อิเล็กตรอนจากการกระตุ้นของแสงจับโมเลกุลของออกซิเจน ขณะที่หลุมประจุบวก กระจายออกไปยังผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งจะไปจับกับแลตทิซอะตอมออกซิเจน จากนั้นหลุมประจุบวกจับด้วยพันธะอ่อนๆ ระหว่างอะตอม Ti กับแลตทิซออกซิเจนส่วนตัวอื่นๆจะจับกับโมเลกุลของน้ำรวมตัวเป็นหมู่ไฮดรอกซิลใหม่ ซึ่งในภาวะไม่มีแสงหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกดูดซับจากพื้นผิวทำให้เกิดเป็น H_2O_2 หรือ $H_2O + O_2$

กระบวนการเพิ่มความเป็นไฮโดรฟิลิก มีความแตกต่างจากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ การนำความเป็นไฮโดรฟิลิกไปใช้ เช่น การป้องกันการเกิดฝ้าบนกระจกหรือแก้ว ซึ่งฝ้าที่เกิดขึ้น เนื่องจากการควบแน่นของไอน้ำในอากาศกลายเป็นหยดน้ำขนาดเล็กจำนวนมากทำ

ให้เกิดการกระเจิงของแสง หากพื้นผิวกระจกมีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูง หยดน้ำก็จะไม่เกิดขึ้นแต่ หยดน้ำจะรวมตัวกันกลายเป็นฟิล์มบาง ทำให้ไม่เกิดการกระเจิงแสง



รูปที่ 1.12 มุมสัมผัสของของแข็งตามสมการ Young: $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$ เมื่อ γ คือ แรงตึงผิวระหว่างทั้งสามเฟส (Gould, 2003)

ความเป็นไฮโดรฟิลิกช่วยให้เกิดกระบวนการ Self - cleaning บนไทเทเนียมไดออกไซด์และถูกนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรมมีความหลากหลายมากขึ้น เช่น การนำไปทำโครงสร้างด้านนอกอาคาร การนำไปใช้ทางถนน

งานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์ TiO_2 และ TiO_2 ที่ได้ไปไอออนของโลหะ (Fe^{3+}) ด้วยวิธีโซล-เจล ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกจากผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์รวมทั้งนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อราบางชนิดในผัก และผลไม้

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ผลิตสารเคลือบเพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผัก
2. เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเตรียมสารเคลือบ เช่น อุณหภูมิในการเผา $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ปริมาณสารได้ป และเวลาในการรับแสงต่างๆ
3. เพื่อศึกษาผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ผลการฆ่าเชื้อรา และแบคทีเรียบางชนิดที่เป็นสาเหตุของการเน่าเสียของผักและผลไม้ของสารเคลือบที่พัฒนาขึ้นมา

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ TiO_2 โดยวิธีโซล-เจล (Sol-gel method) และนำมาประยุกต์ใช้กับการฆ่าเชื้อราและแบคทีเรีย
2. เป็นแนวทางในการผลิต TiO_2 ขึ้น เพื่อใช้ทดแทนสารเคมีที่เป็นอันตรายในผักผลไม้หลังการเก็บเกี่ยว
3. เป็นแนวทางเพื่อการพัฒนา และนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ด้านการส่งออกผักและผลไม้สด และการผลิตเพื่อจำหน่ายและบริโภคในประเทศ

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

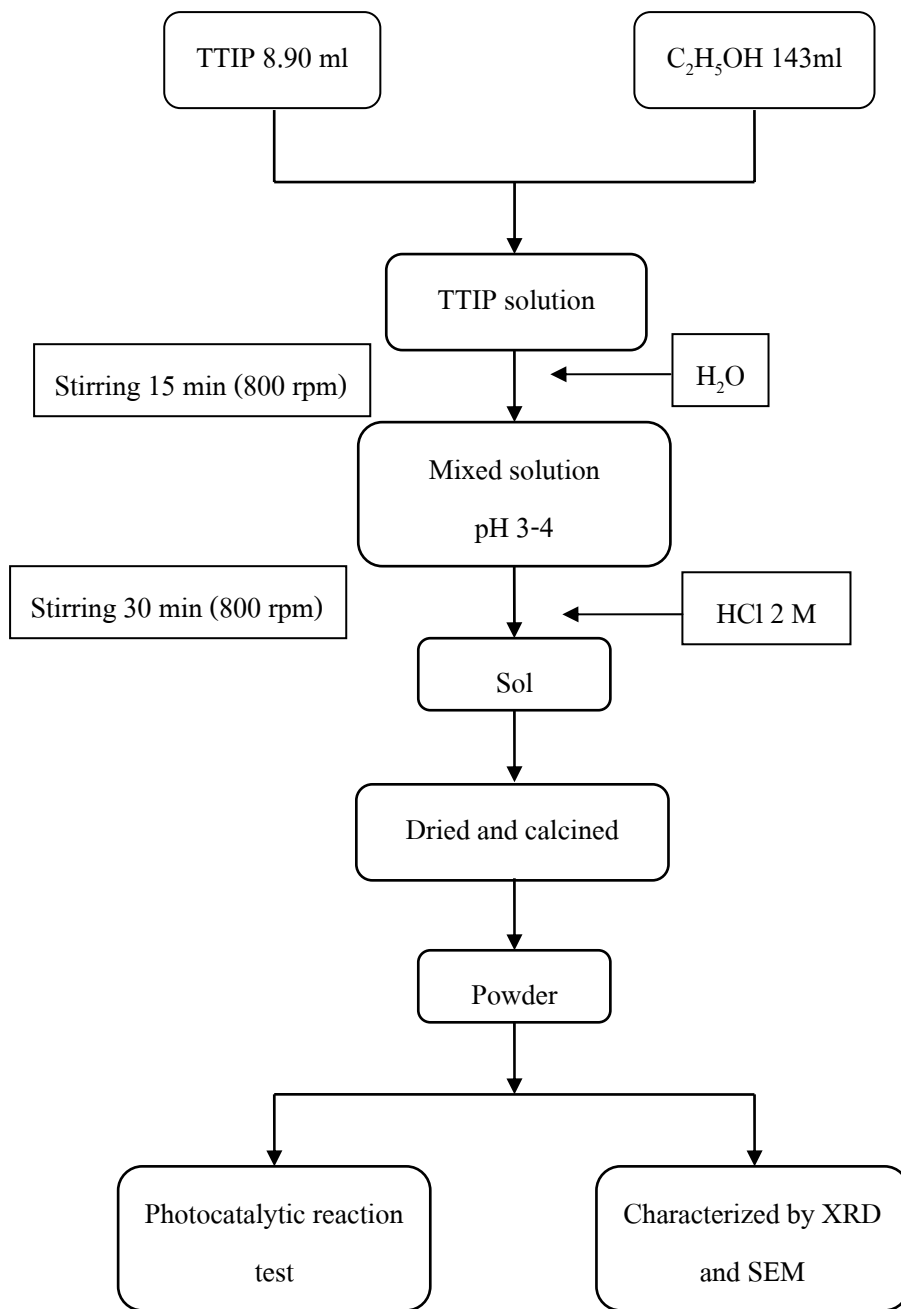
การศึกษาแบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์และเตรียมสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ และสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ป ด้วยวิธีการโซล-เจล นำเจลที่ได้จากการสังเคราะห์ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600 °C นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค โดยวิธี XRD, SEM และ TEM ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 โดยนำผงที่ได้ไปทดสอบการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู ภายใต้รังสียูวี (Back light 50 วัตต์) ความเข้มแสง 3.89 mW/cm² ตรวจสอบการย่อยสลายสีโดยวัดความเข้มขึ้นที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วย UV-Visible Spectrometer และนำผงไปทดสอบปฏิกิริยาการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่ทำให้ผักและผลไม้เน่าเสีย ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาวิธีการเคลือบและตัวแปรที่มีผลต่อการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์ ขั้นตอนที่ 4 ศึกษาผลโฟโตแคตะลิสของฟิล์มที่เคลือบ ด้วยการทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่ทำให้ผักและผลไม้เน่าเสีย สำหรับขั้นตอนที่ 5 ศึกษาและประยุกต์ใช้ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยการนำไปห่อข้าวโพดฝักอ่อนเพื่อยืดอายุ

2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

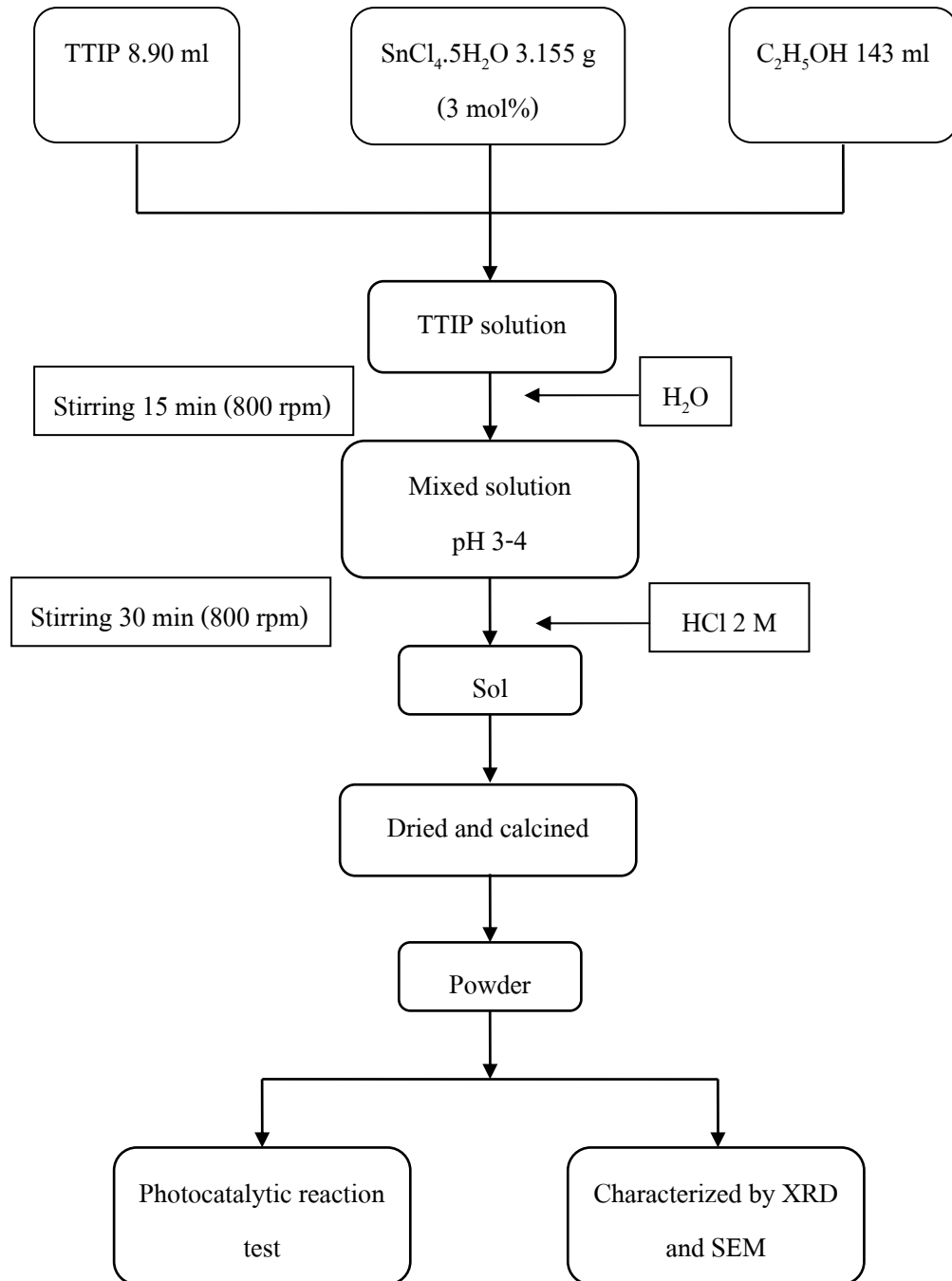
ก) การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 143 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาทีจนครบ 30 นาที และหยดกรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ ลงไปจนกระทั่ง pH เท่ากับ 3.5 กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) จนครบ 30 นาที โด๊ปน้ำกลั่นปริมาตร 1.62 มิลลิลิตรลงไป กวนที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที จนครบ 1 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งเป็นเจล สัดส่วนโดยโมลของ TTIP:C₂H₅OH:H₂O เท่ากับ 1:82:3 อัตราส่วนโดยโมล อ้างอิงจากงานวิจัยของ Qingju Liu และคณะ (2002) นำเจลอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมาภายใต้สภาวะบรรยากาศด้วยเตาเผาอุณหภูมิค่า LINDBERG/BLUE ที่อุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600 °C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.1

ข) การสังเคราะห์ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร ละลายในเอทานอลปริมาตร 143 มิลลิลิตร หลังจากนั้นได้ไป 3mol% ของ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98% บริษัท Fluka Sigma-Aldrich) ปริมาณ 0.315 กรัม กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที หยดกรดไฮโดรคลอริก 2 โมลาร์ ลงไปปรับจนกระทั่ง pH เท่ากับ 3.5 กวนเป็นเวลา 30 นาที ได้ปั่นน้ำกลั่นลงไป กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 30 นาทีจนครบ 1 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งเป็นเจล สัดส่วนของ TTIP: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1:82:3 อัตราส่วนโดยโมล นำเจลอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เเผาที่อุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600°C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 2.2

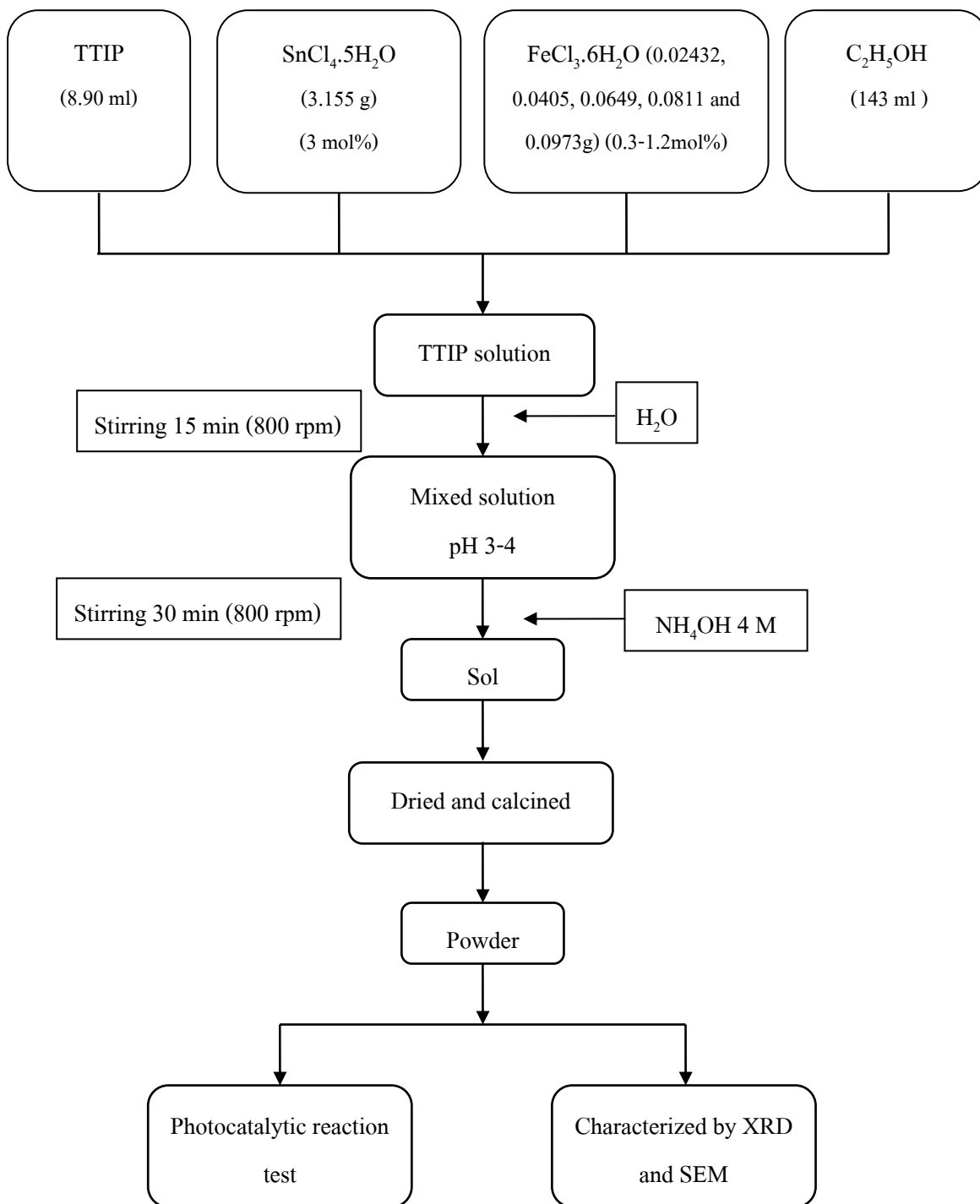
ค) การสังเคราะห์ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 143 มิลลิลิตร หลังจากนั้นได้ไป 3mol% ของ Tin (IV) chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (98% บริษัท Fluka Sigma-Aldrich) และ Iron (III) Chloride กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาทีด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก เมื่อกวนครบ 15 นาทีได้ปั่นน้ำกลั่นปริมาตร 1.62 มิลลิลิตรลงไป กวนต่อจนครบ 30 นาที หยดสารละลายแอมโมเนีย 4 โมลาร์ ลงไปปรับ pH ให้ได้ประมาณ 3-4 กวนต่อด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้องจนครบ 1 ชั่วโมง เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งเป็นเจล สัดส่วนของ TTIP: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1:82:3 อัตราส่วนโดยโมล อ้างอิงจากงานวิจัยของ Qingju Liu และคณะ (2002) ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.6 นำเจลอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เเผาภายใต้สภาวะบรรยากาศด้วยเตาเผาอุณหภูมิค่า LINDBERG/BLUE ที่อุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600°C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผง $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.3 จะได้ชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบต่อไป



รูปที่ 2.1 การเตรียมผงและสารเคลือบ TiO₂ ด้วยวิธีโซล-เจล



รูปที่ 2.2 การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ด้วยวิธี โชล-เจล

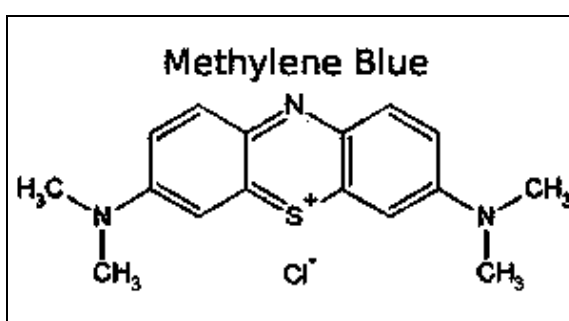


รูปที่ 2.3 การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ด้วยวิธี โชล-เจล

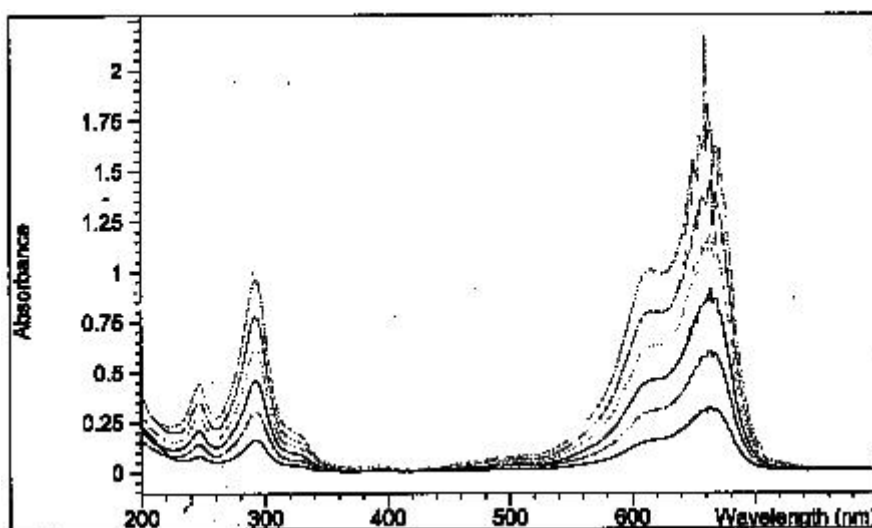
2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยผงที่สังเคราะห์ได้

ก) การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐาน เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการนำไปวิเคราะห์ผล โดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่มีโครงสร้างตาม รูปที่ 2.4 ความเข้มข้นอยู่ในช่วง (0.5×10^{-5}) ถึง (3×10^{-5}) โมลาร์ วัดการดูดกลืนแสงโดย Ultraviolet-visible spectrophotometry ช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร และเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัด Absorbance ของเมทิลีนบลู แสดงดังรูปที่ 2.5

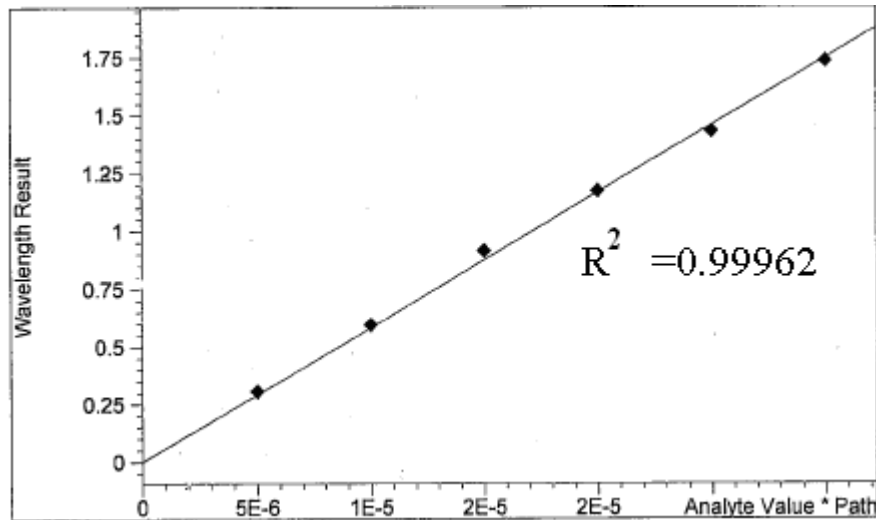


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมทิลีนบลู (Methylene blue) (www.nilesbio.com : 27/03/51)



รูปที่ 2.5 Spectrum การดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น $(0.5 - 3) \times 10^{-5}$ โมลาร์

กราฟมาตรฐานของสารละลายเมทิลีนบลูในช่วง $(0.5 - 3) \times 10^{-5}$ โมลาร์ แสดงดังในรูปที่ 2.6 ซึ่งเขียนกราฟระหว่าง ความเข้มข้น กับค่า Absorbance มีค่าความถูกต้องของกราฟ $R^2 = 0.99962$ เพื่อนำมาหาค่าความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับแสงยูวี ที่เวลาต่างๆกัน



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (0.5×10^{-5}) - (3×10^{-5}) โมลาร์ กับค่า Absorbance ที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

ข) ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ชิ้นงานที่นำมาทดสอบปฏิริยาโฟโตแคตะไลติก ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู อยู่ในรูปของผง ในการทดสอบใช้ผง 0.0375 g ต่อสารละลาย เมทิลีนบลู ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ 10 มิลลิลิตร นำผงและสารละลายเมทิลีนบลูใส่ในหลอดทดลอง แล้วนำไปวางในตู้เพื่อรับแสงยูวีขนาด 110 วัตต์ที่มีความเข้มแสง 3.89 mW/cm^2 โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310-400 นาโนเมตร) เป็นเวลา 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง วัดความเข้มข้นของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงด้วยเครื่อง UV-Vis แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองภาวะละ 3 ตัวอย่าง

การคำนวณหา %Degradation ของเมทิลีนบลูโดยใช้สูตรดังสมการที่ (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^{-5} โมลาร์

C คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

2.4. กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่ทำให้ผักและผลไม้เน่าเสียด้วยผงที่สังเคราะห์ได้

จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ในการย่อยสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลู นำสูตรที่ย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดมาทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา

2.4.1 การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย

เชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบคือ *E. coli* และ *Salmonella typhi* เริ่มต้นนำเชื้อ (ได้การอนุเคราะห์จากภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใส่ลงในหลอดที่มีอาหารเหลว (Nutrient broth) แล้วนำไปเขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเชื้อที่ผ่านการ เขย่า มาทำให้ได้ความเข้มข้นโดยการเติมเชื้อแบคทีเรียลงใน 0.85% NaCl (10 มิลลิลิตร) เปรียบเทียบความเข้มข้นด้วย Mcfarland จนได้ความเข้มข้น 1×10^6 CFU/ml หลังจากนั้นชั่งตัวอย่างเชื้อแบคทีเรียมา 0.1 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอดที่มี 0.85% NaCl (9.9 มิลลิลิตร) เติมผงสูตรที่สลายสารละลาย MB ได้ดีที่สุดลงไป 250 มิลลิกรัม จากนั้นนำไปปรับแสง ยูวี ฟลูออเรสเซนซ์ และที่มีดเป็นเวลาต่างๆ (0, 30, 60, 90 และ 120 นาที) ดูดเชื้อที่ผ่านการรับแสงที่เวลาต่างๆมา 0.1 มิลลิลิตร หยดลงบนอาหารแข็ง (Nutrient agar) ที่เตรียมไว้ แล้วทำการเกลี่ยบนจานเพาะเชื้อ แล้วนำเชื้อไปบ่มที่ 37°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ (รูปที่ 2.8)

2.4.2 การทดสอบการฆ่าเชื้อรา

เชื้อราที่ใช้ในการทดลอง คือ *Fusarium* sp. เริ่มต้นนำเชื้อ (ได้จากภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใส่ในหลอดที่มีอาหารเหลวสำหรับเชื้อรา (Potato dextrose broth) แล้วนำไปเขย่า ที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเชื้อที่ผ่านการ เขย่า มาทำให้ได้ความเข้มข้นโดยการเติมเชื้อราลงใน 0.85% NaCl (10 มิลลิลิตร) นำสปอร์โดยใช้ Hemacytometer จนได้ความเข้มข้น 2.5×10^5 spore/ml จากนั้นชั่งตัวอย่างเชื้อมา x มิลลิลิตร (ค่า x ได้จากการคำนวณด้วย Hemacytometer) ใส่ในหลอดที่มี 0.85%NaCl แล้วเติมผงสูตรที่สลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดลงไป 250 มิลลิกรัมลงไป แล้วนำหลอดไปปรับแสง ยูวี ฟลูออเรสเซนซ์ และที่มีด เป็นเวลาต่างๆ (0, 1, 2, 3 และ 4 วัน) ชั่งตัวอย่างเชื้อที่ผ่านการรับแสงที่เวลาต่างๆมา 0.1 มิลลิลิตร หยดลงบนอาหารแข็ง (Potato dextrose agar) ที่เตรียมไว้ แล้วทำการเกลี่ยบนจานเพาะ

เชื้อ (Spread plate) แล้วนำเชื้อไปบ่มที่ 25 ° เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ (รูปที่ 2.9)

2.5 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

ในการเคลือบฟิล์มบางใช้วิธีการเคลือบแบบสเปรย์ หรือ ที่รู้จักกันในชื่อการเคลือบแบบสเปรย์ละออง วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ ได้แก่ ผง $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ สูตรที่สลายสารละลาย MB ได้ดีที่สุด เอทิลแอลกอฮอล์ 95% ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ฟิล์มโพลีไวนิลคลอไรด์ (PVC) ความหนาของฟิล์มเท่ากับ 11 ไมโครเมตร สีรองพื้นพลาสติก (Polypropylene primer) กระจ้อหรือขวดและหัวสเปรย์ ขั้นตอนในการเคลือบเริ่มด้วยการนำผงผสมกับเอทิลแอลกอฮอล์ 100 มิลลิลิตร โดยใช้ผงที่ปริมาณต่างๆ (1%w/v, 5%w/v และ 10%w/v) นำไปหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปใส่ขวดสเปรย์ ขั้นตอนการสเปรย์ ก่อนการสเปรย์ลงบนฟิล์มต้องทำการสเปรย์พอลิโพรพิลีนไพรมเมอร์ลงไปก่อนเพื่อเพิ่มสมบัติการยึดติดของฟิล์ม จากนั้นสเปรย์สารผสมระหว่างผงผสมและเอทิลแอลกอฮอล์ ทำการสเปรย์ลงบนฟิล์มจำนวน 2 ชั้น ระยะห่างระหว่างฟิล์มกับหัวสเปรย์เท่ากับ 30 เซนติเมตร แล้ววางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10-15 นาที

การคำนวณหาสัดส่วนผง $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ รูปที่ 2.10 แสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ต่อปริมาณเอทิลแอลกอฮอล์โดยคำนวณแบบ 1%w/v คือในสารละลาย 100 มิลลิลิตร มีผงอยู่ 1 กรัม ถ้า 5%w/v แสดงว่าในสารละลาย 100 มิลลิลิตร มีผงอยู่ 5 กรัม และ ถ้า 10%w/v แสดงว่าในสารละลาย 100 มิลลิลิตร มีผงอยู่ 10 กรัม

2.6 กระบวนการทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มที่เคลือบ

ฟิล์มที่ใช้ในการทดสอบเป็นฟิล์มที่เคลือบด้วย 5%w/v 2 ชั้น และเชื้อที่ใช้ในการทดสอบคือ *E. coli*, *Salmonella typhi* และ *Fusarium* sp. ขั้นตอนในการทดลองคือ

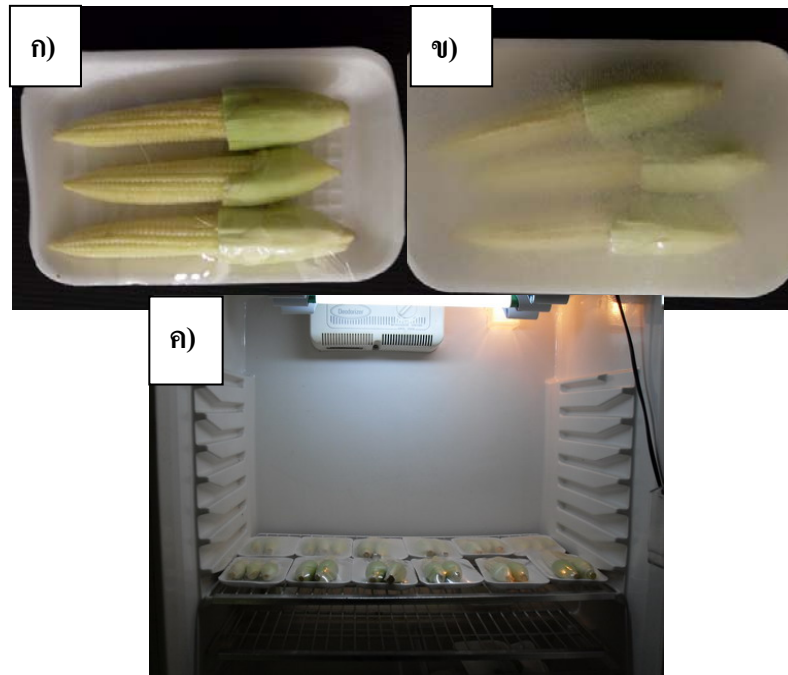
- 1) ตัดฟิล์มที่เคลือบและไม่เคลือบขนาด 5×5 เซนติเมตร
- 2) นำเชื้อใส่ลงไปในการอาหารเหลว (NB สำหรับ *E. coli* และ *Salmonella typhi* อาหารเหลว PDB สำหรับ *Fusarium* sp.) จากนั้นนำไปเขย่าที่ 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) เตรียม 0.85%NaCl แล้วแบ่งใส่หลอดๆละ 10 มิลลิลิตร
- 4) นำเชื้อที่ผ่านการเขย่าแล้วดูใส่หลอดในข้อ 3) จนได้ความเข้มข้น 1×10^6 CFU/ml (เปรียบเทียบความเข้มข้นด้วย Mcfarland) สำหรับเชื้อ *E. coli*. และ *Salmonella typhi*

และความเข้มข้น 2.5×10^5 CFU/ml (เปรียบเทียบความเข้มข้นด้วยวิธี Hemacytometer) สำหรับเชื้อ *Fusarium* sp.

- 5) คูดเชื้อจากข้อ 4) ใส่ในหลอดที่มี 0.85%NaCl ปริมาตร 9.9 มิลลิลิตร
- 6) คูดเชื้อจากข้อ 5) มา 0.1 มิลลิลิตร หยดลงบนจานอาหารแข็ง (Nutrient agar สำหรับเชื้อ *E. coli*. และ *Salmonella typhi* และ (Potato dextrose agar สำหรับเชื้อ *Fusarium* sp.) แล้วทำการเกลี่ยบนจานเลี้ยงเชื้อ
- 7) นำฟิล์มจากข้อ 1) วางคว่ำลงบนจานที่เกลี่ยบนจานเลี้ยงเชื้อแล้ว
- 8) นำจานเลี้ยงเชื้อไปวางในตู้เพื่อรับแสงยูวีเป็นเวลา 0, 60, 120, 180 และ 240 นาที สำหรับเชื้อแบคทีเรีย และวางไว้ในตู้ยูวีเป็นเวลา 0, 1, 2, 3, 4 และ 5 วัน สำหรับเชื้อรา
- 9) นำจานเลี้ยงเชื้อที่ผ่านการรับแสงเป็นเวลาต่างๆ ไปบ่มที่ 37°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับเชื้อแบคทีเรีย ส่วนเชื้อรานำไปบ่มที่ 25°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 10) ถ่ายรูปและนับปริมาณเชื้อที่เหลือ
(ในการทดลองแต่ละครั้งทำทดลองซ้ำภาวะละ 3 ครั้ง)

2.7 กระบวนการทดสอบการฆ่าเชื้อราและแบคทีเรียที่ทำให้ข้าวโพดฝักอ่อนเน่าเสียด้วยฟิล์มบาง

เริ่มด้วยการนำข้าวโพดฝักอ่อนวางบนถาดโฟม แล้วห่อด้วยฟิล์มโพลีไวนิลคลอไรด์ จากนั้นทำการสเปรย์ด้วยพอลิโพพิลีนไพโรเมอร์แล้วเคลือบทับด้วยสารแขวนลอยของ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ทำการเคลือบ 2 ชั้นสำหรับฟิล์มที่เคลือบ และฟิล์มที่ไม่เคลือบเป็นชุดควบคุม จากนั้นนำไปวางในตู้เย็นที่มีหลอดฟลูออเรสเซนต์ 10 วัตต์ โดยระยะห่างระหว่างข้าวโพด และหลอดเท่ากับ 50 เซนติเมตร และควบคุมอุณหภูมิของตู้เย็นให้อยู่ที่ 11°C (รูปที่ 2.7) ทำการทดลองภาวะทดลองละ 5 ตัวอย่าง สังเกตการเปลี่ยนแปลงของข้าวโพดฝักอ่อนทุกๆ 3 วัน



รูปที่ 2.7 การทดสอบการนำเชื้อราและแบคทีเรียที่ทำให้ข้าวโพดเน่าเสีย โดยรูป ก) เป็นข้าวโพดที่ห่อด้วยฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ ข) เป็นข้าวโพดที่ห่อด้วยฟิล์มที่เคลือบด้วยสารที่สังเคราะห์ได้ และ ค) แสดงสถานะที่ใช้ในการทดลอง

2.8 การตรวจสอบคุณลักษณะของผง ฟิล์ม และ เชื้อจุลินทรีย์ที่ผ่านการทดสอบ

1) X-ray powder diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ศึกษาโครงสร้างผลึกของเฟส และคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นในผงที่สังเคราะห์โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ (2.2)

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

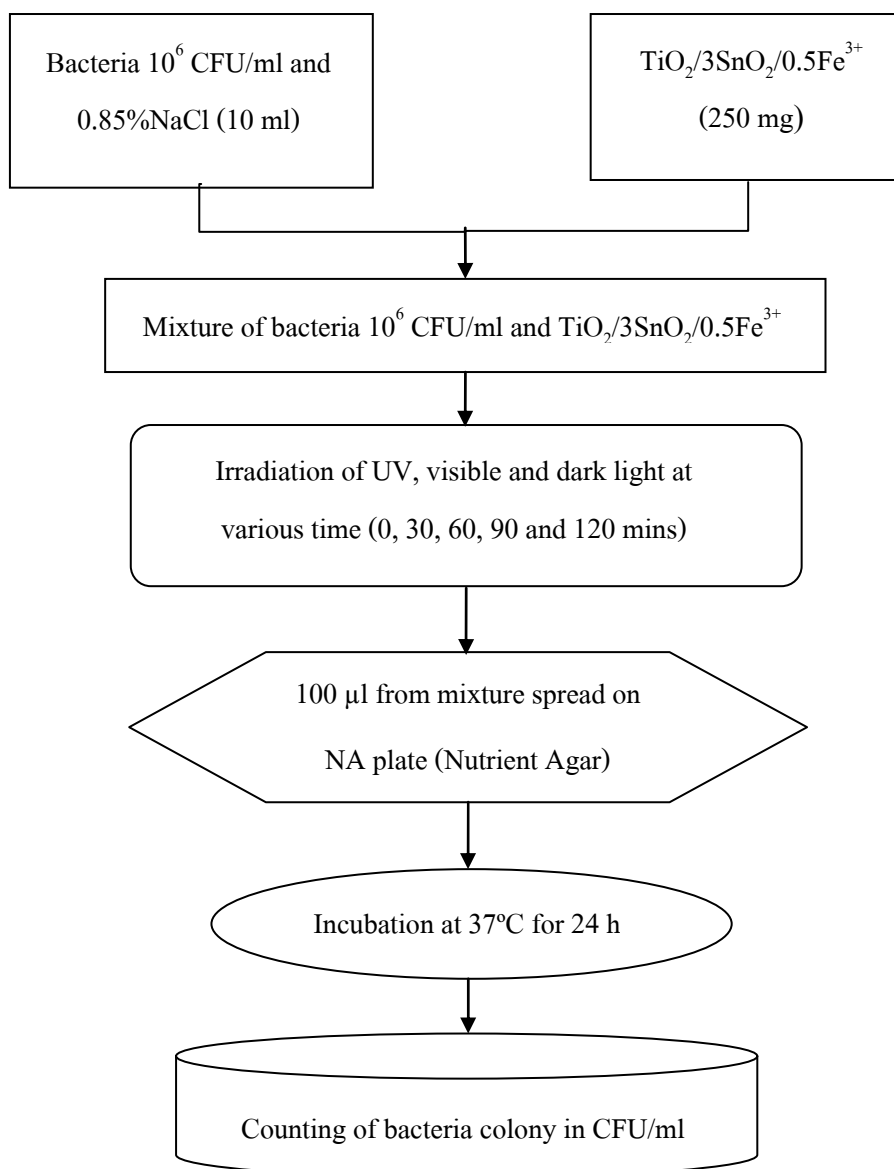
เมื่อ	t	คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (CuK α = 0.15406 นาโนเมตร)
	β	คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)
	θ	คือ มุมสะท้อน (องศา)

2) เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวด (SEM)

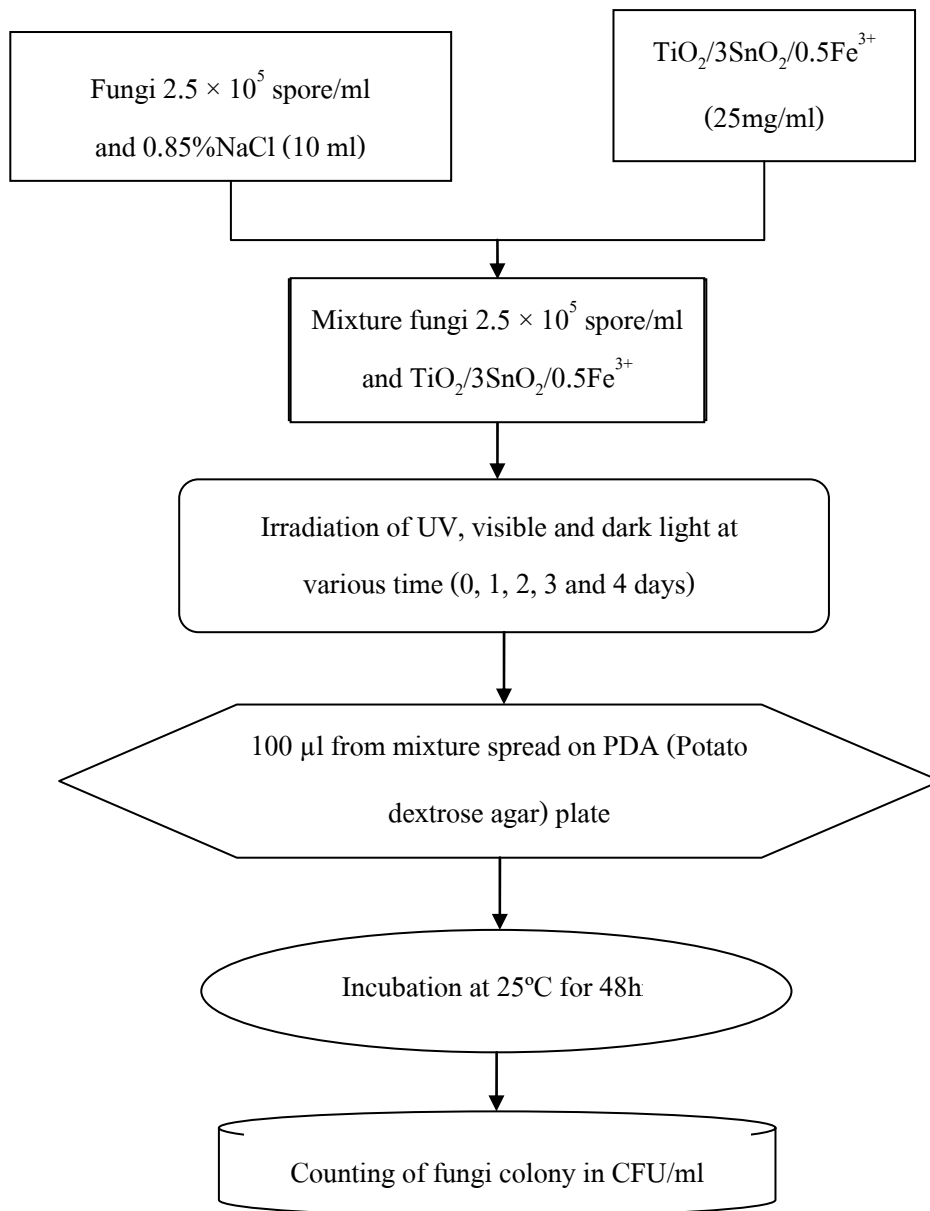
ตรวจดูโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ และพื้นผิวฟิล์มความหนาของฟิล์มที่เคลือบ 1 และ 2 ชั้น และวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาค TiO_2 และสารโดีปที่กระจายอยู่บนฟิล์มด้วยวิธี X-ray mapping ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวด (SEM; JEOL JSM-5800LV)

3) Ultraviolet-ฟลูออเรสเซนซ์ spectrophotometer (UV-VIS)

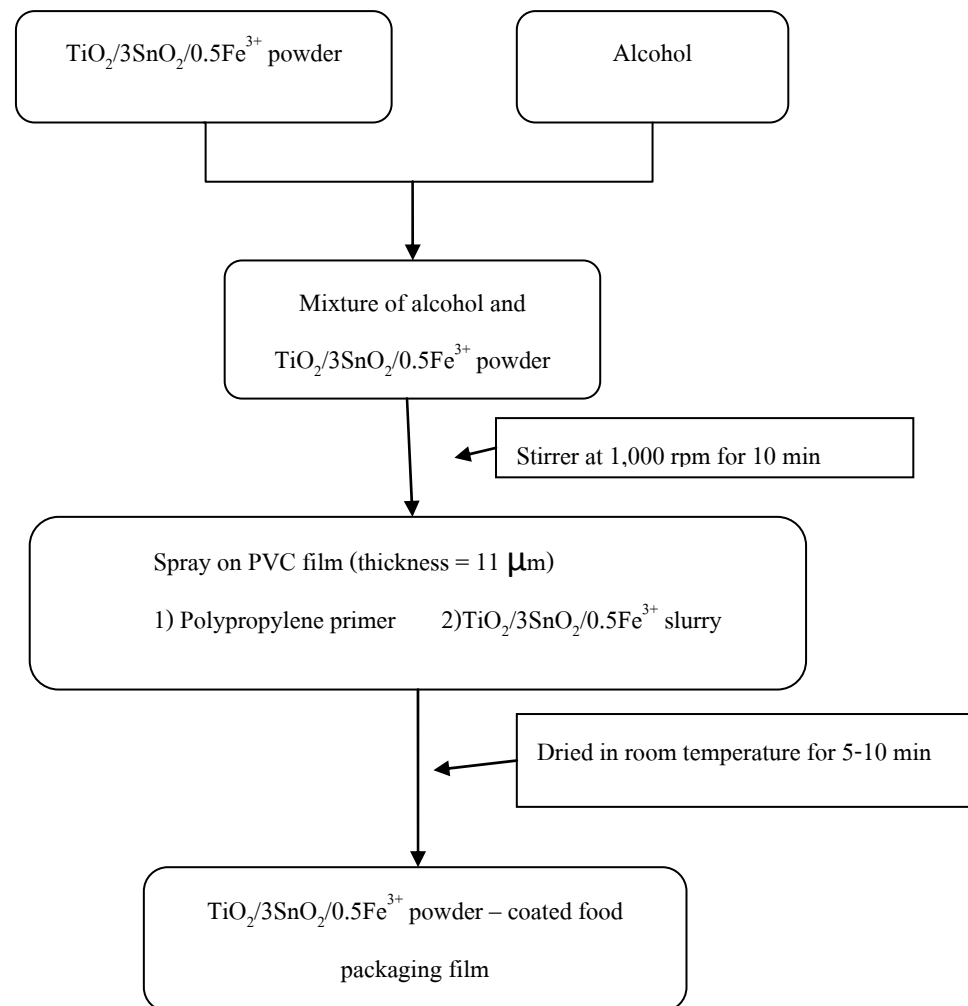
โดยทำการสแกนที่ความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร และวัดปริมาณความเข้มข้นสีเมทิลีนบลูเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) โดยเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่เมทิลีนบลูสามารถดูดกลืนได้



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเตรียมการทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียด้วยผง $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมการทดสอบการฆ่าเชื้อราด้วยผง $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการเตรียมการเคลือบฟิล์มด้วย $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ slurry

บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผล

จากการทดลองสังเคราะห์สารเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ ในรูปของผง และฟิล์มโดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผา ความหนาของชั้นฟิล์ม และปริมาณของสารได้ป SnO₂ และ Fe³⁺ เพื่อปรับปรุงให้สมบัติโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีขึ้น โฟโตแคตะลิสต์ที่เคลือบอยู่บนฟิล์ม พอลิไวนิลคลอไรด์ และนำฟิล์มที่เคลือบไปห่อข้าวโพดฝักอ่อนทำให้ยืดอายุผักและผลไม้ได้นานกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการเคลือบ

3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการแปรผันอุณหภูมิที่ใช้เผาตั้งแต่ 300 – 600 °C หลังจากนำผงมาบดด้วยครกบดสารจะได้ผงลักษณะละเอียดเหมือนแป้งลักษณะของผงมีสีเทาถึงสีเหลือง ดังรูปที่ 3.1 พบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าผงมีลักษณะค่อนข้างกลมจับตัวกันเป็นก้อน ดังรูปที่ 3.2 เมื่อนำผงไปวิเคราะห์โครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้น ด้วย XRD พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 -500 °C แสดงดังรูปที่ 3.3 เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นถึง 600 °C เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นผลึกของอะนาเทสสูงขึ้น สำหรับผง TiO₂/3SnO₂/Fe³⁺ (รูปที่ 3.4) พบว่าอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นมีผลต่อความเป็นผลึกของเฟสอะนาเทสสูงขึ้นเช่นกัน และเริ่มเกิดเฟสรูไทล์ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27 °

3.1.2 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อขนาดอนุภาค

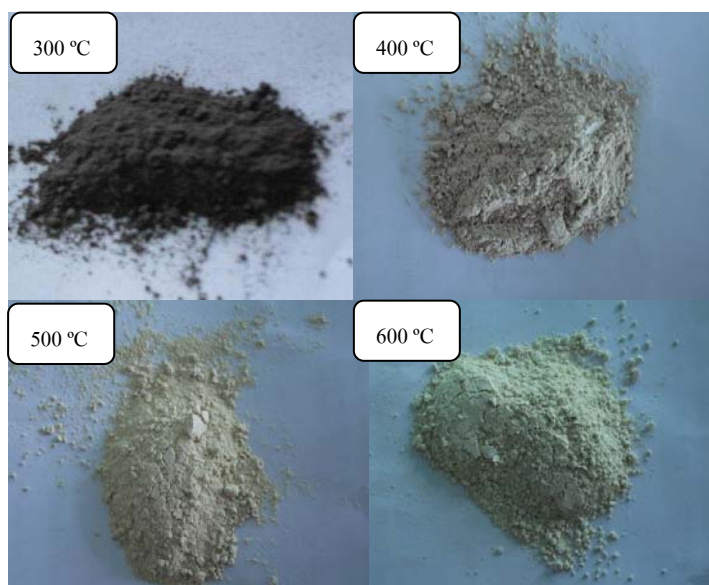
สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการแปรผันอุณหภูมิที่ใช้การสังเคราะห์ตั้งแต่ 300 - 600 °C และบดด้วยครกบดสารได้ผงลักษณะละเอียด แล้วส่งวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Particle size analyzer ทำให้ทราบว่าเมื่อเผาผงผสมที่อุณหภูมิ 400 °C ทำให้ได้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกสูตรที่มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด และการเผาผงที่อุณหภูมิ 300 °C ทำให้ได้ผงที่มีขนาดใหญ่กว่าการเผาที่อุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งผงมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร แต่เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณจากพีคที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (รูปที่ 3.3) โดยใช้สูตรของ Sherrer พบว่าขนาดผลึกของอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้มีขนาด 8.27, 33.10, 23.64 และ 33.10 nm เมื่ออุณหภูมิการเผาเป็น 300, 400, 500 และ 600 °C ตามลำดับ (ตารางที่ 3.1) ซึ่งแสดงว่าอนุภาคที่ได้

จากการสังเคราะห์จับตัวกันเป็นก้อนเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ สูตรต่างๆในรูปที่ 3.4 และตารางที่ 3.2 พบว่าผลของอุณหภูมิการเผาต่อขนาดผลึกไม่ชัดเจนและขนาดผลึกที่ได้อยู่ในช่วง 14-25 nm จากตารางที่ 3.2 และจากการสังเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM แล้วทำให้เห็นว่าผงมีลักษณะจับกันเป็นก้อน ทำให้ไม่ทราบขนาดที่แน่นอนจึงต้องวิเคราะห์สูตรที่มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Particle size analyzer อีกครั้งหนึ่งด้วยเครื่อง Zeta potential analyzer, Model Zeta PALS, Brookhaven อีกครั้งหนึ่ง ทำให้ทราบขนาดอนุภาคของ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ที่แน่นอนคือ 191 nm และสังเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเครื่อง BET Surface Area มีพื้นที่ผิว 117.16 ตารางเมตรต่อกรัมเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400°C โดยขนาดผลึกที่แท้จริงแสดงดังรูปที่ 3.5 พบว่ามีขนาดเฉลี่ย 20 nm ซึ่งมีค่าสอดคล้องกับผลจากการคำนวณพีค XRD

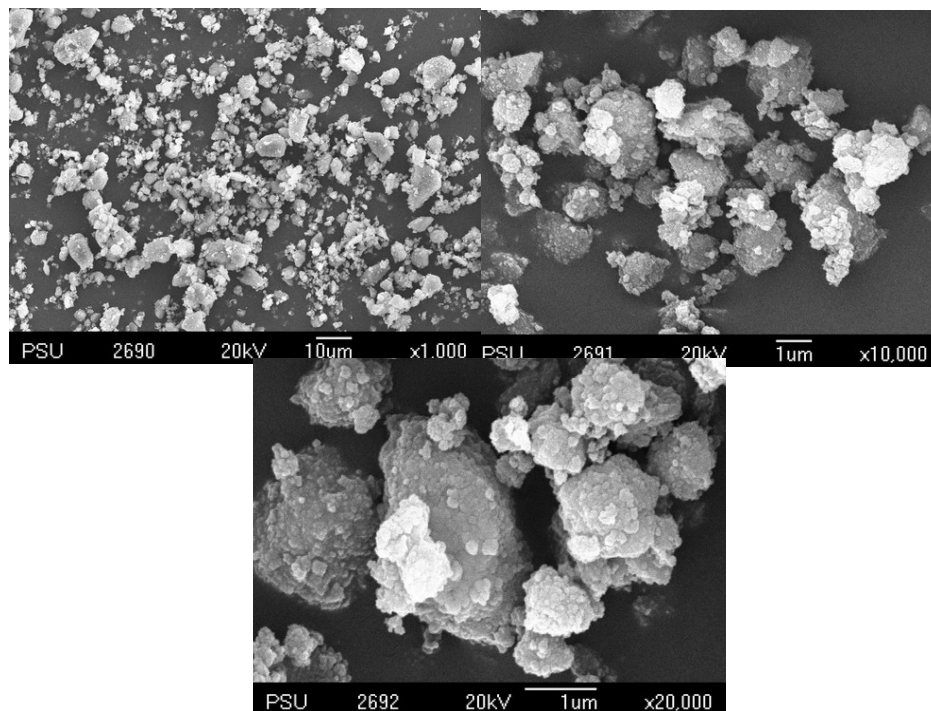
3.2 อิทธิพลของสารโด๊ป (Dopants)

3.2.1 อิทธิพลของสารโด๊ปต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อโด๊ป $3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ลงในสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 300 – 600°C วิเคราะห์โครงสร้างเฟสของผงที่เกิดขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3.4) ของผง TiO_2 เมื่อโด๊ป $3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ดูเหมือนว่าปริมาณสารโด๊ป Fe^{3+} เมื่อปริมาณของ SnO_2 คงที่ ที่ 3 mol% ไม่ค่อยมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสมากนัก โดยที่อุณหภูมิช่วง $300\text{-}500^\circ\text{C}$ ให้เฟสอะนาทาส อย่างเดียว แต่ที่อุณหภูมิการเผา 600°C เฟสอะนาทาสเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์ ซึ่งปนอยู่เพียงเล็กน้อย (<5%) (ตารางที่ 3.3)



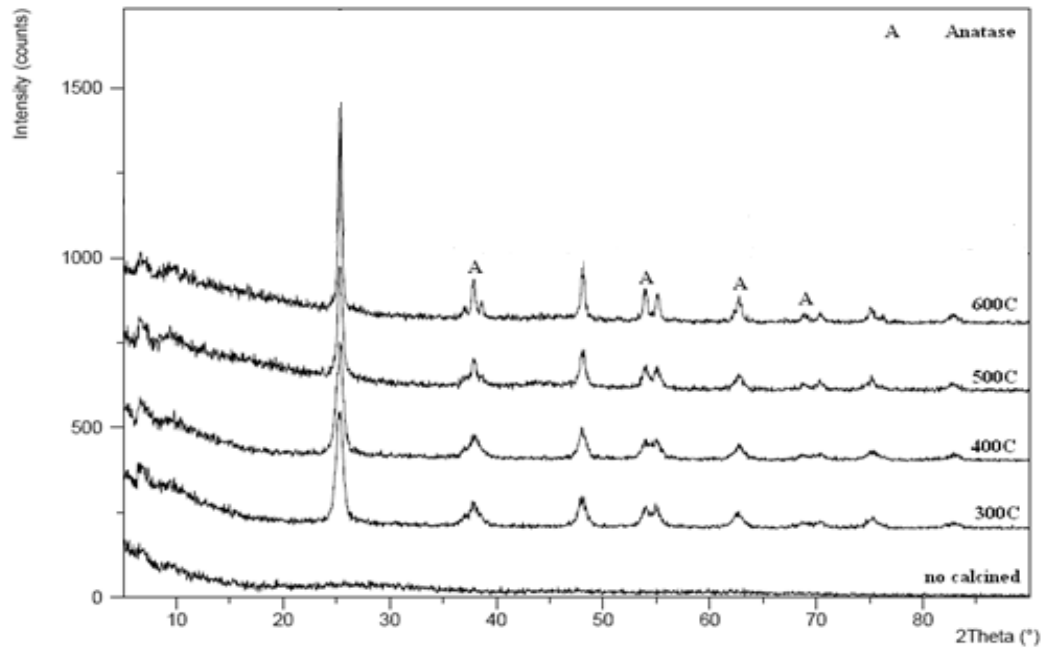
รูปที่ 3.1 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่ 300, 400, 500 และ 600°C



รูปที่ 3.2 ภาพถ่าย SEM ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้ปด้วย $3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ เเผาที่อุณหภูมิ 400°C

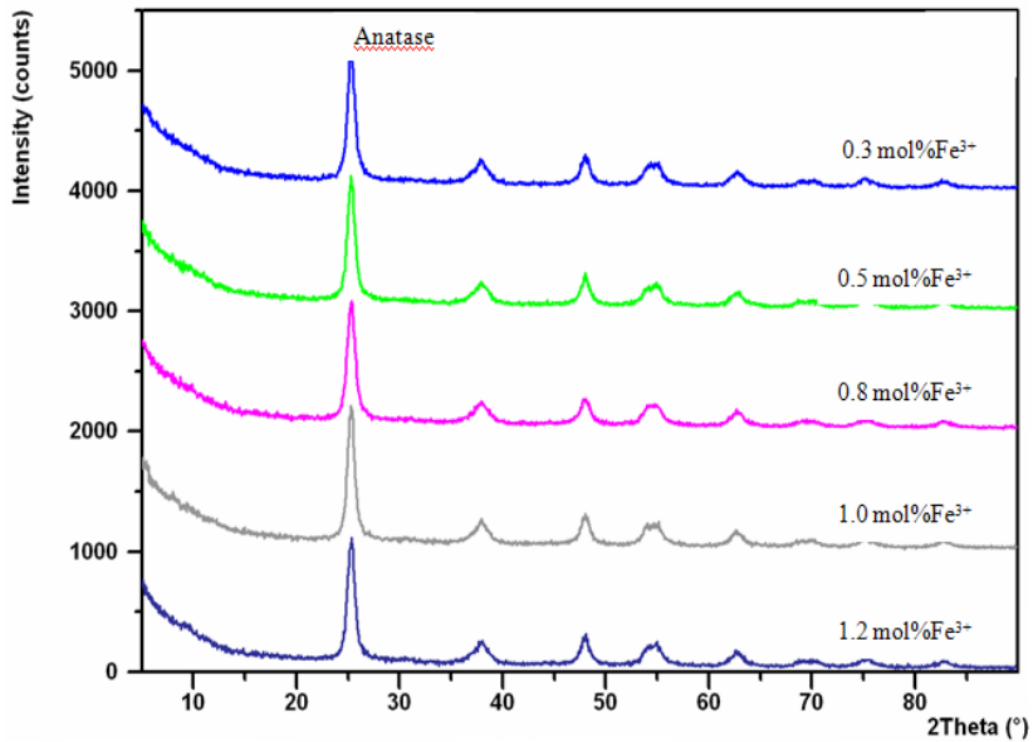
ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของผง TiO_2 เเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	ขนาดผลึก (nm)		ปริมาณเฟส (%)	
	อะนาเทส	รูไทล์	อะนาเทส	รูไทล์
300	8.27	-	100	0
400	33.10	-	100	0
500	23.64	-	100	0
600	33.10	-	100	0



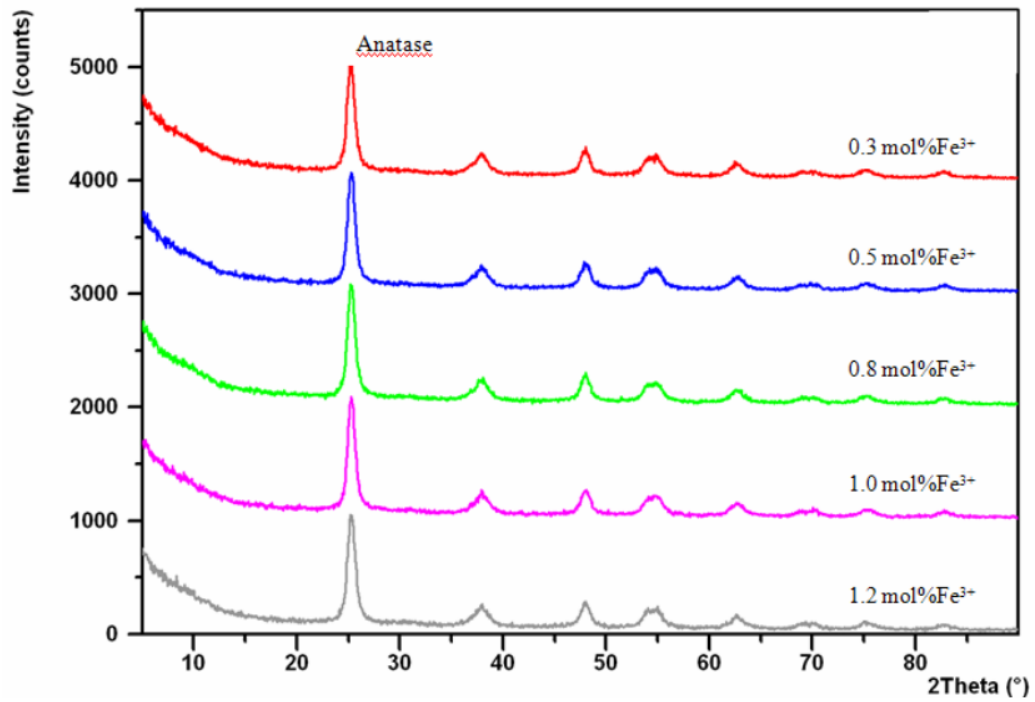
รูปที่ 3.3 ผลการวิเคราะห์ XRD ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่ออุณหภูมิเผา 300 - 600 °C

ก) TiO₂/3SnO₂/Fe³⁺ เเผาที่อุณหภูมิ 300 °C

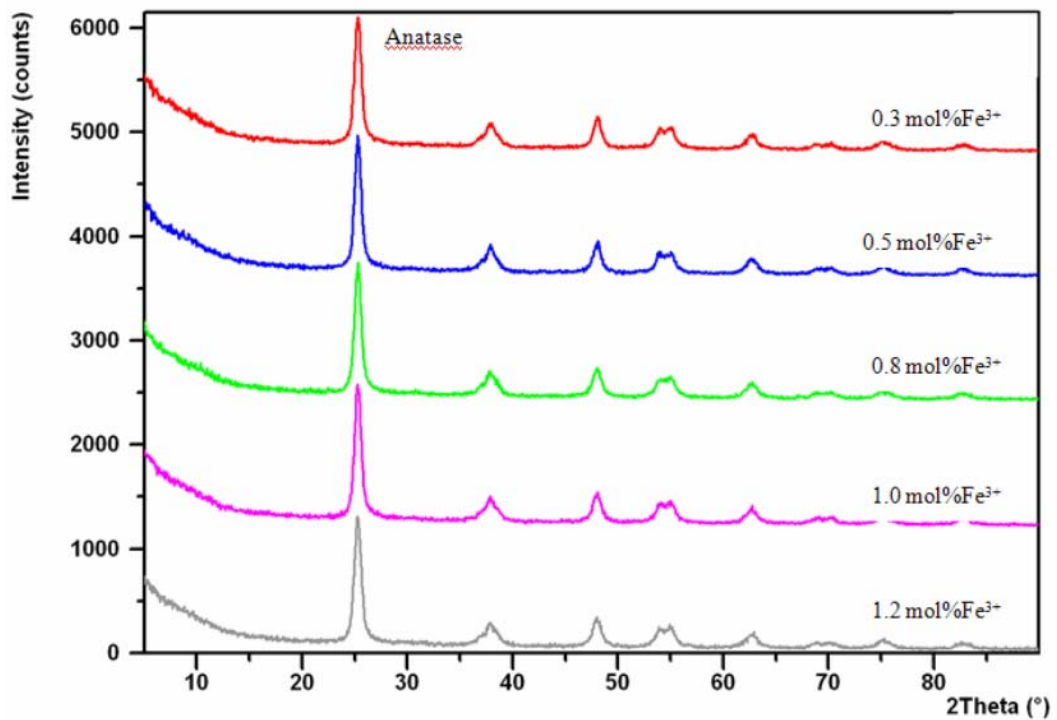


รูปที่ 3.4 XRD spectrum ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปสาร TiO₂/3SnO₂ /Fe³⁺ ก) เเผาที่อุณหภูมิ 300 °C ข) เเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ค) เเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ง) เเผาที่อุณหภูมิ 600 °C

ข) $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เเผาที่อุณหภูมิ 400°C

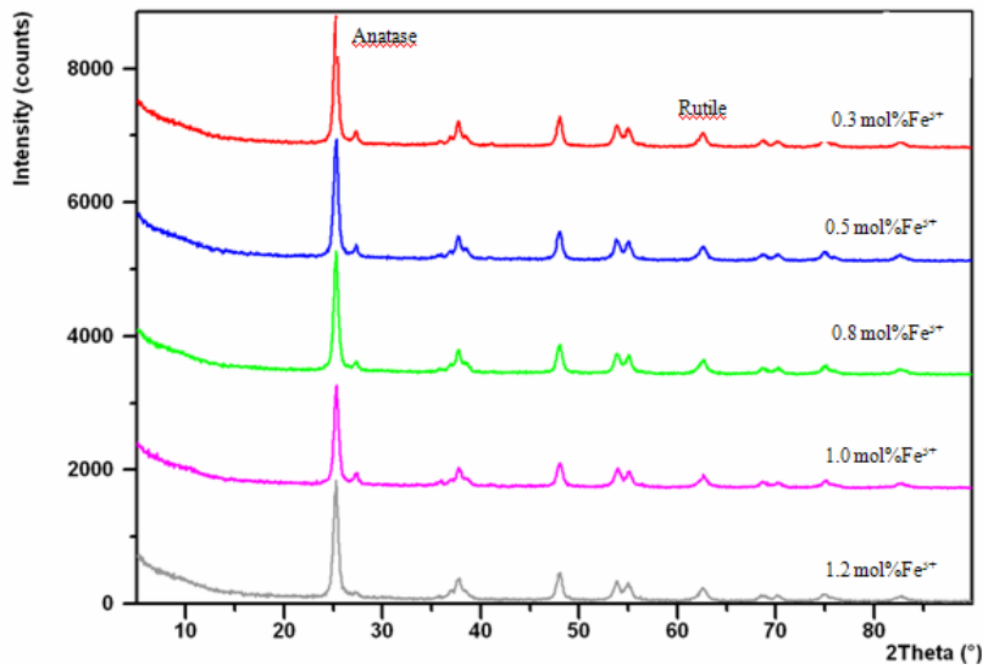


ค) $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เเผาที่อุณหภูมิ 500°C

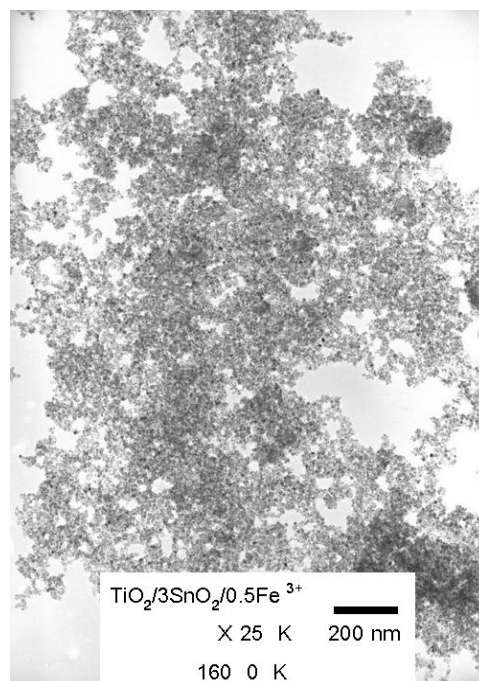


รูปที่ 3.4 (ต่อ) XRD spectrum ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปสาร $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ก) เเผาที่อุณหภูมิ 300°C ข) เเผาที่อุณหภูมิ 400°C ค) เเผาที่อุณหภูมิ 500°C ง) เเผาที่อุณหภูมิ 600°C

ง) $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เเผาที่อุณหภูมิ 600°C



รูปที่ 3.4 (ต่อ) XRD spectrum ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปสาร $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ก) เเผาที่อุณหภูมิ 300°C ข) เเผาที่อุณหภูมิ 400°C ค) เเผาที่อุณหภูมิ 500°C ง) เเผาที่อุณหภูมิ 600°C



รูปที่ 3.5 ภาพถ่าย TEM ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วย $3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ เเผาที่อุณหภูมิ 400°C

ตารางที่ 3.2 ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เหนืออุณหภูมิต่างๆ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง BET Surface Area

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดอนุภาค (μm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$		
300	14.82	1.24
400	14.38	1.39
500	14.88	1.29
600	15.75	1.23
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$		
300	23.59	0.82
400	12.01	1.64
500	15.29	1.41
600	13.29	1.4
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$		
300	22.56	0.88
400	12.11	1.55
500	13.75	1.41
600	21.94	0.74
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$		
300	19.61	1.02
400	14.37	1.44
500	14.46	1.31
600	19.02	1.04
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$		
300	25.57	0.79
400	13.84	1.44
500	19.72	1.17
600	14.23	1.39

ตารางที่ 3.3 ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เหนืออุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดผลึก (nm)		ปริมาณเฟส (%)	
	อะนาเทส	รูไทล์	อะนาเทส	รูไทล์
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$				
300	16.29	-	100	-
400	18.46	-	100	-
500	15.04	-	100	-
600	20.39	33.25	98.36	1.64
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$				
300	23.68	-	100	-
400	16.53	-	100	-
500	15.04	-	100	-
600	20.69	41.48	98.32	1.68
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$				
300	10.37	-	100	-
400	20.59	-	100	-
500	13.80	-	100	-
600	18.02	20.27	99.77	0.23
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$				
300	27.31	-	100	-
400	16.52	-	100	-
500	33.08	-	100	-
600	18.02	24.37	95.14	4.89
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$				
300	33.20	-	100	-
400	18.44	-	100	-
500	27.59	-	100	-
600	16.54	15.75	97.32	2.68

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สามารถนำมาคำนวณหาร้อยละของอะนาเทสและรูไทล์ (ตารางที่ 3.1) ได้ดังสมการที่ 3.1, 3.2 และ 3.3 (Sheng et al., 2006)

$$W_a = k_a A_a / (k_a A_a + A_r + k_b A_b) \quad (3.1)$$

$$W_r = A_r / (k_a A_a + A_r + k_b A_b) \quad (3.2)$$

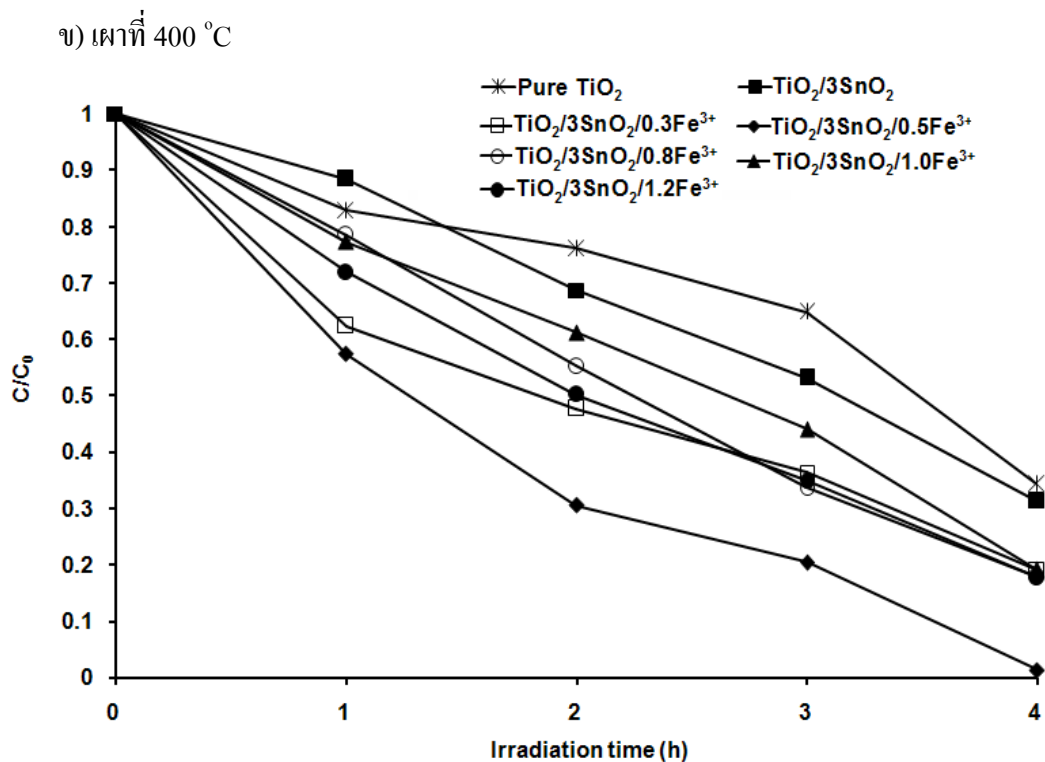
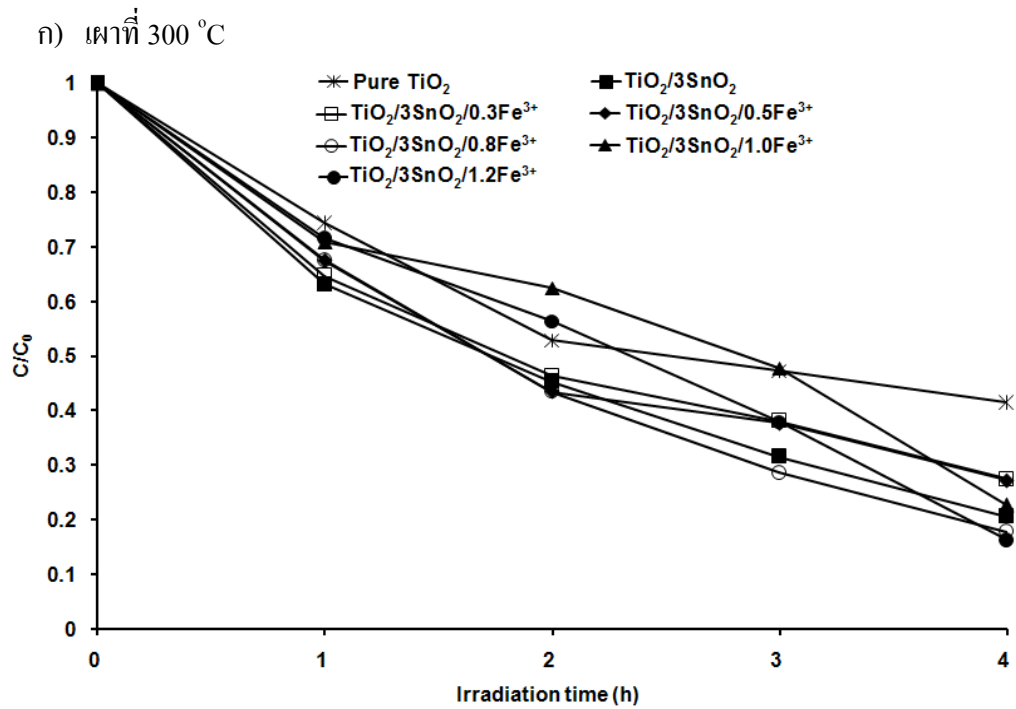
$$W_b = k_b A_b / (k_a A_a + A_r + k_b A_b) \quad (3.3)$$

เมื่อ W_a , W_r และ W_b คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟสอะนาเทส รูไทล์ และบรูกไคต์ ตามลำดับ A_a , A_r และ A_b คือ ความเข้มของพีคอะนาเทส (101) พีครูไทล์ (110) และพีคบรูกไคต์ (121) ตามลำดับ ส่วนสัมประสิทธิ์ k_a และ k_b มีค่าเท่ากับ 0.886 และ 2.721 ตามลำดับ

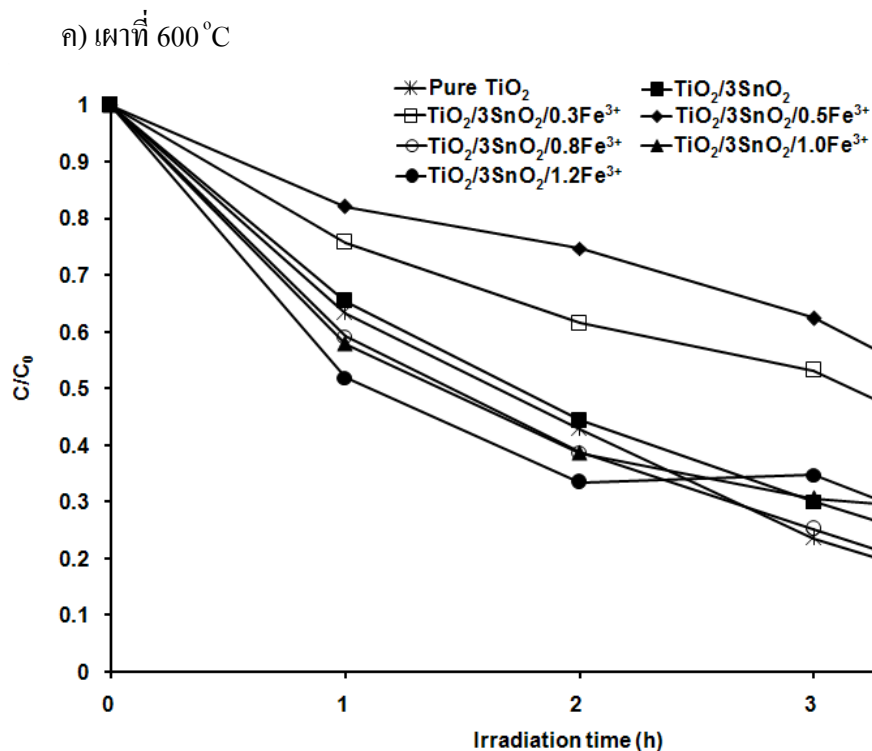
ตารางที่ 3.3 แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกที่เตรียมได้อยู่ในระดับนาโนเมตร และพบว่าการเติม Fe^{3+} ลงไปในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณของ SnO_2 คงที่ 3 mol% ไม่ค่อยมีผลต่อขนาดผลึกของสาร สำหรับตัวอย่าง $TiO_2/3SnO_2/0.5Fe^{3+}$ พบว่าขนาดผลึกที่คำนวณได้สอดคล้องกับผลจากภาพ TEM ในรูปที่ 3.5 คือมีขนาดประมาณ 16.53 nm และ 20 nm ตามลำดับ นอกจากนี้ทำให้เฟสรูไทล์เกิดได้ที่อุณหภูมิ 600 °C

3.2.2 อิทธิพลของสารเติม $3SnO_2/Fe^{3+}$ ต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

พิจารณารูปที่ 3.6 แสดงผลการย่อยสลายเมทิลีนบลูที่เวลารับรังสียูวีผ่านไป 4 ชั่วโมง ผงที่ได้ด้วย $3SnO_2/0.5Fe^{3+}$ และเผาที่อุณหภูมิ 400 °C สามารถย่อยสลายได้ดีที่สุดและเมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์สามารถย่อยสลายได้ 98.7% ดังตารางที่ 3.4 ซึ่งสูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เติม และสูงกว่าผงที่ได้เฉพาะ SnO_2 3mol% แต่เมื่อนำผงที่เผาที่อุณหภูมิสูงคือ 600 °C ผงที่ได้ด้วย $3SnO_2$ และ $3SnO_2/Fe^{3+}$ ให้ผลในการย่อยสลายน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีตัวเติม ทั้งนี้เฉพาะที่อุณหภูมิการเผา 600 °C เฟสอะนาเทสเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์บางส่วน (<5%) ทำให้ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลง จากรูปที่ 3.6x เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่าปริมาณสารเติม Fe^{3+} ที่เหมาะสม คือ 0.5 mol% ปริมาณ Fe^{3+} ที่มากกว่า 0.5 mol% ทำให้ผลของปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวของอนุภาคมีค่าลดลงจาก 1.64 m²/g เหลือเพียง 1.44 m²/g นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมคือ 400 °C เพราะความเป็นผลึกของเฟสอะนาเทสสมบูรณ์กว่าที่อุณหภูมิ 300 °C แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปเช่น 600 °C ก็ทำให้เกิดเฟสรูไทล์ปนเปื้อนออกมาตามที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C_0 ของเมทิลีนบลู โดยผง TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$ ภายใต้เวลาในการรับรังสียูวีของผง ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ ก) 300 °C ข) 400 °C และ ค) 600 °C



รูปที่ 3.6 (ต่อ) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C_0 ของเมทิลีนบลู โดยผง TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$ ภายใต้เวลาในการรับรังสียูวีของผง ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ ก) 300 °C ข) 400 °C และ ค) 600 °C

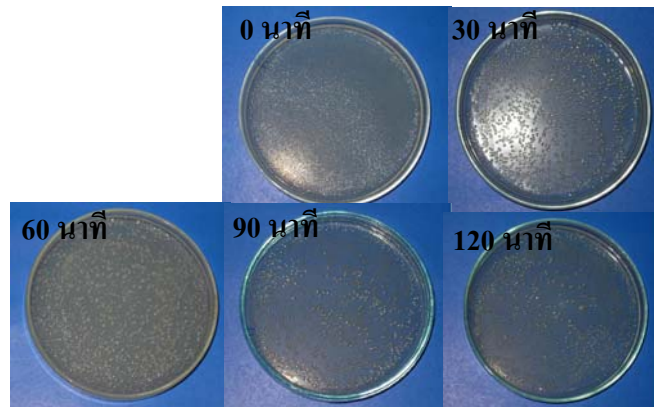
ตารางที่ 3.4 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู (MB) โดยผง TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ และ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ใต้ Fe^{3+} ที่ mol% ต่างๆ ที่เวลารับรังสียูวี 4 ชั่วโมง อุณหภูมิสังเคราะห์ 300, 400 และ 600 °C

Sample	% Degradation of MB		
	300 °C	400 °C	600 °C
TiO_2	58.6	65.7	89.3
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$	79.4	68.8	82.8
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$	72.6	81.1	66.3
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$	72.8	98.7	58.8
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$	82.3	82.2	88.4
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$	77.4	80.9	72.9
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$	83.8	82.3	81.2

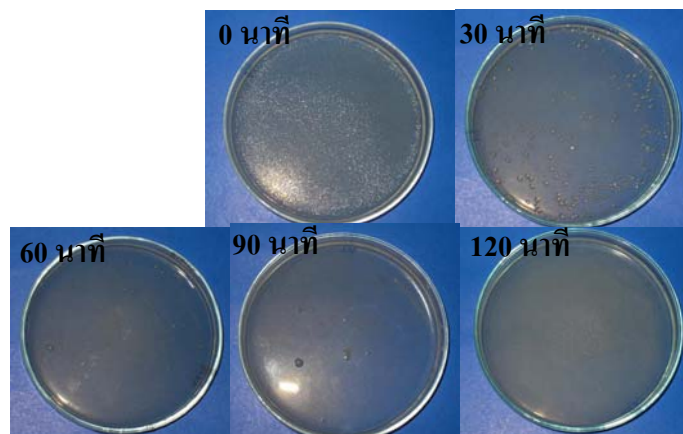
3.3 ผลการฆ่าเชื้อราและแบคทีเรียของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

3.3.1 ผลการฆ่าเชื้อ *E. coli*

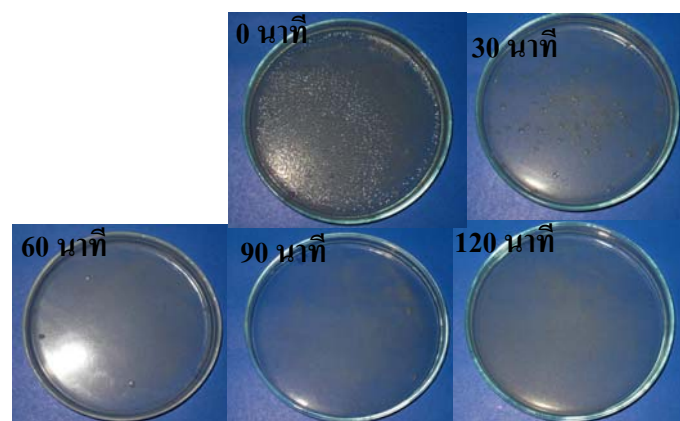
ก) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ในที่มืดโดยไม่ได้รับแสงใดๆ



ข) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงฟลูออเรสเซนต์

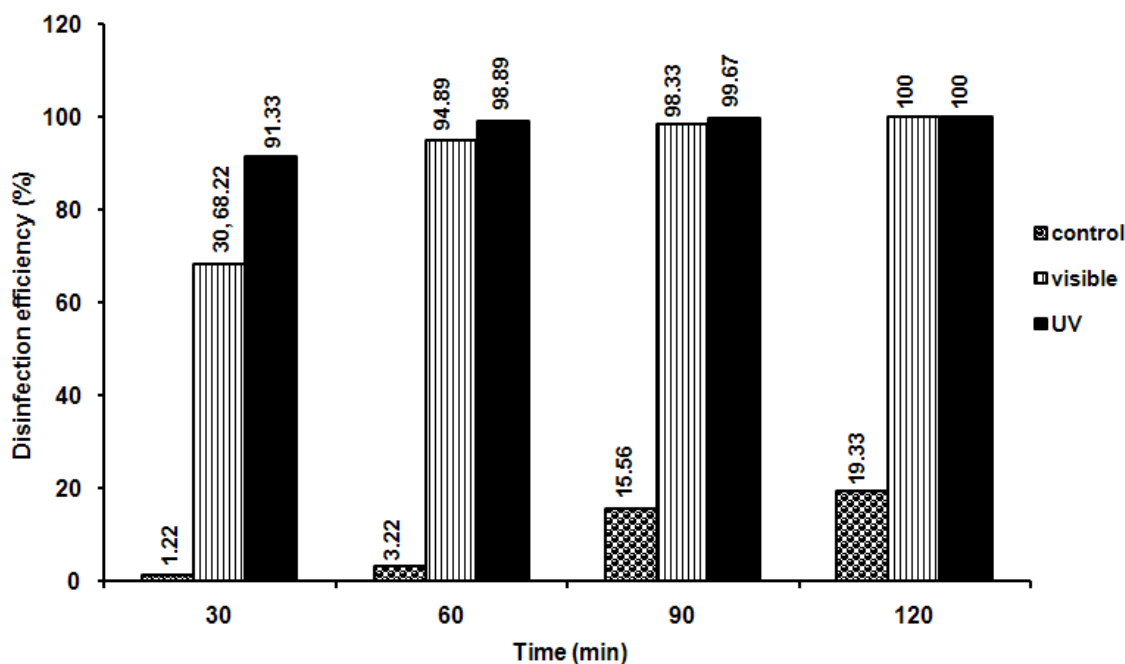


ค) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงยูวี



รูปที่ 3.7 การฆ่าเชื้อ *E. coli* ที่เวลาต่างๆ เมื่อมีผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

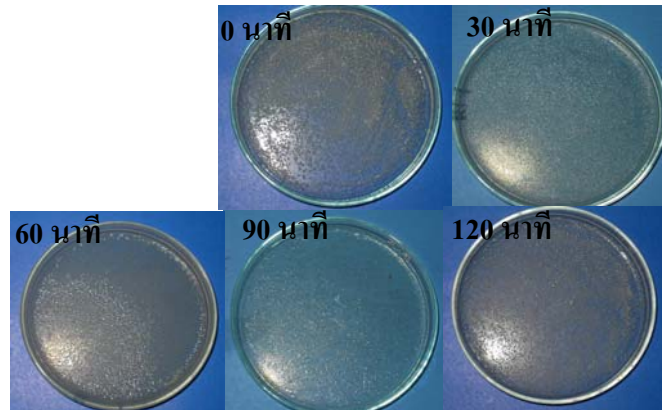
ในการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E. coli* ด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ โดยทำการทดลองในภาวะที่มีเชื้อ *E. coli* และ ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ภายใต้แสงยูวี แสงฟลูออเรสเซนต์ และในภาวะที่ไม่มีแสง (ชุดควบคุม) เมื่อเวลาผ่านไปสังเกตการณ์ทดลองพบว่าในภาวะที่มีแสงยูวีมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อดีที่สุดและเกิดขึ้นในระยะเวลาสั้น (รูปที่ 3.7 ค) เมื่อเวลาการทดลองสำหรับแสงยูวีผ่านไป 30 นาที ผลการฆ่าเชื้อได้ 91.33% และผลในการฆ่าเชื้อเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆจนเวลาผ่านไป 120 นาทีสามารถฆ่าเชื้อได้ 100% (รูปที่ 3.8) สำหรับการทดลองที่ภาวะแสงฟลูออเรสเซนต์ (รูปที่ 3.7 ข) ผลการฆ่าเชื้อมีแนวโน้มไปในทางเดียวกับแสงยูวี คือ สามารถฆ่าเชื้อได้ 100% ที่เวลา 120 นาที (รูปที่ 3.8) แต่เมื่อผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบบที่เรียที่ภาวะไม่มีแสงร่วมทำให้ผลการฆ่าเชื้อได้ไม่ดี (รูปที่ 3.7 ก) และเมื่อเวลาการทดลองผ่านไป 120 นาที ผลการฆ่าเชื้อได้ 19.33% (รูปที่ 3.8) ซึ่งผลจากการทดลองที่ได้สอดคล้องกับทฤษฎีของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทำงานในภาวะที่มีแสง



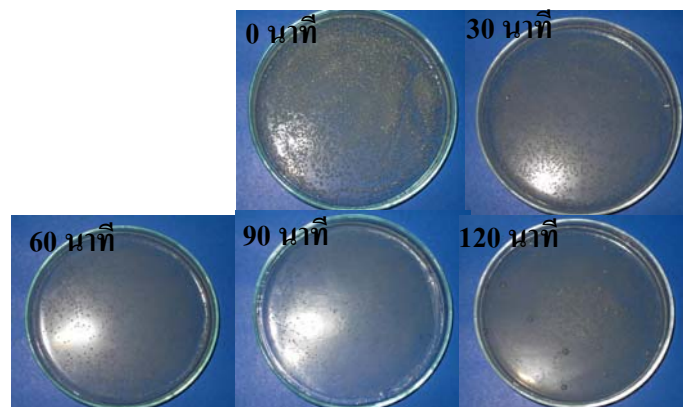
รูปที่ 3.8 การฆ่าเชื้อ *E. coli* โดยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ เมื่อวางตัวอย่างโดยไม่ได้รับแสง ได้รับแสงฟลูออเรสเซนต์ และได้รับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ

3.3.2 ผลการฆ่าเชื้อ *Salmonella typhi*

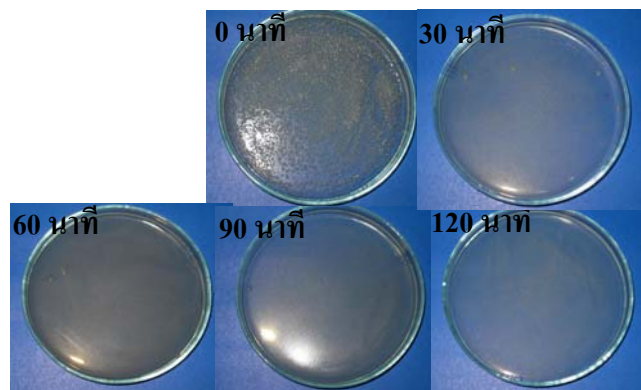
ก) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ในที่มืดโดยไม่ได้รับแสงใดๆ



ข) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงฟลูออเรสเซนต์

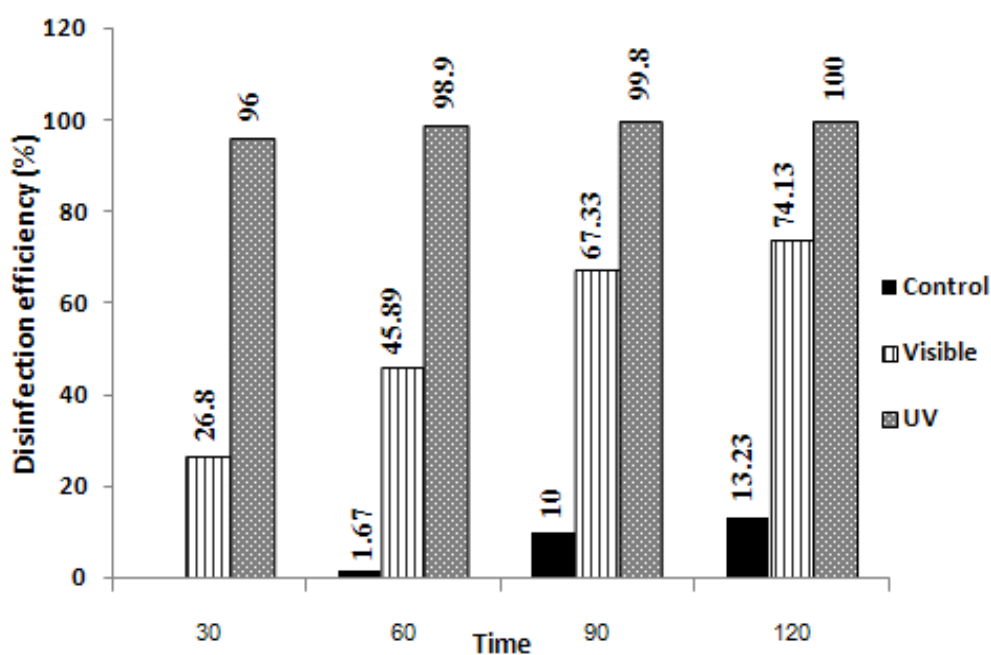


ค) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงยูวี



รูปที่ 3.9 การฆ่าเชื้อ *Salmonella typhi* ที่เวลาต่างๆ เมื่อมีผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

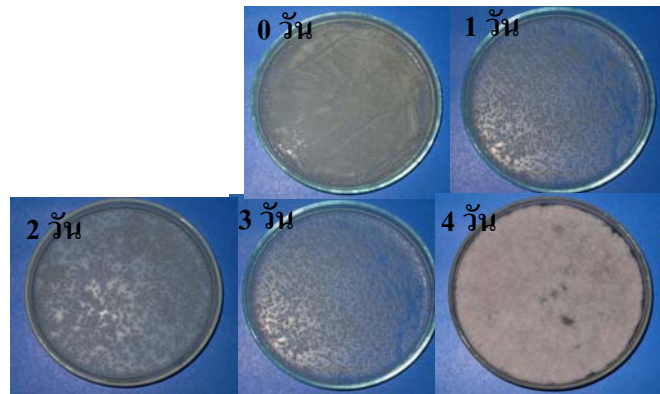
ในการทดลองการฆ่าเชื้อ *Salmonella typhi* ทำการทดลองคล้ายกับการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E. coli* ด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ โดยทำการทดลองในภาวะที่มีเชื้อ *Salmonella typhi* เริ่มต้น และ ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ภายใต้แสงยูวี แสงฟลูออเรสเซนต์ และในสภาวะที่ไม่มีแสง (ชุดควบคุม) เมื่อเวลาผ่านไปพบว่าในภาวะที่มีแสงยูวีทำให้ผงมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อได้ดีที่สุดและเกิดขึ้นในระยะเวลาสั้น (รูปที่ 3.9 ก) เมื่อเวลาการทดลองสำหรับแสงยูวีผ่านไป 30 นาที ผลการฆ่าเชื้อได้ 96% และผลในการฆ่าเชื้อเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆจนเวลาผ่านไป 120 นาทีสามารถฆ่าเชื้อได้ 100% (รูปที่ 3.10) สำหรับการทดลองที่สภาวะแสงฟลูออเรสเซนต์ (รูปที่ 3.9 ข) ผลการฆ่าเชื้อน้อยกว่าผลของการเชื้อ *Salmonella typhi* คือ เมื่อเวลาผ่านไป 30 นาทีสามารถฆ่าเชื้อได้ 26.8% และเมื่อเวลาผ่านไป 120 นาทีสามารถฆ่าเชื้อได้ 74.13% (รูปที่ 3.10) แต่เมื่อผงทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อที่ภาวะไม่มีแสงร่วมทำให้ผลการฆ่าเชื้อได้ไม่ดี (รูปที่ 3.9 ก) และเมื่อเวลาการทดลองผ่านไป 120 นาที ผลการฆ่าเชื้อได้เพียง 13.23% (รูปที่ 3.10) ซึ่งผลจากการทดลองที่ได้สอดคล้องกับทฤษฎีของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ที่ว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทำงานในภาวะที่มีแสง



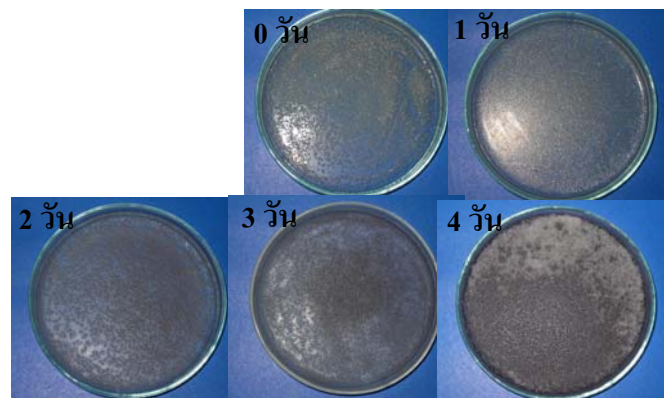
รูปที่ 3.10 การฆ่าเชื้อ *Salmonella typhi* โดยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ เมื่อวางตัวอย่างโดยไม่ได้รับแสง ได้รับแสงฟลูออเรสเซนต์ และได้รับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ

3.3.3 ผลการฆ่าเชื้อ *Fusarium* sp.

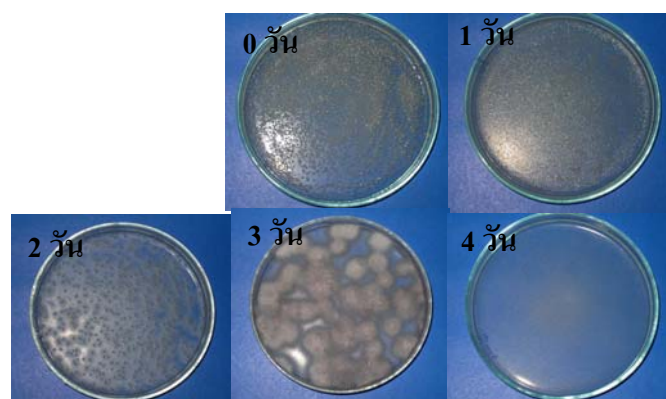
ก) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ในที่มืดโดยไม่ได้รับแสงใดๆ



ข) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงฟลูออเรสเซนต์

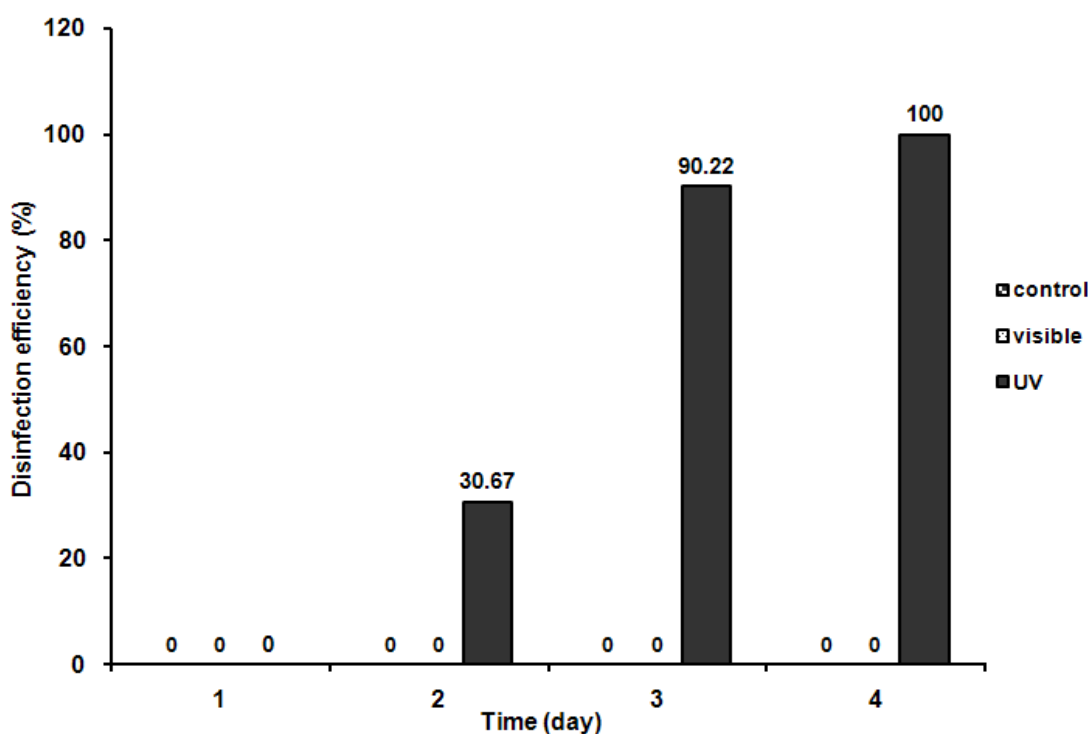


ค) ผลการทดสอบเมื่อวางไว้ให้รับแสงยูวี



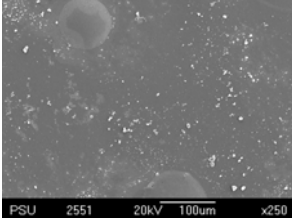
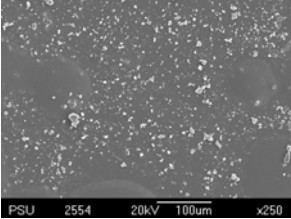
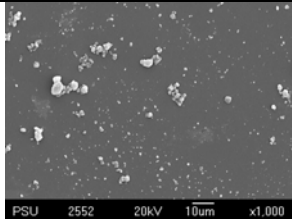
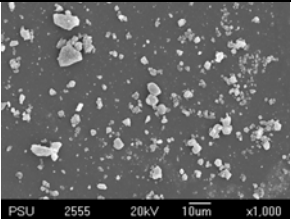
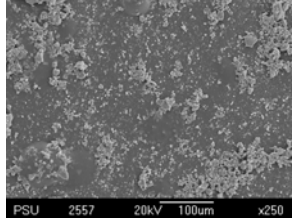
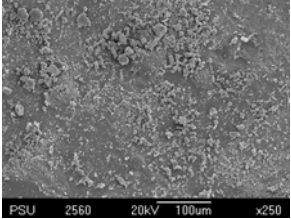
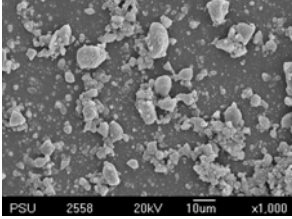
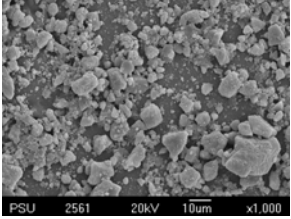
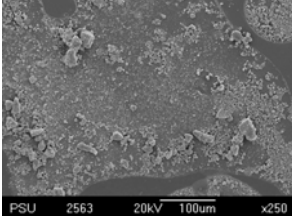
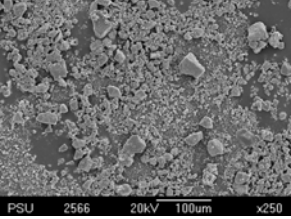
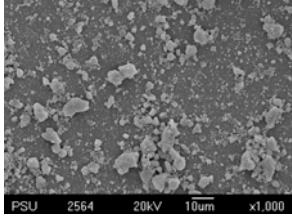
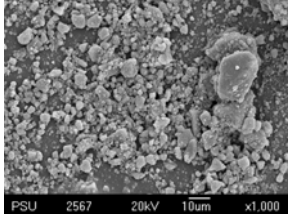
รูปที่ 3.11 การฆ่าเชื้อ *Fusarium* sp. ของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

ในการทดสอบการฆ่าเชื้อรา *Fusarium* sp. ด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ได้ทำการทดลองที่ภาวะเดียวกันกับการทดสอบเชื้อแบคทีเรีย แต่ระยะเวลาในการทดสอบนานกว่า เพราะเชื้อรามีโครงสร้างเซลล์ที่ต่างจากแบคทีเรีย จากรูปที่ 3.11 แสดงผลเมื่อวางไว้ที่ภาวะการรับแสงต่างๆ จากผลการทดลองเมื่อวางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 4 วัน ผลการฆ่าเชื้อราได้ 90.22% และฆ่าเชื้อราได้ 100% เมื่อเวลารับแสงยูวีผ่านไป 5 วัน (รูปที่ 3.12) ส่วนการทดลองโดยให้รับแสงธรรมชาติและไม่ให้รับแสงใดๆ ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อของผงไม่สามารถฆ่าเชื้อได้ในเวลาที่ทำการทดลอง(รูปที่ 3.11 ก-ข) ถ้าเพิ่มปริมาณผงหรือเพิ่มระยะเวลาในการทดลอง ผลของการฆ่าเชื้ออาจจะดีขึ้น



รูปที่ 3.12 การฆ่าเชื้อ *Fusarium* sp. โดยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ เมื่อวางตัวอย่างโดยไม่ได้รับแสง ได้รับแสงฟลูออเรสเซนต์ และได้รับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ

3.4 ผลการเคลือบผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ บนฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์

ตัวอย่าง/ กำลังขยาย	จำนวนชั้นความหนาฟิล์ม	
	1ชั้น	2ชั้น
ก) 1%w/v 250 เท่า		
1%w/v 1,000 เท่า		
ข) 5%w/v 250 เท่า		
5%w/v 1,000 เท่า		
ค) 10%w/v 250 เท่า		
10%w/v 1,000 เท่า		

รูปที่ 3.13 ภาพจาก SEM ของฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

จากผลการทดสอบการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ผลการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดที่เวลาทดสอบ 4 ชั่วโมง คือ ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ จึงนำผงสูตรนี้มาประยุกต์ใช้ทางด้านบรรจุภัณฑ์ผักและผลไม้ โดยนำผงซึ่งมีลักษณะค่อนข้างกลมเกาะตัวกันเป็นก้อนมาทำให้แขวนลอยในเอทิลแอลกอฮอล์ในอัตราส่วน 1%w/v, 5%w/v และ 10%w/v เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางโดยนำฟิล์มที่เคลือบแล้วไปตรวจลักษณะพื้นผิว และ ความสม่ำเสมอของผงที่กระจายตัวบนฟิล์มบางด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ผลที่ได้คือ เมื่อใช้ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ในสัดส่วน 1%w/v เคลือบลงบนฟิล์ม PVC ทำให้ได้ผงกระจายตัวบนฟิล์มแบบเบาบางมากทั้งการเคลือบแบบชั้นเดียวและ 2 ชั้น ดังรูปที่ 3.13 ก) และ เมื่อใช้ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ในสัดส่วน 5%w/v เคลือบลงบนฟิล์ม PVC ด้วยความหนา 1 ชั้นทำให้ได้ผงกระจายตัวบนฟิล์มอย่างสม่ำเสมอ แต่ปริมาณของผงน้อยเกินไป และเมื่อทำการเคลือบทับลงไปอีกชั้นเป็น 2 ชั้นในการเคลือบทำให้ได้ฟิล์มที่มีผงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและมีปริมาณผงที่เหมาะสมดังรูปที่ 3.13 ข) ส่วนการเคลือบโดยใช้ผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ในสัดส่วน 10%w/v เคลือบลงบนฟิล์ม PVC ด้วยความหนา 1 ชั้นทำให้ได้ฟิล์มที่มีผงกระจายตัวเป็นไม่สม่ำเสมอบางบริเวณหนาแต่บางบริเวณบาง แต่เมื่อเคลือบด้วยความหนา 2 ชั้นจะเห็นได้ว่าผงจะเกาะตัวกันเป็นก้อนๆในลักษณะที่ซ้อนทับกันดังรูปที่ 3.13ค) ซึ่งทำให้สีเปลี่ยนของผง

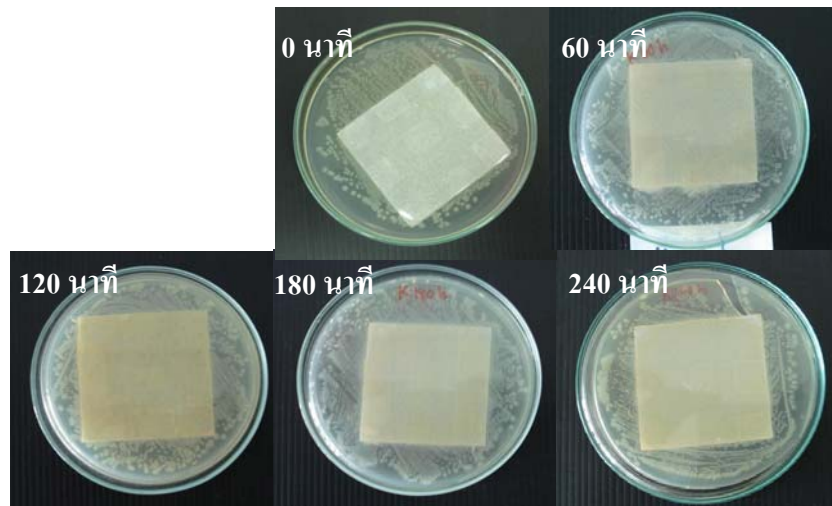
3.5 ผลการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราของฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$

3.5.1 ผลการฆ่าเชื้อ *E. coli*

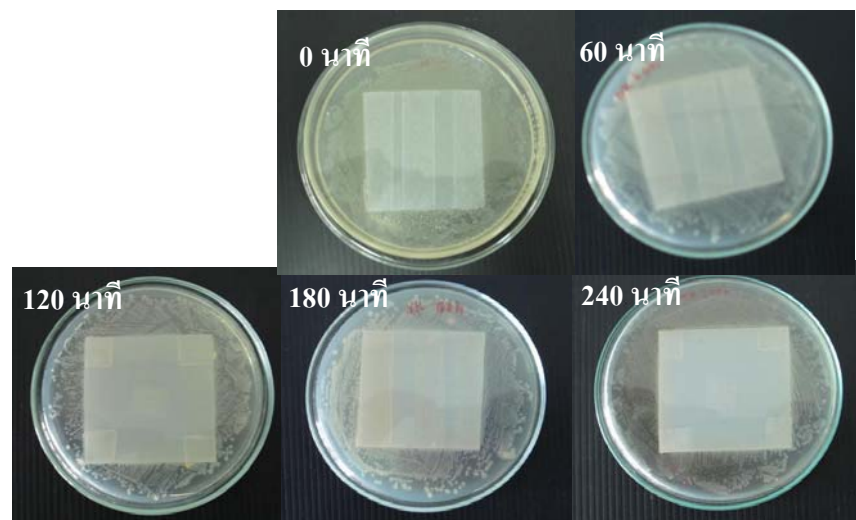
จากการนำฟิล์มที่ผ่านการเคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มาทดสอบการฆ่าเชื้อที่เวลาต่างๆ ผลการทดสอบเป็นดังรูปที่ 3.14 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเชื้อใต้ฟิล์มไม่ชัดเจนจึงต้องนำเชื้อบริเวณใต้ฟิล์มส่งวิเคราะห์เพื่อดูรูปร่างและโครงสร้างเซลล์ด้วยเครื่อง SEM ซึ่งเมื่อดูด้วย SEM ทำให้เห็นรูปร่างและโครงสร้างเซลล์ดังรูปที่ 3.15 จากรูปพบว่าเมื่อเวลาเริ่มต้นเมื่อดูด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายต่ำยังคงเห็นเชื้ออยู่กันเป็นโคโลนีกระจายอย่างสม่ำเสมอ และเมื่อดูด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายเพิ่มขึ้นสามารถมองเห็นถึงผนังของเซลล์เชื้อ *E. coli* ซึ่งมีลักษณะผิวเรียบ เซลล์มีลักษณะเต่งตึง และเมื่อเวลาการทดสอบผ่านไป 60 นาทีสำหรับฟิล์มที่เคลือบเมื่อดูด้วยกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายต่ำๆ มองไม่เห็นเชื้อในระดับโคโลนี แต่เมื่อเพิ่มกำลังขยายมองเห็นเซลล์ของเชื้อ *E. coli* ผนังเซลล์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโดยผนังเซลล์เริ่มถูกทำลาย (รูปที่ 3.15 ข) และเมื่อเวลาการทดลองผ่านไป 120 นาทีสำหรับฟิล์มที่เคลือบมองไม่เห็นในระดับโคโลนี และเมื่อเพิ่มกำลังขยายทำให้เห็นถึงระดับเซลล์ปรากฏว่าเซลล์ของเชื้อแบคทีเรียเหลือ้น้อยมากเซลล์ส่วนมากถูกทำลาย เซลล์มีลักษณะผนังเซลล์แตก (รูปที่ 3.15 ง) สำหรับฟิล์มที่ไม่เคลือบเมื่อนำมาทดสอบการฆ่าเชื้อเมื่อเวลารับแสงยูวีผ่านไป

240 นาทีสังเกตเห็นโคโลนีสี่มีจำนวนเพิ่มขึ้นและเมื่อมองในระดับเซลล์พบจำนวนเซลล์มีมากขึ้น และผนังเซลล์เรียบเป็นปกติ (รูปที่ 3.15 ค)

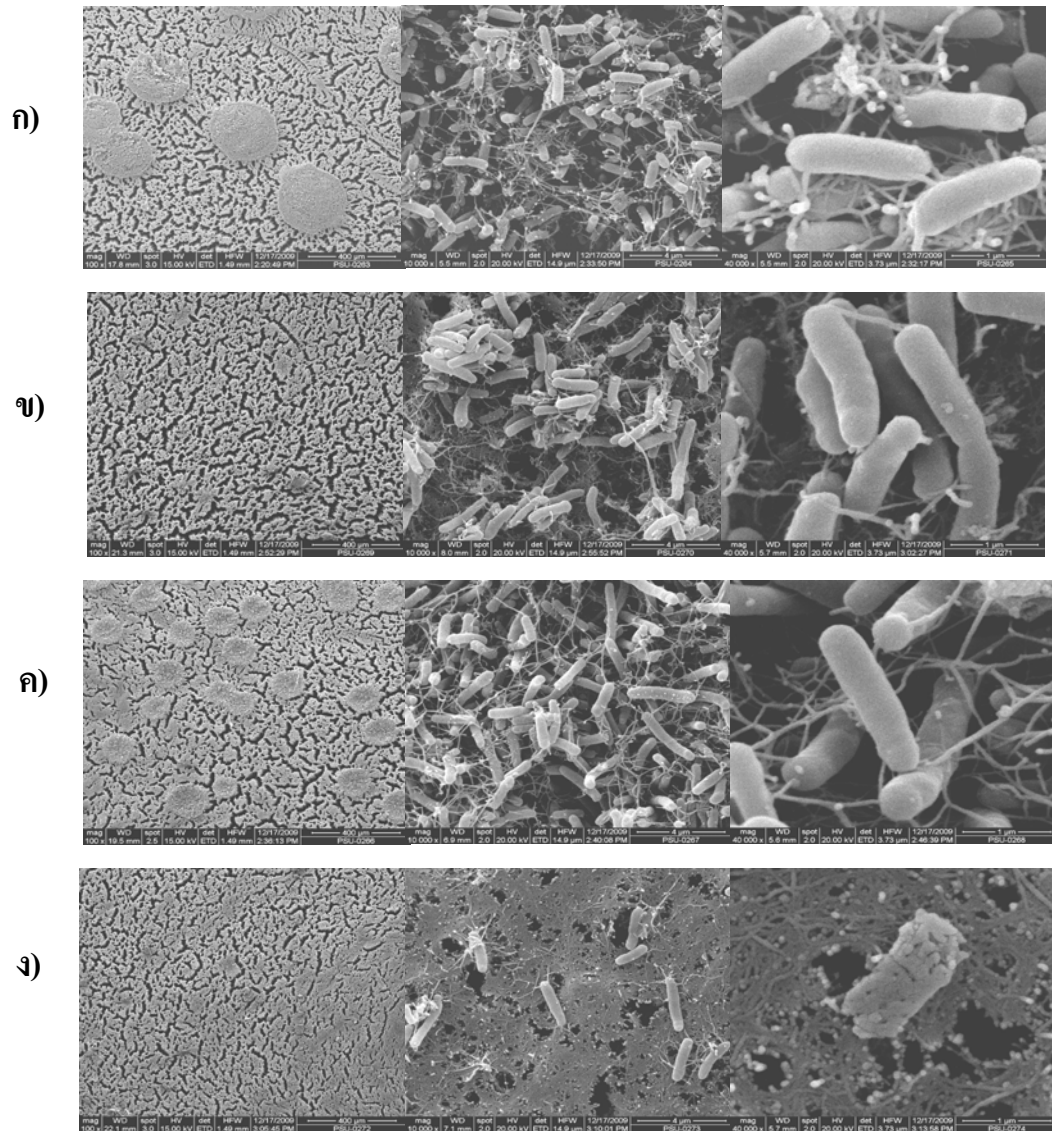
ก) फिल्मที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



ข) फिल्मที่ไม่ได้เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



รูปที่ 3.14 เชื้อ *E. coli* ที่เวลาต่างๆ เมื่อ ก) มีฟิล์มที่เคลือบผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และ ข) มีฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ วางไว้ในให้รับแสงยูวี ที่เวลาต่างๆ



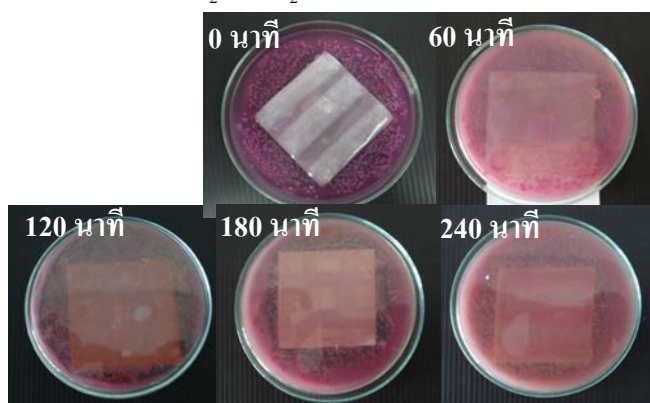
รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *E. coli* หลังทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มบางภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ ก) เชื้อ *E. coli* ที่เวลา 0 นาที ข) เชื้อ *E. coli* เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 60 นาที ค) เชื้อ *E. coli* เมื่อมีฟิล์มที่ไม่เคลือบ และวางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที ง) เชื้อ *E. coli* เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 120 นาที

3.5.2 ผลการฆ่าเชื้อ *Salmonella typhi*

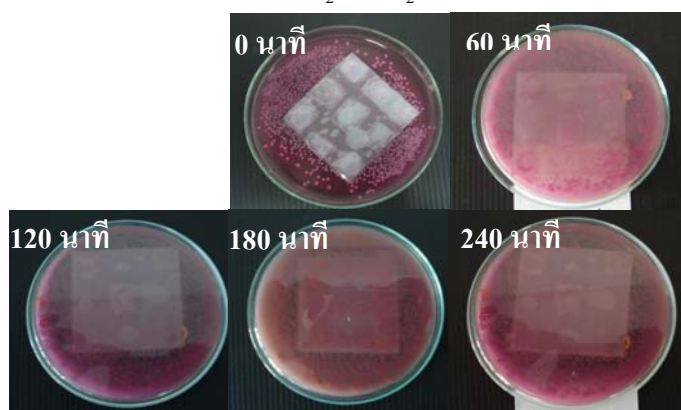
จากการนำฟิล์มที่ผ่านการเคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มาทดสอบการฆ่าเชื้อ *S. typhi* ที่เวลาต่างๆ ผลการทดสอบเป็นดังรูปที่ 3.16 ซึ่งมองเห็นเปลี่ยนแปลงของเชื้อใต้ฟิล์มไม่ชัดเจนจึงต้องนำเชื้อบริเวณใต้ฟิล์มส่งวิเคราะห์เพื่อดูรูปร่างและโครงสร้างเซลล์ด้วยเครื่อง SEM ซึ่งเมื่อดูด้วย

SEM ทำให้เห็นรูปร่างและโครงสร้างเซลล์ดังรูปที่ 3.17 จากรูปพบว่าเมื่อเวลาเริ่มต้นเมื่อดูด้วยกำลังขยายต่ำๆ เห็นเชื้ออยู่กันอย่างหนาแน่น และเมื่อดูด้วยกำลังขยายเพิ่มขึ้นสามารถมองเห็นถึงผนังของเซลล์เชื้อ *S. typhi* ซึ่งมีลักษณะผิวเรียบ เซลล์มีลักษณะเต่งตึง และเมื่อเวลาการทดสอบผ่านไป 120 นาที สำหรับฟิล์มที่เคลือบเมื่อดูด้วยกำลังขยายต่ำๆ มองเห็นจำนวนเชื้อน้อยลง และเมื่อเพิ่มกำลังขยายมองเห็นเซลล์ของเชื้อ *S. typhi* ผนังเซลล์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโดยผนังเซลล์เริ่มถูกทำลาย (รูปที่ 3.17 ข) และเมื่อเวลาการทดลองผ่านไป 240 นาทีสำหรับฟิล์มที่เคลือบพบเชื้อเหลือน้อยมาก และเมื่อเพิ่มกำลังขยายทำให้เห็นถึงระดับเซลล์ปรากฏว่าเซลล์ของเชื้อแบคทีเรียเหลือน้อยมากเซลล์ส่วนมากถูกทำลาย เซลล์มีลักษณะผนังเซลล์แตก (รูปที่ 3.17 ง) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อใหม่ และสามารถฆ่าเชื้อที่มีอยู่ได้ดี สำหรับฟิล์มที่ไม่เคลือบเมื่อนำมาทดสอบการฆ่าเชื้อเมื่อเวลารับแสงยูวีผ่านไป 240 นาทีสังเกตเห็นโคโลนีมีจำนวนเพิ่มขึ้น และมองในระดับเซลล์เห็นเซลล์เพิ่มมากขึ้น และผนังเซลล์เรียบเป็นปกติ (รูปที่ 3.17 ค)

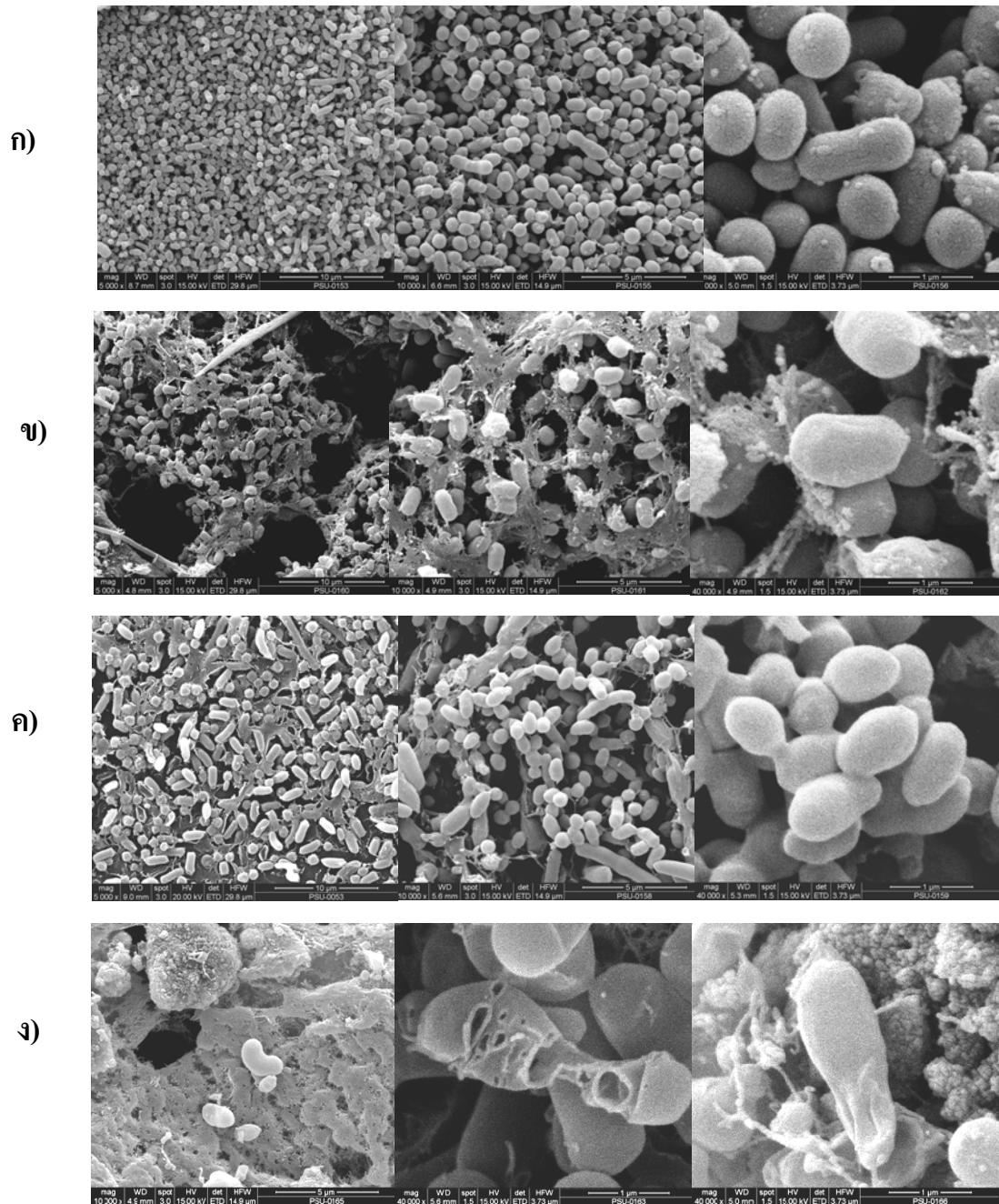
ก) ฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



ข) ฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



รูปที่ 3.16 เชื้อ *Salmonella typhi* ที่เวลาต่างๆ เมื่อ ก) มีฟิล์มที่เคลือบผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และ ข) มีฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ วางไว้ในให้รับแสงยูวี ที่เวลาต่างๆ

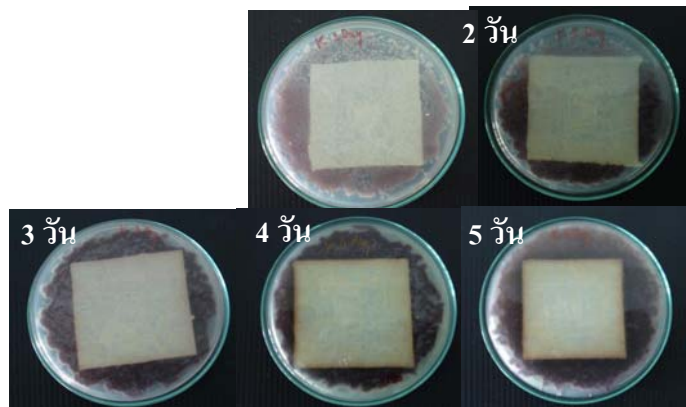


รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Salmonella typhi* หลังทดสอบการมาเชื้อด้วยฟิล์มภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ ก) เชื้อ *S. typhi* ที่เวลา 0 นาที ข) เชื้อ *S. typhi* เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 120 นาที ค) เชื้อ *S. typhi* เมื่อมีฟิล์มที่ไม่เคลือบ และวางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 120 นาที ง) เชื้อ *S. typhi* เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 240 นาที

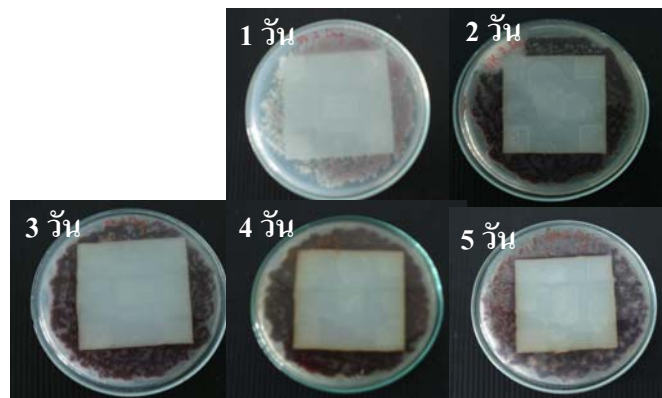
3.5.3 ผลการนำเชื้อ *Fusarium* sp.

จากการนำฟิล์มที่ผ่านการเคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มาทดสอบการฆ่าเชื้อราชนิด *Fusarium* sp. ที่เวลาต่างๆ ผลการทดสอบเป็นดังรูปที่ 3.18 ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงของเชื้อได้ฟิล์มไม่ชัดเจนจึงต้องนำเชื้อบริเวณใต้ฟิล์มส่งวิเคราะห์เพื่อดูรูปร่าง และโครงสร้างเซลล์ด้วยเครื่อง SEM ซึ่งเมื่อดูด้วย SEM ทำให้เห็นรูปร่าง (รูปที่ 3.19 ข เทียบกับ ก) และโครงสร้างเซลล์ดังรูปที่ 3.19 จากรูปพบว่าเมื่อเวลาเริ่มต้นเมื่อดูด้วยกล้องขยายต่ำๆ เมื่อนำฟิล์มที่ไม่เคลือบที่ผ่านการรับแสงยูวีที่เวลาต่างๆสังเกตเห็นว่าสปอร์เก่าเริ่มตาย และมีการสร้างสปอร์ใหม่เกิดขึ้นเมื่อเวลาการรับแสงผ่านไป 5 วัน (รูปที่ 3.19 ค) สำหรับเชื้อที่อยู่ใต้ฟิล์มที่ผ่านการเคลือบวิเคราะห์ดูโครงสร้างเซลล์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าเชื้อเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง และไม่มีการสร้างสปอร์ใหม่เกิดขึ้นเซลล์เชื้อรามีการถูกทำลาย (รูปที่ 3.19 ข และ ค) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้และถ้ามีการเพิ่มระยะเวลาการทดลองอาจทำให้ผลในการฆ่าเชื้อเห็นได้ชัดเจนขึ้นก็เป็นได้

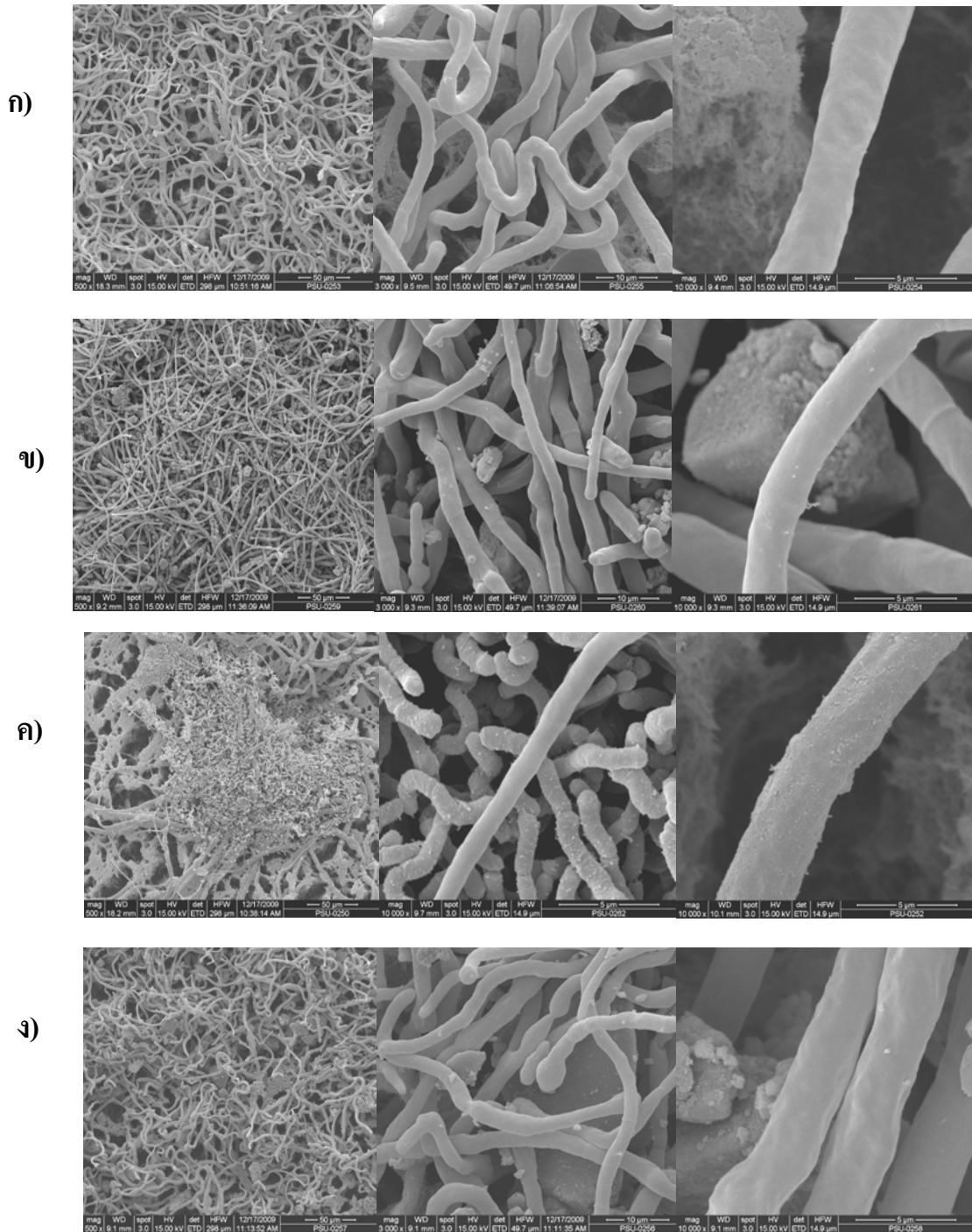
ก) ฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$



ข) ฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$







รูปที่ 3.18 เชื้อ *Fusarium* sp. ที่เวลาต่างๆ เมื่อ ก) มีฟิล์มที่เคลือบผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และ ข) มีฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ วางไว้ในให้รับแสงยูวี ที่เวลาต่างๆ













รูปที่ 3.19 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Fusarium* sp. หลังทดสอบการฆ่าเชื้อด้วยฟิล์มบางภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ ก) เชื้อ *Fusarium* sp. ที่เวลา 1 วัน ข) เชื้อ *Fusarium* sp. เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 0 วัน ค) เชื้อ *Fusarium* sp. เมื่อมีฟิล์มที่ไม่เคลือบและวางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 5 วัน ง) เชื้อ *Fusarium* sp. เมื่อมีฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ วางไว้ให้รับแสงยูวีเป็นเวลา 5 วัน

3.6 ผลการทดสอบการยืดอายุของข้าวโพดฝักอ่อนด้วยฟิล์ม

จากการทดสอบการยืดอายุข้าวโพดฝักอ่อนด้วยฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และฟิล์มที่ไม่เคลือบ จากการทดลองทำให้พบความแตกต่างได้อย่างชัดเจน คือ ข้าวโพดฝักอ่อนที่ห่อด้วยฟิล์มที่เคลือบสามารถยืดอายุข้าวโพดได้นานถึง 22 วันและลักษณะของข้าวโพดในวันที่ 22 คือ ข้าวโพดฝักอ่อนเริ่มมีลักษณะเหี่ยวเนื่องมาจากการสูญเสียน้ำของข้าวโพดฝักอ่อนระหว่างการเก็บรักษา กลิ่นของข้าวโพดฝักอ่อนเริ่มไม่มีกลิ่นความสด สำหรับข้าวโพดที่ยืดอายุด้วยฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบเริ่มมีราเกิดขึ้นในการทดลองวันที่ 7 และราเริ่มขยายบริเวณมากขึ้นเรื่อยๆ กลิ่นความสดของข้าวโพดเริ่มหายไปในวันที่ 7 (ตารางที่ 3.5 และรูปที่ 3.20) จากการทดลองพบว่าฟิล์มที่เคลือบ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ สามารถยืดอายุข้าวโพดฝักอ่อนได้ถึง 16 วัน เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ ที่ข้าวโพดฝักอ่อนมีอายุได้ไม่เกิน 7 วัน หรือสามารถยืดข้าวโพดฝักอ่อนได้มากกว่า 2 เท่า

จำนวนวัน	ฟิล์มที่ไม่เคลือบ	ฟิล์มที่เคลือบ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$
เริ่ม		
4		

รูปที่ 3.20 ผลการทดสอบการยืดอายุของข้าวโพดฝักอ่อน ด้วยฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ แสดงให้เห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงของข้าวโพดที่เวลาต่างๆ

จำนวนวัน	ฟิล์มที่ไม่เคลือบ	ฟิล์มที่เคลือบ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$
7		
10		
16		
19		
22		

รูปที่ 3.20 (ต่อ) ผลการทดสอบการยืดอายุของข้าวโพดฝักอ่อน ด้วยฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ และฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ แสดงให้เห็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงของข้าวโพดที่เวลาต่างๆ

ตารางที่ 3.5 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มที่เคลือบ โดยการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย และเชื้อราที่ทำให้ข้าวโพดฝักอ่อนเน่าเสีย

วันที่ทำการทดลอง	ฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ	ฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$
เริ่ม	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
4	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
7	ข้าวโพดเริ่มมีลักษณะเหี่ยวและสีของเปลือกหุ้มฝักเริ่มมีสีน้ำตาลอ่อน กลิ่นความสดของข้าวโพดเริ่มน้อยลง เริ่มมีราสีขาวขึ้นบริเวณเปลือกหุ้มฝัก	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
10	ข้าวโพดเริ่มมีลักษณะเหี่ยวและสีของเปลือกหุ้มฝักมีสีน้ำตาลเพิ่มขึ้น กลิ่นความสดของข้าวโพดเริ่มน้อยลงบางฝักจะไม่ได้กลิ่น ราที่เปลือกขยายบริเวณมากขึ้นและมีจุดราสีน้ำตาลบนยอดข้าวโพด	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
13	ข้าวโพดเกิดการสูญเสียสีน้ำทำให้เหี่ยวมาก เปลือกข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อนเกือบทั้งหมด ไม่มีกลิ่นความสดของข้าวโพด ราที่เปลือกขยายบริเวณมากขึ้น ราสีน้ำตาลบนยอดข้าวโพดเห็นชัดขึ้น และเริ่มมีราสีน้ำตาลบริเวณตรงกลางฝัก	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น

ตารางที่ 3.5 (ต่อ) ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มที่เคลือบ โดยการนำเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่ทำให้ข้าวโพดฝักอ่อนเน่าเสีย

วันที่ทำการทดลอง	ฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ	ฟิล์มที่เคลือบด้วย $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$
16	ข้าวโพดเกิดมีลักษณะเหี่ยวมาก บางฝักงอเล็กน้อยเปลือกข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อน บริเวณร่องเมล็ดข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อนทั้งหมด ไม่มีกลิ่นความสดของข้าวโพด ราสีขาวขึ้นทั่วทั้งเปลือก ราสีน้ำตาลบนยอดข้าวโพดเห็นชัดเจน และเริ่มมีราสีน้ำตาลบริเวณตรงกลางฝัก	ฝักข้าวโพดมีสีเหลือง เปลือกหุ้มฝักมีสีเขียวอ่อน มีกลิ่นหอมของข้าวโพดสด ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
19	ข้าวโพดเกิดมีลักษณะเหี่ยวมาก บางฝักงอเล็กน้อยเปลือกข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อน บริเวณร่องเมล็ดข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อนทั้งหมด ไม่มีกลิ่นความสดของข้าวโพด ราสีขาวขึ้นทั่วทั้งเปลือก ราสีน้ำตาลบนยอดข้าวโพดเห็นชัดเจน และเริ่มมีราสีน้ำตาลบริเวณตรงกลางฝัก	ข้าวโพดเริ่มมีอาการเหี่ยวเล็กน้อย กลิ่นหอมของข้าวโพดเริ่มน้อยลง ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น
22	ข้าวโพดเกิดมีลักษณะเหี่ยวมาก บางฝักงอเล็กน้อยเปลือกข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อน บริเวณร่องเมล็ดข้าวโพดมีสีน้ำตาลอ่อนทั้งหมด ไม่มีกลิ่นความสดของข้าวโพด	บริเวณยอดข้าวโพดมีอาการเหี่ยวมากขึ้น เกิดจากการสูญเสียน้ำ เปลือกหุ้มแห้ง กลิ่นหอมของข้าวโพดเริ่มน้อยลง ไม่มีเชื้อราเกิดขึ้น

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 บทสรุป

การวิจัยนี้ได้พัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วย $3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ เพื่อยืดอายุผักและผลไม้ ซึ่งพบว่ามีอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของสารเคลือบที่ได้จากการสังเคราะห์ ดังนี้

4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ

- อุณหภูมิในการเผาที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสอะนาเทสเกิดที่อุณหภูมิในช่วง $300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทส และ รูไทล์ ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

- อุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุด คือ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

- อุณหภูมิในการเผาที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ให้ผลประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงกว่าที่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และอุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพราะความเป็นผลึกของเฟสอะนาเทสมีความสมบูรณ์โดยเฉพาะที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.1.2 อิทธิพลของสารโด๊ป Fe^{3+}

- Fe^{3+} $0.3 - 1.2\text{ mol}\%$ ไม่ค่อยมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสเมื่ออุณหภูมิที่เผาอยู่ในช่วง $300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ Fe^{3+} มีผลต่อการเกิดโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสในไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มปริมาณของสารโด๊ป และมีผลในการทำให้เกิดเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้

- ขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วย Fe^{3+} เมื่อเผาที่อุณหภูมิที่ $300, 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลึกมีขนาดเล็กเมื่อโด๊ปไม่เกิน $0.8\text{ mol}\%\text{Fe}^{3+}$ และถ้าโด๊ปมากกว่านี้มีแนวโน้มทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น

- การโด๊ปด้วย Fe^{3+} จะช่วยเพิ่มผลปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าฟังก์ที่ไม่ได้โด๊ป และโด๊ปด้วย SnO_2 $3\text{ mol}\%$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ คือเมื่อเวลาการทดลองผ่านไป 4 ชั่วโมงสามารถย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ได้ 98.7%

4.1.3 อิทธิพลของผงและฟิล์มบางที่เคลือบด้วยสารสังเคราะห์ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา

- เมื่อนำผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มาทดสอบปฏิกิริยาโดยการฆ่าเชื้อแบคทีเรียคือ *E. coli* และ *Salmonella typhi* และเชื้อราคือ *Fusarium* sp. เมื่อมีการใช้แสงยูวีร่วมกับผง สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ 100% ภายใน 120 นาที และสามารถฆ่าเชื้อราได้ 100% ภายใน 4 วัน สาเหตุที่ระยะเวลาในการฆ่าเชื้อรานานกว่าเพราะเชื้อราระยะเวลาเจริญเติบโตที่ช้ากว่า จึงต้องใช้เวลาในการบ่มเชื้อรานานกว่าเชื้อแบคทีเรีย

- เมื่อนำฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มาทดสอบปฏิกิริยาโดยการฆ่าเชื้อแบคทีเรียคือ *E. coli* และ *Salmonella typhi* และเชื้อราคือ *Fusarium* sp. เมื่อมีการใช้แสงยูวีร่วมที่เวลาการทดลองต่างๆ พบว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ภายในระยะเวลาที่ทำการทดลอง โดยฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ มีกลไกการทำลายชั้นผนังเซลล์ของเชื้อแบคทีเรียทำให้ผนังเซลล์เกิดความเสียหายและตายไปในที่สุด แต่สำหรับเชื้อรา ฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ไม่สามารถฆ่าเชื้อราได้ภายในเวลาที่ทำการทดลอง แต่สามารถยับยั้งการสร้างสปอร์ใหม่ของเชื้อราได้ นั่นก็คือสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้

4.1.4 ผลของฟิล์มต่อการยืดอายุข้าวโพดฝักอ่อน

- ฟิล์มที่เคลือบด้วยผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ความเข้มแสง 10 วัตต์ สามารถยืดอายุข้าวโพดฝักอ่อนได้เพิ่มขึ้นจาก 7 วันเป็น 16 วัน หรือยืดอายุข้าวโพดฝักอ่อนได้มากกว่า 2 เท่า เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เคลือบ

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์ $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ ให้ได้อนุภาคนาโนและไม่จับตัวเป็นก้อน
2. การเคลือบโซลบนชิ้นงานต้องทำในห้องที่ปิดมิดชิดไม่มีลมพัด เนื่องจากลมทำให้ผิวชิ้นงานที่เคลือบไม่สม่ำเสมอ
3. ขั้นตอนการทดสอบเชื้อควรทำการทดลองทีละเชื้อ ไม่ควรทำพร้อมกันหลายเชื้อเพราะผลที่ได้ อาจจะทำให้เกิดการปนเปื้อนของเชื้ออื่นได้
4. ในการทดสอบการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ ควรทำการทดลองกับเชื้ออื่นๆ ด้วย

5. ในการทดสอบการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ด้วยฟิล์มที่เตรียมขึ้น ควรจะให้ระยะเวลาในการทดลองนานกว่านี้ หรือให้ความเข้มข้นของเชื้อน้อยกว่านี้ เพราะพื้นที่ของฟิล์มน้อยกว่าผองอนุภาคอยู่มาก

6. ในการทดสอบการยี้คอายุของผักและผลไม้ ควรจะทำการทดสอบกับผักและผลไม้ชนิดอื่นด้วย เพื่อสามารถประยุกต์ใช้งานได้กว้างขึ้น

บรรณานุกรม

- เล็ก สีคง. (2547). *วัสดุวิศวกรรมและอุตสาหกรรม*, หน่วยโสตทัศนศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.
- Brinker, C.J., and Scherer, G.W. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, pp.
- Yosry, A. Attia. (1993). *Sol-gel Processing and Applications*, New York, pp.
- 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.
- Chai, S.Y., Kim, Y.S., and Lee, W.I. (2006). “Photocatalytic property of TiO₂ loaded with SnO₂ nanoparticles.” *Journal of Electroceram*, 17, 323–326.
- Chatterjee, S. (2008). “Titania–germanium nanocomposite as a photovoltaic material.” *Solar Energy*, 82, 95–99.
- Cheng, P., Li, W., Zhou, T., Jin, Y., and Gu, M. (2004). “Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 97–101.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., and Yoon, J. (2004). “Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection.” *Water Research*. 38 (4): 1069–1077.
- 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.
- Duangkamon, V., Chamorn, C., and Sadao, M. (2008) “Preparation of well-dispersed TiO₂ slurry for oriented-polypropylene film (OPP) coating” The 2th Thailand Nanotechnology Conference Nanomaterials for Health, Energy and Environment, Phuket Graceland Resort & Spa Patong, Phuket, Thailand, 13th-15th August 2008.

- Duffy, E.F., Touati, F.A.I., Kehoe, S.C., McLoughlin, O.A., Gill, L.W., Gernjak, W., Oller, I., Maldonado, M.I., Malato, S., Cassidy, J., Reed, R.H., and McGuigan, K.G. (2004). Anovel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Solar Energy*. 77 (5) ; 649–655.
- Evans, P., and Sheel, D.W. (2007). “Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel” *Surface & coatings Technology*, 201, 9319-9324.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T. (1999). TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications. Best Knowledge Center (BKC), Tokyo, Japan.
- Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A., (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (1), 1-21.
- Gopal, K., 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.
- Harizanov, O., Ivnova, T., and Harixanova, A. (2001). “Study of sol –gel TiO₂ and TiO₂ - MnO obtained from a poetized solution.” *Material Letter*, 49, 165-171.
- Hong, S. S., Lee, M. S., Park, S. S., and Lee, G. D. (2003). “Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of *p*-nitrophenol.” *Catalysis Today*, 87, 99–105.
- Hou, L.R., Yuan, C.Z., and Peng, Y. (2007). “Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites.” *Journal of Hazardous Materials*, B139, 310-315.
- Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L., and Jacoby, W.A., (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*. 130 (2–3) : 163–170.
- Hubbell, D.A., and Hubbell, M.C. (2005). “environmental coatings assemblies,” U. S. Patent 0159309, July 21, 2005.

- Kanai, N., Nuida, T., Ueta, K., Hashimoto, K., Watanabe, T., and Ohsaki, H. (2004). "Photocatalytic efficiency of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 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 TiO_2 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 partical." *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.
- Kuhn, K.P., Chaberny, I.F., Massholder, K., Stickler, M., Benz, V.W., Sonntag, H.G., and Erdinger, L., (2003). Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere*. 53 (1), 71-77.
- Kwon, C.H., Kim, J. H., Jung, I. S., Shin, H., and Yoon, K.H. (2003). "Preparation and characterization of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nano-composite thin films." *Ceramics International*, 29, 851-856.
- Lee, M., Lee, G.D., and Hong, S.S. (2003). "A synthesis of titanium dioxides prepare by reverse microemulsion method using nonionic surfactanta with different hydrophilic group and their photocatalytic activity." *Industry Engineering chemistry*, 9(4), 412-418.
- Lee, Y.C., Hong, Lee, Y., H.Y., Kim, H., Young, Jung, J., Ko, K.H., Jung, H.S., and Hong, K.S. (2003). "Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO_2 thin films." *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 127-131.
- Li, Y., Li, X., Li, J., and Yin, J. (2005). " TiO_2 -coated active carbon composites with increased photocatalytic activity prepared by a properly controlled sol-gel method." *Materials Letters*, 59, 2659-2663.
- Liu, Q., Wu, X., Wang, B., and Liu, Q. (2002). "Preparation and super-hydrophilic properties of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite thin film." *Materials Research Bulletin*, 37, 2255-2262.

- Liu, Z., Zhou, Y., Li, Z., Wang, Y., and Ge, C. (2007). "Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel autoigniting synthesis." *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 14(6), 552-557.
- Maeda, M., and Yamasaki, S. (2005). "Effect of silica addition on crystallinity and photo-induced hydrophilicity of titania-silica mixed films prepared by sol-gel process." *Thin Solid Films*, 483, 102-106.
- Mao, L., Li, Q., Dang, H., and Zhang, Z. (2005). "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ with high photoactivity and large specific surface area by sol-gel method." *Materials Research Bulletin*, 40, 201-208.
- Maneerat C., and Hayata, Y. (2006). "Antifungal activity of TiO₂ photocatalysis against *Penicillium Expansum* in vitro and in fruit tests". *International Journal of Food Microbiolog*, 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.
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., and Wake, H. (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*. 29: 211-214.
- Misook Kang, M., Choi, D.H., and Choung, S.J. (2005). "Methyl orange removal in a liquid photo system with nanometer sized V/TiO₂ particle." *Industrial and Engineering Chemistry*, 2, 240-247.
- Pal, A., Pehkonen, S.O., Yu, L.E., and Ray, M.B. (2000). "Photocatalytic inactivation of Gram positive and Gram-negatives 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.
- Rao, A.R., and Dutta, V. (2007). "Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1075-1080.

- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpac, E., and Sayilkan, H. (2007). "Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured mono and double layer thin films for malachite green dye degradation under UV and vis-lights." *Journal of Hazardous Materials*, 144, 140–146.
- Sheng, Q., Yuan, S., Zhang, J., and Chen, F. (2006). "Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly." *Microporous and Mesoporous Materials*, 177 - 184.
- Sichel, C., Tello, J., de 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.
- Wang, Y.M., Liu, S.W., Lü, M.K., Wang, S.F., Gu, F., Gai, X.Z., Cui, X.P., and Pan, J. (2004). "Preparation and photocatalytic properties of Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanocrystals." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215, 137–142.
- Wanga, C., Xu, B.Q., Wang, X., and Zhao, J. 2005. "Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture." *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 3500 -3506.
- Wang, W.H. (2004). (Birch Stewart Kolasch & Birch), "Fluorescent lamp device capable of cleaning air." U.S. Patent 0226813, November 18, 2004.
- Yang, J., Li, D., Wang, X., Yang, X., and Lu, L. (2002). "Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange." *Journal of Solid State Chemistry*, 165, 193-198.
- Yanagisawa, K., and Ovenstone, J. (1999). "Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature." *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (37), 7781 -7787.
- Zhang, Q., Gao, L., and Guo J. (2000). "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis." *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(9), 207-215.

Zhou, M., Yu, J., Liu, S., Zhai, P., and Jiang, L. (2007). "Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method." doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.021.

Zhao, L., Han, M., and Lian, J. (2007). "Photocatalytic activity of TiO₂ films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition." doi:10.1016/j.tsf.2007.10.102

Zheng, J., Yu, H., Li, X., and Shang. (2007). "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano structured thin film with a silver hierarchical configuration." *Applied Surface Science*, 254, 1630 - 1635.

<http://cyberlab.lh1.ku.ac.th> สืบค้นเมื่อ 4 มกราคม 2551

<http://www.tekon.com/green/Photocatalyst.html> สืบค้นเมื่อ 7 มกราคม 2551

<http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel.html> สืบค้นเมื่อ 11 มกราคม 2551

<http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> สืบค้นเมื่อ 13 มีนาคม 2551

<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> สืบค้นเมื่อ 13 มีนาคม 2551

<http://www.novapure.com/DesktopDefault.aspx?tabid=71&showlogin=1> สืบค้นเมื่อ 13 มีนาคม 2551

<http://www.customsclinic.org> สืบค้นเมื่อ 10 ตุลาคม 2551

www.antonio.licciulli.unile.it สืบค้นเมื่อ 23 พฤศจิกายน 2548

www.NationalInstituteforMaterialsScience.htm สืบค้นเมื่อ 11 สิงหาคม 2548

<http://www.l.sivento.com/wps3/portal/en/aerosil/industries/glass/eponate.html> สืบค้นเมื่อ 12/01/05

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. การคำนวณค่าขนาดผลึกและปริมาณเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์

ตารางก.1 ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 300- 500 °C

อุณหภูมิ (°C)	Pos. [2θ] 2θ	cosθ	FWHM [2θ]	β (เรเดียน)
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.3Fe ³⁺				
300	25.3412	0.9946	0.4904	8.559×10 ⁻³
400	25.1423	0.9999	0.2460	4.294×10 ⁻³
500	25.3749	0.9927	0.4920	8.507×10 ⁻³
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.5Fe ³⁺				
300	25.4368	0.9885	0.4920	8.587×10 ⁻³
400	25.4324	0.9888	0.3444	6.011×10 ⁻³
500	25.3207	0.9956	0.5412	9.446×10 ⁻³
600				
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.8Fe ³⁺				
300	25.3686	0.9931	0.3936	6.87×10 ⁻³
400	25.2607	0.9979	0.7872	1.373×10 ⁻²
500	25.3290	0.9951	0.5904	1.03×10 ⁻²
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.0Fe ³⁺				
300	25.4501	0.9874	0.4920	8.587×10 ⁻³
400	25.2253	0.9990	0.0.2952	5.152×10 ⁻³
500	25.1722	0.9998	0.2460	4.294×10 ⁻³
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.2Fe ³⁺				
300	25.1416	0.9999	0.4428	7.728×10 ⁻³
400	25.1430	0.9999	0.2460.	4.294×10 ⁻³
500	25.2842	0.9971	0.2952	5.152×10 ⁻³

ตารางก.2 ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 600 °C (เฟสอะนาเทส)

สูตร	Pos. [2θ] 2θ	cosθ	FWHM [2θ]	β (เรเดียน)	Background	Height
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.3Fe ³⁺	25.2137	0.9991	0.4428	7.728×10 ⁻³	103.00	1858.04
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.5Fe ³⁺	25.3323	0.9950	0.3936	6.869×10 ⁻³	107.00	1740.48
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.8Fe ³⁺	25.3264	0.9953	0.4428	7.728×10 ⁻³	111.00	1662.68
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.0Fe ³⁺	25.2905	0.9969	0.3936	6.869×10 ⁻³	106.00	1422.78
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.2Fe ³⁺	25.2846	0.9971	0.4920	8.587×10 ⁻³	116.00	1730.26

ตารางก.3 ข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้จากเครื่อง XRD ของผงที่อุณหภูมิ 600 °C (เฟสรูไทล์)

สูตร	Pos. [2θ] 2θ	cosθ	FWHM [2θ]	β (เรเดียน)	Background	Height
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.3Fe ³⁺	27.3183	0.4600	0.2560	4.294×10 ⁻³	90.23	169.72
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.5Fe ³⁺	27.3477	0.4469	0.1968	7.799×10 ⁻³	98.00	173.86
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.8Fe ³⁺	27.3086	0.4643	0.4428	7.728×10 ⁻³	100.43	110.34
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.0Fe ³⁺	27.3281	0.4557	0.3936	6.869×10 ⁻³	100.04	147.02
TiO ₂ /3SnO ₂ /1.2Fe ³⁺	27.5803	0.9921	0.5904	1.036×10 ⁻²	56.99	178.07

การคำนวณหาขนาดผลึก (Crystallite size) จาก Scherrer' equation โดยใช้ข้อมูลจากตาราง ก.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ	t	คือ ขนาดของผลึก (nm)
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (CuK _α = 0.15406 nm)
	β	คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)
	θ	คือ มุมสะท้อน (องศา)

ตัวอย่างการคำนวณของขนาดผลึกของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$ ที่อุณหภูมิ 600 °C

$$\beta = \frac{\text{FWHM} \times \pi}{180}$$

$$\beta = \frac{0.4428 \times \pi}{180}$$

$$\beta = 7.728 \times 10^{-3} \text{ เรเดียน}$$

$$t = \frac{0.9 \times 0.15406}{7.728 \times 10^{-3} \times 0.9991}$$

$$t = 17.96 \text{ nm}$$

การคำนวณหาร้อยละของเฟสที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้สมการ

$$W_a = k_a A_a / (k_a A_a + A_r + k_b A_b)$$

$$W_r = A_r / (k_a A_a + A_r + k_b A_b)$$

$$W_b = k_b A_b / (k_a A_a + A_r + k_b A_b)$$

เมื่อ	W_a	คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟส อะนาเทส
	W_r	คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟส รูไทล์
	W_b	คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟส บรูไคต์
	A_a	คือ ความเข้มของพีคอะนาเทส (101) (หักลบจากค่า background)
	A_r	คือ ความเข้มของพีครูไทล์ (110) (หักลบจากค่า background)
	A_b	คือ ความเข้มของพีคบรูไคต์ (121)
	k_b	มีค่าเท่ากับ 0.886
	k_a	มีค่าเท่ากับ 2.721

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละเฟสของผง $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.3\text{Fe}^{3+}$ ที่อุณหภูมิ 600 °C

$$W_a = k_a A_a / (k_a A_a + A_r + k_b A_b)$$

$$W_a = 2.721 \times 1633.48 / (2.721 \times 1633.48 + 75.86)$$

$$W_a = 0.9832$$

$$W_r = A_r / (k_a A_a + A_r + k_b A_b)$$

$$W_r = 75.86 / (2.721 \times 1633.48 + 75.86)$$

$$W_r = 0.0168$$

$$W_{\text{total}} = 0.9832 + 0.0168 = 1$$

Content of anatase = 98.32 %

Content of rutile = 1.68%

ภาคผนวก ข. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (C_0) เท่ากับ 1×10^{-5} โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับรังสียูวี (C)

ตาราง ข. ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีในเวลาต่างๆ ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

อุณหภูมิ (°C)	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)
TiO ₂				
300 (C/C ₀)	0.742	0.529	0.473	0.414
400 (C/C ₀)	0.828	0.761	0.648	0.343
500 (C/C ₀)	0.740	0.537	0.418	0.141
600 (C/C ₀)	0.633	0.428	0.235	0.107
TiO ₂ /3SnO ₂				
300 (C/C ₀)	0.631	0.453	0.315	0.206
400 (C/C ₀)	0.884	0.687	0.531	0.312
500 (C/C ₀)	0.872	0.682	0.536	0.545
600 (C/C ₀)	0.654	0.443	0.300	0.172
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.3Fe ³⁺				
300 (C/C ₀)	0.647	0.463	0.381	0.274
400 (C/C ₀)	0.623	0.477	0.364	0.189
500 (C/C ₀)	0.845	0.811	0.648	0.538
600 (C/C ₀)	0.757	0.615	0.532	0.337
TiO ₂ /3SnO ₂ /0.5Fe ³⁺				
300 (C/C ₀)	0.675	0.434	0.377	0.272
400 (C/C ₀)	0.573	0.305	0.204	0.013
500 (C/C ₀)	0.752	0.691	0.557	0.373
600 (C/C ₀)	0.821	0.747	0.624	0.412

ตาราง ข. (ต่อ) ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีในเวลาต่างๆ ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

อุณหภูมิ (°C)	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)	$C \times 10^{-5}$ (M)
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.8\text{Fe}^{3+}$				
300 (C/C ₀)	0.676	0.434	0.286	0.176
400 (C/C ₀)	0.785	0.552	0.336	0.178
500 (C/C ₀)	0.0.802	0.711	0.517	0.473
600 (C/C ₀)	0.592	0.387	0.251	0.116
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.0\text{Fe}^{3+}$				
300 (C/C ₀)	0.709	0.625	0.478	0.226
400 (C/C ₀)	0.773	0.612	0.440	0.191
500 (C/C ₀)	0.828	0.721	0.583	0.416
600 (C/C ₀)	0.578	0.386	0.306	0.271
$\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/1.2\text{Fe}^{3+}$				
300 (C/C ₀)	0.715	0.564	0.380	0.162
400 (C/C ₀)	0.719	0.502	0.348	0.177
500 (C/C ₀)	0.832	0.668	0.545	0.327
600 (C/C ₀)	0.519	0.334	0.347	0.188

Energy Research Journal 1 (2): 120-125, 2010
 ISSN 1949-0151
 © 2010 Science Publications

Photocatalytic Activity and Antibacterial Behavior of Fe³⁺-Doped TiO₂/SnO₂ Nanoparticles

^{1,2}Lek Sikong, ²Budsabakorn Kongreong, ³Duangporn Kantachote and ^{1,2}Weerawan Sutthisripok
¹NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand
²Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering,
³Department of Microbiology Science, Faculty of Science,
 Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

Abstract: Problem statement: Since bacteria mainly causes damage on fresh vegetables and fruits during transportation to market, anti-bacterial TiO₂ photocatalyst was applied for their packaging films. However, it has been known that pure TiO₂ exhibits low photocatalytic property due to rapid recombination of photo-activated electrons and holes. Doping with metal or metal oxide shows the improvement of photocatalytic activity and disinfection effect. **Approach:** Fe³⁺ was considered to dope into TiO₂/3SnO₂ photocatalyst in order to enhance the photocatalytic property and bacterial inactivation efficiency. The Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ nanoparticles were prepared by sol-gel method and calcined at 400 °C for 2 h. The synthesized powders were characterized by XRD, BET and SEM. Photocatalytic activity and bacteria killing effect were determined by means of degradation of methylene blue solution and inactivation of *E. coli* bacteria, respectively. These tests were performed under UV and visible light irradiations. **Results:** Fe³⁺ doping into TiO₂/3SnO₂ has an effect on inhibition of anatase crystal growth, led to the enlargement of the composite specific surface area. Therefore, the photocatalytic activity of Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ composite in proper concentration was greater than those of pure TiO₂ and TiO₂/3SnO₂ and 0.5 mol% Fe³⁺ doping exhibited the highest photocatalytic activity and *E.coli* inactivation efficiency. The *E. coli* was completely killed within 90 min under UV irradiation or 99.7% inactivated under visible light exposure. **Conclusion:** Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ nanoparticles were successfully synthesized and identified as 100% anatase phase. The 0.5mol% Fe³⁺-doped TiO₂/3SnO₂ which has particle size of 12.89 μm and specific surface area of 117.61 m² g⁻¹, exhibited the highest activity and disinfection efficiency. An attractive feature of Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ photocatalytic disinfection is its potential to be activated by visible light. Therefore, these composite TiO₂ nanoparticles can be utilized for fresh food packaging films.

Key words: Photocatalytic, sol-gel, antibacterial, Fe³⁺ doped TiO₂/SnO₂, TiO₂

INTRODUCTION

In recent years, titanium dioxide has been extensively used as an environmentally harmonious and clean photocatalyst, because of its various qualities, such as optical properties, low cost, high photocatalytic activity, chemical stability and non-toxicity (Hoffmann *et al.*, 1995; Fujishima *et al.*, 2000). However, its practical application seems limited for several reasons, among which one is the low photon utilization efficiency; another is the need to use the Ultraviolet (UV) as an excitation source. In order to solve these problems, the modification of these catalysts has also been attempted by doping them with various transition metals, including Fe³⁺. Because the

experimental conditions, preparation methods and standards for the evaluation of photocatalytic activity are there are many argumentative results reported. Some research groups have reported that the presence of these foreign metal species in TiO₂ is generally detrimental for the degradation of organic compounds in aqueous systems (Paola *et al.*, 2000; Navio *et al.*, 1999; Dohshi *et al.*, 2003; Sinha *et al.*, 2001) while some controversial results have also been reported (Choi *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1998; Yamashita *et al.*, 2002; Araña *et al.*, 2002). The photocatalytic sterilization property of Titanium dioxide (TiO₂) has been documented (Watanabe *et al.*, 1999). The first research on the microbiocidal effect of TiO₂ photocatalytic reactions was carried out with

Corresponding Author: Lek Sikong, Department of Mining and Materials Engineering,
 Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

Escherichia coli (Matsunaga *et al.*, 1985) and subsequently has been intensively conducted on a wide spectrum of organisms including viruses, bacteria, fungi, algae and cancer cells (Sinha *et al.*, 2001) In the last decade, TiO₂ has been widely utilized as a self-cleaning and self-sterilizing material for coating many clinical tools including sanitary ware, food tableware and cooking ware and items for use in hospitals (Fujishima *et al.*, 2000). It has been approved by the American Food and Drug Administration (FDA) for use in human food, drugs and cosmetics and compounded in food contact materials such as cutting board and other surfaces in contact with unprotected food. An anticipated use as a new material technology for future requirements is in the hygienic design of food processing facilities. As known, doping TiO₂ with metallic ions or oxides such as Fe³⁺, Ag, or SnO₂ enhances the photocatalytic activity and bacteria killing effect (Zhang *et al.*, 2008; Akhavan, 2009; Erkan *et al.*, 2006).

In this study presents the effect of Fe³⁺ doped in TiO₂/3SnO₂ photocatalyst on TiO₂, crystallite size, photocatalytic reaction and bacteria disinfection.

MATERIALS AND METHODS

Raw material: Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich), tetrachlorostannane pentahydrate (SnCl₄·5H₂O) and ferric chloride anhydrous (FeCl₃) were used as starting materials. Ethanol (99.9%; Merck Germany) was used as a solvent.

Sample preparation: The TiO₂/3SnO₂ doped Fe³⁺ (0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 mol%) powders were prepared via a conventional sol-gel method (Fig. 1).

Firstly, TTIP was dissolved in ethanol, mixed with SnCl₄·5H₂O and FeCl₃ by stirring for 15 min at room temperature and followed by adding droplets of 4 M NH₃ into the solution until pH about 3-4. Finally, distilled water was slowly added to the solution by stirring for 30 min. The solution was dried at 105°C for 24 h and calcined at the temperature 400°C for 2 h. The synthesized powder was ground and submitted to determine the particle size by a light scattering particle analyzer before using as a photocatalyst.

Materials characterization: The phase identification of samples was conducted with X-ray diffraction analysis using X-ray diffractometer (PHILIP X'Pert MPD). The crystallite size was determined from XRD peaks using the Scherer equation (Bakardjieva *et al.*, 2005):

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta_a \quad (1)$$

When:

D = Crystallite size (nm)

λ = the wavelength of the x-ray radiation (CuK α = 0.15406 nm)

β = the angle width at half maximum height

θ_a = the half diffraction angle of the centroid of the peak in degree

The morphology of sample and specific surface area of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ powder were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), Matersizer 2000 and BET surface area measurement, respectively.

Photocatalytic reaction test: The photocatalytic activity was evaluated by the degradation of methylene blue (MB) under UV (310-400 nm wave length) irradiation using four 50 W black light lamps. A 400 ml MB with a concentration of 1×10^{-5} M was mixed with 1.5 g of photocatalytic powders (pure TiO₂, TiO₂/3SnO₂ and TiO₂/3SnO₂ doped with 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 and 1.2 mol% Fe³⁺) under UV irradiation for 0, 15, 30, 45, 60, 75 and 90 min. After photo-treatment for a certain time, the concentration of treated solution was measured by Ultraviolet-Visible spectrophotometer (UV-Vis).

The percentage of degradation of MB is calculated by:

$$\text{Percentage of degradation} = 100(C_0 - C) / C_0 \quad (2)$$

When:

C₀ = the concentration of MB aqueous solution at beginning (1×10^{-5} M)

C = the concentration of MB aqueous solution after exposure

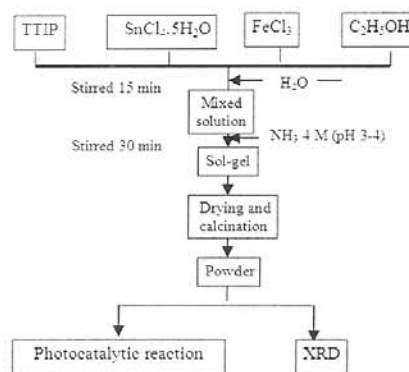


Fig. 1: Preparation produce of TiO₂/3SnO₂ doped Fe³⁺ (0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 mol%) by so-gel method

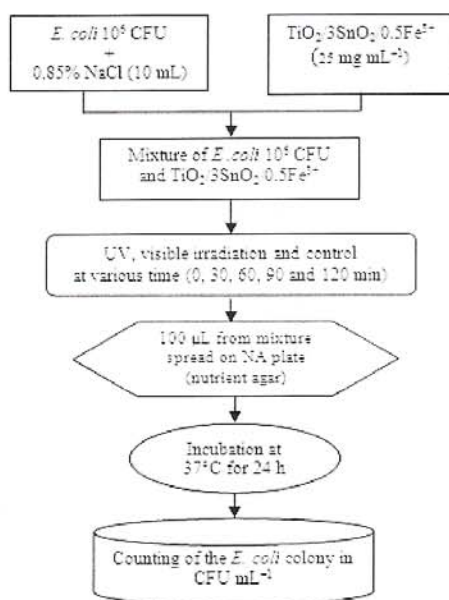


Fig. 2: Photocatalytic reaction test of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ powder against *E. coli*

Photocatalytic reaction of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ powder against *E. coli*: Figure 2 shows the procedure of photocatalytic reaction in antibacterial activity of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ powders against *E. coli*. Aliquots of 10 mL *E. coli* conidial suspension were mixed with 250 mg of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ powders. The mixture was then exposed to irradiation of UV and visible light at various times (0, 30, 60, 90 and 120 min). Then, 1 mL of mixture suspension was sampled, added to the Nutrient Agar (NA) plate and incubated at 37°C for 24 h. After incubation, the number of viable colonies of *E. coli* on each NA plate was observed. The control experiment (*E. coli* + catalyst at 37°C without light) was also performed.

RESULTS

Characterization: Particle size and surface area of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/0.5\text{Fe}^{3+}$ powder after calcination at 400°C and ground by using mortar were 12.89 µm (Fig. 4 and Table 2) and 117.61 m² g⁻¹, respectively. It was found from Fig. 4 that the agglomeration of synthesized composite powders was observed. Fig. 3 shows XRD

patterns of Fe^{3+} -doped $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ powders calcined at 400°C for 2 h. All samples have shown similar peaks with the highest peak at 25.3° which was indicated as 100% anatase phase. The crystallite size of Fe^{3+} -doped $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ with 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 and 1.2 mol% Fe^{3+} were 18.46, 16.53, 20.59, 16.52 and 18.44 nm, respectively (Table 1). This result shows the Fe^{3+} doping in range of 0.3–1.2% mol exhibits nearly the same crystallite size of anatase phase.

Photocatalytic properties of Fe^{3+} -doped $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ nanopowders: The photocatalytic activity of Fe^{3+} -doped $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ powders were evaluated by photocatalytic decolorization of MB aqueous solution.

Table 1: Crystallite size and phases of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ powders synthesized at various Fe^{3+} contents after calcination at 400°C for 2 h

Fe^{3+} content (mol%)	Crystallite size (nm)		Phase content (%)	
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
0.3	18.46	-	100	0
0.5	16.53	-	100	0
0.8	20.59	-	100	0
1.0	16.52	-	100	0
1.2	18.44	-	100	0

Table 2: Particle size of $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2/\text{Fe}^{3+}$ synthesized ground powders

Fe^{3+} content (mol%)	Particle size (µm)
0.3	15.75
0.5	12.89
0.8	12.10
1.0	14.36
1.2	14.23

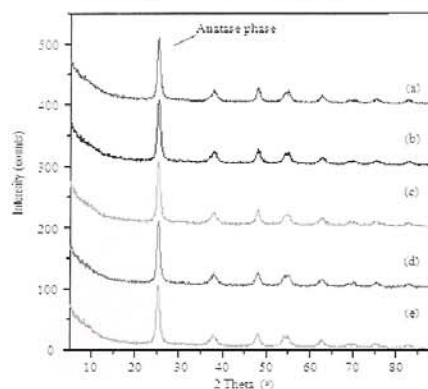


Fig. 3: XRD patterns of Fe^{3+} -doped $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ powders prepared by sol-gel method and calcined at 400°C for various Fe^{3+} contents, (a) 0.3 mol% Fe^{3+} ; (b) 0.5 mol% Fe^{3+} ; (c) 0.8 mol% Fe^{3+} ; (d) 1.0 mol% Fe^{3+} and (e) 1.2 mol% Fe^{3+}

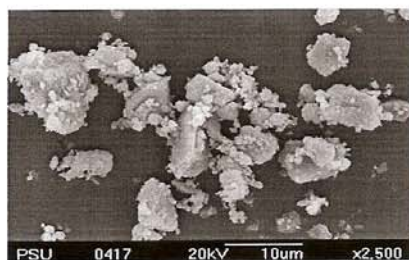


Fig. 4: SEM image of 0.5 Fe³⁺-doped TiO₂/3SnO₂ powder prepared by sol-gel method and calcined at 400°C for 2 h

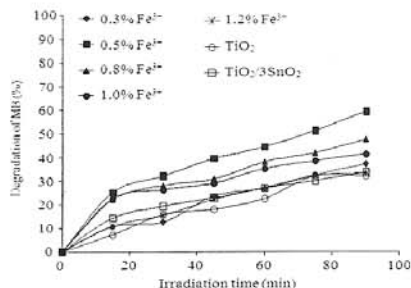


Fig. 5: The degradation effect of MB plotted against irradiation time for pure TiO₂, TiO₂/3SnO₂ and TiO₂/3SnO₂ doped with 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 and 1.2 mol% Fe³⁺ photocatalysts

Figure 5 shows the degradation of MB solution using Fe³⁺-doped 3SnO₂/TiO₂ powders, pure TiO₂ and SnO₂-doped TiO₂ powders under UV light for 15 min until 90 min.

The degradation effect of MB by Fe³⁺-doped TiO₂/3SnO₂ in some concentrations of Fe³⁺ was better than those of pure TiO₂ and TiO₂/3SnO₂. After 90 min of testing, the percent degradation was 32.0, 33.6, 37.1, 59.3, 47.5, 41.5 and 33.5 when using pure TiO₂, TiO₂/3SnO₂ and TiO₂/3SnO₂ doped with 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 and 1.2 mol% Fe³⁺ respectively (Fig. 5). It was found that TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ showed the best activity in degradation of MB and hence it was selected for antibacterial activity test.

Results of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ photocatalysis against *E. coli*: The viable colonies of *E. coli* on NA plates with the presence of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ powder under UV, visible light and control conditions are shown in Fig. 6.

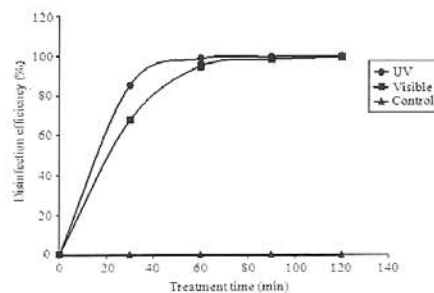


Fig. 6: The photocatalytic *E. coli* disinfection efficiency of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ plotted against treatment time under UV, visible light irradiation and control

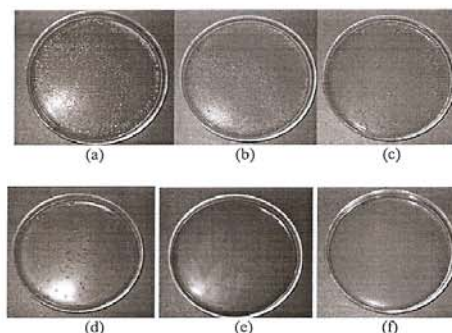


Fig. 7: Growth of *E. coli* on Nutrient Agar (NA) plate with the presence of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ under UV irradiation or visible light and control, (a) control at starting time; (b) control treatment at 90 min; (c) after visible light irradiation time for 30 min; (d) after UV irradiation for 30 min; (e) after visible light irradiation for 90 min and (f) after UV irradiation for 90 min

The number of viable colonies of *E. coli* when added TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ and exposed to UV and visible light decreased with increasing time as shown in Fig. 7 while control environment (*E. coli* + TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ without light) had not changed (Fig. 7b). It was found that with the presence of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺, *E. coli* was completely inactivated within 90 min under UV irradiation as shown in Fig. 7f and under whereas the percent degradation has reached 99.7% when exposed to visible light for 90 min (Fig. 7e).

Figure 6 shows the disinfection efficiency curve plotted against photo-treatment time. It was found that the disinfection efficiency increased rapidly at first 30 and 60 min for UV and visible light treatment, respectively and after that they slightly increased and approached to 100% with increasing time.

DISCUSSION

It was apparent that Fe³⁺ doping has an effect on hindrance of anatase crystal growth, therefore the crystallite sizes of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ nanoparticles (16~20 nm) are smaller than those of pure TiO₂ (33 nm) and undoped TiO₂/3SnO₂ (25 nm). This leads to enhancement of photocatalytic activity and disinfection efficiency due to their larger specific surface area. TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ nanomaterials have demonstrated strong antimicrobial properties through a mechanism including photocatalytic production of reactive oxygen species that damage cell components and viruses (Li *et al.*, 2008). As the results, an attractive feature of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ photocatalytic disinfection is its potential to be activated by visible light or sun light. Therefore, these composite TiO₂ nanoparticles will be utilized for fresh food packaging films.

CONCLUSION

- Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ nanoparticles were successfully synthesized and identified as 100% anatase phase. The 0.5mol% Fe³⁺-doped TiO₂/3SnO₂ particle size and surface area was 12.89 μm and 117.61 m²g⁻¹, respectively
- The photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution of Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ powder at 0.5% mol Fe³⁺ under UV irradiation exhibited higher activity compared to other concentrations
- TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺ nanopowder showed excellent photocatalytic activity under both UV and visible light irradiation towards *E. coli* inactivation
- With the presence of TiO₂/3SnO₂/0.5Fe³⁺, *E. coli* was completely inactivated within 90 min irradiation in UV light or 99.7% inactivated under visible light exposure

ACKNOWLEDGEMENT

This research has been supported by Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of

Engineering and Department of Microbiology Science, Faculty of Science, Prince of Songkla University. Special thanks regards to Prince of Songkla University fund and NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University to provide the budget for this research.

REFERENCES

- Akhavan, O., 2009. Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *J. Colloid Interface Sci.*, 336: 117-124. DOI: 10.1016/J.JCIS.2009.03.018
- Araña, J., G. Díaz, S.M. Miranda, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, 2002. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts: Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content. *Applied Catal. B: Environ.*, 36: 113-124. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00284-3
- Bakardjieva, S., J. Šubr, V. Štengl, M.J. Dianez and M.J. Sayagues, 2005. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catal. B: Environ.*, 58: 193-202. DOI: 10.1016/J.APCATB.2004.06.019
- Choi, W., A. Termin and M.R. Hoffmann, 1994. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98: 13669-13679. DOI: 10.1021/j100102a038.
- Dohshi, S., M. Takeuchi and M. Anpo, 2003. Effect of the local structure of ti-oxide species on the photocatalytic reactivity and photo-induced superhydrophilic properties of Ti/Si and Ti/B binary oxide thin films. *Catal. Today*, 85: 199-206. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00387-0.
- Erkan, A., U. Bakir and G. Karakas, 2006. Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 184: 313-321. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.05.001.
- Fujishima, A., T.N. Rao and D.A. Truk, 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1: 1-21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- Hoffmann, M.R., S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96. DOI: 10.1021/cr00033a004

- Li, Q., S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunel and M.V. Liga *et al.*, 2008. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Res.*, 42: 4591-4602. DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.015
- Matsunaga, T., R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake, 1985. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.*, 29: 211-214. DOI: 10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x
- Navio, J.A., J.J. Hidalgo, M. Roncel and M.A. Dela Rosa, 1999. A laser flash photolysis study of the photochemical activity of a synthesized $ZrTiO_4$: Comparison with parent oxides, TiO_2 and ZrO_2 . *Mater. Lett.*, 39: 370-373. DOI: 10.1016/s0167-577x(99)00037-3
- Paola, A.D., G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, and K. Uosaki *et al.*, 2000. Preparation of polycrystalline TiO_2 photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. B.*, 106: 637-645. DOI: 10.1021/jp013074l
- Sinha, S., T. Murugesan, K. Maiti, J.R. Gayen, B. Pal and M. Pal *et al.*, 2001. Antibacterial activity of *bergenia ciliata* rhizome. *Fitoterapia*, 72: 550-552. DOI: 10.1016/s0367-326x(00)00322-1
- Watanabe, T., A. Nakajima, R. Wang, M. Minsabe and S. Koizumi *et al.*, 1999. photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351: 260-263. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00205-9
- Yamashita, H., M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi and K. Ikeue *et al.*, 2002. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148: 257-261. DOI: 10.1016/S1010-030(02)00051-5
- Zhang, Z., C. Wang, R. Zakaria and J.Y. Ying, 1998. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.*, 102: 10871-10878. DOI: 10.1021/jp982948+
- Zhang, W., Y. Chen, S. Yu, S. Chen and Y. Yin, 2008. Preparation and antibacterial behavior of Fe^{3+} -doped nanostructured TiO_2 thin films. *Thin Solid Films*, 516: 4690-4694. DOI: 10.1016/j.TSF.2007.08.053

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวบุษบากร คงเรือง	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5010120103	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2548

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนค่าเล่าเรียน ของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนผู้ช่วยสอน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Lek Sikong, Duangporn Kantachote, Weerawan Sutthisripok and Budsabakorn Kongreong “Photocatalytic Activity and Inactivation of *Penicirium expensum* of Fe³⁺ doped TiO₂ Nanoparticle” The 2th Thailand Nanotechnology Conference Nanomaterials for Health, Energy and Environment, Phuket Graceland Resort & Spa Patong, Phuket, Thailand, 13th-15th August 2008.

- Budsabakorn Kongreong, Lek Sikong, Duangporn Kantachote and Weerawan Sutthisripok “Photocatalytic Activity and Antibacterial Behavior of Fe³⁺ -Doped TiO₂/SnO₂ Nanoparticles” International Conference on Science, Technology and Innovation for Sustainable Well-Being (STISWB), Pullman Raja Orchid Hotel, Khon Kaen, Thailand, 23th-24th July 2009.

- Budsabakorn Kongreong, Lek Sikong, Duangporn Kantachote and Weerawan Sutthisripok “Antibacterial Activity of Fe³⁺ doped TiO₂/3SnO₂ Powders Photocatalysis Against *Salmonella species*” 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Chiang Mai, Thailand, 19-22 November 2009.

- Lek Sikong, Budsabakorn Kongreong, Duangporn Kantachote and Weerawan Sutthisripok “Photocatalytic Activity and Antibacterial Behavior of Fe³⁺-Doped TiO₂/SnO₂ Nanoparticles” Energy Research Journal 1 (2) : 120-125, 2010, ISSN 1949-0151.