



ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและพฤติกรรมการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบาง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์

**Photocatalytic Reaction and Antibacterial Behavior of Titanium Dioxide  
Thin Films on Polymer Substrate**

เสาวลักษณ์ บุญยอด

Saowaluk Boonyod

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Engineering in Materials Engineering  
Prince of Songkla University**

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติกและพฤติกรรมการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบาง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์

ผู้เขียน นางสาวเสาวลักษณ์ บุญยอด

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

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

.....ประธานกรรมการ  
(ดร.ชีวิดา สุวรรณชาติ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

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

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

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

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์กัลยาณี คุปตานนท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติกและพฤติกรรมการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบาง  
ไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์  
ผู้เขียน นางสาวเสาวลักษณ์ บุญยอด  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ  
ปีการศึกษา 2553

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนในสัดส่วน 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ( $\text{TiO}_2$ , 5%molN/ $\text{TiO}_2$  และ 10%molN/ $\text{TiO}_2$ ) ด้วยกระบวนการโซล-เจลที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ไมโครเวฟ (Microwave-assisted sol-gel) แทนการเผาแบบปกติ (Conventional thermal calcination) และเคลือบบนพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ โดยงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของปริมาณสาร โด๊ป (ไนโตรเจน) ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก รวมถึงศักยภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์เฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนนำไปใช้ในกระบวนการดังกล่าวข้างต้น พบว่าเกิดเฟสหลักคือ เฟสอะนาเทส โดยมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 8.3-17.2 นาโนเมตร จากการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูโดยใช้ฟิล์มภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าฟิล์มที่มีการโด๊ปไนโตรเจนสามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้โด๊ปไนโตรเจน นอกจากนี้การโด๊ปไนโตรเจนในสัดส่วน 5 เปอร์เซ็นต์ (5%molN/ $\text{TiO}_2$ ) สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้หมดภายในเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้แสงยูวี

นอกจากนั้น จากการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  ฟิล์ม 5%molN/ $\text{TiO}_2$  และฟิล์ม 10%molN/ $\text{TiO}_2$  พบว่าฟิล์มทั้ง 3 ประเภทสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ในเวลา 120 นาที ภายใต้แสงยูวี ส่วนในกรณีการทดสอบการฆ่าเชื้อภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าฟิล์มที่โด๊ปไนโตรเจน สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้โด๊ปไนโตรเจน โดยฟิล์ม 10%molN/ $\text{TiO}_2$  สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 78 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์ม 5%molN/ $\text{TiO}_2$  และฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 71 และ 60 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

สำหรับการทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (เชื้อ *E.coli* และ เชื้อ *S. aureus*) กับชิ้นงานจริงนั้น ได้เลือกใช้ฟิล์ม 10%molN/ $\text{TiO}_2$  เคลือบบนฐานพื้นปอลิเมอร์และแปรงสีฟัน จากการทดลองพบว่าฟิล์มดังกล่าวสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* และ *S. aureus* ได้ดีกว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เคลือบ

**Thesis Title** Photocatalytic Reaction and Antibacterial Behavior of Titanium Dioxide Thin Films on Polymer Substrate  
**Author** Miss Saowaluk Boonyod  
**Major Program** Materials Engineering  
**Academic Year** 2010

### Abstract

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and nitrogen-doped titanium dioxide (5%molN/ $\text{TiO}_2$  and 10%molN/ $\text{TiO}_2$ ) thin films coated on polymer substrate by a simple low temperature sol-gel dip-coating method were successfully prepared.  $\text{TiO}_2$  sols were refluxed and calcined by microwave irradiation (as called microwave-assisted sol-gel) instead of the conventional thermal calcination. In detail, the effect of nitrogen doping over  $\text{TiO}_2$  composite film on the photocatalytic reaction and antibacterial performance was investigated in the present work. Prior to the reaction testing, the X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out and it was indicated that the composite thin films are mainly anatase crystallites with crystallite size of 8.3 - 17.2 nm. It was found from the reaction testing that nitrogen-doped titanium dioxide thin films show better photocatalytic activity than pure titanium dioxide under both UV and fluorescent irradiation; from which 5%molN/ $\text{TiO}_2$  completely decomposed methylene blue in four hours under UV. Hence, it is concluded here that nitrogen doping promotes the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  composite film.

As the next step, the *E.coli* disinfection tests were carried out over  $\text{TiO}_2$ , 5%molN/ $\text{TiO}_2$  and 10%molN/ $\text{TiO}_2$  films under UV and fluorescent irradiation. It was found that all composite films completely kill *E.coli* bacteria within 120 mins under UV irradiation. In addition, it was revealed that nitrogen-doped titanium dioxide thin films show better antibacterial activity under fluorescent irradiation than pure titanium dioxide. In detail, 10%molN/ $\text{TiO}_2$  films could destroy 78% of bacteria while the disinfection rate for 5%molN/ $\text{TiO}_2$  and pure  $\text{TiO}_2$  films was 71 and 60% respectively. Hence it can be concluded that nitrogen doping over  $\text{TiO}_2$  composite film enhances both photocatalytic and antibacterial activities. Lastly, the practical application of this synthesized material was performed by coating 10%molN/ $\text{TiO}_2$  over denture base and toothbrush. It was

observed that the coated specimen shows better antibacterial activity against *E.coli* and *S.aureus* than uncoated specimen for both cases.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(6)
สารบัญ	(7)
รายการตาราง	(10)
รายการรูป	(11)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(14)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	2
1.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> )	2
1.2.2 ปรากฏการณ์โฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)	6
1.2.3 กระบวนการ โซล - เจล	7
1.2.4 กระบวนการเคลือบผิว	11
1.2.5 อะคริลิก	13
1.2.6 ไนลอน	14
1.2.7 เชื้อ <i>Escherichia coli</i> ( <i>E.coli</i> )	14
1.2.8 เชื้อ <i>Staphylococcus aureus</i> ( <i>S.aureus</i> )	14
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
1.3.1 วิธีการเตรียมอนุภาคหรือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน	15
1.3.2 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำ	16
1.3.3 การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์	18
1.3.4 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านการฆ่าเชื้อโรค	20
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	21

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	21
1.6 ขอบเขตงานวิจัย	22
2 วิธีการวิจัย	23
2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย	23
2.2 กระบวนการสังเคราะห์สารละลายซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์	23
2.3 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง	28
2.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงและฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในกระบวนการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู	28
2.5 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย	29
2.5.1 การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	29
2.5.2 การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	30
2.6 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงและฟิล์มที่เตรียมได้	30
3 ผลและการอภิปรายผล	34
3.1 ผลจากการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	34
3.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD	34
3.1.2 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)	35
3.1.3 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Ultraviolet- visible spectroscopy (UV-vis)	37
3.1.4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วย ผงที่สังเคราะห์ได้	38
3.1.5 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	40
3.2 ผลจากการสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์	42
3.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD	43

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.2.2 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)	44
3.2.3 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Ultraviolet- visible spectroscopy (UV-Vis)	46
3.2.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	47
3.2.5 การวิเคราะห์ความขรุขระของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง AFM	49
3.2.6 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู	51
3.2.7 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	54
3.3 ผลการทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียกับชิ้นงานจริง	57
4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	60
4.1 บทสรุป	61
4.2 ข้อเสนอแนะ	61
บรรณานุกรม	62
ภาคผนวก	66
ก.ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	67
ข.ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับรังสียูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	67
ค.ตารางแสดงจำนวนเชื้อเฉลี่ยของ <i>E.coli</i> ที่รับแสงสียูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์	68
ง.ผลงานที่ตีพิมพ์	70
ประวัติผู้เขียน	75



## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า	
1.1	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้าง $\text{TiO}_2$	5
3.1	ขนาดผลึกที่คำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ของผงสูตรต่างๆ	34
3.2	ความถี่และชนิดของการสั่นสะเทือนด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	37
3.3	ช่วงการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ	38
3.4	ขนาดผลึกที่คำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ของฟิล์มสูตรต่างๆ	43
3.5	ความถี่และชนิดของการสั่นสะเทือนด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	46
3.6	ช่วงการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ	47
ก.1	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	67
ข.1	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับรังสียูวีเป็นเวลาต่างๆของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	67
ข.2	ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลาต่างๆของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	68
ข.3	เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายเมทิลีนบลูของฟิล์มที่รับแสงยูวี 4 ชั่วโมง เมื่อทดสอบด้วยจำนวนรอบที่ต่างๆกัน	68
ค.1	อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้การรับแสงยูวี	68
ค.2	อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์	69
ค.3	อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้การรับแสงยูวี	69
ค.4	อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์	69

## รายการรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไคต์	4
1.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์	7
1.3	การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล	7
1.4	กระบวนการโซล-เจล	10
1.5	กระบวนการจุ่มเคลือบ	11
1.6	การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง	12
1.7	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลาและปริมาตรของสารละลายใช้ในการหมุน	13
1.8	ลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์	17
1.9	ลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนเส้นใย PVA	18
1.10	กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ $\text{TiO}_2$ โดยการโด๊ปด้วยเลนทานัมและไนโตรเจน	20
2.1	การเตรียมสารช่วยยึดเกาะ $\text{SiO}_2$ ด้วยวิธีโซล-เจล	24
2.2	การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีโซล-เจล	25
2.3	การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ ด้วยวิธีโซล-เจล	26
2.4	การเตรียมผงและสารเคลือบ $\text{TiO}_2/\text{N}$ ด้วยวิธีโซล-เจล	27
2.5	การลากเส้นเพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน	32
3.1	XRD spectrum ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	35
3.2	FT-IR สเปกตรัมของผง $\text{TiO}_2$	35
3.3	FT-IR สเปกตรัมของผง $0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$	36
3.4	FT-IR สเปกตรัมของผง $0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$	36
3.5	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	38
3.6	ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $\text{C}/\text{C}_0$ ของเมทิลีนบลู ภายใต้การรับแสงยูวีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นเทียบกับ P25	39

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆภายใต้เวลารับแสงยูวีเป็นเวลา 30 นาที (ก) TiO <sub>2</sub> (ข) 0.3%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub> (ค) 0.5%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub> (ง) P25	40
3.8 อัตราการรอดชีวิตของ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆภายใต้เวลารับแสงยูวีเป็นเวลา 30 นาที	41
3.9 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (ก) TiO <sub>2</sub> (ข) 0.3%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub> (ค) 0.5%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub> (ง) P25	41
3.10 อัตราการรอดชีวิตของ <i>E.coli</i> ของผงสูตรต่างๆภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	42
3.11 XRD สเปกตรัมของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	43
3.12 FT-IR สเปกตรัมของผง TiO <sub>2</sub>	44
3.13 FT-IR สเปกตรัมของผง 5%molN/TiO <sub>2</sub>	45
3.14 FT-IR สเปกตรัมของผง 10%molN/TiO <sub>2</sub>	45
3.15 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	47
3.16 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	48
3.17 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	48
3.18 ผลการวิเคราะห์ธาตุที่กระจายอยู่บนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	48
3.19 การกระจายตัวของธาตุต่างๆบนผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์	49
3.20 ภาพถ่าย AFM ของ TiO <sub>2</sub>	50
3.21 ภาพถ่าย AFM ของฟิล์ม 5%molN/TiO <sub>2</sub>	50
3.22 ภาพถ่าย AFM ของฟิล์ม 10%molN/TiO <sub>2</sub>	50
3.23 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C <sub>0</sub> ของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้เวลาในการรับแสงยูวีของฟิล์ม	52
3.24 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆภายใต้เวลาการรับแสงยูวี 4 ชั่วโมง	52

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.25 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้เวลาในการรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์ม	53
3.26 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลาในการรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์ม	53
3.27 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลาในการรับแสงยูวี 4 ชั่วโมง เมื่อทดสอบด้วยจำนวนรอบที่ต่าง ๆ กันของ	54
3.28 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี 120 นาที (ก) $TiO_2$ (ข) 5%molN/ $TiO_2$ (ค) 10%molN/ $TiO_2$	55
3.29 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ภายใต้การรับแสงยูวี	55
3.30 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ 120 นาที (ก) $TiO_2$ (ข) 5%molN/ $TiO_2$ (ค) 10%mol N/ $TiO_2$	56
3.31 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ที่ทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด้ปในโตรเจนภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์	56
3.32 ผลการฆ่าเชื้อ <i>E.coli</i> ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ (ก) ชิ้นงานที่ไม่มีการเคลือบ 10%molN/ $TiO_2$ (ข) ฐานพื้นปปลอมที่เคลือบ 10%molN/ $TiO_2$ (ค) แปรงสีฟันที่เคลือบ 10%molN/ $TiO_2$	57
3.33 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>E.coli</i> ที่ทดสอบด้วยฟิล์ม 10%molN/ $TiO_2$ ที่เคลือบฐานพื้นปลอมและแปรงสีฟัน ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์	58
3.34 ผลการฆ่าเชื้อ <i>Staphylococcus aureus</i> ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ (ก) ชิ้นงานที่ไม่มีการเคลือบ 10%molN/ $TiO_2$ (ข) ฐานพื้นปลอมที่เคลือบ 10%molN/ $TiO_2$ (ค) แปรงสีฟันที่เคลือบ 10%molN/ $TiO_2$	58
3.35 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ <i>Staphylococcus aureus</i> ที่ทดสอบด้วยฟิล์ม 10%molN/ $TiO_2$ ที่เคลือบฐานพื้นปลอมและแปรงสีฟัน ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์	59

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำ

ปัจจุบันประชาชนส่วนใหญ่มีความสนใจกับปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมและสุขภาพมากขึ้น เนื่องจาก ประชาชนสามารถเกิดโรคภัยไข้เจ็บได้ง่ายเพราะสิ่งแวดล้อมรอบตัวเรามี แต่เชื้อโรคและแบคทีเรียซึ่งอยู่ทั้งในน้ำและอากาศซึ่งเราสามารถสัมผัสกับเชื้อโรคได้ตลอดเวลา โดยที่เราอาจจะรู้ตัวและไม่รู้ตัว ดังนั้นจึงควรจะได้ใส่ใจกับการดูแลสุขภาพร่างกายของตนเองมากขึ้น โดยอาจจะเริ่มจากสุขภาพช่องปากเพราะสุขภาพช่องปากนั้นถือเป็นต้นทางของการมีสุขภาพดี คนเรากลัมีเหงือกและฟันแข็งแรง เคี้ยวอาหารได้ละเอียด ก็มีผลต่อระบบการย่อยอาหาร หากมีฟันผุ เหงือกอักเสบ หรือมีการติดเชื้อ ในช่องปากก็ย่อมมีผลต่อสุขภาพร่างกาย ในปากของเราเต็มไปด้วยแบคทีเรีย ไวรัส เชื้อราและโปรโตซัว แต่ส่วนใหญ่เป็นแบคทีเรีย เพราะปากเป็นแหล่งอาศัยที่เหมาะสม มีความร้อน ความชื้น และอุณหภูมิคงที่ ยังมีอาหารอุดมสมบูรณ์จากเศษอาหารที่เรารับประทาน แบคทีเรียบางชนิดอาศัยอยู่บนผิวฟัน บางชนิดอยู่ในช่องว่างระหว่างฟันและเหงือก บางชนิดอยู่ที่เพดานปาก และบางชนิดอยู่ที่โคนลิ้นและโคนลิ้น แบคทีเรียเหล่านี้อาจเดินทางเข้าสู่กระแสเลือดโดยผ่านรอยแผลเล็กๆที่เหงือกบางส่วนเกี่ยวข้องกับการอุดฟันของเส้นเลือด การสะสมของแบคทีเรียร้ายในระบบเลือด อาจส่งผลกระทบต่อระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย ฉะนั้นการดูแลสุขภาพช่องปากจึงมีความสำคัญต่อสุขภาพชีวิตและเป็นหนทางสู่การมีสุขภาพที่แข็งแรงด้วย ดังนั้นปัจจุบันจึงมีการศึกษาและปรับปรุงเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในช่องปาก เช่น น้ำยาบ้วนปาก แปรงสีฟัน ยาสีฟัน ฐานฟันปลอม สำหรับแปรงสีฟัน และฐานฟันปลอม เป็นวัสดุที่ผลิตมาจากพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้มีความสามารถในการฆ่าเชื้อโรคและทำความสะอาดตัวเองเพื่อประยุกต์ใช้เคลือบฐานฟันปลอม แปรงสีฟันหรือของเด็กเล่นที่ทำด้วยพอลิเมอร์

โดยปัจจุบันได้มีการนำสารสังเคราะห์จากไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) มาประยุกต์ใช้ในการยับยั้งและฆ่าเชื้อโรคในน้ำและอากาศ เนื่องจากผลจากสมบัติโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถทำลายและสลายสารอินทรีย์ (Organic compounds) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compounds) บางชนิดได้ ซึ่งได้แก่ สารที่ก่อให้เกิดมลภาวะสารพิษที่มีอยู่ในน้ำ อากาศ หรือในดิน ตลอดจนสามารถฆ่าแบคทีเรียและไวรัส ที่เกาะอยู่บนผิวได้โดยไม่ปล่อย

สารพิษหรืออันตรายจากปฏิกิริยา อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเสถียร ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี และเป็นสาร ไม่มีพิษ หรือก่ออันตรายต่อสิ่งมีชีวิต โดยกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์ เริ่มจากเมื่อมีแสงมากระทบไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valence band) ไปแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) และทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจน ทำให้มีพลังงานเพิ่มขึ้น และเราเรียกออกซิเจนตัวนี้ว่า Super oxygen และนอกจากนี้ จะทำให้เกิดช่องว่าง (Vacancy) ในแถบเวเลนซ์หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นออกไป ซึ่งช่องว่างนี้เรียกว่า Hole ( $h^+$ ) และ Hole ( $h^+$ ) นี้ทำให้เกิดการออกซิไดซ์อย่างรุนแรงหรือทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) จากนั้น ซูเปอร์ออกซิเจน (Super oxygen) กับ ไฮดรอกซิลเรดิคัลนี้จะไปสลายสารอินทรีย์ ให้กลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ จึงสามารถใช้ในการฆ่าจุลินทรีย์ เช่น เชื้อแบคทีเรีย และเชื้อราได้ (Agustina et al., 2005)

## 1.2 ทฤษฎีและหลักการ

### 1.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ )

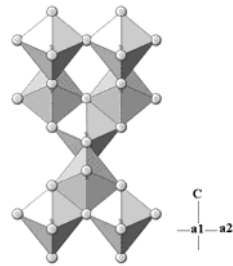
ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนียเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียมซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชัน ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ได้อีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้าน การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง (Photocatalysis) เป็นต้น เนื่องจากมีค่าการหักเหของแสงสูง จึงถูกนำมาใช้เป็นสารเคลือบป้องกันการสะท้อนของแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (Silicon solar cell) และในอุปกรณ์ทางการมองเห็นชนิดแผ่นบาง (Thin film optical device) หลายชนิด ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปได้ตามองค์ประกอบของก๊าซที่สภาวะบรรยากาศ เช่น สามารถใช้ตรวจสอบก๊าซออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน เป็นต้น นอกจากนี้การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสง) ได้อีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Promoter) และตัวรองรับ (Support) ซึ่ง

กระบวนการที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซินและสารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift reaction กระบวนการ Fischer-Tropsch และการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ เป็นต้น คุณลักษณะทางด้านสารกึ่งตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมเนื่องจากไทเทเนียมมีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ไทเทเนียมจึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆกัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้จะขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำและตำแหน่งของพลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox) ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำ (Conduction band) จะเป็นระดับของพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) ในทางกลับกันระดับของพลังงานที่สูงที่สุดของแถบเวเลนซ์ (Valence band) จะเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยหลุมประจุบวก (Hole) ที่เหลืออยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว

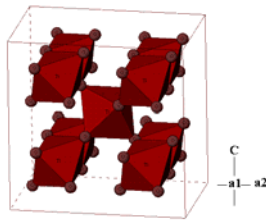
ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้าง 3 แบบแสดงดังรูปที่ 1.1 คือ รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) อะนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และบรูคไคต์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) (ตารางที่ 1.1) อะนาเทสมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.22 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมากกว่ารูไทล์ (3.02 อิเล็กตรอนโวลต์) อะนาเทสจึงมีสมบัติเป็นโฟโตแคตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมากและเร็วกว่ากรณีของอะนาเทส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์เกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้นๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปเฟสอะนาเทสมีความเป็นผลึกสูงและพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเฟสอื่นๆ ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อการเป็นโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ คืออัตราส่วนพื้นที่ผิวสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก จะให้ผลปฏิกิริยามากขึ้นเมื่อใช้วัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเป็นคู่กัน เช่นในระบบของ  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  จากการศึกษาของ Yang และคณะ (2002) พบว่าระบบของ  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  เป็นตัวโฟโตแคตะลิสต์ที่ดีเนื่องจากประสิทธิภาพควอนตัมสูง (High quantum yield) และความแตกต่างของแถบการนำใน  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$  ส่งผลให้มีการแยกของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกจากการเหนี่ยวนำ (Photo induced electron-hole pair) และยังคงพบว่า

เมื่อเพิ่มปริมาณของ  $\text{SnO}_2$  ให้มากขึ้นทำให้เฟสอะนาเทสเสถียรขึ้น ซึ่ง  $\text{SnO}_2$  จะไปป้องกันการรวมตัวกลับกันอีกครั้งระหว่างอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวก ซึ่งในที่สุดก็ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้นด้วย

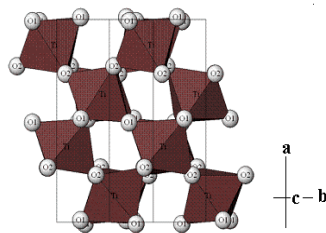
(ก) อะนาเทส



(ข) รูไทล์



(ค) บรูคไคต์



รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) อะนาเทส (ข) รูไทล์ (ค) บรูคไคต์  
(ที่มา: <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm> : 13/03/2551)



ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้าง  $\text{TiO}_2$

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

Material name		Rutile				
Composition		$\text{TiO}_2$				
System		Tetragonal				
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )		25				
$a(\text{\AA}), b(\text{\AA}), c(\text{\AA})$		4.593(2)	4.593(2)	2.959(2)		
$\alpha(\text{deg}), \beta(\text{deg}), \gamma(\text{deg})$		90	90	90		
Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )		62.42				
$D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )		4.25				
Space group		$P4_2/mmm$ (No.136)				
Atom	Site	$G$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ti	$2a$	1	0	0	0	0.42(6)
O	$4f$	1	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.6(6)

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

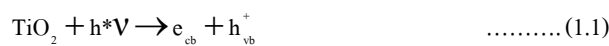
Material name		Anatase				
Composition		$\text{TiO}_2$				
System		Tetragonal				
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )		25				
$a(\text{\AA}), b(\text{\AA}), c(\text{\AA})$		3.7842(13)	3.7842(13)	9.5146(15)		
$\alpha(\text{deg}), \beta(\text{deg}), \gamma(\text{deg})$		90	90	90		
Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )		136.3				
$D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )		3.89				
Space group		$I4_1/amd$ (No.141)				
Atom	Site	$G$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ti	$4a$	1	0	0	0	0.390(63)
O	$8e$	1	0	0	0.2081(2)	0.613(90)

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

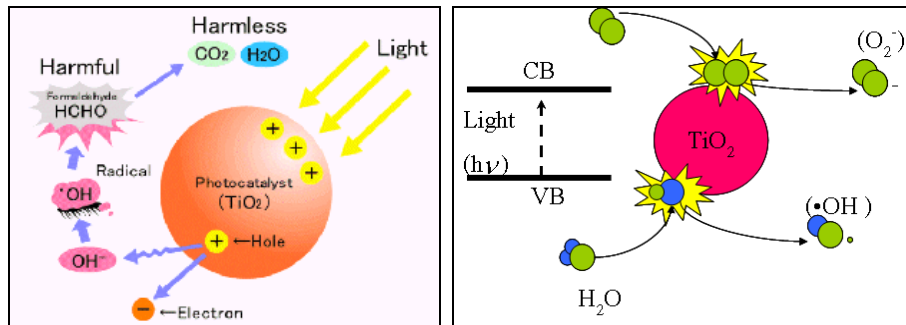
Material name		Brookite				
Composition		TiO <sub>2</sub>				
System		Orthorhombic				
Temperature (°C)		25				
<i>a</i> (Å), <i>b</i> (Å), <i>c</i> (Å)		9.174(2)	5.449(2)	5.138(2)		
$\alpha$ (deg), $\beta$ (deg), $\gamma$ (deg)		90	90	90		
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )		257				
<i>D<sub>x</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )		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 <sup>2</sup> )
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)

### 1.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic effect)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกถูกค้นพบโดย Fujishima เมื่อปี ค.ศ.1967 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง โดยส่วนใหญ่วัสดุที่เป็นโฟโตแคตะไลสต์ จะเป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ หลักการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเมื่อวัสดุโฟโตแคตะไลสต์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นและจะกระโดดขึ้นไปอยู่ในแถบการนำทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH•) และซูเปอร์ออกไซด์ เรดิคัลแอนไอออน (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) ดังแสดงในสมการ (1.1)-(1.3) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะไลสต์



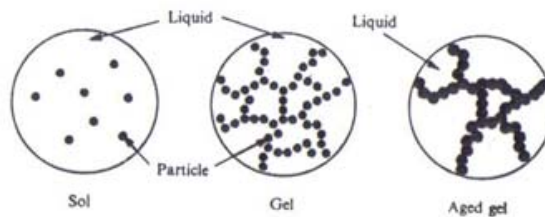
ไฮดรอกซิลเรดิคัลและซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) ของไทเทเนียมไดออกไซด์  
(ที่มา: [www.antonio.licciulli.unile.it](http://www.antonio.licciulli.unile.it) : 20/10/2553)

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

กระบวนการผลิตด้วยวิธีโซล-เจล เป็นกระบวนการที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิก แก้ว และ โดยเฉพาะวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” ดังในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล

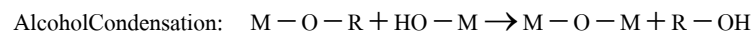
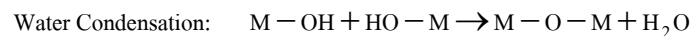
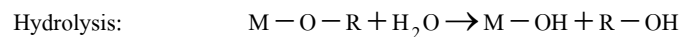
(ที่มา: <http://phys.suwan.ac.kr/jgyoon/lab/solgel.html> : 11/01/05 ; Brinker and Scherer, 1990)

#### 1.) ความหมายของคำว่าโซลและเจล (สุดารัตน์, 2547)

**โซล (Sol)** คือ การแขวนลอยของอนุภาคของแข็งอยู่ในของเหลว โดยที่โซลจะมีความหนาแน่นอนุภาคของของแข็งมากกว่าของเหลวที่อยู่รอบๆ อนุภาคของของแข็งที่อยู่ภายในของเหลวจะมีขนาดเล็กมาก (ประมาณ 1-1,000 นาโนเมตร) จนมีแรงต้านทางแรงโน้มถ่วงจึงไม่มีการตกตะกอนและมีการกระจายตัวอยู่ทั่วไป โดยคอลลอยด์บางชนิดจะเปลี่ยนสภาพกลับไปมาระหว่างโซลกับเจล ได้ขึ้นอยู่กับสภาวะ เช่น อุณหภูมิ

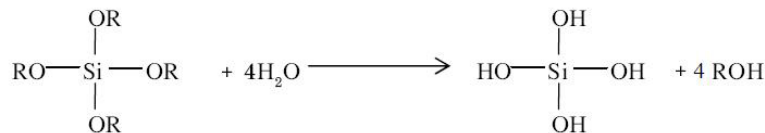
**เจล (Gel)** เป็นคอลลอยด์ที่เป็นของแข็งที่เกิดจากของแข็งแขวนลอยอยู่ในของเหลว ซึ่งเป็นโครงข่ายเชื่อมโยง 3 มิติของของแข็งที่มีความพรุนที่กระจายปกคลุมอยู่ทั่วเฟสของเหลว เมื่อผ่านการกำจัดตัวทำละลาย (Solvents) และการทำให้แห้งที่เหมาะสม จะทำให้ได้ผงของโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะที่ดี เนื่องจากกระบวนการเริ่มต้นในหน่วยนาโนเมตรและอยู่ภายใต้ปฏิกิริยาระดับนาโนเมตร ดังนั้นวัสดุที่ได้จะอยู่ในระดับนาโนเมตรด้วย

ปฏิกิริยาในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นเป็นน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) ดังสมการข้างล่าง มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ pH, ตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนโมลของน้ำกับโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในภาวะที่ต่างกันทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

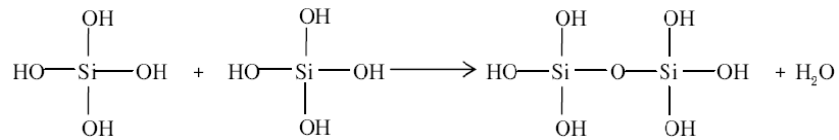


เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอกไซด์ (Alkoxy group)

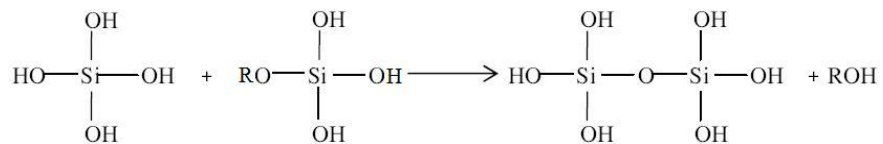
ขั้นตอนแรกของการทำโซล - เจล คือผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำสารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะบางชนิดที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วนอัลคอกไซด์ (Alkoxide) ชนิดอื่น เช่น อะลูมินาต (Aluminate) ไทเทเนต (Titanate) และบอไรเตต (Borate) มีใช้กันแพร่หลาย และมักใช้ร่วมกับ TEOS เช่น  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ซึ่ง R คือ  $\text{CH}_3$ (TMOS)  $\text{C}_2\text{H}_5$ (TEOS) หรือ  $\text{C}_3\text{H}_7$  จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำดังสมการ



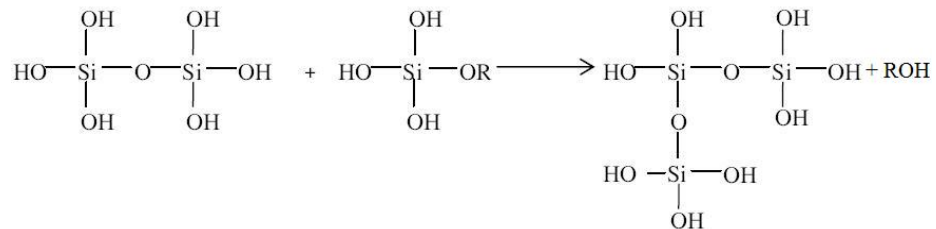
และในขณะที่เดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นในน้ำ



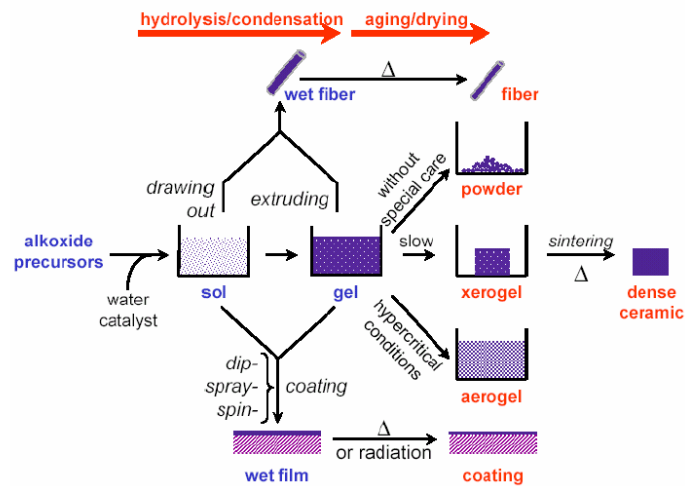
หรือ การควบแน่นเป็นแอลกอฮอล์



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงตาข่ายซิลิกา (Silica network) อยู่ในภาวะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ว่า พอลิคอนดีนเซชัน



ในกระบวนการผลิตทั้งจากภาวะที่เป็น โซล หรือ เจล เมื่อเข้าสู่ภาวะทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย (Fiber) แอโรเจล (Aerogel) ซีโรเจล (Xerogel) ผง (Powder) และ ฟิล์มเคลือบ (Coating film) เป็นวัสดุพิเศษสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป (รูปที่ 1.4)



รูปที่ 1.4 กระบวนการโซล-เจล

(ที่มา: <http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel.html> :15/10/2553)

วิธี โซล-เจล ประกอบด้วย การเตรียมสารละลายเนื้อเดียวกัน เปลี่ยนสารละลายเป็นโซล สำหรับ TEOS ปฏิกิริยาจะเริ่มด้วยการไฮโดรไลซิสของกลุ่ม Alkoxyyl หนึ่งหรือมากกว่าของโมเลกุล TEOS ในการผลิตจะใช้น้ำและแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลประกอบด้วย OH- group จะถูกพอลิเมอไรซ์โดยกำจัดน้ำออก ทำให้เกิดการฟอร์มตัวด้วยพันธะ Si-O-Si และเมื่อต่อกับกลุ่มอื่นก็จะได้เป็นพันธะ Si-O-Si-O-Si การขึ้นกระบวนการทำให้ได้โมเลกุลเป็นเส้นยาวหรืออนุภาคเป็น 3 มิติที่โมเลกุลเส้นตรงและอนุภาคละเอียดประกอบด้วยพันธะซ้ำๆกัน

ข้อดีของวิธีโซล - เจล

- ทำให้เกิดพันธะบางๆระหว่างวัสดุฐาน (Substrate) กับตัวสารเคลือบ
- สามารถเคลือบให้มีความหนาเพื่อป้องกันการกัดกร่อนได้
- สามารถเคลือบได้ทั้งวัสดุที่มีรูปร่างง่าย ๆ และที่มีรูปร่างซับซ้อน
- ทำได้ง่าย ราคาถูก และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบสูง
- มีความบริสุทธิ์สูง
- ความเป็นเนื้อเดียวกัน
- เตรียมได้ด้วยอุณหภูมิต่ำ

การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น ผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก้ว สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสงและการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น เทคโนโลยีโซล-เจล

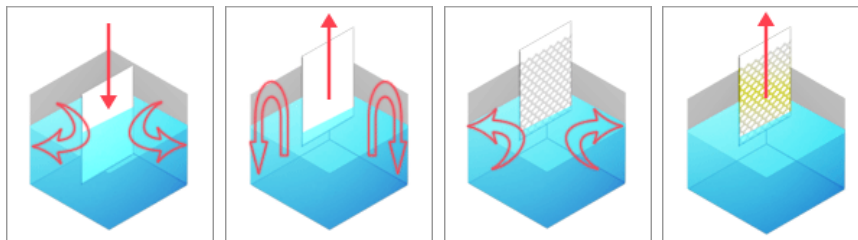
จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการผลิตสารและวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตัวหรือต้องการความบริสุทธิ์สูง หรือแม้แต่การผลิตสารหรือวัสดุทดแทนการใช้แร่ หรือทรัพยากรธรรมชาติหายากและมีอยู่จำกัด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลจะมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลสามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย นับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นต้น การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมยังต้องศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมและลักษณะและสมบัติของสารหรือวัสดุที่ต้องการ ซึ่งมีความแตกต่างกันในแต่ละผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามแนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถสนองตอบความต้องการของผู้บริโภคได้จริง

#### 1.2.4 กระบวนการเคลือบผิว

วิธีการเคลือบด้วยโซล-เจลนั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับกำลังของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหย นั่นคือ อัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของก๊าซที่ชั้นขอบเขตบางๆ ที่อยู่ติดกับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของก๊าซเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้การแพร่เพิ่มขึ้นได้อย่างมาก

##### ก) การเคลือบแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating)

เป็นเทคนิคในการเคลือบผิววัสดุวิธีหนึ่ง โดยการจุ่มวัสดุฐานลงในของเหลว โดยความหนาของฟิล์มที่เคลือบในแต่ละครั้ง ขึ้นอยู่กับความเร็วในการจุ่ม และความหนืดของของเหลว (รูปที่ 1.5)



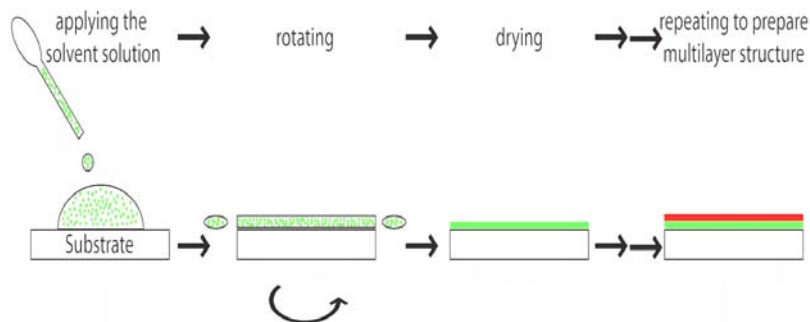
รูปที่ 1.5 กระบวนการจุ่มเคลือบ

(ที่มา: <http://www.sdicompany.com/en/principle/index.html:18/11/53>)

### ข) การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีการเคลือบที่นิยมใช้ในการผลิตฟิล์มบาง โดยกระบวนการหยดสารเคลือบซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวลงบนจุดศูนย์กลางของวัสดุฐานและเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง (3,000 รอบต่อนาที) ความเร่งสู่ศูนย์กลางทำให้สารเคลือบกระจายไปทั่วแผ่นรอง สุกท้ายจะเกิดฟิล์มบางเคลือบบนวัสดุฐาน ความหนาและสมบัติอื่นๆของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับสมบัติของสารเคลือบ เช่น ความหนืด อัตราการทำให้แห้ง (Rate of drying) เฟอร์เซนต์ของแข็งและแรงตึงผิว (Surface tension) ปัจจัยที่มีผลต่อความหนาฟิล์มในกระบวนการหมุนเหวี่ยงคือ ความเร็วของการหมุน เวลาในการหมุน ปริมาณของสารเคลือบ จากกราฟในรูปที่ 1.7 จากความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาฟิล์มกับความเร็วในการหมุนและเวลาในการหมุน โดยความหนาฟิล์มจะบางลงเมื่อความเร็วและเวลาในการหมุนมากขึ้น และฟิล์มที่หนาจะมีความเร็วในการหมุนต่ำ เวลาในการหมุนน้อย และปริมาณของสารเคลือบมาก

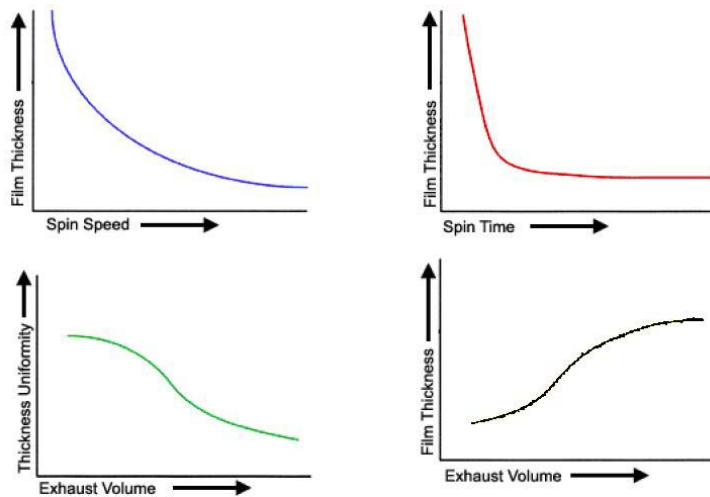
ข้อคิดเห็น[S1]:



รูปที่ 1.6 การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

([http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm:27/07/2553](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm:27/07/2553))





รูปที่ 1.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความเร็ว เวลา และปริมาตรของสารละลายใช้ในการหมุนเหวี่ยง ([http://en.wikipedia.org/wiki/Columbia\\_university:27/07/2553](http://en.wikipedia.org/wiki/Columbia_university:27/07/2553))

### 1.2.5 อะคริลิก (Acrylic)

อะคริลิกพลาสติกหรือโพลีเมทิลเมทาไครเลตเป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่ง มีชื่อทางการค้าหลายชื่อด้วยกัน เช่น Plexiglas, Lucite, Perspex เป็นต้น พลาสติกชนิดนี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานหลายอย่าง เช่น กระจกใสบนเครื่องบิน ป้ายโฆษณา กระจกตู้ปลา วัสดุทางการแพทย์ เป็นต้น เนื่องจากวัสดุมีสมบัติโดดเด่นในเรื่องความเหนียว (Toughness) ความโปร่งใส (Transparent) สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และเมื่อผนวกกับการมีความหนาแน่นต่ำซึ่งเป็นสมบัติประจำตัวของวัสดุประเภทพลาสติกแล้ว อะคริลิกพลาสติกจึงเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาใช้แทนแก้วในงานหลายอย่าง

สมบัติของอะคริลิก

1. มีความหนาแน่นประมาณ 1.15-1.19 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 130-140 องศาเซลเซียส และจุดเค็ลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส
3. มีความทนทานต่อการกระแทก (Impact strength) สูงกว่าแก้วและโพลิสไตรีน แต่ต่ำกว่าโพลีคาร์บอเนต
4. อะคริลิกพลาสติกมีเนื้ออ่อนจึงเกิดรอยขีดขูดได้ง่าย
5. แสงสว่างสามารถส่องผ่านเนื้อพลาสติกได้ถึงร้อยละ 92 และมีการสะท้อนกลับที่ผิวประมาณร้อยละ 4

### 1.2.6 ไนลอน (Nylon)

ไนลอนเป็นโพลิเมอร์ที่จัดอยู่ในกลุ่มโพลีเอไมด์ (Polyamide) ทำให้สามารถผลิตไนลอนได้จากสารตั้งต้นหลายชนิด แต่สารที่นิยมใช้ทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ไนลอน 6 คือ โพลีคาร์โพรแลคแตม (Polycaprolactam) ส่วนการสังเคราะห์ไนลอน 6,6 นิยมใช้เฮกซะเมทิลีน ไดเอมีน (Hexamethylene diamide) กับกรดอะดิปิก (Adipic acid) เส้นใยสังเคราะห์ไนลอนเป็นโพลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (Semi-crystalline) มีหมู่เอไมด์ (-C-O-NH-) อยู่ในสายโซ่โมเลกุลทำให้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลอื่นๆ ได้ ส่งผลให้ไนลอนเป็นโพลิเมอร์ที่คงความแข็งแรง แม้จะอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง พลาสติกชนิดนี้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานหลายอย่าง เช่น เครื่องนุ่งห่ม ถุงน่องสตรี พรม อวน แห ขนแปรงสีพื้น

สมบัติของไนลอน

1. มีความหนาแน่นประมาณ 1.15 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 190-350 องศาเซลเซียส
3. ค่าสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ (Low friction coefficient)
4. ทนทานต่อการสึกหรอ (Wear)
5. การขัดถู (Abrasion)

### 1.2.7 เชื้อ *Escherichia coli* (*E.coli*)

*Escherichia coli* หรือ อีโคไล (นิยมใช้ชื่อย่อ *E.coli*) เป็นแบคทีเรียในกลุ่มโคลิฟอร์ม กลุ่มของแบคทีเรียในตระกูล Enterobacteriaceae ที่มีรูปร่างท่อนสั้น ดิคซีแกรมลบ ไม่สร้างสปอร์ มีขนาดเล็ก มองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ส่วนใหญ่มีเซลล์เดี่ยว และมีโครงสร้างเซลล์ที่ไม่ซับซ้อนมาก โดยมีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30-37 องศาเซลเซียส สามารถเจริญได้ดีทั้งในสภาพที่มีออกซิเจนและในสภาพไม่มีออกซิเจน มีอยู่ตามธรรมชาติในลำไส้ใหญ่ของสัตว์และมนุษย์ แบคทีเรียชนิดนี้ทำให้เกิดอาการท้องเสียบ่อยที่สุด ทั้งในเด็กและผู้ใหญ่ ทำให้ถ่ายอุจจาระเหลวหรือเป็นน้ำ แบคทีเรีย *E.coli* ถือว่าเป็นเชื้อที่อันตรายที่ก่อให้เกิดโรคทางเดินอาหาร ในผู้ป่วยเด็กและคนแก่ โดยส่วนใหญ่ในปัจจุบันเป็นสาเหตุในการปนเปื้อนในอาหาร เช่นน้ำ อาหารสดต่างๆ

### 1.2.8 *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*)

*Staphylococcus aureus* หรือ สแตปฟีโลคอคคัส ออเรียส เป็นจุลินทรีย์ในตระกูล Micrococcaceae ซึ่งมีคุณสมบัติย้อมดิคซีแกรมบวก เป็นแบคทีเรียที่มีลักษณะกลม (0.5-1.0 ไมครอน) เรียงตัวเป็นกลุ่มคล้ายพวงองุ่น *S.aureus* ไม่เคลื่อนที่ ไม่สร้างสปอร์ ลักษณะโคโลนีกลม

ขอบเรียบ นูน มีสีครีม เหลือง ส้ม สามารถเจริญเติบโตได้ที่ อุณหภูมิ 6-46 องศาเซลเซียส โดยมีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30-37 องศาเซลเซียส สามารถเจริญได้ดีในสภาพที่มีออกซิเจนมากกว่าในสภาพไม่มีออกซิเจน เชื้อ *S.aureus* จะมีชีวิตอยู่ได้ในอากาศ ฝุ่นละออง ขยะมูลฝอย น้ำ อาหารและนม หรืออาหารบรรจุเสร็จ สภาวะแวดล้อมภายนอกมนุษย์และสัตว์ ลักษณะอาการที่บ่งบอกว่าติดเชื้อ *S.aureus* นั้นจะแสดงให้เห็นอย่างรวดเร็วและรุนแรง ซึ่งอาการทั่วไปของผู้ที่ได้รับเชื้อที่พบคือผู้ป่วยจะมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน วิงเวียน เป็นตะคริวในช่องท้องและอ่อนเพลีย

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 1.3.1 วิธีการเตรียมอนุภาคหรือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน

วิธีการเตรียมอนุภาคหรือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน เตรียมได้หลายวิธี ได้แก่วิธี Hydrothermal, CVD (Chemical vapor deposition), PVD (Physical deposition), EPD (Electrophoresis deposition) และวิธีโซล-เจล (Sol-gel)

การเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล เป็นวิธีที่ง่ายและราคาไม่แพง ซึ่งอุณหภูมิการเผาเป็นตัวแปรที่สำคัญ โดย Huaming และคณะ (2006) ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีโซล-เจล โดยใช้อุณหภูมิการเผา 500 และ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส จะเกิดรูปผลึกอะนาเทส แต่ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส จะเกิดรูปผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ และพบว่าสมบัติของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดรูปผลึกอะนาเทสอย่างเดียว มีประสิทธิภาพสูงกว่า และจากการศึกษาของ Kim และคณะ (2002) ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของอุณหภูมิต่อโครงสร้าง และคุณสมบัติของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยวิธีโซล-เจล พบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium tetraisopropoxide,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ): ไอโซโพรพานอล (Isopropanol): 1.7 นอร์มอล กรดไฮโดรคลอริก (0.7N hydrochloric acid) เท่ากับ 1: 26.5: 1.5 (Molar ratio) อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 400, 500, 600, 700, 800, 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะพบว่าที่ 400 องศาเซลเซียส รูปผลึกแบบอะนาเทส เริ่มปรากฏขึ้นอย่างชัดเจน จนถึงที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 - 1,000 องศาเซลเซียส ขึ้นไป พบว่า รูปผลึกแบบอะนาเทสจะเริ่มลดลง แต่รูปผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) จะปรากฏชัดเจนขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส จะพบว่า รูปผลึกแบบอะนาเทสหายไปหมดในขณะที่ผลึกแบบรูไทล์เพิ่มมากขึ้น

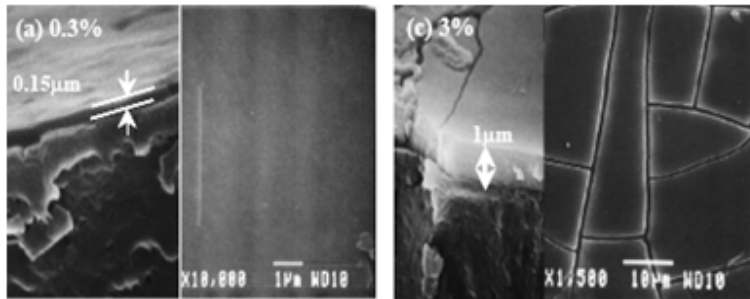
Kim และคณะ (2004) พบว่าการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์อนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรลิซิส ซึ่งใช้แอลกอฮอล์และน้ำเป็นตัวทำละลายในการสลายตัวของเมทิลีนบลูในอัตราของเมทิลีนบลู 1200 มิลลิกรัม ต่อผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 1 กรัม แล้วให้แสงจากหลอดยูวี วัดการดูดกลืนแสงที่ 665 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคของอะนาเทสและรูไทล์จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ 400 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิว 113  $m^2/g$  และสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด

จากการศึกษาของ Duminica และคณะ (2007) เกี่ยวกับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ของฟิล์ม  $TiO_2$  ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเฟสอะนาเทสและเฟสรูไทล์/อะนาเทส ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผา โดยที่อุณหภูมิน้อยกว่า 420 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดโครงสร้างของอะนาเทสเพียงอย่างเดียว และมีสมบัติปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และความเป็นไฮโดรฟิลิกที่ดี แต่ที่อุณหภูมิ 430-600 องศาเซลเซียส จะเริ่มเกิดเฟสของรูไทล์ขึ้น ซึ่งทำให้โครงสร้างกลายเป็นเฟสผสมรูไทล์/อะนาเทส ทำให้สมบัติของ ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและความเป็นไฮโดรฟิลิกลดลง

### 1.3.2 การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ส่วนใหญ่จะใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูงโดยในปัจจุบันจึงได้มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเหมาะกับการประยุกต์ใช้เคลือบวัสดุ ประเภทไม้ พอลิเมอร์หรือเส้นใย โดยกระบวนการที่ใช้ในการเคลือบมีอยู่หลายกระบวนการด้วยกัน เช่น กระบวนการซีวีดี (CVD), จุ่มเคลือบ, หมุนเหวี่ยง, อาร์คไอออนเพลทติ้ง (Arc ion plating) และการพ่นเคลือบ (Spray coating) เป็นต้น

โดยได้มีการศึกษาการเคลือบ  $TiO_2$  ลงบนพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำ จากกระบวนการต่างๆ เหล่านี้ เช่น Liuxue และคณะ (2006) ได้มีการศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง  $TiO_2$  แบบอะนาเทสด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส นำมาเคลือบบนเส้นใย PAN โดยวิธีจุ่มเคลือบ จากการศึกษาพบว่า จะเกิด ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ที่สูงและสามารถนำมาใช้ในการยับยั้งแบคทีเรียในอากาศได้ด้วย ส่วน Yang และคณะ (2006) ศึกษาการเคลือบฟิล์มบาง  $TiO_2$  ลงบนพอลิเมอร์ (ABS) โดยการเตรียม  $TiO_2$  ด้วยวิธี โซล-เจล ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และใช้วิธีการจุ่มเคลือบ จากการศึกษาพบว่า การใช้จำนวนการเคลือบ 3 ครั้ง โดยมีความเข้มข้นของ  $TiO_2$  ที่ 0.3 % ฟิล์มจะไม่เกิดการแตกร้าว และมีสมบัติการติดกันระหว่างชั้นของ  $TiO_2$  และพอลิเมอร์ติดกันได้ดีด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดี แสดงดังรูปที่ 1.8

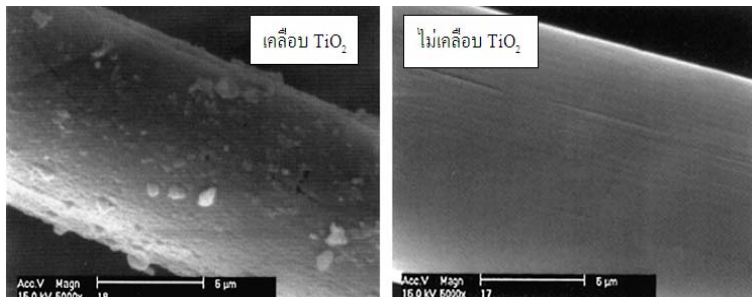


รูปที่ 1.8 ลักษณะของฟิล์มบางโพลิเอทเธนไคออกไซด์บนพอลิเมอร์ (Yang et al., 2006)

จากการศึกษาของ Matsuzawa และคณะ (2008) พบว่าการเคลือบโพลิเอทเธนไคออกไซด์บนพอลิเมอร์ (PES) โดยใช้ผง  $\text{TiO}_2$  (P25) ที่มีขนาดอนุภาค 21 นาโนเมตร ใช้วิธีการจุ่มเคลือบ ในการเคลือบและใช้ Electrostatic interaction ในเฟสของเหลว ผลคือเมื่อทำการเคลือบโดยนำพอลิเมอร์เคลือบบน  $\text{SiO}_2$  นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเคลือบกับ PVC-PVA copolymer อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเคลือบกับ  $\text{TiO}_2$  ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ และอบที่ 80 องศาเซลเซียส จะทำให้ผิวหน้าของพอลิเมอร์มีความหนาแน่นของโพลิเอทเธนไคออกไซด์อยู่มากและนำมาทดสอบ พบว่ามีประสิทธิภาพที่ดี

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์โพลิเอทเธนไคออกไซด์โดยใช้เตาไมโครเวฟ เนื่องจากการสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟจะมีข้อดีในด้านของการประหยัดเวลา ลดพลังงานในการสังเคราะห์โดย Liuxue และคณะ (2008) ได้ศึกษาเคลือบฟิล์มบางโพลิเอทเธนไคออกไซด์ บนเส้นใย PVA ซึ่งสังเคราะห์โพลิเอทเธนไคออกไซด์โดยใช้ไมโครเวฟที่ 200 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการเคลือบเส้นใยโดยใช้วิธีการจุ่มเคลือบ โดยโพลิเอทเธนไคออกไซด์มีความเข้มข้นประมาณ 0.14 โมลต่อลิตร จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าเกิดโครงสร้างแบบอะนาเทสและเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดี แสดงดังรูปที่ 1.9

Addamo และคณะ (2008) ได้ทำการสังเคราะห์โพลิเอทเธนไคออกไซด์โดยใช้ความแตกต่างของอุณหภูมิในการเผาของไมโครเวฟโดยใช้อุณหภูมิช่วง 393-873 เคลวิน ผลปรากฏว่าที่อุณหภูมิ 393-773 เคลวิน จะเกิดเฟสอะนาเทสอย่างเดียว แต่ที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสเป็นเฟสรูไทล์



รูปที่ 1.9 ลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ บนเส้นใย PVA (Zhang et al., 2008)

### 1.3.3 การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์

การเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเติมด้วยโลหะและอโลหะเป็นวิธีที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย กลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของการเติมโลหะและอโลหะมีได้อธิบายไว้หลายๆโมเดลด้วยกัน แตกต่างกันไปตามชนิดของตัวเติม โดย Harizonov และคณะ (2001) ทำการศึกษาระบบของ  $\text{TiO}_2/\text{MnO}$  ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล โดยใช้ไทเทเนียมเอทอกไซด์ (Titanium ethoxide) และ แมงกานีสไนเตรด ( $\text{MnO}$ ) เป็นสารตั้งต้น ซีโรเจล (Xerogel) ที่ได้ทำให้แห้ง ที่ 80 องศาเซลเซียส และเผาด้วยอุณหภูมิ 560 องศาเซลเซียส ในอากาศ 1 ชั่วโมง พบว่าวิธีโซล-เจลสามารถเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ในระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพและ  $\text{MnO}$  จะมีผลต่อการลดอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงจากเฟสอะนาเทส ไปเป็นเฟสรูไทล์และส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ด้วย

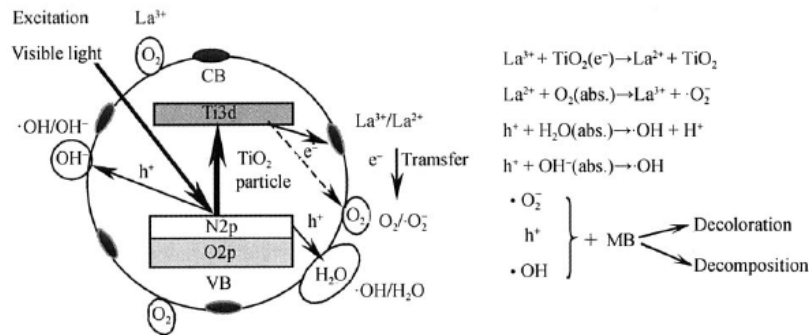
Lee และคณะ (2002) ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิส (Photocatalysis) และสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมด้วย อะลูมิเนียม (Al) และ ทังสเตน (W) ทำให้ระบบของฟิล์มที่เติมด้วย ทังสเตน (W) จะแสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุดในฟิล์มที่เติมด้วยอะลูมิเนียม (Al) แสดงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

Wang และคณะ (2004) ทำการได้ไปไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเซอร์โคเนียมไอออน ( $\text{Zr}^{4+}$ ) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเป็นแคตะลิสต์ โดยใช้  $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยการปรับค่าปริมาณ  $\text{Zr}^{4+}$  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  $\text{TiO}_2$  ที่ได้ไปด้วย  $\text{Zr}^{4+}$  มีประสิทธิภาพสูงกว่า  $\text{TiO}_2$  บริสุทธิ์ และพบว่า  $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2$  ให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดี

เพราะการได้ป  $Zr^{4+}$  ทำให้ขนาดของผลึกเล็กกลงในขณะที่พื้นที่ผิวมากขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้มากขึ้น

นอกจากนี้ Wang และคณะ (2008) ได้มีการศึกษาลักษณะของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้ปกับเหล็กไอออน ( $Fe^{3+}$ ) เตรียมโดยวิธี โซล-เจล จากนั้นนำมาเคลือบบนแก้ว โดยใช้กระบวนการหมุนเหวี่ยง ผลปรากฏว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีโครงสร้างเป็นผลึกเมื่อความเข้มข้นของ  $Fe^{3+}$  เพิ่มขึ้นจาก 0-20 wt% หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 1 ชั่วโมง และจะมีโครงสร้างสัณฐาน เมื่อ  $Fe^{3+}$  มีความเข้มข้น 25 wt% และจากการได้ป  $Fe^{3+}$  ที่เพิ่มขึ้นจาก 0-25 wt% ทำให้แถบช่องว่างพลังงานลดลงจาก 3.29 เป็น 2.83 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ทำให้ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น จาก 355 เป็น 415 นาโนเมตร

Yuan และคณะ(2007) ได้มีการศึกษาสมบัติ Photochemical ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปไอออนโลหะ ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) โดยวิธี โซล-เจล นำมาเคลือบบนแก้ว โดยวิธีการจุ่มเคลือบ ผลปรากฏว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปกับ  $Fe^{3+}$  ที่ความเข้มข้น 0.05% จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปกับโครเมียมไอออน ( $Cr^{3+}$ ) เมื่อนำมาทดสอบกับเมธิลออเรนจ์ ภายใต้การฉายแสงยูวี ส่วน Liu และคณะ (2007) ได้ศึกษากลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน (N) และแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน (La, N) พบว่าโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน คือ เฟสอะนาเทส และเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสกับรูไทล์ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปด้วยไนโตรเจน ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจน ให้ผลสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน เนื่องจากขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนเล็กกว่า ทำให้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน การได้ปด้วยแลนทานัมร่วมกับไนโตรเจนมีกลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกแสดงดังรูปที่ 1.10



รูปที่ 1.10 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ TiO<sub>2</sub> โดยการได้ปด้วยแลนทานัมและไนโตรเจน (Liu et al., 2007)

Wei และคณะ (2008) ได้มีการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน (N) และ ซัลเฟอร์ (S) ผลจากการทดลองของการผสมกันของสองสารได้ปทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีประสิทธิภาพดีกว่าไทเทเนียมที่ได้ปซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียว สำหรับ Xu และคณะ (2008) ได้มีการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปกับไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 348 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นอบโซลให้แห้งที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน ผลปรากฏว่าจะเกิดเฟสอะนาเทสและมีเฟสรูทไคต์เล็กน้อย มีขนาดผลึก 3.5 นาโนเมตร และปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจนภายใต้แสงยูวีและแสงโซลาร์ ดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์และ P25-TiO<sub>2</sub>

#### 1.3.4 การประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านการฆ่าเชื้อโรค

ผลจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสามารถนำไทเทเนียมไดออกไซด์ ไปฆ่าเชื้อแบคทีเรียหรือเชื้อราได้ โดย Zhang และคณะ (2008) ได้มีการศึกษาปฏิกิริยาต่อต้านแบคทีเรีย *Escherichia coli* K-12 ของฟิล์มบางไทเทเนียมที่ได้ปกับเหล็กไอออน (Fe<sup>3+</sup>) ที่เคลือบบนกระจก Soda-lime-silica ซึ่งเตรียมจากวิธี โซล-เจล ความเข้มข้นสูงสุดของเหล็กไอออน (ประมาณ 0.5 mol%) หลังฉายรังสี 120 นาที สามารถฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ได้ถึง 95% เนื่องจากทำให้ผนังเซลล์ (Cell wall) เกิดความเสียหาย และ Kim และคณะ (2005) ได้มีการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (P25 degussa) เติมด้วยเงิน (Ag) มาทำการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* ภายใต้การฉายแสงด้วยหลอดฟลูออเรสเซนต์ ผลปรากฏว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ และเมื่อใช้เวลามากขึ้นประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคก็จะเพิ่มขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้ Benabbou และคณะ (2007)



ยังมีการศึกษา ผลการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้วิธีโซล-เจล พบว่า กลไกการฆ่าเชื้อโรคที่สำคัญมาจากปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}^\cdot$  radical)

ส่วน Zhang และคณะ (2007) ได้มีการศึกษาสมบัติของ  $\text{TiO}_2$  ที่โด๊ปกับพลวง (Sb) ในการยับยั้งแบคทีเรีย พบว่า ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเกิดเฟสอะนาเทส หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 450 และ 500 องศาเซลเซียส และจะเกิดเฟสอะนาเทสและรูไทล์ ที่ 550 องศาเซลเซียส จากการโด๊ป Sb กับ  $\text{TiO}_2$  จะทำให้การยับยั้งแบคทีเรีย เช่น *E. Coli* สามารถกำจัดได้ภายใน 2 ชั่วโมง โดยใช้รังสียูวี

สำหรับ Erkan และคณะ (2006) พบว่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทส ที่โด๊ปด้วยฟอสฟอรัส เคลือบบนแก้วไพเร็กซ์ (Pyrex) ด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อทดลองยับยั้งการเกิดเชื้อแบคทีเรีย *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisiae* และ *Aspergillus niger spores* มีผลให้เชื้อแบคทีเรียลดลงถึง 68% ภายในเวลา 2 ชั่วโมง

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำเพื่อใช้เป็นสารเคลือบบนพอลิเมอร์สำหรับการฆ่าเชื้อโรค
2. เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมสารเคลือบและกระบวนการในการเคลือบ
3. เพื่อศึกษาผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและผลการฆ่าเชื้อโรคและแบคทีเรียบางชนิดบนสารเคลือบที่พัฒนาขึ้นมา

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล
2. ทำให้ทราบถึงเทคนิคของกระบวนการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์
3. ให้ทราบถึงกลไกและประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคของสารเคลือบและใช้เป็นแนวทางเพื่อการพัฒนาและนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมต่อไป

## 1.6 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน ( $N/TiO_2$ ) ด้วยวิธีโซล-เจล จากนั้นนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือ SEM, XRD และ UV-Vis spectrophotometer

2. นำไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน ( $N/TiO_2$ ) ที่สังเคราะห์ได้มาเคลือบลงบนพอลิเมอร์ ด้วยวิธีจุ่มเคลือบ

3. ทดสอบสมบัติของผิวเคลือบด้วยเครื่องมือต่างๆ เช่น AFM, SEM เป็นต้น

4. ทดสอบ ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยใช้เมทิลีนบลู

5. ทดสอบประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อโรคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปด้วยไนโตรเจน ( $N/TiO_2$ ) และที่เคลือบบนพอลิเมอร์ โดยทดสอบกับเชื้อ *Escherichia coli* และ *Staphylococcus aureus*

## บทที่ 2

### วิธีการวิจัย

#### 2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การศึกษาแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์และเตรียมสารไทเทเนียมไดออกไซด์และสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ป (เหล็ก) ด้วยวิธีการ โซล-เจลที่ใช้ไมโครเวฟ (Microwave-assisted sol-gel) แบ่งสารที่สังเคราะห์นำไปอบให้แห้งให้ได้ในรูปของผง แล้วนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD, FT-IR และ UV-Vis spectroscopy

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 โดยนำผงที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง ทดสอบการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู ภายใต้รับแสงยูวี (Blacklight 50 วัตต์) ความเข้มแสง  $3.89 \text{ mW/cm}^2$  และแสงฟลูออเรสเซนซ์ ตรวจสอบการย่อยสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometer และนำผงไปทดสอบปฏิกิริยาการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (*E. Coli*) แต่ไม่ได้ผลดีเท่าที่ควร กล่าวคือความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ป(เหล็ก) ด้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงได้ทดลองเปลี่ยนสารโด๊ปใหม่เป็น ไนโตรเจน และทดลองเหมือนเดิม

ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาวิธีการเคลือบสารไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ป (ไนโตรเจน) และศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีจุ่มเคลือบ พบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะของผิวเคลือบที่ไม่มีคุณภาพคือ การเกาะติดของฟิล์มไม่ดี จึงสังเคราะห์สารช่วยการยึดเกาะ ( $\text{SiO}_2$ ) และทำการเคลือบสารช่วยการยึดเกาะ ( $\text{SiO}_2$ ) 2 ชั้น จึงเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ป (ไนโตรเจน) อีก 3 ชั้น และนำพอลิเมอร์ที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบมาทดสอบสมบัติการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย คือ *E. Coli* และ *S. aureus*

#### 2.2 กระบวนการสังเคราะห์สารละลายซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์

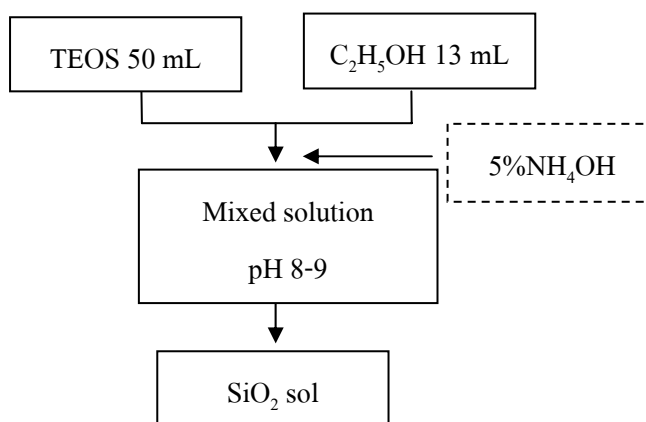
ก) การสังเคราะห์สารละลายซิลิกา ใช้ Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 50 มิลลิลิตร จากนั้นใส่เอทานอล 13 มิลลิลิตร กวนผสมกันด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที และหยด

5%แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (5% $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ปรับจนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 8-9 กวนที่อุณหภูมิห้อง จนครบ 1 ชั่วโมง จากนั้นจะได้อาหารละลาย  $\text{SiO}_2$  ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.1

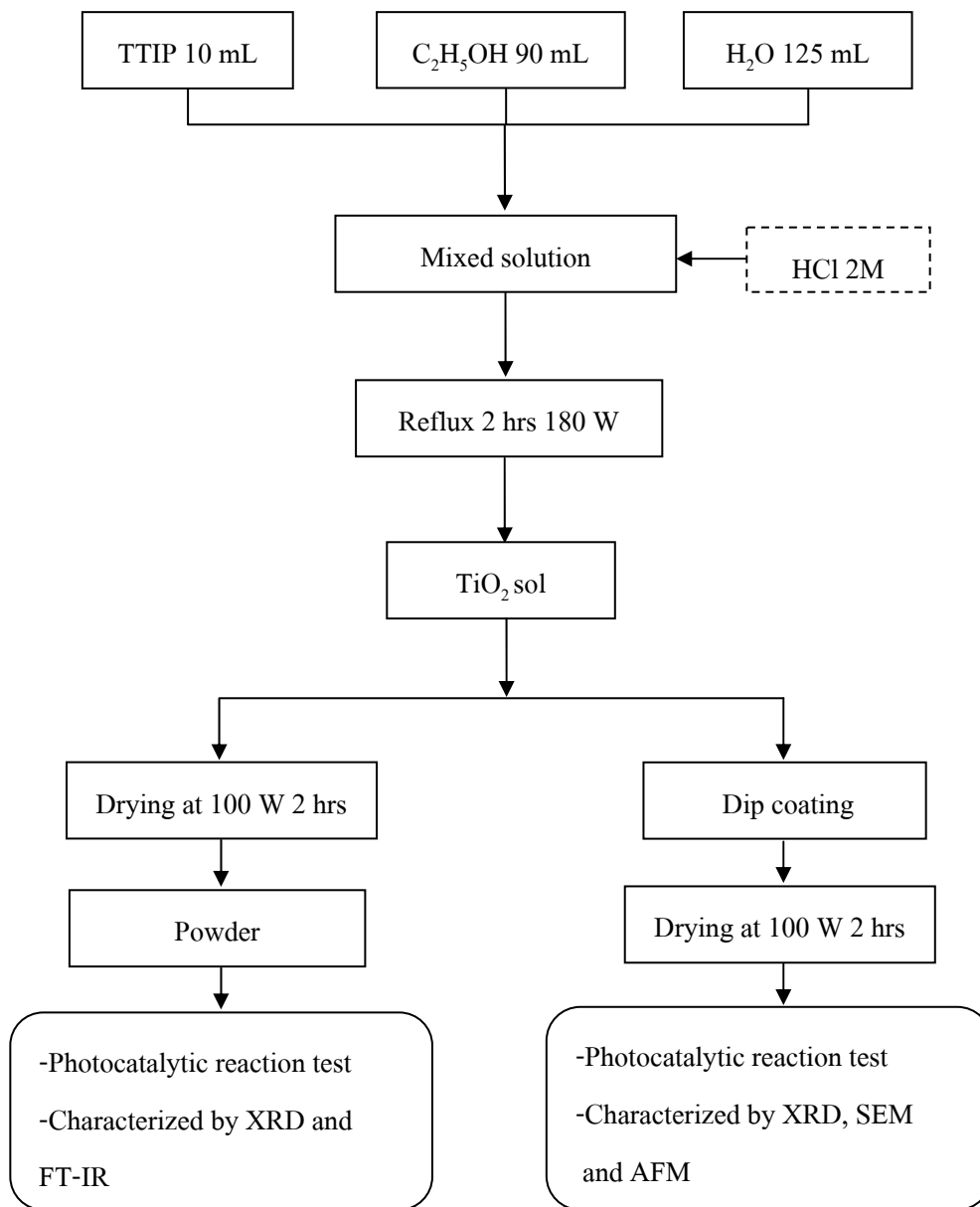
ข) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ใช้ Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 90 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงไปน้ำ ปริมาตร 125 มิลลิลิตรและหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2 M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้อง ด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 1 ชั่วโมง นำมารีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยเตาอบไมโครเวฟ ที่ 180 วัตต์ จากนั้นจะได้อาหารละลาย  $\text{TiO}_2$  ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.2

ค) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็ก ใช้ TTIP ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 45 มิลลิลิตร และละลาย  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ที่ %mol ต่างกันคือ 0.3 และ 0.5 ในเอทานอล 45 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงไปน้ำปริมาตร 125 มิลลิลิตร และหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2 M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 1 ชั่วโมง นำมารีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยเตาอบไมโครเวฟที่ 180 วัตต์ จากนั้นจะได้อาหารละลาย  $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.3

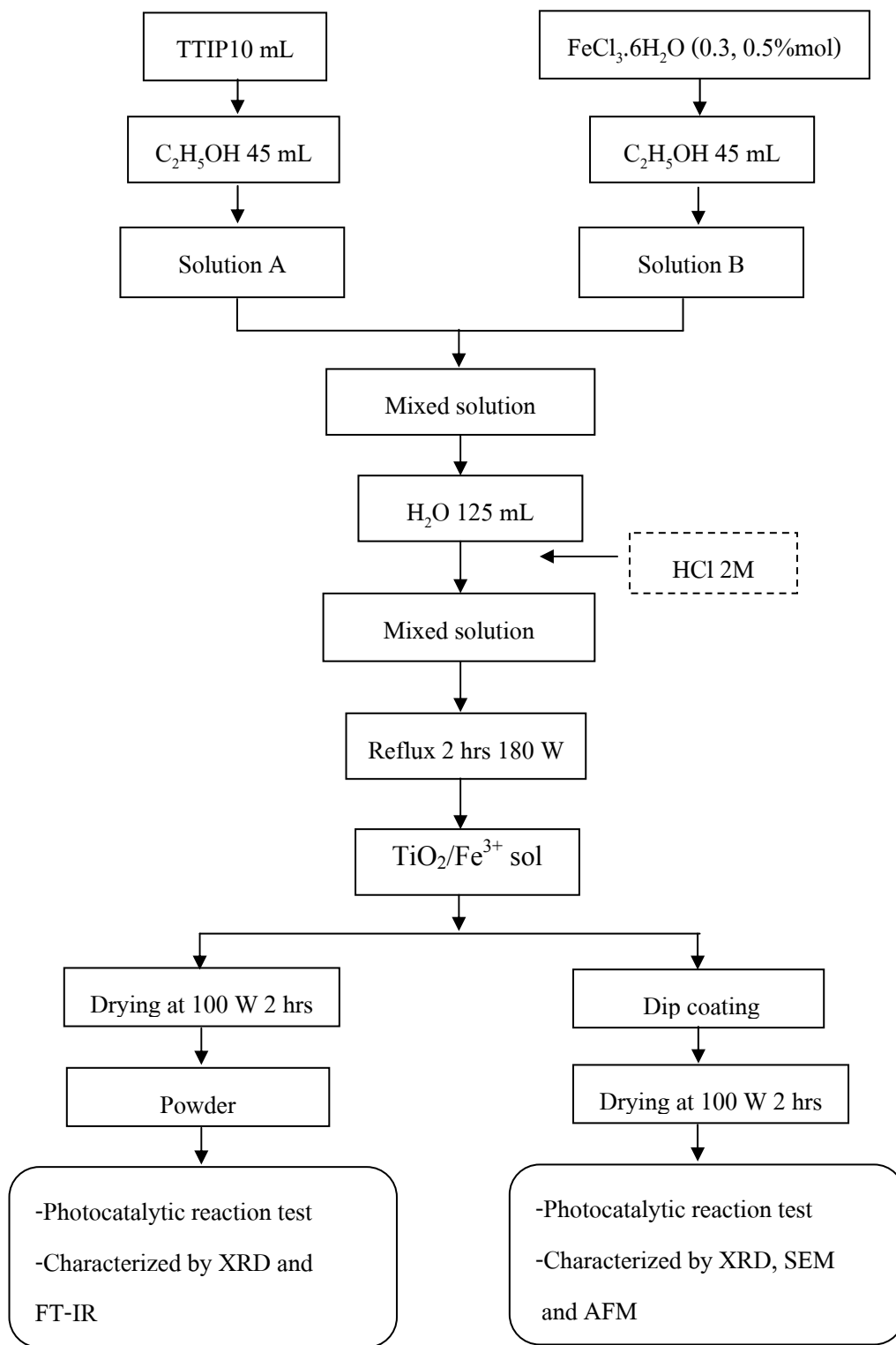
ง) การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปไนโตรเจน ใช้ TTIP ปริมาณ 10 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาตร 90 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ลงไปน้ำปริมาตร 125 มิลลิลิตร หลังจากนั้นได้ป Ethylamine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ) ที่ 5%mol และ 10%mol และหยดกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 2 M จนกระทั่ง pH อยู่ที่ประมาณ 2 แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาทีจนครบ 1 ชั่วโมง แล้วรีฟลักซ์ 2 ชั่วโมงด้วยเตาอบไมโครเวฟที่ 180 วัตต์ จากนั้นจะได้อาหารละลาย  $\text{TiO}_2/\text{N}$  ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.4



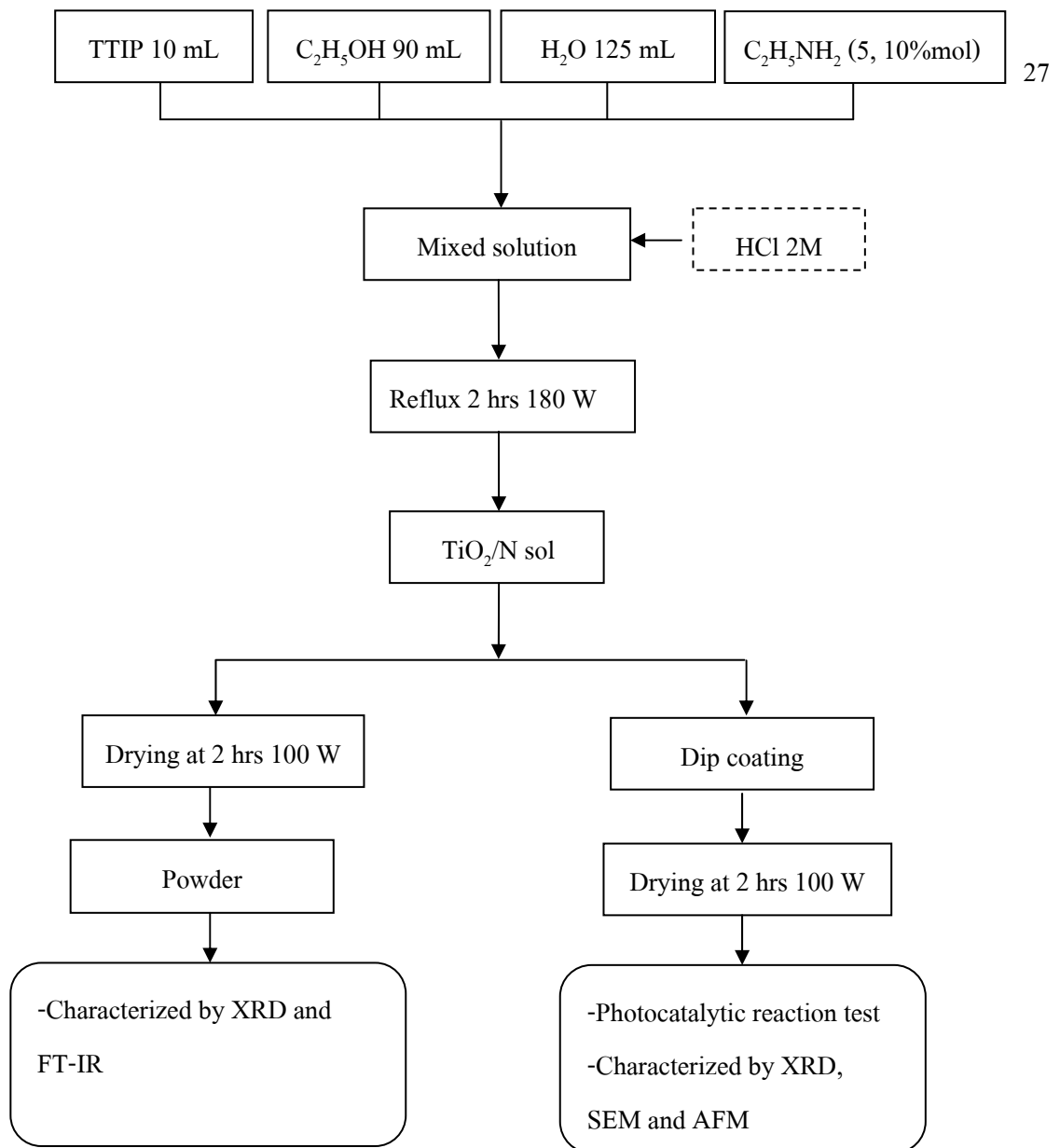
รูปที่ 2.1 การเตรียมสารช่วยยึดเกาะ  $\text{SiO}_2$  ด้วยวิธีโซล-เจล



รูปที่ 2.2 การเตรียมผงและสารเคลือบ TiO<sub>2</sub> ด้วยวิธีโซล-เจล



รูปที่ 2.3 การเตรียมผงและสารเคลือบ TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> ด้วยวิธีโซล-เจล



รูปที่ 2.4 การเตรียมผงและสารเคลือบ  $\text{TiO}_2/\text{N}$  ด้วยวิธีโซล-เจล

### 2.3 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

ในการเคลือบฟิล์มบางใช้วิธีการเคลือบแบบจุ่ม โดยใช้แผ่นอะคริลิกเป็นวัสดุฐานที่มีขนาด 6x6x0.1 เซนติเมตร ก่อนการเคลือบต้องทำความสะอาดแผ่นอะคริลิกโดยล้างกับน้ำกลั่นผสมกับน้ำยาล้างจานเพื่อขจัดสารที่เคลือบติดอยู่ที่ผิวของอะคริลิกให้หลุดออกไป จากนั้นนำไปล้างน้ำกลั่นและกรดไฮโดรคลอริกและล้างน้ำกลั่นอีกครั้ง จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และทำการเคลือบแผ่นอะคริลิก โดยนำแผ่นอะคริลิกจุ่มเคลือบด้วยสารละลายซิลิกาจำนวนสองชั้นทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเคลือบด้วยสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์จำนวนสามชั้น ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง นำไปอบด้วยไมโครเวฟ ที่ 100 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 2.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงและฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

#### ก) การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐาน เพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการนำไปวิเคราะห์ผล โดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $(1 \times 10^{-7})$  ถึง  $(1 \times 10^{-6})$  โมลาร์ และ  $(1 \times 10^{-6})$  ถึง  $(1 \times 10^{-5})$  โมลาร์ วัดการดูดกลืนแสงโดย UV-Vis spectrophotometer ช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร และเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัดค่า Absorbance ของเมทิลีนบลู

#### ข) ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ตัวอย่างที่นำมาทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู อยู่ในรูปของผง ในการทดสอบใช้ผง 0.0375 กรัมต่อสารละลาย เมทิลีนบลูความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ 10 มิลลิลิตร นำผงและสารละลายเมทิลีนบลูใส่ในหลอดทดลอง แล้วนำไปวางในตู้เพื่อรับแสงยูวีขนาด 50 วัตต์ ที่มีความเข้มแสง  $3.89 \text{ mW/cm}^2$  โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310-400 นาโนเมตร) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลู ทุกๆ 1 ชั่วโมง วัดความเข้มข้นของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer แล้วบันทึกผลเพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองสถานะละ 3 ตัวอย่าง



### ค) ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ตัวอย่างที่นำมาทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูอยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เคลือบบนพอลิเมอร์ นำชิ้นงานวางลงในกล่องใส่ตัวอย่างทรงกลมซึ่งทำด้วยแก้ว ขนาดตัวอย่างฟิล์ม 6×6 ตารางเซนติเมตร ใส่สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น  $1 \times 10^{-6}$  โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ลงไปโดยให้สารละลายท่วมชิ้นงาน แล้วนำไปวางในตู้เพื่อรับแสงยูวีขนาด 50 วัตต์ ที่มีความเข้มแสง  $3.89 \text{ mW/cm}^2$  โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310-400 นาโนเมตร) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูทุกๆ 1 ชั่วโมง วัดความเข้มที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลู เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองสภาวะละ 3 ตัวอย่าง

การคำนวณหา %Degradation ของเมทิลีนบลูโดยใช้สูตรดังสมการที่ (1.1)

$$\% \text{Degradation} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ  $1 \times 10^{-6}$  โมลาร์

C คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

## 2.5 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย

### 2.5.1 การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

เชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบคือ *E. coli* เริ่มต้นนำเชื้อ (ได้การอนุเคราะห์จากภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใส่ลงในหลอดที่มีอาหารเหลว (Trypticase soy broth) แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียลงใน 0.85% NaCl (9 มิลลิลิตร) โดยใช้วิธี Serial dilution แล้วนำไปหยดบนอาหารแข็ง Macconkey โดยใช้เทคนิค Spread plate แล้วนับจำนวนเชื้อจนได้จำนวนเชื้ออยู่ในช่วง 30-300 หลังจากที่อยู่ความเข้มข้นตั้งต้นแล้ว นำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้ได้ปริมาณ 100 มิลลิลิตร โดยมีความเข้มข้นเชื้อประมาณ  $10^5$  CFC/ml นำผง  $\text{TiO}_2$  0.05 กรัม มาใส่ในน้ำเกลือที่เตรียมไว้ ผสมกันโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็กจากนั้นนำไปรับแสงยูวี ขนาด 50 วัตต์ เป็นเวลา 0, 10, 20 และ 30 นาที และฟลูออเรสเซนซ์ ขนาด 50 วัตต์ เป็นเวลา 0, 1, 2, 3, 4 ชั่วโมง ดูตัวอย่างเชื้อที่ผ่านการรับแสงที่เวลาต่างๆมา 0.1 มิลลิลิตร หยดลงบนอาหารแข็งที่เตรียมไว้ แล้วทำการเกลี่ยให้เชื้อกระจายทั่วบนจาน

เพาะเชื้อ แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากบ่มแล้วโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียจะเจริญบนอาหารเลี้ยงเชื้อ หลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ

### 2.5.2 การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

เชื้อแบคทีเรียที่ใช้ในการทดสอบคือ *E.coli* เริ่มต้นนำเชื้อ (ได้การอนุเคราะห์จากภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใส่ลงในหลอดที่มีอาหารเหลว (Trypticase soy broth) แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียลงใน 0.85% NaCl (9 มิลลิลิตร) โดยใช้วิธี Serial Dilution แล้วนำไปหยดบนอาหารแข็ง Macconkey โดยใช้เทคนิค Pour plate แล้วนับจำนวนเชื้อจนได้จำนวนเชื้ออยู่ในช่วง 30-300 หลังจากที่อยู่ความเข้มข้นเชื้อตั้งต้นแล้ว นำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้ได้ปริมาตร 1 มิลลิลิตร โดยมีความเข้มข้นเชื้อประมาณ  $10^3$  CFC/ml นำเชื้อหยดลงไปบนฟิล์มบางที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาด 6x6x0.1 เซนติเมตร ที่วางอยู่ในจานเพาะเชื้อจากนั้นทำการเกลี่ยให้เชื้อกระจายทั่วบนฟิล์มและนำไปปรับแสงยูวี และฟลูออเรสเซนซ์ ขนาด 50 วัตต์ เป็นเวลา 0, 30, 60, 90 และ 120 นาที จากนั้นเทอาหารแข็ง Macconkey ที่มีอุณหภูมิ 44-46 องศาเซลเซียส ลงไปบนเชื้อแบคทีเรียที่อยู่บนฟิล์มบางที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ในจานเพาะเชื้อโดยผสมอาหารและเชื้อให้เข้ากันและเกิดการกระจายอย่างสม่ำเสมอด้วยการหมุนจานเพาะเชื้อ ทิ้งให้อาหารแข็งตัวแล้วนำไปบ่ม 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังจากบ่มแล้วโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียจะเจริญทั้งในและบนอาหารเลี้ยงเชื้อ หลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ

## 2.6 การตรวจสอบคุณลักษณะของผง และ ฟิล์มที่เตรียมได้

### 1) X-ray diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ใช้ศึกษาวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของเฟสและคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นในผงที่สังเคราะห์โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ (1.2)

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

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

### 2) Scanning Electron Microscope (SEM)

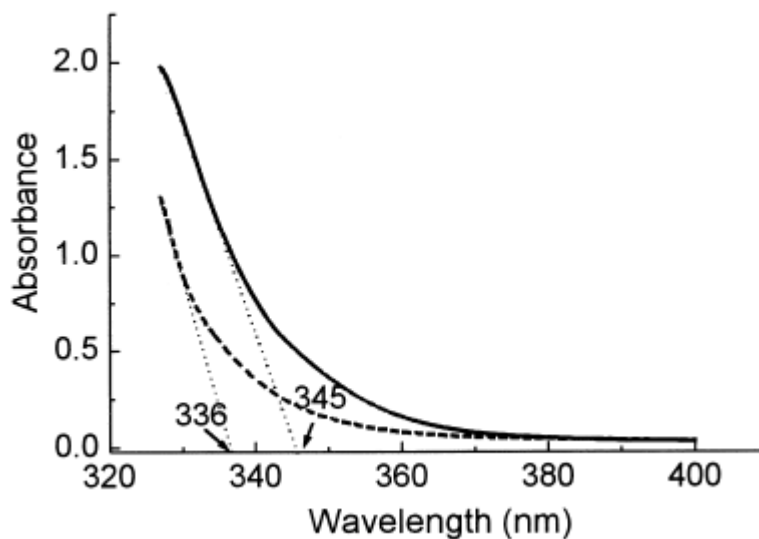
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เป็นหนึ่งในเครื่องมือที่เป็นประโยชน์มากในการใช้อธิบาย หรือวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของวัตถุ เนื่องจากให้ภาพที่มีความละเอียดสูง คือ สามารถเห็นรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาด 2-5 นาโนเมตร โดยในบางรุ่นมีกำลังขยายถึง 100,000 เท่า รวมทั้งภาพที่ได้จะมีความชัดลึกสูง มีมิติภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจึงมีความชัดเจนกว่าภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาที่ให้ภาพเป็นแบบ 2 มิติ และมีกำลังขยายเพียง 1,000 เท่า สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ทำการตรวจดู โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ พื้นผิวฟิล์ม และความหนาของฟิล์มที่เคลือบ และวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  และสารโด๊ปที่กระจายอยู่บนฟิล์มด้วยวิธี X-ray mapping ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM; JEOL JSM-5800LV)

### 3) Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)

UV-Vis spectroscopy (UV-2401, Shimadzu, Japan.) ถูกใช้ในการวัดการดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์และคำนวณแถบช่องว่างแถบพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้  $\text{BaSO}_4$  เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อสะดวกในการวัด ลากเส้นความชันสัมพันธ์กับเส้นโค้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (Zhang et al. 2000) ช่องว่างแถบพลังงานสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,239.8}{\lambda} \dots\dots\dots (1.3)$$

เมื่อ	$E_g$	คือ แถบช่องว่างแถบพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
	$h$	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.67 \times 10^{-34}$ จูลวินาที)
	$c$	คือ ความเร็วของแสง ( $3 \times 10^8$ เมตรต่อวินาที)
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน



รูปที่ 2.5 การลากเส้นเพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

#### 4) Ultraviolet-Vis spectrophotometer (UV-Vis)

เครื่อง UV-Vis spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่นำเทคนิค UV-Vis spectroscopy ไปใช้งาน เครื่องมือตัวนี้ทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด เครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบหลักๆ ที่เหมือนกัน ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติ้งหรือโมโนโครเมเตอร์ เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและเครื่องตรวจ ทำการสแกนที่ความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร และวัดปริมาณความเข้มชั้นสีเมทิลีนบลูเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงยูวี (310-400 นาโนเมตร) โดยเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่เมทิลีนบลูสามารถดูดกลืนได้

#### 5) Atomic force microscopy (AFM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (Atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว AFM สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ทำการวิเคราะห์เพื่อทดสอบความราบเรียบของพื้นอะคริลิกที่ผ่านการเคลือบด้วยสารเคลือบโฟโตคะตะลิสต์ที่ความหนา 5 ชั้นเคลือบ โดยพื้นที่ที่กวาด  $1 \times 1 \mu\text{m}$  และคำนวณหาความขรุขระของฟิล์ม (Roughness) และความหนาของชั้นเคลือบด้วยเครื่อง AFM (AFM, easyScan 2 version 2.0, Nanosurf)

#### 6) Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)

การใช้เครื่อง FT-IR spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาไม่นานมากและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีจึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณา เปรียบเทียบจากอินฟราเรด สเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่าง ที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันพิกัดต่อพิกัด ถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยการเทียบ ค่า %Transmittance ซึ่งในการทดลองจะใช้เครื่อง FT-IR (Bruker Equinox 55) ค่า Wave number อยู่ในช่วง  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ของผงตัวอย่าง

### บทที่ 3

## ผลและการอภิปรายผล

### 3.1 ผลจากการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

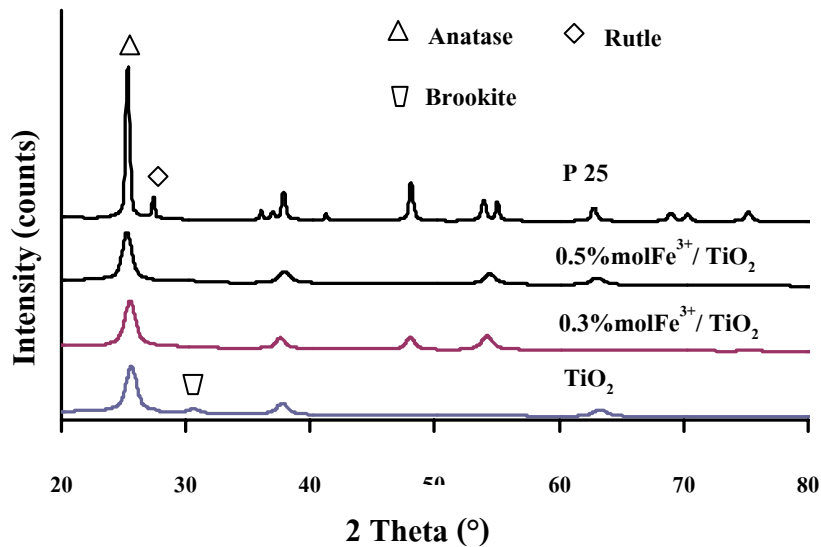
งานวิจัยครั้งนี้ทำการศึกษาสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในเบื้องต้นเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ (Feasibility) ในการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กลโดยใช้วิธีโซล-เจล และทำการรีฟลักซ์ ที่ 180 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ไมโครเวฟ จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่ 100 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ไมโครเวฟ หลังจากนั้นนำมาบดด้วยครกบดสารสารที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียด จากนั้นนำมาวิเคราะห์ผลดังนี้

#### 3.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำผง  $\text{TiO}_2$ ,  $0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  และ  $0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 25.6^\circ, 37.7^\circ, 63.2^\circ$  และมีเฟสรูทีลเกิดเล็กน้อยเกิดขึ้นที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 30.6^\circ$  เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณจากพีคที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (รูปที่ 3.1) โดยใช้สูตรของ Scherrer พบว่าขนาดผลึกของผง  $\text{TiO}_2$  มีขนาด 8.3 นาโนเมตร ในขณะที่ขนาดผลึกของผง  $0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  และ  $0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  มีขนาด 9.2 และ 10.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณเหล็กมากขึ้น จะผลทำให้ขนาดผลึกของผงใหญ่ขึ้นเล็กน้อยแต่ก็ยังกล่าวได้ว่าขนาดผลึกใกล้เคียงกัน โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วย BET พบว่าผง  $\text{TiO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ  $172.75 \text{ m}^2/\text{g}$  ส่วนผง  $\text{TiO}_2$  ที่ได้ปเหล็กล มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ  $194.54 \text{ m}^2/\text{g}$  ซึ่งใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึกที่คำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer ของผงสูตรต่างๆ

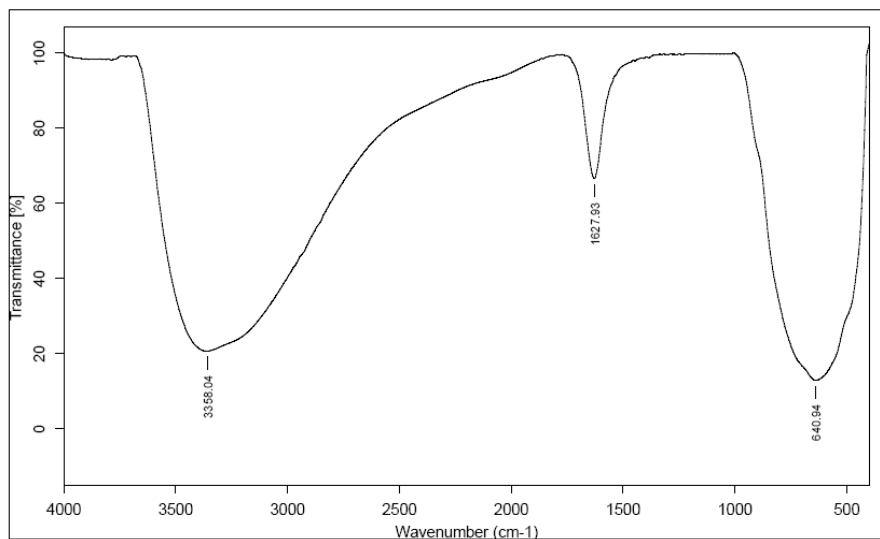
ตัวอย่างผง	ขนาดผลึก (nm)
$\text{TiO}_2$	8.3
$0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$	9.2
$0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$	10.7



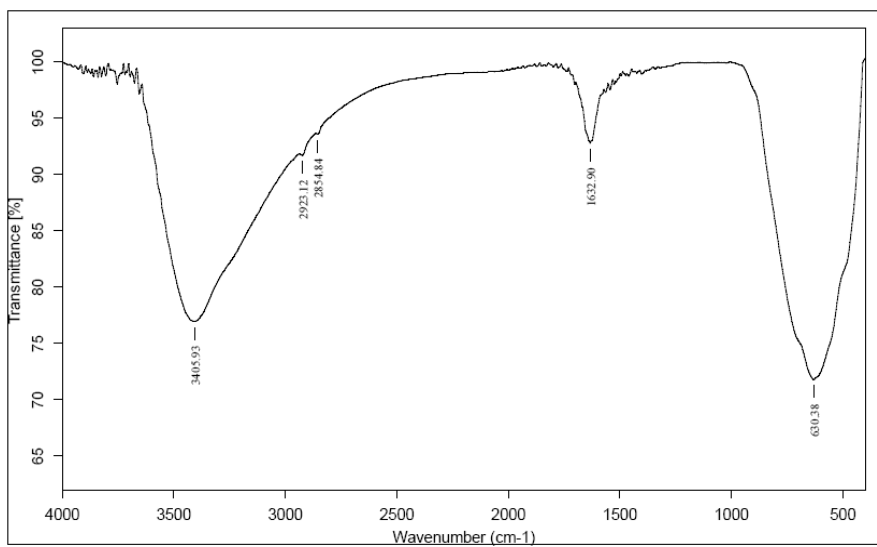
รูปที่ 3.1 XRD สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

### 3.1.2 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)

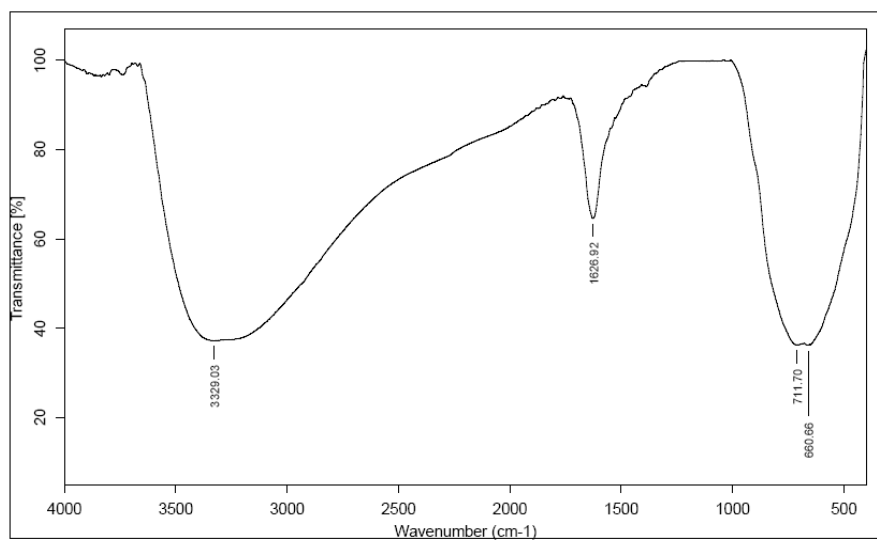
ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 3.2-3.4 และข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดของการสั่น ดังสรุปในตารางที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่เลขคลื่น 2900-3600 cm<sup>-1</sup> จะมีกลุ่มของ O-H stretching โดยเป็นพันธะไฮโดรเจนที่มีลักษณะพีกที่กว้าง ที่เลขคลื่น 1640-1630 cm<sup>-1</sup> จะเป็นพีกของ O-H bending ของน้ำในโครงสร้างผลึก และที่ตำแหน่งพีก 700-500 cm<sup>-1</sup> จะเป็นพีกของ Ti-O stretching (Senthilnathan et al., 2010)



รูปที่ 3.2 FT-IR สเปกตรัมของผง TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 3.3 FT-IR สเปกตรัมของผง 0.3%molFe<sup>3+</sup> TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 3.4 FT-IR สเปกตรัมของผง 0.5%molFe<sup>3+</sup> TiO<sub>2</sub>



ตารางที่ 3.2 แสดงความถี่และชนิดของการสั่นสะเทือนด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของสาร	Wave no. (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational mode	ข้อมูลอ้างอิง
TiO <sub>2</sub>	640.95	Ti-O stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
	1627.93	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3359.04	O-H stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
0.3%molFe <sup>3+</sup> TiO <sub>2</sub>	630.38	Ti-O stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
	1632.90	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3405.93	O-H stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
0.5%molFe <sup>3+</sup> TiO <sub>2</sub>	660.66	Ti-O stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
	1626.92	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3329.03	O-H stretching	Senthilnathan et al.,(2010)

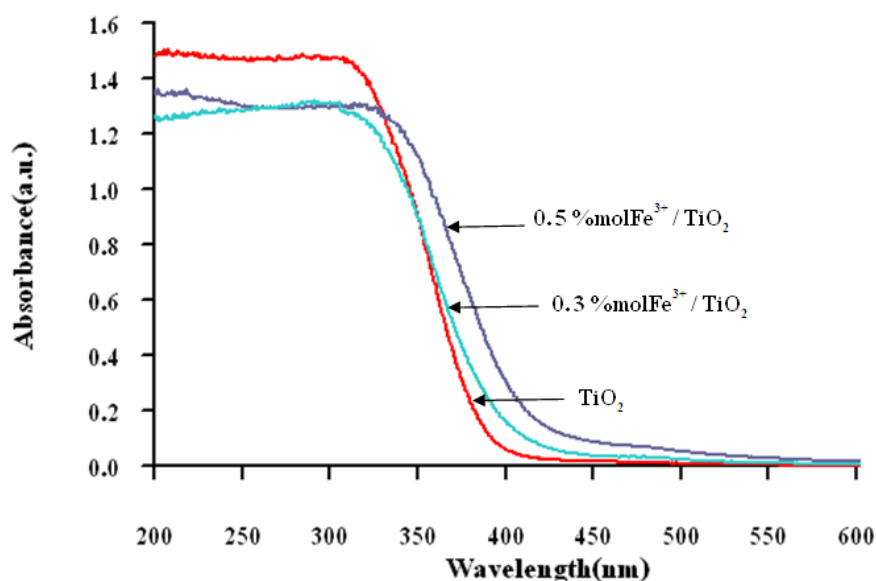
### 3.1.3 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Ultraviolet- visible spectroscopy (UV-Vis)

UV-Vis spectroscopy ถูกใช้ในการวัดการดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์และคำนวณหาแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของผง TiO<sub>2</sub>, 0.3%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> และ 0.5%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> ทั้งนี้ในการทดสอบจะใช้ BaSO<sub>4</sub> เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆที่สังเคราะห์ได้ เพื่อความสะดวกในการวัดค่าความเข้มข้นสัมพันธ์กับเส้นโค้งของสเปกตรัมที่ได้ แล้วจึงนำไปคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยใช้ สมการของ Plank

ผลแสดงในตารางที่ 3.3 จากตาราง พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์จะดูดกลืนแสงประมาณ 390 นาโนเมตร แถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ 3.17 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการโด๊ปเหล็ก 0.3 และ 0.5%mol จะดูดกลืนแสงประมาณ 400 และ 420 นาโนเมตร แถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ 3.09 และ 2.96 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตามลำดับ ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการ โด๊ปเหล็กอาจทำให้การดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) โดยปริมาณเหล็กที่สูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะทำให้เลื่อนไปยังแสงที่มองเห็นได้มากขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.5

ตารางที่ 3.3 ช่วงการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

ตัวอย่าง	ช่วงการดูดกลืนแสง (nm)	แถบช่องว่างพลังงาน (eV)
TiO <sub>2</sub>	390	3.17
0.3%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	400	3.09
0.5%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	420	2.96



รูปที่ 3.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

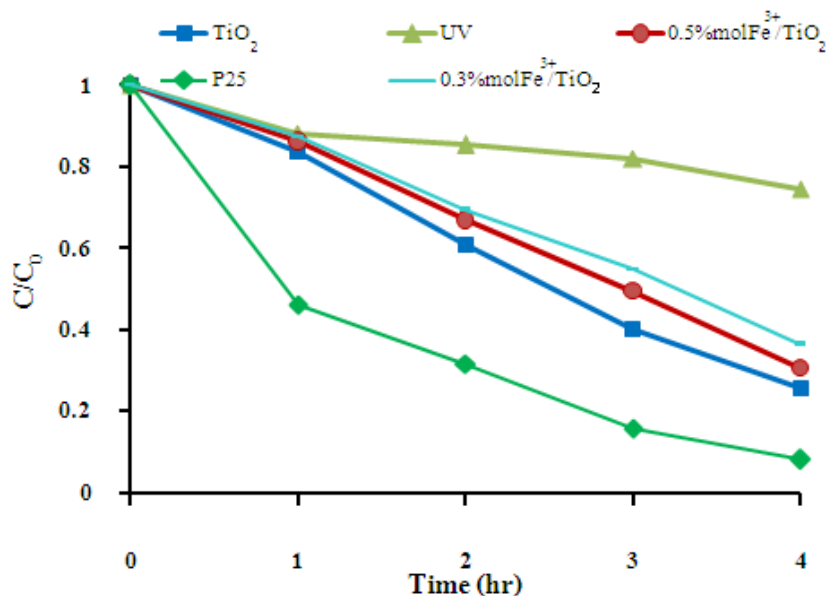
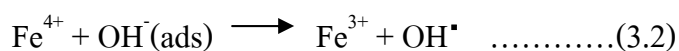
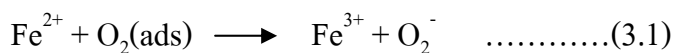
### 3.1.4 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยผงที่สังเคราะห์ได้

จากการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูโดยใช้ผง TiO<sub>2</sub>, 0.3%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> และ 0.5%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> (และเปรียบเทียบกับ P25) โดยใช้เวลาทดสอบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (รูปที่ 3.6) ผลการทดสอบพบว่า P25 สามารถทำปฏิกิริยาย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดคือประมาณ 95% สำหรับผงสูตร TiO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้สามารถทำปฏิกิริยาย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ประมาณ 76% ซึ่งดีกว่าสูตรที่โด๊ปเหล็กอาจจะเป็นผลจากขนาดผลึกของเฟลอะนาเทส ซึ่งคำนวณจาก XRD พบว่า TiO<sub>2</sub> มีขนาดผลึกเล็กกว่าสูตรที่โด๊ปเหล็ก

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่มีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปเหล็ก พบว่าขนาดอะตอมของ Fe<sup>3+</sup> มีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของ Ti<sup>4+</sup> ดังนั้นอะตอมของ Fe<sup>3+</sup> จึงเข้าไปแทนที่อะตอมของ Ti<sup>4+</sup> และแถบพลังงาน (Energy level) ของ Fe<sup>3+</sup> /Fe<sup>4+</sup> อยู่เหนือแถบพลังงานวาเลนซ์ (Valence band) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ Fe<sup>3+</sup> จึงเป็นตัวจับ อิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกและ

กลายเป็น  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{4+}$  ตามลำดับ ซึ่งทั้ง  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{4+}$  ไม่ค่อยเสถียร ดังนั้น  $Fe^{2+}$  จึงถูกออกซิไดซ์เป็น  $Fe^{3+}$  และออกซิเจน ( $O_2$ ) บนผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $O_2^-$  และ  $Fe^{4+}$  ถูกรีดิวซ์กลายเป็น  $Fe^{3+}$  และถ่ายเทอิเล็กตรอนให้กับกลุ่มไฮดรอกซิล กลายเป็น Hydroxyl radical ดังสมการที่ (3.1) และ (3.2) ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น แต่พบว่าถ้าปริมาณ  $Fe^{3+}$  มากเกินไป จะทำให้อิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกมารวมตัวกันได้ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลง ซึ่งปริมาณ  $Fe^{3+}$  ที่เหมาะสมนี้อยู่ที่ 0.1-0.2% (Tong et al., 2008) หรือ 0.5% ในบางงานวิจัย (Zhang et al., 2008)

สำหรับงานวิจัยนี้ พบว่าสารไดโพลเหล็กปริมาณ 0.3 และ 0.5% ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลง นอกเหนือจากเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้น อาจจะเป็นเพราะว่าการนำโซลที่สังเคราะห์ได้ไปรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ อาจทำให้สารไดโพลเหล็กทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศเกิดเป็นเหล็กออกไซด์แทน ซึ่งทำให้การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ไม่ดี (Tong et al., 2008)

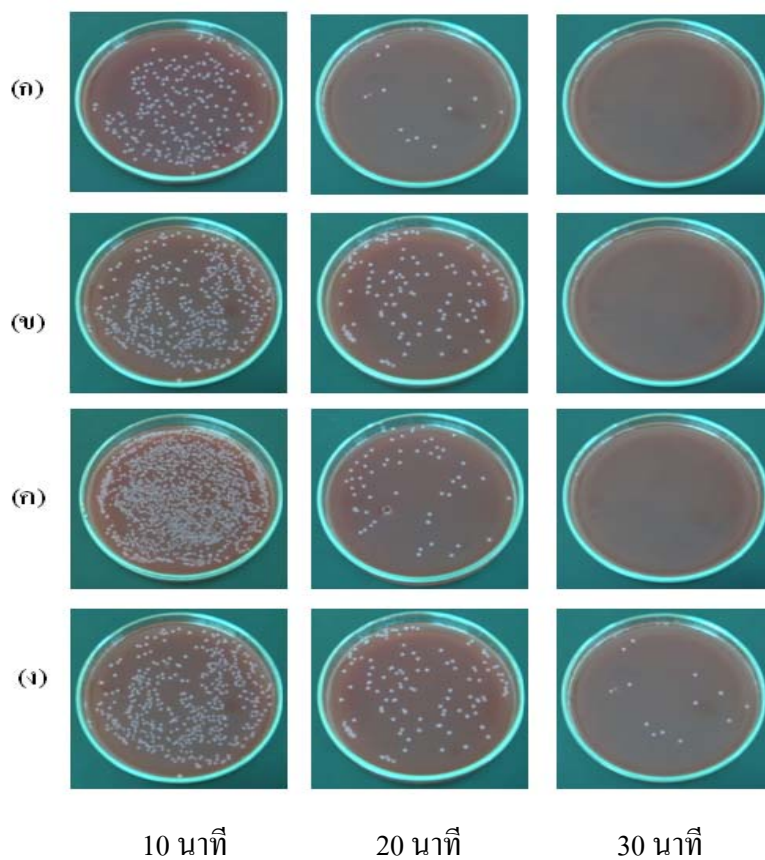


รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูโดยภายใต้เวลาในการรับแสงยูวีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่เทียบกับ P25

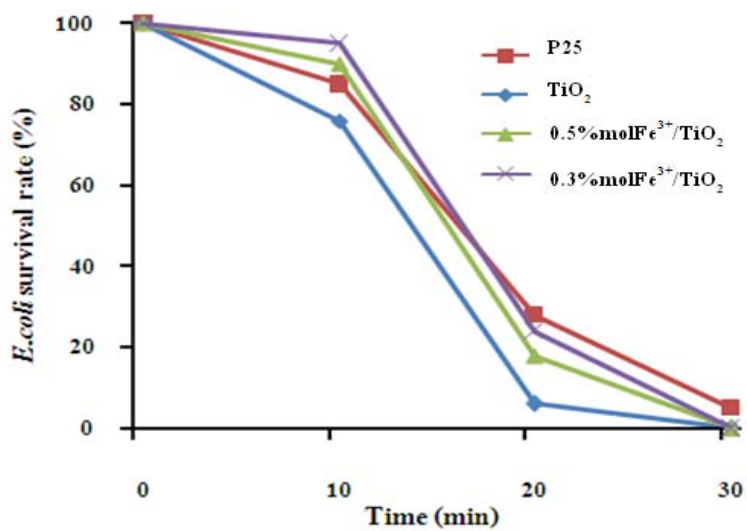
### 3.1.5 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ในการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* โดยใช้ผง  $\text{TiO}_2$ ,  $0.3\% \text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  และ  $0.5\% \text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  เปรียบเทียบกับผง P25 โดยทำการทดลองภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 30 นาที ผง  $\text{TiO}_2$ ,  $0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  และ  $0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้สามารถฆ่าเชื้อได้ 100% (รูปที่ 3.7) และมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อดีกว่าผง P25 รวมถึงใช้ระยะเวลาในการฆ่าเชื้อสั้นกว่า เนื่องจากมีขนาดผลึกที่เล็ก ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อดีกว่าผง P25

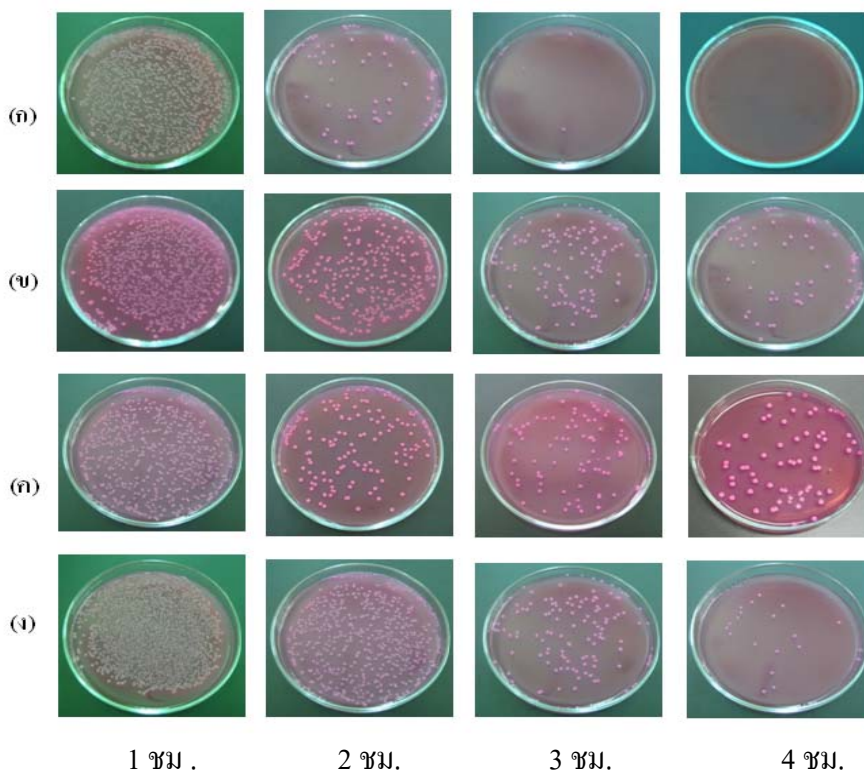
สำหรับการทดลองที่ภาวะแสงฟลูออเรสเซนซ์ ผลการฆ่าเชื้อมีแนวโน้มไปในทางเดียวกับแสงยูวี คือ สามารถฆ่าเชื้อได้ 100% แต่ใช้เวลานานกว่าคือ 4 ชั่วโมง (รูปที่ 3.9) ซึ่งผลจากการทดลองพบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับผงที่โด๊ปเหล็กและ P25 เนื่องจากผงไทเทเนียมไดออกไซด์ มีขนาดผลึกที่เล็ก ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อดีกว่าผงสูตรต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบการย่อยสลายเมทิลีนบลู



รูปที่ 3.7 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวีเป็นเวลา 30 นาที (ก)  $\text{TiO}_2$  (ข)  $0.3\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  (ค)  $0.5\% \text{molFe}^{3+}/\text{TiO}_2$  (ง) P25

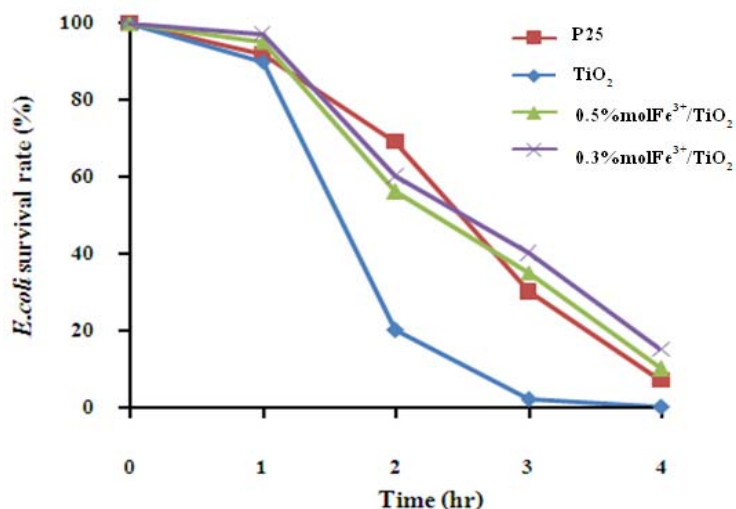


รูปที่ 3.8 อัตราการรอดชีวิตของ *E.coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวีเป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.9 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ 4 ชั่วโมง

(ก) TiO<sub>2</sub> (ข) 0.3%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> (ค) 0.5%molFe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> (ง) P25



รูปที่ 3.10 อัตราการรอดชีวิตของ *E. coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ผลจากการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กที่มีปริมาณสาร ได้ปต่างกัน พบว่าการ ได้ปเหล็กไม่ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูที่ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E. coli* รวมถึงประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปเหล็กมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการ ได้ปทั้งภายใต้แสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ อาจเนื่องมาจากการได้ปเหล็กทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกแย่งชิงที่อธิบายไว้แล้ว จึงทำให้ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E. coli* ลดลงด้วย

ดังนั้นงานวิจัยที่ดำเนินการถัดมาคือการนำสูตรไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสูตรที่ฆ่าเชื้อดีที่สุดไปเคลือบบนพอลิเมอร์ และใช้ไนโตรเจน (N) เป็นสารได้ปตัวใหม่เพื่อเพิ่มสมบัติทางด้านโฟโตแคตะไลติกและความสามารถในการฆ่าเชื้อในแสงที่มองเห็นได้

### 3. 2 ผลจากการสังเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์

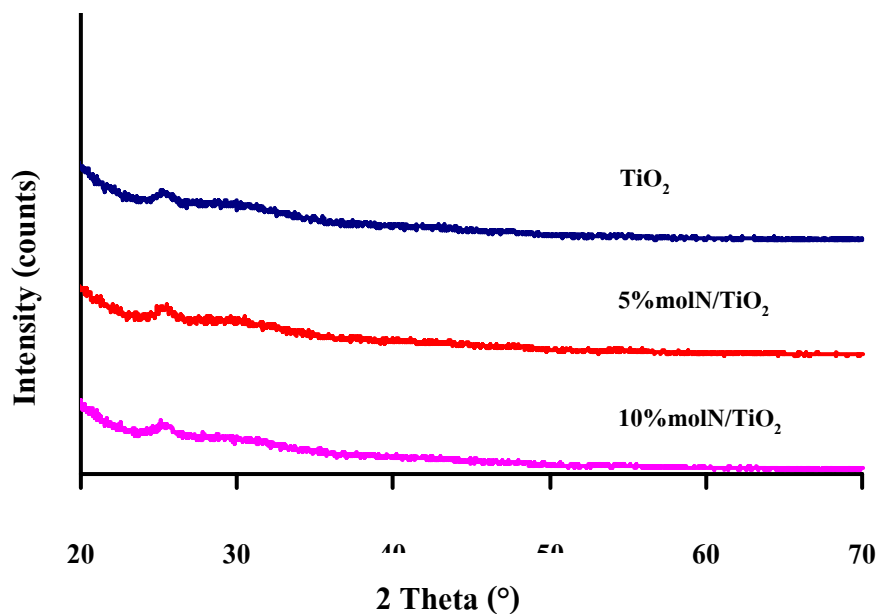
ผลจากการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปไนโตรเจนด้วยวิธีโซล-เจล และทำการรีฟลักซ์ที่ 180 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เตาไมโครเวฟ จากนั้นนำไปเคลือบพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการจุ่มเคลือบ และนำไปอบให้แห้งด้วยเตาไมโครเวฟที่ 100 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลการวิเคราะห์มีดังนี้

### 3.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น ด้วย เทคนิค XRD

เมื่อนำฟิล์ม  $\text{TiO}_2$ , 5%molN/ $\text{TiO}_2$  และ 10%molN/ $\text{TiO}_2$  ไปวิเคราะห์ พบว่าฟิล์ม  $\text{TiO}_2$  มีเฟสอะนาเทสเพียงอย่างเดียว และเกิดขึ้นที่ตำแหน่งที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 25.4^\circ$  เมื่อพิจารณาพบว่าที่ภาวะต่างๆ จะพบเฟสของอะนาเทสเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเนื่องจากอณูภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ทั้งนี้ผลการคำนวณขนาดผลึกจากพีคที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD (รูปที่ 3.11) โดยใช้สูตรของ Scherrer พบว่าขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ อยู่ในช่วง 8.3-17.2 นาโนเมตร นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณไนโตรเจน (N) ที่สูงขึ้นส่งผลทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น

ตารางที่ 3.4 ขนาดผลึกที่คำนวณโดยใช้สมการของ Scherer ของฟิล์มสูตรต่างๆ

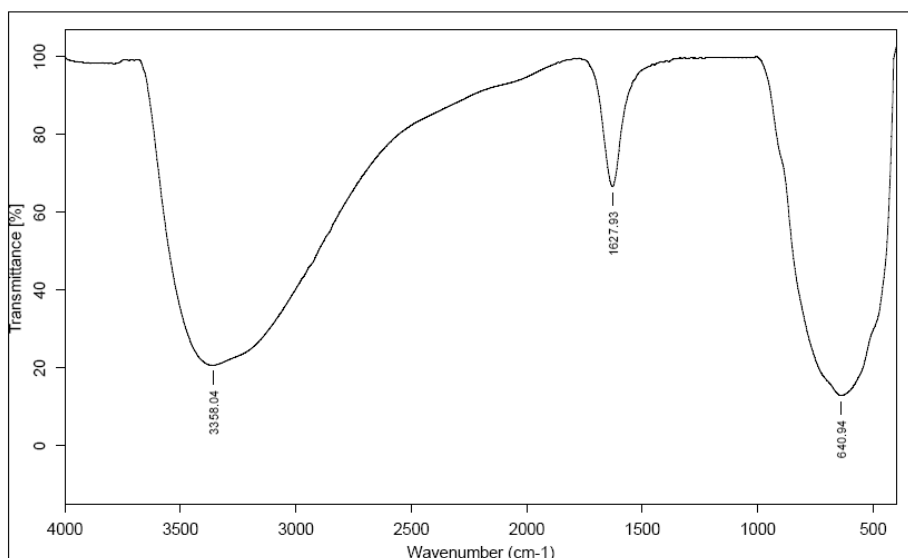
ตัวอย่าง	ขนาดผลึก(nm)
$\text{TiO}_2$	8.3
5%molN/ $\text{TiO}_2$	10.5
10%molN/ $\text{TiO}_2$	17.2



รูปที่ 3.11 XRD สเปกตรัมของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

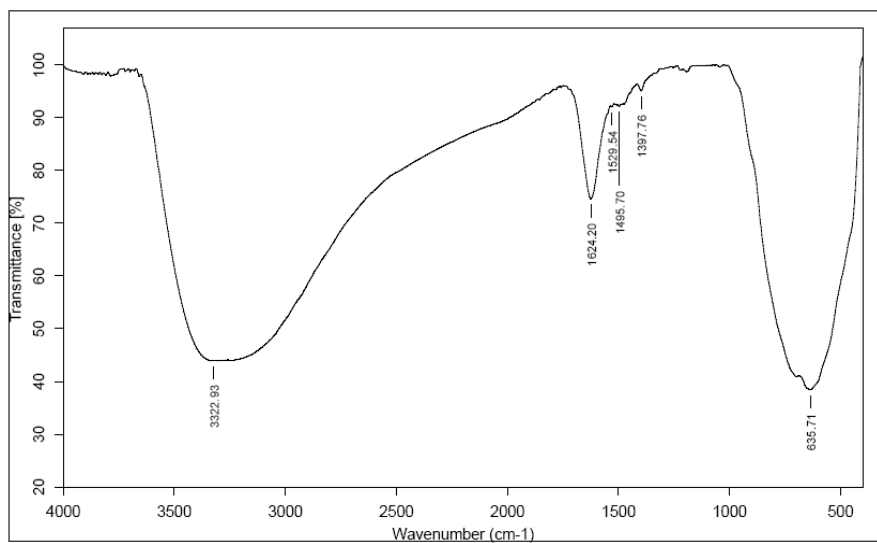
### 3.2.2 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ดังแสดงในรูปที่ 3.12-3.14 และข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดของการสั่น ดังสรุปในตารางที่ 3.2 จะเห็นได้ว่าที่เลขคลื่น  $2900-3600\text{ cm}^{-1}$  จะมีกลุ่มของ O-H stretching โดยเป็นพันธะไฮโดรเจนที่มีลักษณะพีคที่กว้าง ที่เลขคลื่น  $1640-1630\text{ cm}^{-1}$  จะเป็นพีคของ O-H bending ของน้ำในโครงสร้างผลึก ที่เลขคลื่น  $1400\text{ cm}^{-1}$  จะเป็นพีคของ N-H bending ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีไนโตรเจนปรากฏอยู่ในฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปด้วยไนโตรเจน และที่ตำแหน่งพีค  $700-500\text{ cm}^{-1}$  จะเป็นพีคของ Ti-O stretching จากรูปที่ 3.13 และ 3.14 แสดงให้เห็นพีคของไนโตรเจน (N) ซึ่งมาจากผงสูตร  $5\%\text{molN/TiO}_2$  และ  $10\%\text{molN/TiO}_2$  จากผล FT-IR ดังกล่าวจึงสามารถยืนยันพันธะที่เกิดขึ้นในผงที่เตรียมได้

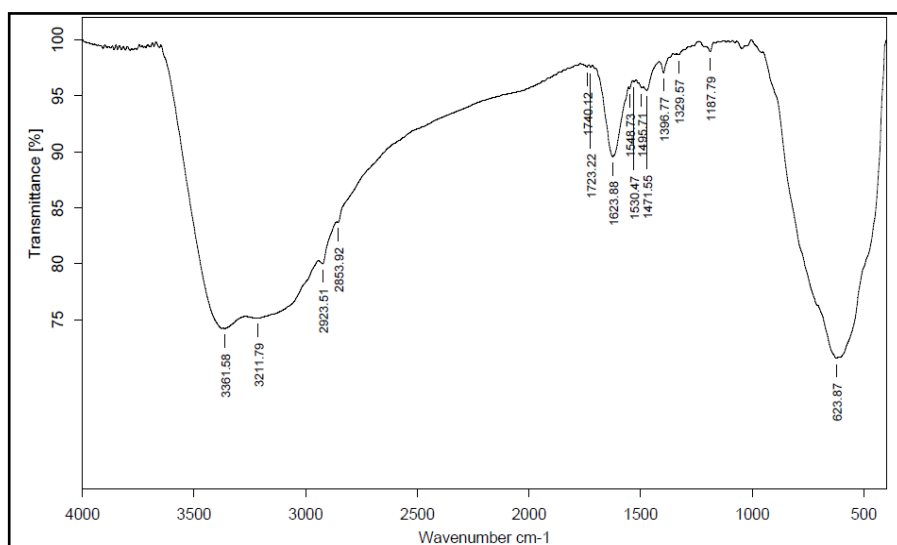


รูปที่ 3.12 FT-IR สเปกตรัมของผง  $\text{TiO}_2$





รูปที่ 3.13 FT-IR สเปกตรัมของผง 5%N/TiO<sub>2</sub>



รูปที่

FT-IR สเปกตรัมของผง 10%molN/TiO<sub>2</sub>

3.14

ตารางที่ 3.5 แสดงความถี่และชนิดของการสั่นสะเทือนด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของสาร	Wave no. (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational mode	ข้อมูลอ้างอิง
TiO <sub>2</sub>	640.95	Ti-O stretching	Senthilnathan et., al(2010)
	1627.93	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3359.04	O-H stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
5%molN/TiO <sub>2</sub>	635.71	Ti-O stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
	1397.76	N-H bending	Jiaqing et al.,(2002)
	1624.20	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3322.93	O-H stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
10%molN/TiO <sub>2</sub>	623.87	Ti-O stretching	Senthilnathan et al.,(2010)
	1396.77	N-H bending	Jiaqing et al .,(2002)
	1623.66	O-H bending	Senthilnathan et al.,(2010)
	3361.58	O-H stretching	Senthilnathan et al (2010)

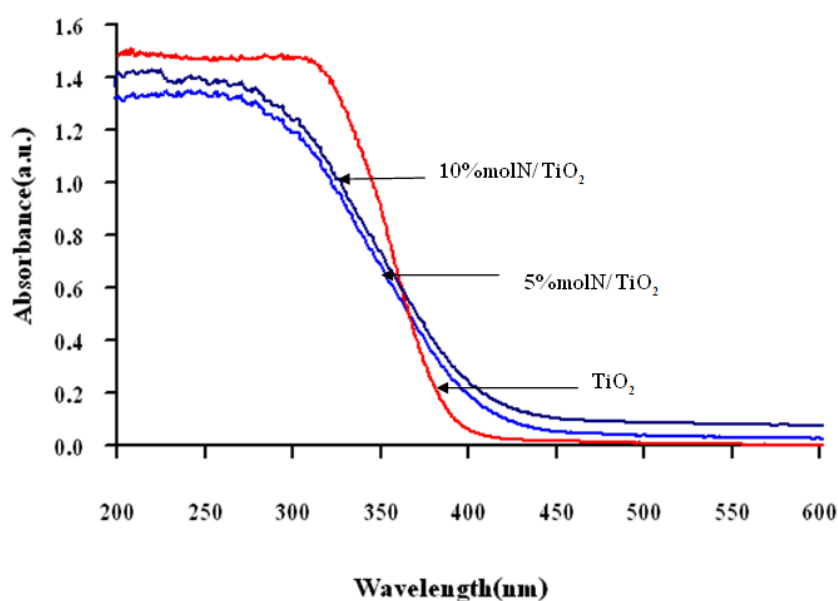
### 3.2.3 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Ultraviolet- visible spectroscopy (UV-Vis)

UV-Vis spectroscopy ถูกใช้ในการวัดการดูดกลืนแสงของผงที่สังเคราะห์และคำนวณหาแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของผง TiO<sub>2</sub>, 5%molN/TiO<sub>2</sub> และ 10%molN/TiO<sub>2</sub> ในการทดสอบใช้ BaSO<sub>4</sub> เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อสะดวกในการวัด ลากเส้นความชันสัมผัสกับเส้นโค้งของสเปกตรัมที่ได้ แล้วนำไปคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยใช้ สมการของ Plank และแสดงการเปรียบเทียบกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.15

ผลการทดสอบพบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ จะดูดกลืนแสงประมาณ 390 นาโนเมตร แถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ 3.17 อิเล็กตรอนโวลต์ สำหรับผงที่มีการโด๊ปในโตรเจน (N) 5%mol และ 10%mol จะดูดกลืนแสงประมาณ 410 และ 415 นาโนเมตร และแถบช่องว่างพลังงานอยู่ที่ประมาณ 3.02 และ 2.97 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ (ตารางที่ 3.6) ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการโด๊ปในโตรเจน (N) สามารถช่วยให้การดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้ (Visible) มากขึ้น

ตารางที่ 3.6 ช่วงการดูดกลืนแสงและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

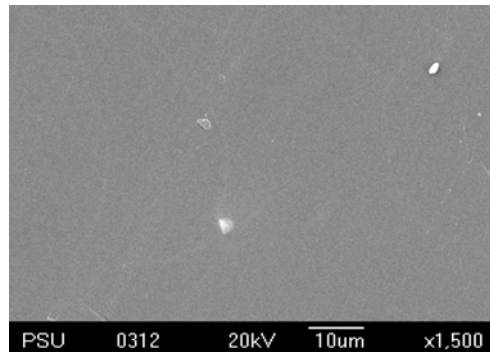
ตัวอย่าง	ช่วงการดูดกลืนแสง(nm)	แถบช่องว่างพลังงาน(eV)
TiO <sub>2</sub>	390	3.17
5%molN/TiO <sub>2</sub>	410	3.02
10%molN/TiO <sub>2</sub>	415	2.97



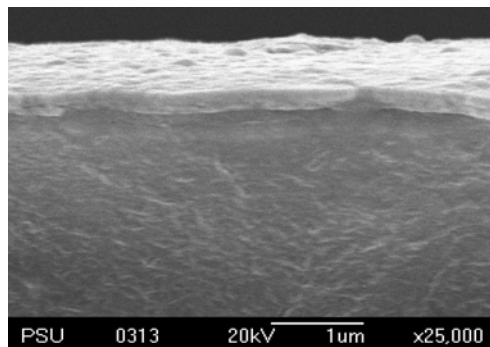
รูปที่ 3.15 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ

### 3.2.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

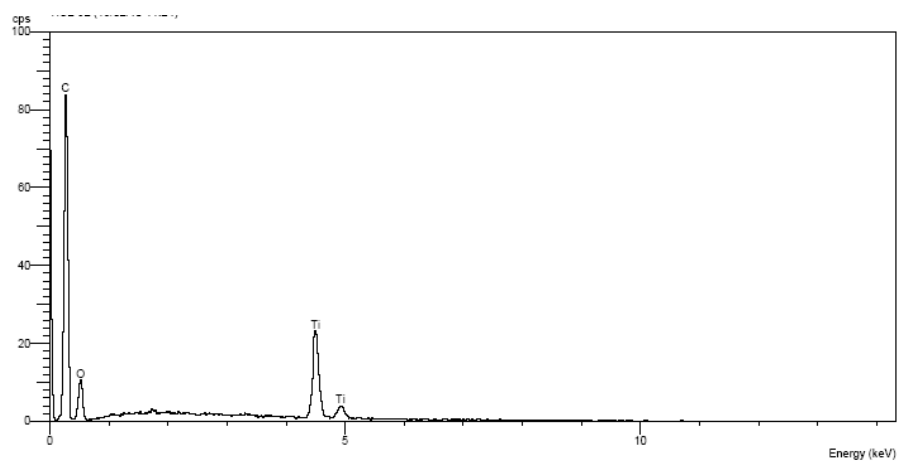
ผลการวิเคราะห์ลักษณะผิวของฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 3.16 (ใช้กำลังขยายที่ 1,500 เท่า) ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นผิวมีลักษณะเรียบ เมื่อถ่ายดูภาคตัดขวางของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 3.17 จะสามารถหาความหนาของฟิล์มได้ประมาณ 400 นาโนเมตร และจากผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุในฟิล์มโดยวิธี X-ray mapping ดังแสดงในรูปที่ 3.19 พบว่าฟิล์มที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีทั่วทั้งชิ้นงาน



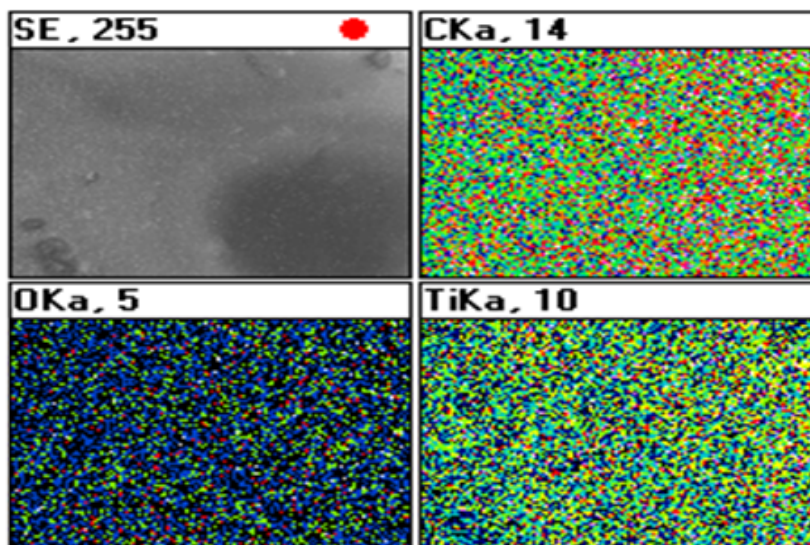
รูปที่ 3.16 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.17 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์



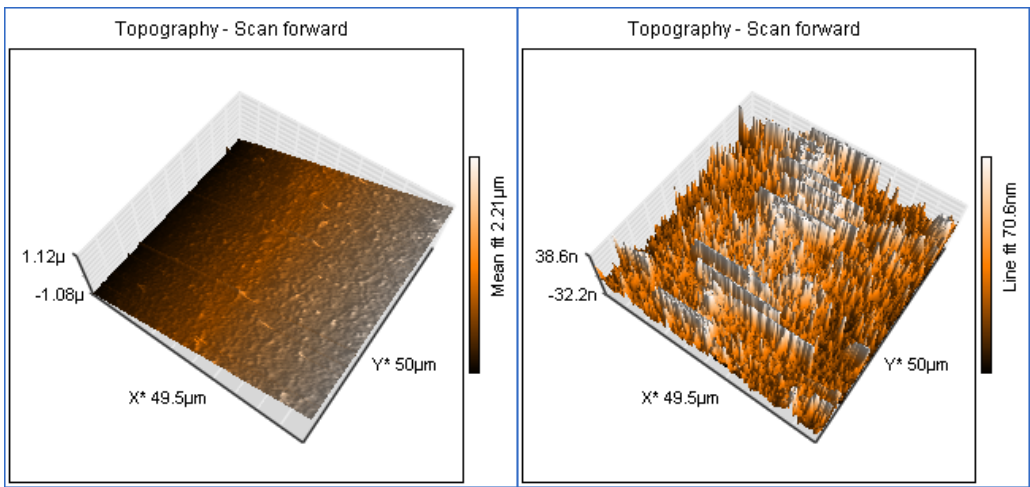
รูปที่ 3.18 ผลการวิเคราะห์ธาตุที่กระจายอยู่บนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์



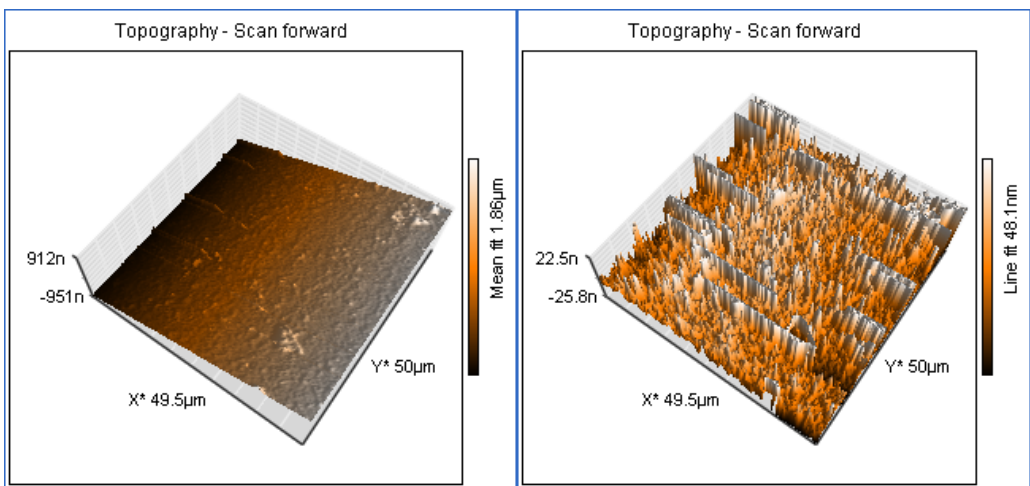
รูปที่ 3.19 การกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

### 3.2.5 การวิเคราะห์ความขรุขระของผิวฟิล์มด้วยเครื่อง AFM

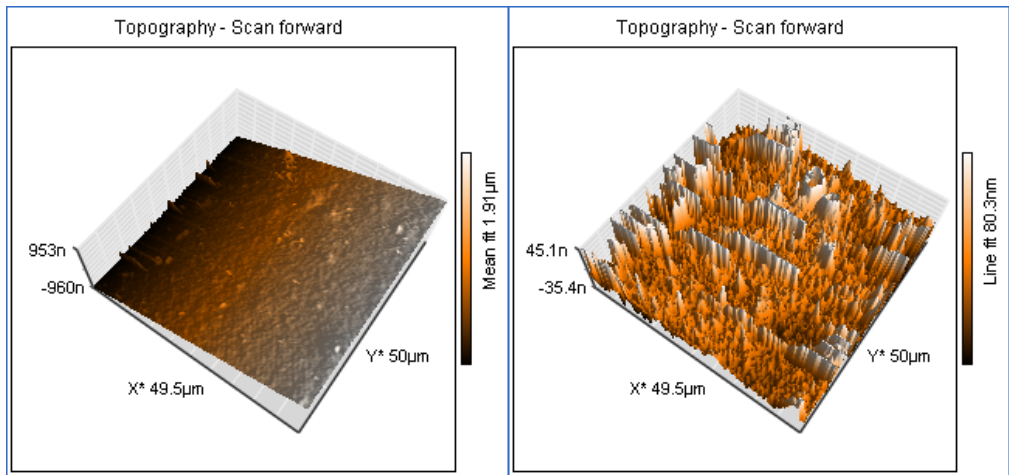
จากการทดสอบพบว่าสามารถเห็นลักษณะของผิวฟิล์มได้ชัดเจนยิ่งขึ้น ซึ่งผลที่ได้เป็นไปในทิศทางเดียวกับผลของ SEM แต่การวิเคราะห์ด้วย AFM จะได้เป็นภาพ 3 มิติทำให้เห็นลักษณะของผิวฟิล์มชัดเจนยิ่งขึ้น โดยพื้นที่ในการทำการสแกนคือ  $1 \times 1 \mu\text{m}$  โดยหลักการทำงานของเครื่อง AFM คือการผ่านแสงเลเซอร์ไปที่กับส่วนปลายแหลม (Tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งจากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ทั้งนี้ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ จะทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์และแสดงออกมาเป็นภาพจากการทดสอบพบว่า ฟิล์มมีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างจะขรุขระโดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าความขรุขระประมาณ 20.8 นาโนเมตร ส่วนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปในโตรเจน 5 และ 10%mol มีค่าความขรุขระประมาณ 23.5 และ 21.9 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกันดังแสดงในรูปที่ 3.20-3.22



รูปที่ 3.20 ภาพถ่าย AFM ของ  $TiO_2$



รูปที่ 3.21 ภาพถ่าย AFM ของ 5%molN/ $TiO_2$



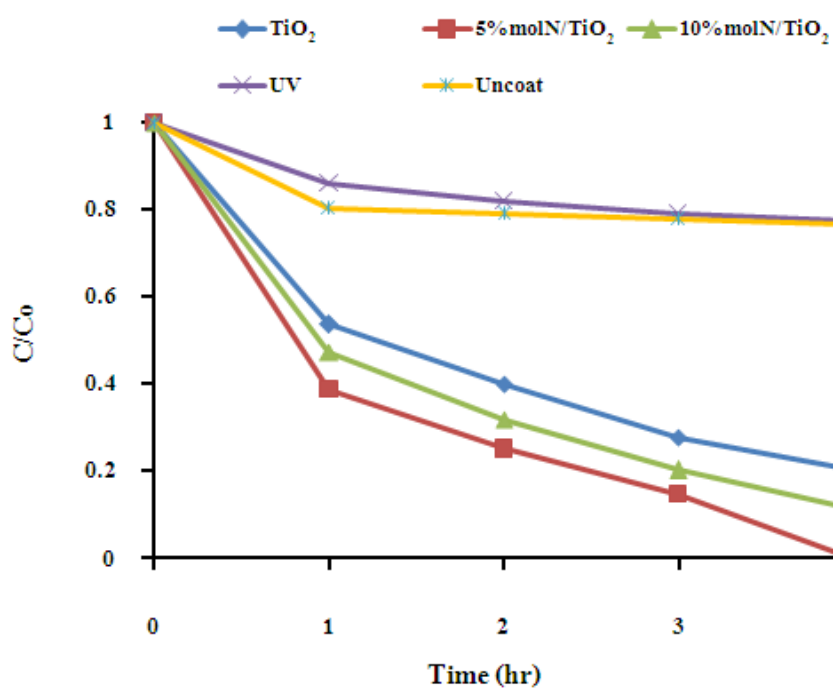
รูปที่ 3.22 ภาพถ่าย AFM ของ 10%molN/TiO<sub>2</sub>

### 3.2.6 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

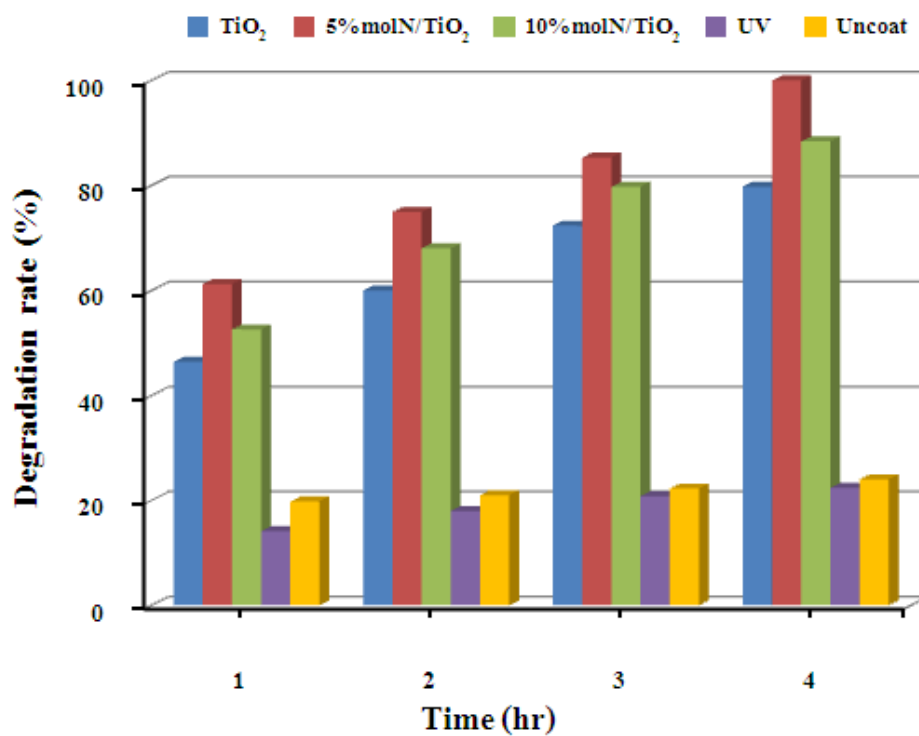
จากการทดลองทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูโดยใช้ฟิล์ม TiO<sub>2</sub>, 5%molN/TiO<sub>2</sub> และ 10%molN/TiO<sub>2</sub> โดยใช้เวลาทดสอบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และทำการทดลองภายใต้แสงยูวี และแสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าภายใต้แสงยูวีสูตร 5%molN/TiO<sub>2</sub> สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 100% ดังแสดงในรูปที่ 3.23 รองลงมาคือ 10%molN/TiO<sub>2</sub> และ TiO<sub>2</sub> ตามลำดับ

สำหรับการทดลองที่ภาวะแสงฟลูออเรสเซนซ์ (รูปที่ 3.25) พบว่าสูตรที่ได้ป็นไนโตรเจน (N) สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีกว่าสูตรที่ไม่ได้ป็นไนโตรเจน (N) โดย 10%molN/TiO<sub>2</sub> สามารถย่อยสลายสีได้ดีที่สุดคือประมาณ 82% (ดังแสดงในรูปที่ 3.25) เนื่องจากผลการได้ป็นไนโตรเจน (N) ทำให้อะตอมของไนโตรเจน (N) เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างอะตอมของไทเทเนียมและอะตอมของออกซิเจน (Geng et al., 2009) เกิดเป็น Interstitial N ซึ่งทำให้มีปริมาณของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกจากการเหนี่ยวนำ (Photo induced electron-hole pair) มากขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น และการได้ป็นไนโตรเจน (N) ทำให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลง จึงช่วยให้การดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้จึงทำให้ย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์

เมื่อทำศึกษาการยึดเกาะและการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) ของฟิล์มที่เตรียมได้ โดยการนำแผ่นอะคริลิกที่เคลือบแล้วผ่านการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำตัวอย่างไปล้างโดยแช่น้ำกลั่นทิ้งไว้พร้อมกับการฉายแสงยูวีเพื่อให้สารเมทิลีนบลูที่ติดอยู่สลายออกไปให้หมด แล้วทำการทดสอบซ้ำใหม่หลายครั้ง พบว่าหลังจากรอบที่สามเป็นต้นไปประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูค่อนข้างคงที่ (ดังแสดงในรูปที่ 3.27) แสดงว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีการยึดเกาะที่ดี และสามารถนำมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง โดยฟิล์มสูตร 5%molN/TiO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด คือประมาณ 87%

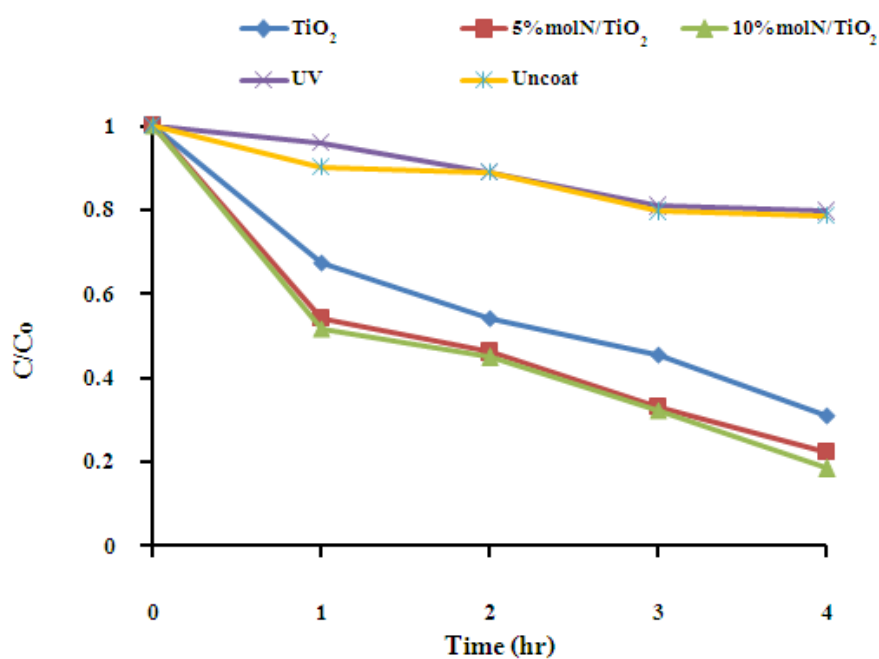


รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลู โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้เวลาในการรับแสงยูวีของฟิล์ม

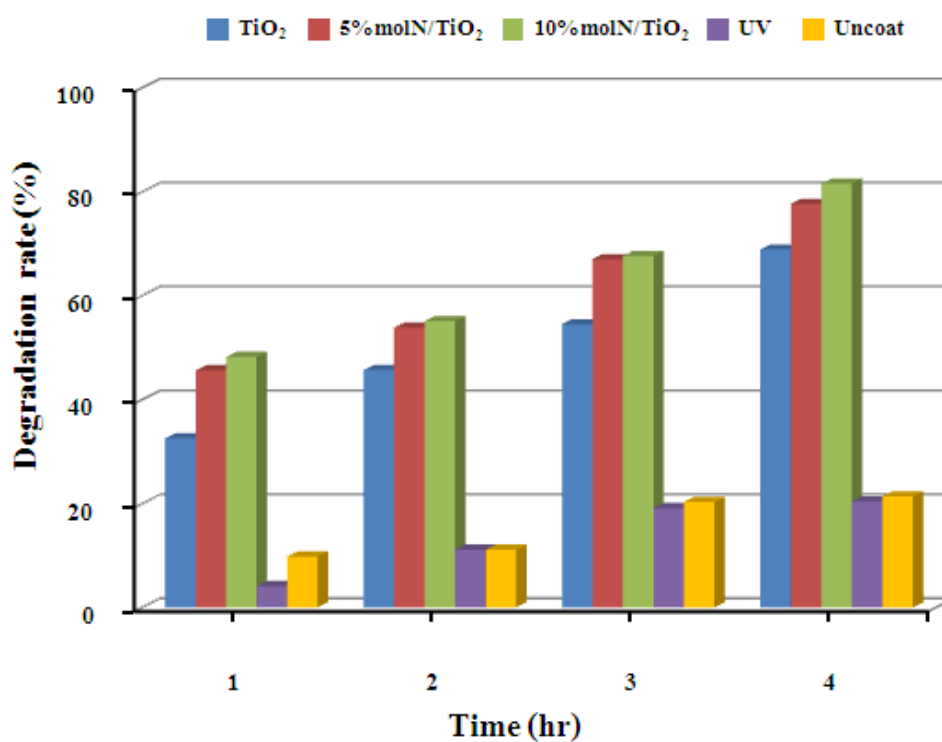


รูปที่ 3.24 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี 4 ชั่วโมง

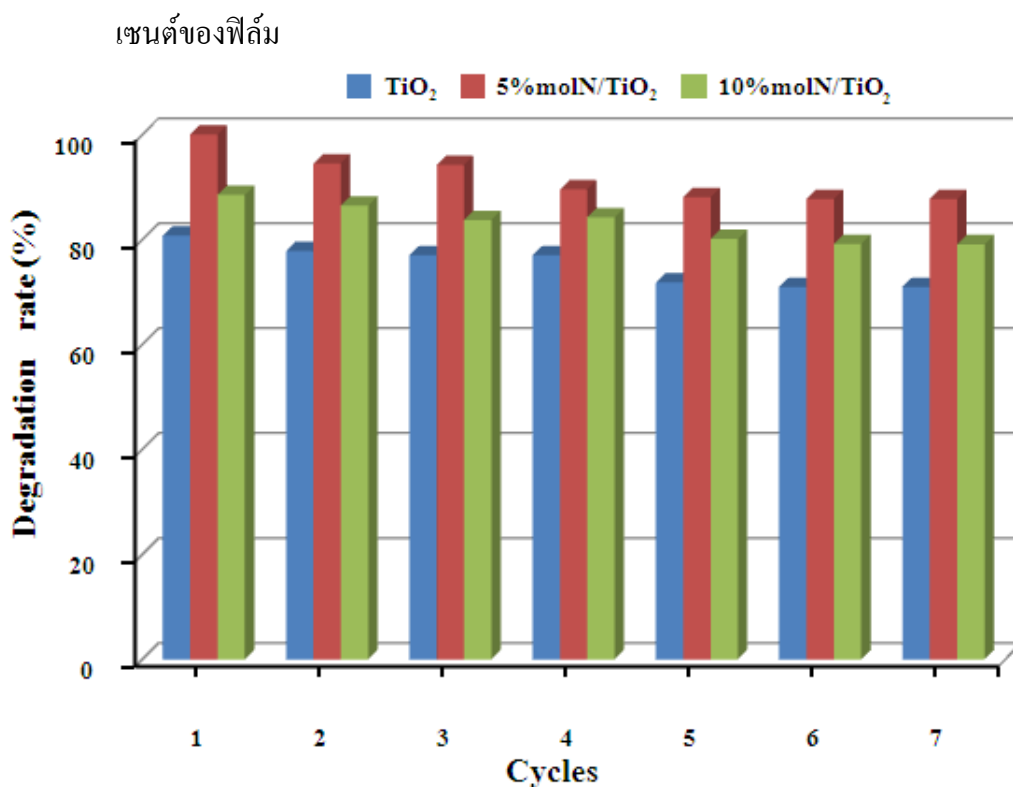




รูปที่ 3.25 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มภายใต้เวลาในการรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ของฟิล์ม



รูปที่ 3.26 ผลการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆภายใต้เวลาในการรับแสงฟลูออเรส

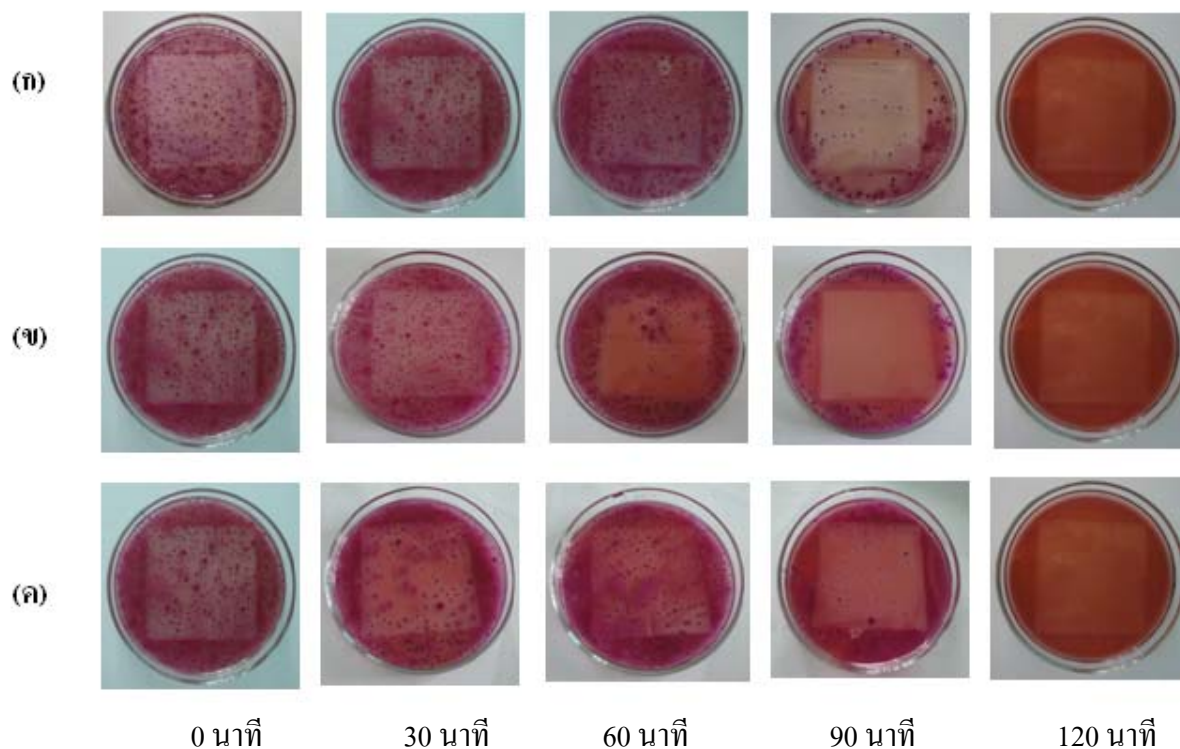


รูปที่ 3.27 เปรอ์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี 4 ชั่วโมง เมื่อทดสอบด้วยจำนวนรอบที่ต่างๆ กัน

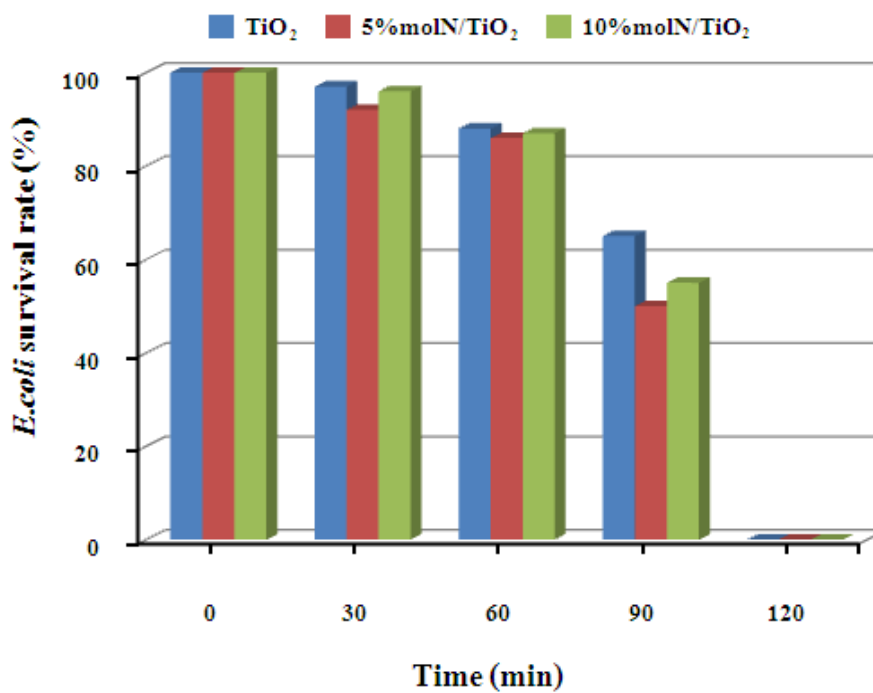
### 3.2.7 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์ม TiO<sub>2</sub>, 5%molN/TiO<sub>2</sub> และ 10%molN/TiO<sub>2</sub> โดยใช้เวลาทดสอบเป็นเวลา 120 นาที ภายใต้แสงยูวี และแสงฟลูออเรสเซนส์ ดังแสดงผลในรูปที่ 3.28 ซึ่งแสดงภาพถ่ายการลดลงของปริมาณเชื้อ *E.coli* บนอาหารแข็ง Macconkey ตามเวลาที่นานขึ้น จากผลการทดลองพบว่าฟิล์ม TiO<sub>2</sub>, 5%molN/TiO<sub>2</sub> และ 10%molN/TiO<sub>2</sub> สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 100 % ในเวลา 120 นาที ภายใต้แสงยูวี (ดังแสดงในรูปที่ 3.29)

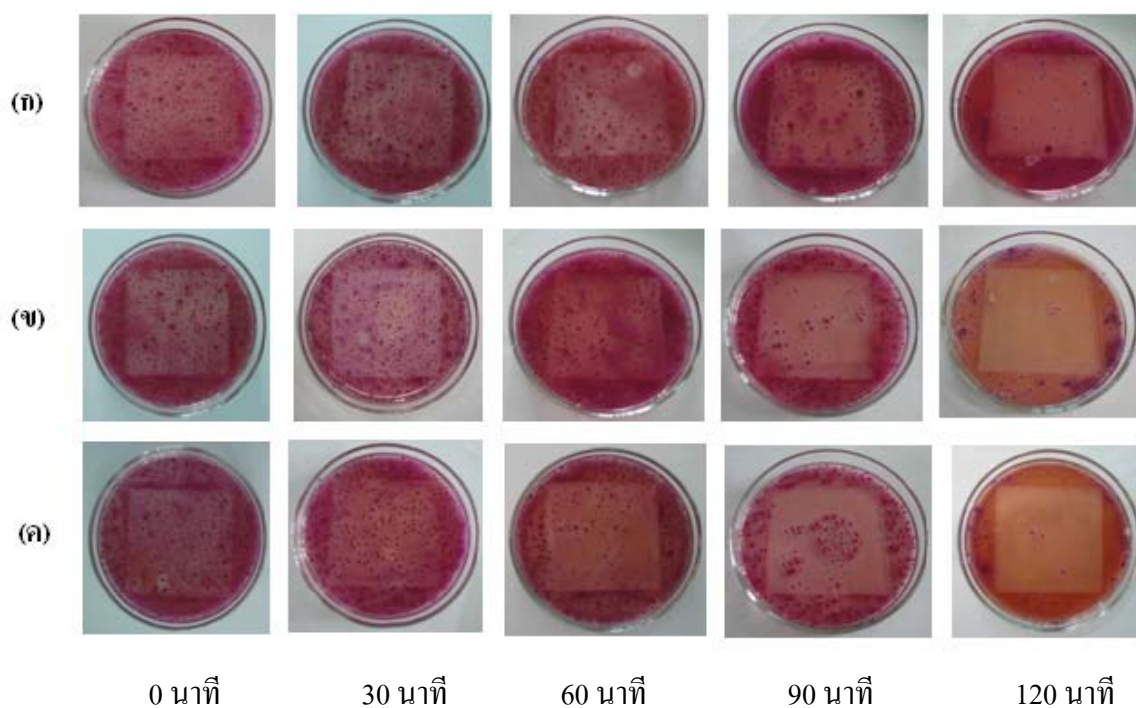
สำหรับการทดลองการฆ่าเชื้อภายใต้แสงฟลูออเรสเซนส์ พบว่าฟิล์ม 10%molN/TiO<sub>2</sub> สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 78% ส่วน ฟิล์ม 5%molN/TiO<sub>2</sub> และ TiO<sub>2</sub> สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 71 และ 60% ตามลำดับ (ดังรูปที่ 3.30-3.31) เนื่องจากผลการได้ปไนโตรเจน (N) ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น ดังที่อธิบายไปแล้ว จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* ดีขึ้นด้วย และการได้ปไนโตรเจน (N) ทำให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลง จึงช่วยให้การดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้จึงทำให้สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ดีภายใต้แสงฟลูออเรสเซนส์



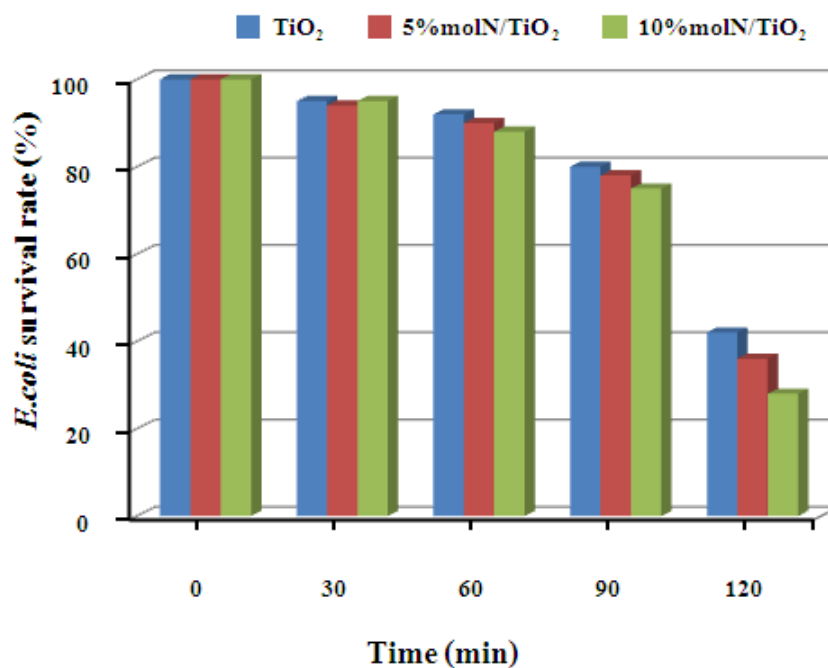
รูปที่ 3.28 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี 120 นาที (ก)  $\text{TiO}_2$   
(ข) 5%molN/ $\text{TiO}_2$  (ค) 10%molN/ $\text{TiO}_2$



รูปที่ 3.29 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ภายใต้การรับแสงยูวี



รูปที่ 3.30 ผลการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ 120 นาที  
(ก)  $\text{TiO}_2$  (ข) 5%molN/ $\text{TiO}_2$  (ค) 10%molN/ $\text{TiO}_2$

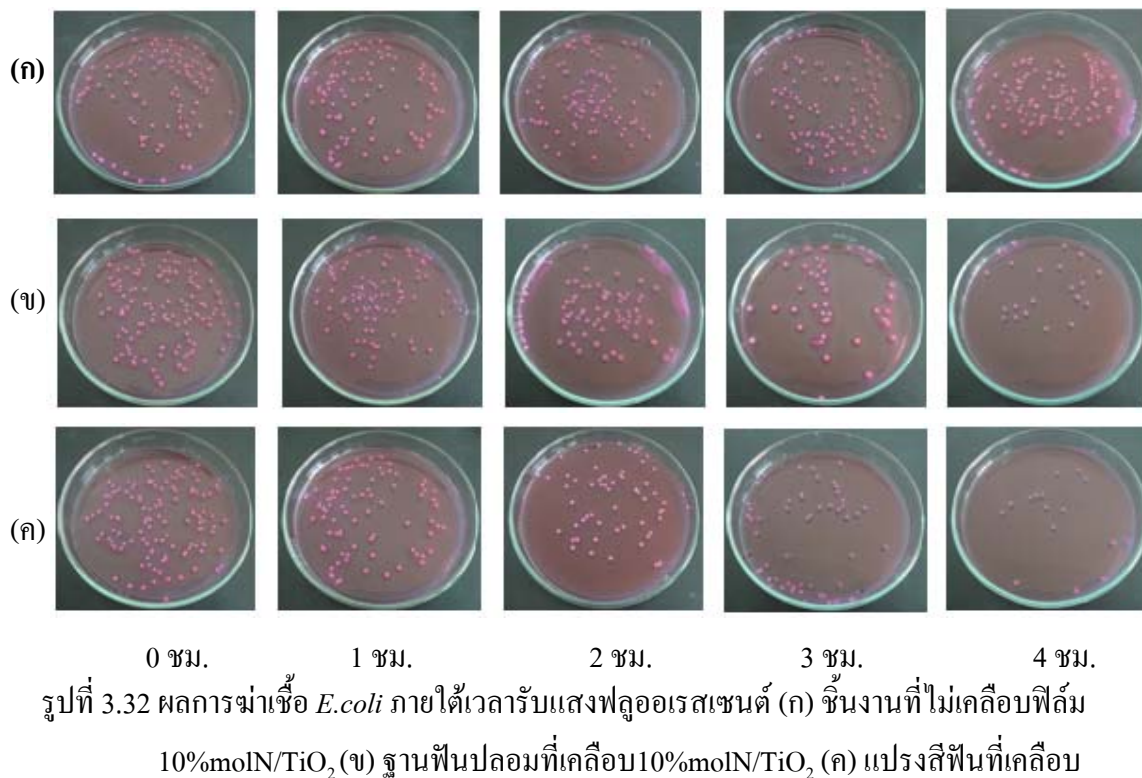


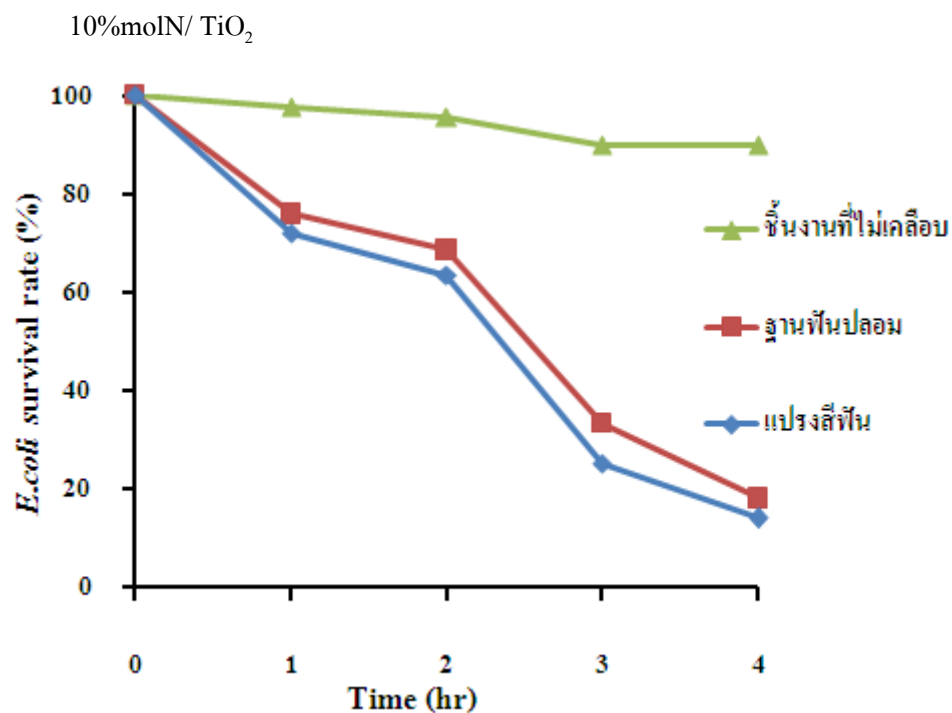
รูปที่ 3.31 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ที่ทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมไนโตรเจนภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์

### 3.3 ผลการทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียกับชิ้นงานจริง

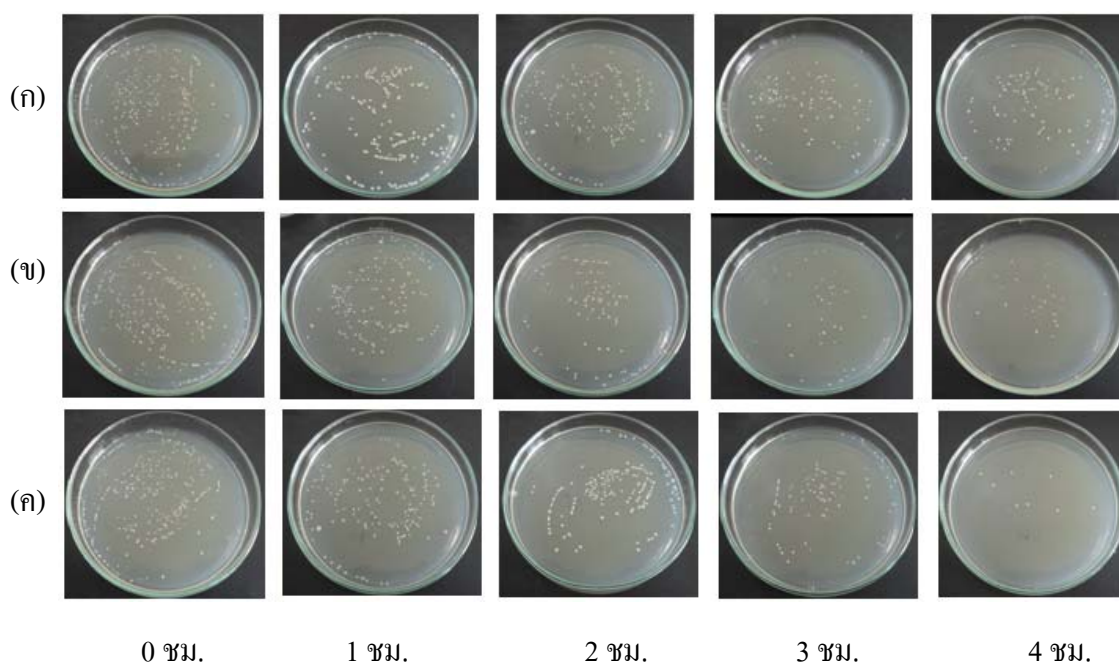
การทดสอบการฆ่าเชื้อแบคทีเรียกับชิ้นงานจริงในงานวิจัยนี้ใช้ ฐานฟันปลอม และ แปรงสีฟัน โดยทำการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* และ เชื้อ *Staphylococcus aureus* ที่ความเข้มข้นของเชื้อ  $10^3$  โคโลนีต่อมิลลิลิตร ด้วยสูตร  $10\% \text{molIN/TiO}_2$  เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดีที่สุดภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งในการทดลองจะทำการเคลือบสารดังกล่าวบนฐานฟันปลอม และแปรงสีฟัน โดยกระบวนการจุ่มเคลือบ แล้วนำไปเผากับเตาอบไมโครเวฟที่ 100 วัตต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานไปทดสอบการฆ่าเชื้อ ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฐานฟันปลอม และแปรงสีฟัน แสดงดังรูปที่ 3.32 โดยพบว่าสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* บนฐานฟันปลอมได้ 83% และบนแปรงสีฟันได้ 88% (รูปที่ 3.33)

สำหรับการทดสอบการฆ่าเชื้อ *Staphylococcus aureus* ของฐานฟันปลอม และแปรงสีฟันภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์ จะใช้เวลา 4 ชั่วโมงซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.34 พบว่าจากการทดสอบสามารถฆ่าเชื้อ *Staphylococcus aureus* บนฐานฟันปลอมได้ 82% และบนแปรงสีฟันได้ 86% (รูปที่ 3.35)

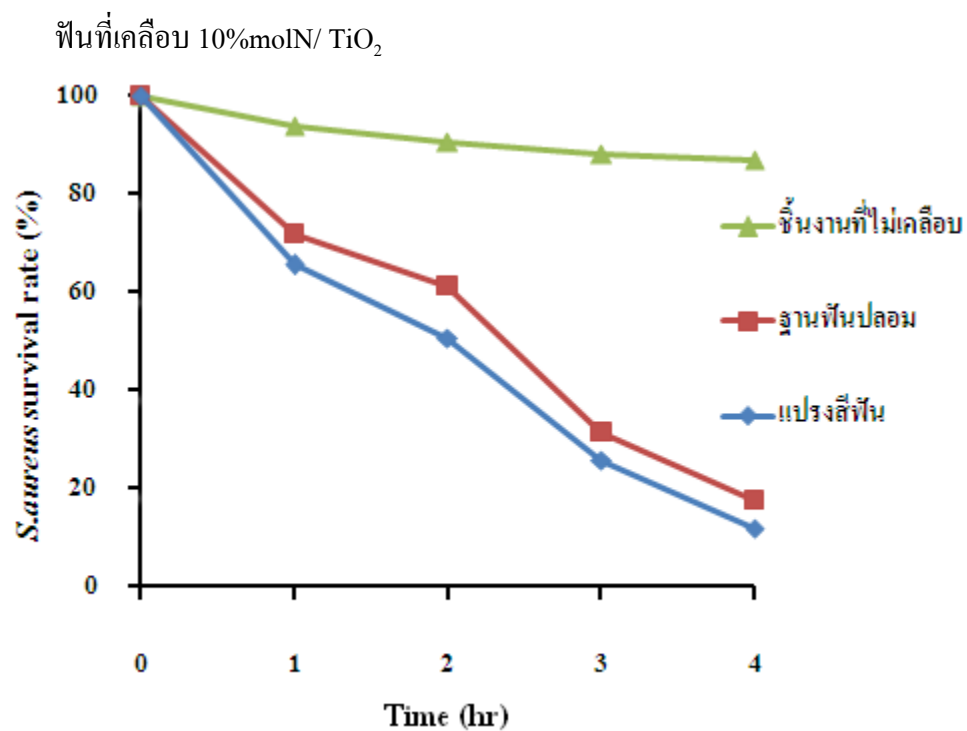




รูปที่ 3.33 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ที่ทดสอบด้วยฟิล์ม 10%molN/ TiO<sub>2</sub> ที่เคลือบบนฐานพื้นปลอมและแปรงสีฟัน ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลาต่างๆ



รูปที่ 3.34 ผลการฆ่าเชื้อ *Staphylococcus aureus* ภายใต้เวลาารับแสงฟลูออเรสเซนซ์ (ก) ชั้นงานที่ไม่เคลือบฟิล์ม 10%molN/TiO<sub>2</sub> (ข) ฐานพื้นปลอมที่เคลือบ 10%molN/TiO<sub>2</sub> (ค) แปรงสี



รูปที่ 3.35 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *Staphylococcus aureus* ที่ทดสอบด้วยฟิล์ม 10%molN/ TiO<sub>2</sub> ที่เคลือบบนฐานพื้นพลาสมและแปรงสีฟัน ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนซ์

## บทที่ 4

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 4.1 บทสรุป

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปเหล็ก เบื้องต้น ในสัดส่วน 0.3 และ 0.5%mol ( $\text{TiO}_2$ , 0.3%mol $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  และ 0.5%mol $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ) ซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจลโดยใช้ไมโครเวฟ ซึ่งมีข้อดีคืออุณหภูมิต่ำ และใช้เวลาน้อยกว่าการเผาแบบปกติ และนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปทดสอบความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเทียบกับ  $\text{TiO}_2$ -P25 ปรากฏว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้โด๊ปจะแสดงปฏิกิริยาการฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ถึง 100% ภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งดีกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปเหล็กและ P25 ซึ่งจากผลการทดสอบเบื้องต้นทำให้ได้มีการพัฒนาสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์และสารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนในสัดส่วน 5 และ 10%mol ( $\text{TiO}_2$ , 5%molN/ $\text{TiO}_2$  และ 10%molN/ $\text{TiO}_2$ ) เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติโฟโตแคตะไลติกในแสงที่มองเห็นได้และเคลือบลงบนแผ่นอะคริลิกเป็นผลสำเร็จ และนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู และทดสอบความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย สามารถสรุปได้ว่า สารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนสามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู และฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่า สารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่โด๊ปด้วยไนโตรเจน ดังนี้

สารเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจน 5% แสดงประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่โด๊ป โดยสามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู ภายใต้แสงยูวี ได้ถึง 100% เมื่อทดสอบที่ 4 ชั่วโมง ซึ่งดีกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปไนโตรเจน 10% ที่สามารถย่อยสลายได้ 88.42% และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่โด๊ปที่สามารถย่อยสลายได้เพียง 79.77% ส่วนการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปไนโตรเจน 10% สามารถย่อยสลายได้ถึง 81.57% เมื่อทดสอบที่ 4 ชั่วโมง ซึ่งดีกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปไนโตรเจน 5% ซึ่งสามารถย่อยสลายได้เพียง 77.64% และฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่โด๊ปที่สามารถย่อยสลายได้เพียง 68.87%



เมื่อศึกษาผลการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2$ ,  $5\%\text{N}/\text{TiO}_2$  และ  $10\%\text{N}/\text{TiO}_2$  พบว่าฟิล์ม  $5\%\text{N}/\text{TiO}_2$  สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ดีที่สุดคือ 100% เมื่อทดสอบภายใต้แสงยูวี เป็นเวลา 120 นาที แต่เมื่อทดสอบกับแสงฟลูออเรสเซนต์ พบว่า ฟิล์ม  $10\%\text{N}/\text{TiO}_2$  สามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ดีที่สุดคือ 78% อาจจะเป็นเนื่องจากผลการโด๊ปไนโตรเจน (N) ทำให้อะตอมของไนโตรเจน (N) เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างอะตอมของไทเทเนียมและอะตอมของออกซิเจน (Geng et al., 2009) เกิดเป็น Interstitial N ซึ่งทำให้มีปริมาณของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกจากการเหนี่ยวนำ (Photo induced electron-hole pair) มากขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้น และประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อแบคทีเรียดีขึ้นด้วย นอกจากนี้การโด๊ปไนโตรเจน (N) ทำให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลง จึงช่วยให้การดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่มองเห็นได้จึงทำให้ย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูและประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ดีภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์

เมื่อศึกษาผลการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย (*E.coli* และ เชื้อ *Staphylococcus aureus*) กับ ฐานฟันปลอม และแปรงสีฟัน ที่เคลือบด้วย  $10\%\text{molN}/\text{TiO}_2$  ภายใต้การรับแสงฟลูออเรสเซนต์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าสามารถฆ่าเชื้อ *E.coli* ได้ 83% สำหรับฐานฟันปลอม และ 88% สำหรับแปรงสีฟัน และสามารถฆ่าเชื้อ *Staphylococcus aureus* ได้ 82% สำหรับฐานฟันปลอมและ 86% สำหรับแปรงสีฟัน

#### 4.2 ข้อเสนอแนะ

1. การเคลือบโซลบนชิ้นงานต้องทำในขณะบรรยากาศแห้งปราศจากไอน้ำ เนื่องจากในภาวะความชื้นสูงโซลจะกลายเป็นผงไทเทเนียมไดออกไซด์และหลุดร่อนออก
2. แผ่นอะคริลิกที่ใช้ในการเคลือบต้องสะอาด ไม่มีคราบน้ำมัน เพราะจะทำให้ฟิล์มเคลือบไม่ทั่วและจะเป็นรอยบกพร่องของผิวฟิล์ม
3. ขั้นตอนการทดสอบเชื้อควรทำการทดลองทีละเชื้อ ไม่ควรทำพร้อมกันหลายเชื้อ เพราะอาจเกิดการปนเปื้อนของเชื้ออื่นได้
4. ควรศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของความสามารถในการยึดเกาะของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้
5. ควรทดสอบเคลือบกับชิ้นงานอื่น เพื่อสามารถประยุกต์ใช้งานได้กว้างขึ้น

## บรรณานุกรม

- เล็ก สีคง. *วัสดุวิศวกรรมและอุตสาหกรรม*. หน่วยโสตทัศนศึกษา. คณะวิศวกรรมศาสตร์.  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา. 2547.
- สุดารัตน์ จิรภัทรสกุล, การจัดทำฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้เอทานอลไมน์ในวิธีโซล-เจล  
สำหรับการกำจัดโครเมียม (VI) ออกจากน้ำเสีย, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตร  
มหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี  
พระจอมเกล้าธนบุรี. 2547.
- Agustina, T.E., Ang, H.M. and Vareek, V.K.. A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and  
Ozonation on Wastewater Treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C:  
Photochemistry Reviews*. **2006**, 6, 264 - 273.
- Brinker, C.J. Scherer, G.W. Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,  
Academic Press .New York, **1990**.
- Benabbou, A.K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., Guillard, C.. Photocatalytic Inactivation  
*Escherichia coli* Effect of Concentration of TiO<sub>2</sub> and Microorganism, Nature and  
Intensity of UV Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2007**, 76, 257-263.
- Duminica, F.D., Maury, F., Hausbrand, R.. Growth of TiO<sub>2</sub> Thin Films by AP-MOCVD on Stainless  
steel Substrates for Photocatalytic Applications .*Surface & Coatings Technology*. **2007**,  
201, 9304 - 9308.
- Erkan, A., Bakir, U., Karakas, G.. Photocatalytic Microbial Inactivation over Pd doped SnO<sub>2</sub> and  
TiO<sub>2</sub> Thin Films, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry: Volume*. **2006**,  
184, 313–321.

- Fengyu, W., Liangsuo, N., Peng, C.. Preparation and Characterization of N-S-codoped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and its Photocatalytic Activity. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 156,135–140.
- Harizanov, O., Ivnova, T., Harixanova, A.. Study of Sol–Gel TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> - MnO Obtained from a Poetized Solution.*Material Letter*.**2001**, 49, 165 - 171.
- Huaming, Y.,Ke, Z. , Rongrong, S., Xianwei, L., Xiaodan, D., Yongmei, Y.. Sol–Gel Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Journal of Alloys and Compounds* . **2006**, 413, 302 - 306.
- Jae-Hun, Y., Yang-Su, H., Jin-Ho, C. .TiO<sub>2</sub> Thin-Films on Polymer Substrates and Their Photocatalytic Activity. *Thin Solid Films*. **2006**, 495, 266 - 271.
- Jiaqing, G.; Dong, Y.; Juhong, Z.; Daimei, C.; Zhongyi, J. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity Synthesized by a Facile Wet Chemistry Method. *Materials Research Bulletin*. **2009**, 44, 146 - 150.
- Jingjing, X., Yanhui, A., Degang, F., Chunwei, Y.. A Simple Route to Synthesize Highly Crystalline N-doped TiO<sub>2</sub> Particles under Low Temperature. *Journal of Crystal Growth*. **2008**,310 , 4319 - 4324.
- Jixiang ,Y., Enjun,W., Yongmei, C., Wensheng,Y., Jianghong,Y., Yaan,C.. Doping Mode, Band Structure and Photocatalytic Mechanism of B - N-codoped TiO<sub>2</sub> . *Applied SurfaceScience* .**2011**.
- Kim, J.D., Hahn., Oh, H.S., Kim, J.E..Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating. *Material Letter: Volume* .**2002**, 57, 355-360.
- Kim, K.D., Han, D.N., Lee, J.B., Kim, H.T.. Formation and Characterization of Ag Deposited TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Chemical Reduction Method. *Scripta Materialia*. **2005**, 54, 143 - 146.

- Kim, S.Y., Chang, T.S., Lee, D.K., Shin, C.H.. Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue over Nanosized Titania Partical. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2004**, 2, 194-201.
- Lee, Y.C., Hong, Lee, Y., H.Y., Kim, H.,Young, Jung, J., Ko, K.H., Jung, H.S., Hong, K.S. Photocatalysis and Hydrophilicity of Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Journal of Colloid and Interface Science*.**2003**, 267, 127–131.
- Liu, Z., Zhou,Y., Li, Z., Wang, Y., Ge, C. Enhanced Photocatalytic Activity of (La, N) Co Doped TiO<sub>2</sub> by TiCl<sub>4</sub> Sol-Gel Autoigniting Synthesis. *Journal of University of Science and Technology Beijing*.**2007**, 14(6), 552 - 557.
- Liuxue, Z., Peng, L., Zhixing, S.. Photocatalytic Anatase Thin Film Coated PAN Fiber Prepared at Low Temperature. *Materials Chemistry and Physics* 98: 111-115. *Journal of Solid State Chemistry* .**2006**,165, 193-198.
- Matsuzawa, S. , Maneerat, C., Hayata, Y., Hirakawa, T., Negishi, N., Sano, T.. Immobilization of Nanoparticles on Polymer Substrates by using Electrostatic Interaction in the Aqueous phase .*Applied Catalysis B : Environmental* .**2008**, 83, 39 - 45.
- Moo, C.W., Huey, J.L., Tien, S. Y. Characteristics and Optical Properties of Iron ion (Fe<sup>3+</sup>)-Doped Titanium Oxide Thin Films Prepared by a Sol–Gel Spin Coating. *Journal of Alloys and Compounds* .**2008**.
- Maurizio, A., Marianna, B., Daniel, C., Agatino, D. P. ,Stefania, M., Leonardo, P., Vicente, R. . Inorganic Gels as Precursors of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Prepared by Low Temperature Microwave or Thermal Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* .**2008**,84 ,742 - 748.
- Senthilnathan, J., Philip, L. Photocatalytic Degradation of Lindane under UV and Visible Light using N-Doped TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. **2010**, 161, 83 - 92.

- Tianzhong, T., Jinlong, Z., Baozhu, T., Feng, C., Dannong H.. Preparation of Fe<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Catalysts by Controlled Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Study on Their Photocatalytic Activity for Methyl Orange Degradation. *Journal of Hazardous Materials* .**2008**, 155,572 - 579.
- Wang, Y.M., Liu, S.W., Lü, M.K., Wang, S.F., Gu, F., Gai, X.Z., Cui, X.P., Pan, J.. Preparation and Photocatalytic Properties of Zr<sup>4+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.**2004**, 215, 137 - 142.
- Weiwei, Z., Yuqing, C., Shuaiqin, Y., Shougang, C., Yansheng Y.. Preparation and Antibacterial Behavior of Fe<sup>3+</sup>-Doped Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Thin Solid Films* .**2008**, 516, 4690 - 4694.
- Yang, J., Li, D., Wang, X., Yang, X., Lu, L.. Rapid Synthesis of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Binary Oxides and Their Photoinduced Decomposition of Methyl Orange.**2002**.
- Zhangfu Y., Junling Z., B.L. and Jianqiang L. Effect of Metal Ion Dopants on Photochemical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Films Synthesized by a Modified Sol-Gel Method .*Thin Solid Films* .**2007**, 515, 7091 - 7095.
- Zhang, H.J., Wen D.Z. Antibacterial Properties of Sb-TiO<sub>2</sub> Thin Films by RF Magnetron Co-Sputtering .*Surface & Coatings Technology* .**2007**, 201,5720-5723.
- Zhang, L., Wang, X., Liu, P., Su, Z.. Low Temperature Deposition of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Polyvinyl Alcohol Fibers with Photocatalytic and Antibacterial Activities. *Applied Surface Science* .**2008**,254 ,1771 - 1774.
- Zheng, J., Yu, H., Li, X., Shang.. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nano Structured Thin Film with a Silver Hierarchical Configuration. *Applied Surface Science*.**2007**, 254, 1630 - 1635.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก.** ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับแสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น ( $C_0$ ) เท่ากับ  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับแสงยูวี ( $C$ )

ตาราง ก.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลาต่างๆ ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของผง	$C/C_0$			
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
UV alone	0.8826	0.8535	0.8186	0.7445
P25	0.4623	0.3173	0.1589	0.0802
TiO <sub>2</sub>	0.8370	0.6069	0.3996	0.256
TiO <sub>2</sub> /3%molFe <sup>3+</sup>	0.8743	0.6952	0.5482	0.3648
TiO <sub>2</sub> /5%molFe <sup>3+</sup>	0.8612	0.6684	0.4932	0.3049

**ภาคผนวก ข.** ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับแสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น ( $C_0$ ) เท่ากับ  $1 \times 10^{-6}$  โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาได้รับแสงยูวี ( $C$ )

ตาราง ข.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของฟิล์ม	$C/C_0$			
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
UV alone	0.8591	0.8201	0.7926	0.7764
Uncoated	0.8027	0.7896	0.7773	0.7651
TiO <sub>2</sub>	0.5362	0.4001	0.2764	0.2028
5%molN/TiO <sub>2</sub>	0.3886	0.2511	0.1475	0
10%molN/TiO <sub>2</sub>	0.4741	0.3194	0.2026	0.1153

ตาราง ข.2 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลาต่างๆ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

ชนิดของฟิล์ม	C/C <sub>0</sub>			
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
UV alone	0.9590	0.8893	0.8094	0.7961
Uncoated	0.9021	0.8891	0.797	0.7865
TiO <sub>2</sub>	0.6744	0.5437	0.4551	0.3112
5%molN/TiO <sub>2</sub>	0.5432	0.4625	0.3380	0.2246
10%molN/TiO <sub>2</sub>	0.5182	0.4497	0.3243	0.1840

ตาราง ข.3 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของฟิล์ม ที่เวลารับแสงยูวี 4 ชั่วโมง เมื่อทดสอบด้วย จำนวนรอบที่ต่างๆ กัน

ชนิดของฟิล์ม	C/C <sub>0</sub>						
	1 รอบ	2 รอบ	3 รอบ	4 รอบ	5 รอบ	6 รอบ	7 รอบ
TiO <sub>2</sub>	80.77	77.78	76.98	77.01	70.99	70.95	70.93
5%molN/TiO <sub>2</sub>	100	94.50	94.22	89.56	88.09	87.74	87.70
10%molN/TiO <sub>2</sub>	88.49	86.48	83.74	84.27	80.05	79.95	79.91

ภาคผนวก ก. ตารางแสดงจำนวนเชื้อเฉลี่ยของ *E.coli* ที่รับแสงยูวีและแสงฟลูออเรสเซนซ์ จำนวนเชื้อเริ่มต้น (N<sub>0</sub>) เท่ากับ จำนวนเชื้อเริ่มต้น 10<sup>5</sup> โคโลนีต่อมิลลิลิตร และจำนวนเชื้อของ *E.coli* ที่รอดชีวิตหลังจากการรับแสง (N)

ตาราง ก.1 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี

ชนิดของผง	(N/N <sub>0</sub> )		
	10 นาที	20 นาที	30 นาที
P25	85	28	5
TiO <sub>2</sub>	76	6	0
3%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	95	24	0
5%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	90	18	0



ตาราง ก.2 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ของผงสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์

ชนิดของผง	N/N <sub>0</sub>			
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง	4 ชั่วโมง
P25	92	69	30	7
TiO <sub>2</sub>	90	20	2	0
3%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	97	60	41	15
5%molFe <sup>3+</sup> /TiO <sub>2</sub>	95	56	35	10

ตาราง ก.3 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงยูวี

ชนิดของฟิล์ม	N/N <sub>0</sub>			
	30 นาที	60 นาที	90 นาที	120 นาที
TiO <sub>2</sub>	97	88	65	0
5%molN/TiO <sub>2</sub>	92	86	48	0
10%molN/TiO <sub>2</sub>	96	87	55	0

ตาราง ก.4 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มสูตรต่างๆ ภายใต้เวลารับแสงฟลูออเรสเซนซ์

ชนิดของฟิล์ม	N/N <sub>0</sub>			
	30 นาที	60 นาที	90 นาที	120 นาที
TiO <sub>2</sub>	95	92	80	42
5%molN/TiO <sub>2</sub>	94	90	78	36
10%molN/TiO <sub>2</sub>	95	88	70	23

## ภาคผนวก ง. ผลงานที่ตีพิมพ์

*Advanced Materials Research Vol. 214 (2011) pp 197-201*  
 © (2011) Trans Tech Publications, Switzerland  
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.214.197

### Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized at Low Temperature

Saowaluk Boonyod<sup>1, a</sup>, Weerawan Sutthisripok<sup>1, b</sup> and Lek Sikong<sup>1, c</sup>

<sup>1</sup>Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Hat Yai, Thailand 90110

<sup>a</sup>NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand

<sup>a</sup>luk\_sa66@hotmail.com, <sup>b</sup>weerawan.s@psu.ac.th, <sup>c</sup>lek.s@psu.ac.th

**Keywords:** Antibacterial activity, low temperature TiO<sub>2</sub> preparation, sol-gel

**Abstract.** Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder with and without Fe<sup>3+</sup> doping were successfully synthesized at low temperature by a microwave-assisted sol-gel method. The synthesized TiO<sub>2</sub> powders were characterized by XRD, BET, FT-IR and SEM. It was found that anatase phase was formed after refluxed at 80°C using a domestic microwave oven. Antibacterial behavior towards *E. coli* was then studied under UV and fluorescent irradiation. The synthesized pure TiO<sub>2</sub> powder exhibited superior antibacterial activity under fluorescent irradiation compared to the commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa P25). It can efficiently destroy *E. coli* bacteria after 20 min with UV irradiation and 3 h with fluorescent light; this good activity is mainly related to the high OH radicals on its surface. It was also observed that the synthesized powders have smaller crystallite size and larger specific surface area than those of Degussa P25 due to the absence of high temperature calcination requirement.

#### Introduction

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is the most promising semiconductor photocatalyst, which has been extensively studied for environmental purification applications due to its powerful oxidation strength, good chemical stability and nontoxicity [1]. Many processes have been used for the deposition of TiO<sub>2</sub> films including sol-gel, hydrothermal synthesis followed by dip-coating, spray pyrolysis, pyrosol and chemical vapor deposition [2, 3]. Nevertheless, these techniques generally require high preparing temperature to achieve the anatase phase formation; hence, they are inappropriate for polymer coating application. Recently, there has been an evident of interest regarding the low temperature methods for fabrication of crystalline thin films of advanced materials such as semiconductors, from which not only from the point of view of energy saving, but also for the low thermally resistant substrates such as plastics, wood, or fibers have been reported [4]. Calcination at high temperatures is also incompatible with polymer substrates with poor thermal stability [5]. The anatase thin films based on the various polymeric substrates could be achieved by the deposition of the suspension of anatase particles, crystallized at low temperature or by the deposition of the titania gel following with the crystallization post-treatments by autoclaving or refluxing [6].

In this work, nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder were synthesized at low temperatures by a microwave-assisted sol-gel method. The TiO<sub>2</sub> sol was prepared from titanium tetraisopropoxide (TTIP) in acidic aqueous solutions and was subsequently refluxed at 80°C for 2 h using a domestic microwave oven. The microstructural and the antibacterial behavior of synthesized powders were investigated.

#### Experimental and Details

##### TiO<sub>2</sub> powders preparation

Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich) and ferric chloride anhydrous (FeCl<sub>3</sub>) were used as starting materials, while hydrochloric acid (Oriental Chemical Industries) was applied as a peptizer. It is noted that water used to prepare TiO<sub>2</sub> sols was doubly distilled and deionized. The TiO<sub>2</sub> sol was synthesized by adding the mixture of TTIP (10 ml), ethanol (90 ml) (99.9%; Merck Germany) and FeCl<sub>3</sub> (0.5 mol %) with water (125 ml) and stirring for 5 min at room

temperature. Then 2 M hydrochloric acid was added dropwise to the solution to adjust the pH of the system to 2. Then the solution was refluxed for 2 h by a domestic microwave oven at low working power (about 180 W) intermittently leading to a milky solution. The temperature of the solution was measured and controlled at 80°C. It was then dried by a domestic microwave oven at 100W for 2 h until TiO<sub>2</sub> powders were formed. Finally, as received powders were ground using mortar in order to reduce the agglomerate grains. For Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> powder preparation, the calculated amount of ferric chloride anhydrous (0.5 %mol FeCl<sub>3</sub>) were added in TiO<sub>2</sub> sols, while further processes were similar to those of pure TiO<sub>2</sub> preparation.

#### Materials characterization

The morphology, particle size and specific surface area of synthesized powder were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), particle size analyzer (Mattersizer 2000) and BET surface area measurement, whereas the phase composition was characterized using an x-ray diffractometer (XRD) (Phillips X'pert MPD, Cu-K). The infrared spectra were recorded using Fourier-transformed infrared spectrophotometer (EQUINOX55, Bruker, Germany) in diffused reflectance mode at 4000–400 cm<sup>-1</sup> with KBr as blank.

#### Antibacterial activity against *E. coli*

Antibacterial activity of synthesized powder against the bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*) was studied and compared to the commercial P25 Degussa TiO<sub>2</sub> powder. Aliquots of 100 mL *E. coli* conidial suspension (10<sup>3</sup>CFU/ml) were mixed with 50 mg of powder. The mixture was then exposed to either UV irradiation for 0, 10, 20 and 30 min or visible light for 0, 1, 2, 3 and 4 h. Then, 0.1 mL of mixture suspension was sampled and spread on Macconkey Agar plate and incubated at 37°C for 24 h. After incubation, the number of viable colonies of *E. coli* on each Macconkey Agar plate was observed.

#### Results and Discussion

##### Characterization of synthesized pure and Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> powder

As shown in Fig. 1, the agglomeration of synthesized TiO<sub>2</sub> powders was observed. It was found that the particle size and specific surface area of synthesized TiO<sub>2</sub> powders were 8.4 μm and 172.8m<sup>2</sup>/g respectively and those of Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> were 8.3 μm and 194.5m<sup>2</sup>/g, respectively.

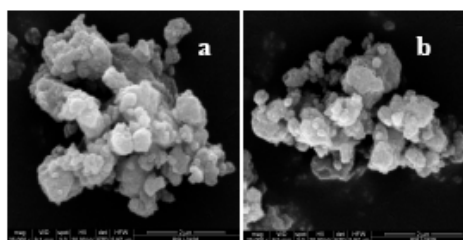


Fig. 1 SEM images of synthesized TiO<sub>2</sub> powders calcined at 100W using domestic microwave oven for 2 h (a) TiO<sub>2</sub> and (b) 0.5mol%Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> powders.

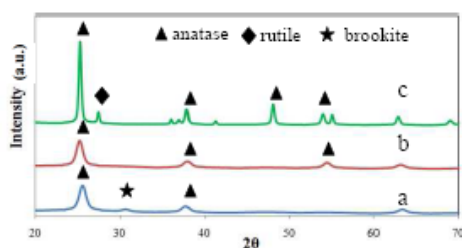


Fig.2 XRD patterns of synthesized powders calcined at 100W using domestic microwave oven for 2 h (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  (c) P25 powders.

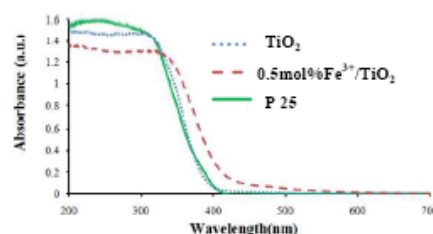


Fig.3 UV-vis spectra of synthesized  $\text{TiO}_2$  and Degussa P25 powders.

From the XRD study as shown in Fig. 2, the anatase peaks were observed at  $25.50^\circ$ ,  $37.59^\circ$ ,  $48.01^\circ$ , and  $54.16^\circ$ . A small broad signal at  $30.64^\circ$  is ascribed to  $\text{TiO}_2$  brookite traces. It is commonly known that high calcination temperature, at least at  $300^\circ\text{C}$ , is required to achieve anatase  $\text{TiO}_2$ , while it can be successfully achieved here at much lower temperature of  $80^\circ\text{C}$ . Furthermore, it can be seen that  $\text{Fe}^{3+}$  doping seems to hinder anatase crystal growth, especially at low temperature synthesis. This consequently results in the smaller grain size and larger specific surface area of  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  powder compared to those of pure  $\text{TiO}_2$  and Degussa P25.

The ultraviolet-visible (UV-vis) spectra of  $\text{TiO}_2$  powders are illustrated in Fig. 3. It was found that  $\text{Fe}^{3+}$  doping ion caused significant absorption shifts into visible region compared to the absorption threshold of the synthesized pure  $\text{TiO}_2$  and Degussa P25, leading to the reduction of band gap energy from 3.03 to 2.88 eV. The infrared spectra of all synthesized titanium dioxide powders in the range  $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$  wave number are shown in Fig. 4. The large broad band at  $3400\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ , centered around  $3358\text{cm}^{-1}$ , can be assigned to mixed OH modes (stretching modes). These bands are in the hydroxyl stretching region and should correspond to O-H vibration of the Ti-OH groups and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. The stretching vibration of Ti-OH bonding could not be removed easily and must be heated until relatively high temperature [7]. The rather narrow bands around  $1600\text{cm}^{-1}$  and  $1400\text{cm}^{-1}$  can be assigned to OH modes (bending modes) of hydroxyl (OH) groups. The peaks at  $653\text{--}550\text{cm}^{-1}$  correspond to the vibration of Ti-O [8]. It can be seen that synthesized powder enhanced higher transmittance compared to commercial P25 powder due to the absence of high temperature calcination requirement.

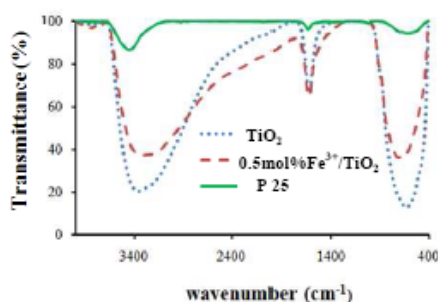


Fig.4 FT-IR spectra of the synthesized  $\text{TiO}_2$ ,  $0.5\text{mol}\%\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  and Degussa P25 powders.

#### Antibacterial activity of synthesized powder against *E. coli*

Fig. 5 (a) and (b) present the number of bacteria survived after testing under UV and fluorescent light respectively, showing decrease in *E. coli* survivals with irradiation time. The result indicated that synthesized pure  $\text{TiO}_2$  powder exhibited higher antibacterial activity compared to commercial P25 powder when exposed to both UV and fluorescent light. Under fluorescent light, synthesized pure  $\text{TiO}_2$  powder completely destroyed *E. coli* bacteria after 3 h as shown in Fig. 6, while only 62% of bacteria were killed with P25 and  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  powder. This is possibly due to the higher concentration of OH radicals which are very strong oxidant species against microbial on its surfaces [9]. Antibacterial activity under UV irradiation occurred at much faster rate compared to fluorescent irradiations and completely destroyed *E. coli* bacteria after 20 min while it acquired 3 h under fluorescent irradiations. This excellent antibacterial activity under fluorescent light can be applied to many useful applications for alternative sterilization technology. The further work could be studied on the development and simplify its use as a thin film coating.

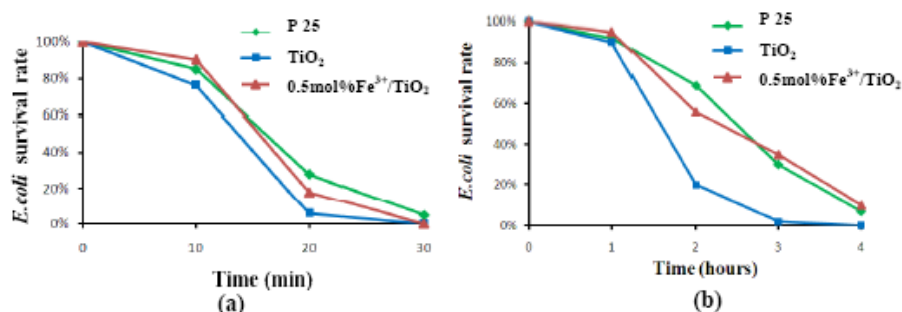


Fig. 5 The survival rate of *E. coli* treated with synthesized powder exposed under (a) UV and (b) fluorescent light irradiations compared with a commercial Degussa P25  $\text{TiO}_2$  powders.

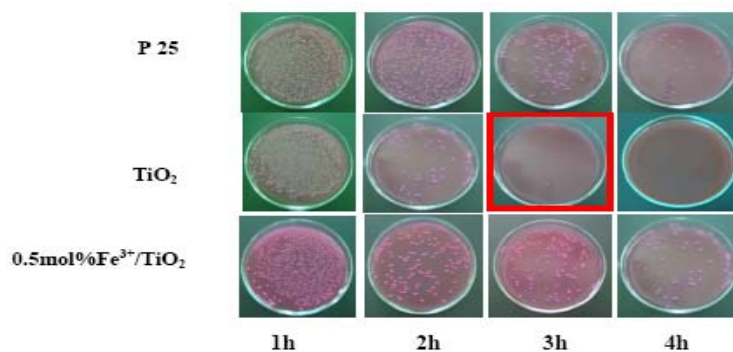


Fig.6 Photo images for the results of *E. coli* test with synthesized powder under fluorescent light comparing with commercial P25  $\text{TiO}_2$  powder.

### Summary

Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder with and without Fe<sup>3+</sup> doping were successfully synthesized at low temperature by a microwave-assisted sol-gel method. The crystallization of titania precursor was obtained by refluxing using a domestic microwave oven. The as-prepared pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles showed excellent antibactericidal activity against *E.coli*; it completely destroyed *E. coli* bacteria after 20min with UV irradiation and 3 h with fluorescent light. It was also found that synthesized TiO<sub>2</sub> powders have smaller crystallite size and higher specific surface area than those of Degussa P25 due to the absence of high temperature calcination requirement.

### Acknowledgement

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

### References

- [1] Y. Hu and C. Yuan: *Journal of Crystal Growth* 274 (2005), p.563
- [2] F.-D. Duminica, F. Maury and R. Hausbrand: *Surface & Coatings Technology* 201 (2007), p. 9304
- [3] D.M.Chun, M.H.Kim, J.C.Lee, S.H.Ahn: *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 57 (2008), p. 551
- [4] L. Ge, M. Xu, M. Sun and H. Fang: *Materials Research Bulletin* 41 (2006), p. 1596
- [5] Y.J. Yun, J.S. Chunga, S. Kim, S. H. Hahn and E.J. Kim: *Materials Letters* 58 (2004), p. 3703
- [6] Z. Liuxue, W. Xiulian, L. Peng and S. Zhixing: *Applied Surface Science* 254 (2008), p.1771
- [7] M. Kanna and S. Wongnawa : *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008), p.166
- [8] W.-Chi Hung, S.-Han Fu, J.-Jen Tseng, H. Chu and T.-Hsing Ko: *Chemosphere* 66 (2007), p. 2142
- [9] J. Xu, Y. Ao, D. Fu and C. Yuan: *Applied Surface Science* 255 (2008), p.2365

### Address of the corresponding author:

Author: Associate Professor Dr. Lek Sikong  
Institute: Department of Mining and Materials Engineering, Prince of Songkla University (PSU)  
Street: Karnjanawanich  
City: Hatyai, Songkhla  
Country: Thailand  
Telephone: +66-74287065  
Fax: +66-74538843  
Email: lek.s@psu.ac.th

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวเสาวลักษณ์ บุญยอด

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5110120096

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี ราชมงคลธัญบุรี	2548

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนอุดหนุนการวิจัยจาก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Saowaluk Boonyod, Weerawan Sutthisripok and Lek Sikong “Antibacterial Activity of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Synthesized at Low Temperature ” Advanced Materials Research Vol. 214 (2011) pp 197-201, ISSN: 1022-6680.
- Saowaluk Boonyod, Weerawan Sutthisripok and Lek Sikong “Antibacterial Activity of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Synthesized at Low Temperature” 2011 International Conference on Key Engineering Materials (ICKEM 2011), Yuhai Int’l Resort Apartment & SPA, Sanya, China, March 25-27 2011.