



การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเพื่อมาเชื้อราที่ทำให้เกิด  
โรคใบร่วงของต้นยางพารา  
**Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Anti-fungi Causing  
Leaf Fall of Rubber Tree**

หทัยทิพย์ พันฤทธิดำ

**Hataitip Panritdam**

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**

**2556**

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และขอแสดงความขอบคุณ  
บุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องเกี่ยวข้อง

ลงชื่อ.....  .....

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ..... **หทัยทิพย์ พันฤทธิ์ดำ** .....

(นางสาวหทัยทิพย์ พันฤทธิ์ดำ)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....**หทัยทิพย์ พันฤทธิคำ**.....

(นางสาวหทัยทิพย์ พันฤทธิคำ)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเพื่อฆ่าเชื้อราที่ ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยางพารา
ผู้เขียน	นางสาวหทัยทิพย์ พันธุธิดำ
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2555

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ไปด้วยทิน ออกไซด์และไนโตรเจน โดยกำหนดปริมาณ ทินออกไซด์ที่ 3 เปอร์เซ็นต์ โมล และแปรค่าปริมาณของไนโตรเจนที่ 10-40 เปอร์เซ็นต์ โมล ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$  (10-40)N) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และสมบัติการยับยั้ง การเจริญเติบโตของ เชื้อรา *Phytophthora* spp. สาเหตุ โรคใบร่วงของต้น ยางพารา โดยเตรียมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการโซล-เจล และเผาที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส จาก การวิเคราะห์เฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วย XRD พบว่าเกิดเฟสอะนาเทสเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส และเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การทดสอบ XPS สามารถยืนยันได้ว่าไนโตรเจนเข้าไปแทนที่ออกซิเจนในแลตทิซของไทเทเนียม ไดออกไซด์ และเกิดการฟอร์มเป็น  $\text{TiN}$  ในบางส่วน การได้ป็นออกไซด์และไนโตรเจนมีผลต่ออัตราการลดแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น 2.98 อิเล็กตรอนโวลต์ และการได้ป็นไนโตรเจนมีผลต่อการจัดวางการเปลี่ยนเฟสของอะนาเทสเป็นรูไทล์ จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที พบว่าผง  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -40N สามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้เท่ากับ 95.27 และ 70.45 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อนำผงตัวอย่างสูตรนี้ทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้ง การเจริญเติบโตของเชื้อราโดยใช้ผงความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้การฉายแสงยูวี หรือ ฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สามารถฆ่าเชื้อ *Phytophthora* spp. ได้ทั้งหมด จึงได้นำผงตัวอย่าง มาเตรียมคอลลอยด์โดยให้ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายตัวในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควัน ไม้ (ความเข้มข้น 0.5% สารละลาย) ที่ความเข้มข้น 0.1 เปอร์เซ็นต์ของแข็ง พบว่าสามารถแขวนลอยในสารละลายได้นานขึ้นเมื่อมีการเติม Calgon ที่ pH 7 จากการทดสอบ การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยคอลลอยด์ไทเทเนียม ไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้น ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าผนังเซลล์ของเชื้อราได้รับความเสียหายอย่างรุนแรง และตายในที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับการ ศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนใบยางพาราสดภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนส์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าเชื้อราไม่เกิดการลุกลามบนใบยางพารา สดเมื่อใช้ คอลลอยด์ที่ ตรียมขึ้น สำหรับการ ทดสอบ ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. กับต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600 อายุ 4 เดือน ด้วยการฉีดพ่นสปอร์ของเชื้อ ความเข้มข้น  $2 \times 10^4$  สปอร์ต่อมิลลิลิตร บนต้นกล้ายางพาราและทิ้งระยะไว้ 5 วันก่อนฉีดพ่นด้วย คอลลอยด์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แล้วสังเกตการติดโรคของต้นยางพาราอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 วัน เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ไม่ได้ใช้คอลลอยด์ พบว่าต้นกล้ายางพาราที่ฉีดพ่นด้วยคอลลอยด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ปรากฏ โรคใบร่วงและเติบโตได้ดี เมื่อเทียบกับต้นควบคุมที่เกิดการเข้าทำลายของเชื้อราที่ทำให้ใบร่วงและไม่เจริญเติบโต

<b>Thesis Title</b>	Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Anti-fungi Causing Leaf Fall of Rubber Tree
<b>Author</b>	Miss Hataitip Panritdam
<b>Major Program</b>	Materials Engineering
<b>Academic Year</b>	2012

### Abstract

This research was to synthesize titanium dioxide and tin oxide – nitrogen doped titanium dioxide nanoparticles. Amount of tin oxide was fixed at 3mol% and that of nitrogen doped was varied from 10 to 40 mol% ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -(10-40)N) to improve the photocatalytic efficiency and anti-fungal properties against *Phytophthora* spp. causing leaf fall of rubber tree. Titanium dioxide nanoparticles were synthesized by sol-gel process and calcined at 400-600°C. From XRD analysis, it was found that anatase phase remains the predominant phase at 400 and 500°C and as a mixture of anatase and rutile phases was performed at 600°C. XPS study confirmed that N replaces the O in the lattice of  $\text{TiO}_2$  and TiN is partly present. Co-doped  $\text{SnO}_2$  and N in titanium dioxide can reduce energy gap to be 2.98 eV and nitrogen doping seems to hinder anatase to transform to rutile phase. This results in enhancement of photocatalytic reaction. In addition, the testing of photocatalytic reaction was done by means of methylene blue degradation under UV or fluorescent irradiation for 80 minutes.  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -40N nanoparticles exhibited the highest photoactivity which its degradation rate was about 95.27% and 70.45% under UV or fluorescent irradiation, respectively. Furthermore, the fungal disinfection test was performed by  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -40N powder at the concentration of 1 mg/ml under UV or fluorescent irradiation for 5 hours. *Phytophthora* spp. was completely killed with both conditions. Therefore,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -40N sample calcined at 600°C was selected to prepare  $\text{TiO}_2$  colloids in which  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were dispersed in chitosan or wood vinegar (0.5% solution) 0.1% solid. The colloids were stabilized by a dispersant, Calgon at pH 7. The anti-fungal of *Phytophthora* spp. test using the prepared colloids of 1 mg/ml was also done and it was revealed from SEM analysis that cell walls of *Phytophthora* spp. have severely damaged and finally died. This result is consistent with experiments on fresh leaves of rubber. For disinfection of *Phytophthora* spp. with  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ -40N in chitosan and wood vinegar solution on young rubber trees (PRIM 600), the

test started with spraying fungal spores' concentration  $2 \times 10^4$  spores/ml to 4-months old rubber trees and kept them in cool place for 5 days before spraying with  $\text{TiO}_2$  colloids at 1 mg/ml concentration. The infection of samples and control were observed continuously during 30 days. It was found that  $\text{TiO}_2$  colloids either in the chitosan or wood vinegar solution can completely killed *Phytophthora* spp.. The rubber trees treated with colloidal titanium dioxide were not infected and grew well compared with the control without using colloidal titanium dioxide.



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(9)
สารบัญ	(10)
รายการตาราง	(14)
รายการรูป	(16)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(22)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	2
1.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์	2
1.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก	7
1.2.3 กระบวนการโซล-เจล	8
1.2.4 คอลลอยด์	12
1.2.5 ยางพารา	18
1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
1.3.1 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์	23
1.3.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของคอลลอยด์	26
1.3.3 การประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้านการฆ่าเชื้อรา	27
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	29
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	29
1.6 ขอบเขตการวิจัย	31
2 วิธีการวิจัย	31
2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย	31
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	32
2.2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> )	32
2.2.2 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> /3SnO <sub>2</sub> )	32

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.3 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์และไนโตรเจน (TiO <sub>2</sub> /3SnO <sub>2</sub> -N)	35
2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยผงสังเคราะห์	37
2.3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน	37
2.3.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู	37
2.4 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงสังเคราะห์สำหรับการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยางพารา	38
2.4.1 การเตรียมเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. ให้บริสุทธิ์	38
2.4.2 การเตรียมผงไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp.	38
2.5 กระบวนการเตรียมคอลลอยด์ของผงสังเคราะห์ในสารละลายไคโตซาน และน้ำส้มควันไม้	39
2.5.1 การเตรียมสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้	39
2.5.2 การทดสอบความเสถียรภาพของคอลลอยด์ของผงสังเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer	39
2.6 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพของคอลลอยด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยางพารา	40
2.7 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ <i>P. botryosa</i> บนใบยางพารา	40
2.8 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ <i>P. botryosa</i> บนต้นกล้ายางพารา	41
2.9 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ คอลลอยด์ และเชื้อราที่ผ่านการทดสอบ	41
2.9.1 X-Ray Diffractometry (XRD)	41
2.9.2 X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS)	42
2.9.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	42

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9.4 Transmission Electron Microscope (TEM)	42
2.9.5 Fourier-Transformed Infrared spectrophotometer (FT-IR)	43
2.9.6 UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)	43
2.9.7 Ultraviolet-Vis spectrophotometer	44
2.9.8 Zeta Potential Analysis	44
3 ผลและการอภิปรายผล	45
3.1 ผลวิเคราะห์ชนิดของเฟสและขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD	45
3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	45
3.1.2 อิทธิพลของสารได้ป้ต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	47
3.2 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	51
3.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM และ TEM	53
3.4 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR)	59
3.5 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)	64
3.6 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของ เมทีลีนบลู	68
3.7 อิทธิพลของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp.	75
3.8 ผลการทดสอบความเสถียรภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบของคอลลอยด์	80
3.8.1 ค่า Point of Zero Charge (PZC) ของผง TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	80
3.8.2 ผลการทดสอบเสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในสารละลายโคโคซาน	81

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.8.3 ผลการทดสอบเสถียรภาพของอนุภาคคอลลอยด์ TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในสารละลายน้ำส้มควันไม้	85
3.9 ผลทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. ด้วยคอลลอยด์ไทเทเนียมไดออกไซด์	90
4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	101
4.1 บทสรุป	101
4.2 ข้อเสนอแนะ	103
บรรณานุกรม	104
ภาคผนวก	109
ก. ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลูที่รับแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น ( $C_0$ ) เท่ากับ $1 \times 10^{-5}$ โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลารับแสง (C)	110
ข. ตารางแสดงค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และค่าการดูดซับแสงของผงตัวอย่างความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรแขวนลอยในสารละลายโคโคซานและน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนสารต่อน้ำ ปริมาณความเข้มข้นของ Calgon และ pH ต่างๆ	113
ค. ตารางแสดงค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางโคโลนีของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. หลังผ่านการยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และคอลลอยด์ของผงในสารละลายโคโคซานและน้ำส้มควันไม้ ภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	116
ง. ผลงานที่ตีพิมพ์	118
ประวัติผู้เขียน	130

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ใน โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส	5
1.2 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ใน โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์	5
1.3 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ใน โครงสร้างผลึกแบบบรูคไคต์	6
1.4 สารโพลีอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้เป็นสารช่วยกระจายตัว	18
3.1 ขนาดผลึกและปริมาณเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ	48
3.2 เปอร์เซ็นต์อะตอมที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง XPS ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตร TSN40	53
3.3 ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมได ออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	62
3.4 ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมได ออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	63
3.5 ความยาวคลื่นและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส	65
3.6 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีของเมทิลินบลูภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรส เซนซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส	74
ก.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผง สังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	110
ก.2 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	110
ก.3 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผง สังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	111
ก.4 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	111
ก.5 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลินบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผง	112

## รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ตั้งคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	
ก.6 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ของผงตั้งคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	112
ข.1 ค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในน้ำกลั่นที่ pH 7	113
ข.2 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ผงความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออยในสารละลายไคโตซาน ในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำต่างๆ	114
ข.3 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออย ในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยมี Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ	114
ข.4 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออย ในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำ 1:200 ด้วย 0.3%Calgon ที่ pH ต่างๆ	114
ข.5 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออย ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำต่างๆ	115
ข.6 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออย ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยมี Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ	115
ข.7 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แวนดออย ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ด้วย 0.1%Calgon ที่ค่า pH ต่างๆ	115
ค.1 ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลาง โคโลนีของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. หลังผ่านการยับยั้ง การเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ภายใต้แสงยูวี	116
ค.2 ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลาง โคโลนีของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. หลังผ่านการยับยั้ง การเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์	116
ค.3 ค่าเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลาง โคโลนีของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. หลังผ่านการยับยั้ง การเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำ เท่ากับ 1:200 ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์	117

## รายการรูป

รูปที่	หน้า
1.1 การประยุกต์ใช้งานของไทเทเนียมไดออกไซด์	3
1.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไคต์	4
1.3 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง	7
1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์	8
1.5 กระบวนการ โชน-เจด และผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ	9
1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )	11
1.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )	11
1.8 กลไกความเสถียรภาพแบบอิเล็กทรอนิกส์	13
1.9 กลไกความเสถียรภาพแบบสเตอริก	13
1.10 กลไกความเสถียรภาพแบบอิเล็กทรอนิกส์	13
1.11 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ดับเบิลเลเยอร์ (Electrical double layer)	14
1.12 กราฟของการวัดศักย์ซีต้าของอนุภาคในน้ำที่สัมพันธ์กับ pH	15
1.13 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน	16
1.14 ลักษณะของโรคที่เกิดในยางพารา (a) โรคใบร่วง และ (b) โรคเส้นดำ	20
1.15 โครงสร้างสปอร์แรงเจียมของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. (a) โครงสร้างสปอร์แรงเจียมของเชื้อราที่มีซูโอสปอร์อัดแน่นอยู่ภายใน (b) และ (c) สปอร์แรงเจียมที่กำลังปล่อยซูโอสปอร์ออกสู่ภายนอก	21
1.16 การเข้าทำลายเนื้อเยื่อพืชจากการติดเชื้อ <i>Phytophthora infestans</i>	21
1.17 กลไกการเคลื่อนที่ของประจุใน $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite	24
1.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ $\text{N}/\text{Sn}-\text{TiO}_2$	25
1.19 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนของเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์	25
1.20 กลไกการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์	27
1.21 ลักษณะสปอร์ของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. หลังถูกยับยั้งภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) ไม่ถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (b) ถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์	29

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> )	33
2.2 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์ (TiO <sub>2</sub> /3SnO <sub>2</sub> )	34
2.3 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์และไนโตรเจน (TiO <sub>2</sub> /3SnO <sub>2</sub> -N)	36
2.4 โครงสร้างของสี่เหลี่ยมคางหมู	37
2.5 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. บนอาหาร PDA เลี้ยงไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน	38
2.6 การลากเส้นเพื่อหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน	43
3.1 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ (a) TP (b) TS (c) TSN10 (d) TSN20 (e) TSN30 และ (f) TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส	46
3.2 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	49
3.3 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	49
3.4 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	50
3.5 XPS สเปกตรัมของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	51
3.6 XPS สเปกตรัมของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (a) Ti 2p (b) O 1s (c) Sn 3d และ (d) N 1s	52
3.7 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ	54
3.8 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ	56
3.9 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่ง (a) และ (b) ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า	58
3.10 FT-IR spectra ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ (a) TP (b) TS (c) TSN10 (d) TSN20 (e) TSN30 และ (f) TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 และ	60



## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
600 องศาเซลเซียส	
3.11 FT-IR spectra ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	61
3.12 FT-IR spectra ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	61
3.13 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	66
3.14 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	66
3.15 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	67
3.16 แถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส	67
3.17 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	68
3.18 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	69
3.19 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	69
3.20 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	70
3.21 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	72

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.22 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	72
3.23 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที	73
3.24 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที	73
3.25 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 5 ชั่วโมง	76
3.26 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	77
3.27 เส้นผ่านศูนย์กลางของโคโลนีเชื้อราเมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้สภาวะการรับแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) แสงยูวี และ (b) แสงฟลูออเรสเซนซ์	78
3.28 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ความเข้มข้น 1 mg/ml ภายใต้การฉายแสง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ (a-c) ตัวควบคุม (d-f) ภายใต้แสงยูวี และ (g-i) ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์	79
3.29 ค่า Point of zero charge (PZC) ของผง TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แขนงลอยในน้ำกลั่นที่ค่า pH ต่างๆ	81
3.30 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 โดยมีสารละลายเป็นโคโคซานในอัตราส่วนโคโคซานต่อน้ำ ได้แก่ 1:100(1), 1:200(2), 1:300(3) และ 1:400(4) สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 ชั่วโมง	82
3.31 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 โดยมีสารละลายเป็นโคโคซานในอัตราส่วนโคโคซานต่อน้ำค่าต่างๆ	83

## รายการรูป (ต่อ)

	หน้า
3.32 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำ 1:200 โดยใช้ Calgon ความเข้มข้น 0(1), 0.1(2), 0.3(3) และ 0.5(4) %wt สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 24 (c) 36 (d) 48 (e) 72 และ (f) 120 ชั่วโมง	83
3.33 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ	84
3.34 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200. โดยใช้ 0.3%Calgon ที่ pH เท่ากับ 5.5(1), 7(2) และ 9(3) สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 24 (c) 36 (d) 48 (e) 72 และ (f) 120 ชั่วโมง	84
3.35 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัว 0.3%Calgon ที่ค่า pH ต่างๆ	85
3.36 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำ ได้แก่ 1:100(1), 1:200(2), 1:300(3) และ 1:400(4) ที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 0.5 (c) 1 (d) 1.5 (e) 2 (f) 2.5 และ (g) 3 ชั่วโมง	87
3. 37 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำค่าต่างๆ	88
3.38 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้ Calgon ความเข้มข้น 0(1), 0.05(2), 0.1(3) และ 0.2(4) เปอร์เซ็นต์ สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 3 (c) 6 (d) 12 (e) 18 และ (f) 24 ชั่วโมง	88
3.39 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ	89
3.40 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้ 0.3%Calgon ที่ pH เท่ากับ 3.8(1), 5(2), 7(3) และ 9(4) สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 3 (c) 6 (d) 12 (e) 18 และ (f) 24 ชั่วโมง	89

## รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.41 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ที่ค่า pH ต่างๆ	90
3.42 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	92
3.43 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	93
3.44 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ	94
3.45 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	96
3.46 เชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 บนใบยางของต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600	98
3.47 ลักษณะของต้นกล้ายางพาราในชุดควบคุมเมื่อติดโรคจากเชื้อ <i>Phytophthora</i> spp. ที่ส่วนต่างๆ (a) ลำต้น และ (b) ใบยาง	100

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำ

ยางพารา (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) เป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศ ไทยมีพื้นที่ปลูกยางพาราประมาณ 16.9 ล้านไร่ โดยกระจายอยู่ในภาคใต้ร้อยละ 90 ส่วนที่เหลืออีก ร้อยละ 10 กระจายอยู่ในภาคตะวันออกเฉียงเหนือและภาคเหนือ ในพื้นที่ปลูกจำนวน ดังกล่าวเป็นยางพาราที่เปิดกรีดได้แล้วจำนวน 13.8 ล้านไร่ มีผลผลิตรวม 3.6 ล้านตัน (สำนักงาน เศรษฐกิจการเกษตร, 2555) สายพันธุ์ที่ให้ผลผลิตน้ำยางปริมาณมากที่สุดที่นิยมปลูก คือ RRIM 600 โดยมีปริมาณการปลูกสูงกว่าร้อยละ 90 ของต้นยางพาราทั้งหมด แต่ปัญหาสำคัญของการปลูกยางพารา สายพันธุ์นี้ คือ เป็นพันธุ์ที่อ่อนแอ มีความต้านทานต่อโรคดำ และเมื่อความชื้นในบรรยากาศสูง ทำให้ต้นกล้ายางพารามีโอกาสติด โรคได้ง่าย (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร , 2549) อย่างไรก็ตามประเทศไทยมีลักษณะภูมิอากาศแบบร้อนชื้น จึงเหมาะสำหรับการเจริญเติบโตของเชื้อราก่อโรคชนิดต่างๆ เชื้อราที่ก่อโรคในยางพาราที่สำคัญ ได้แก่ *Phytophthora* spp.

*Phytophthora* spp. เป็นกลุ่มเชื้อราสาเหตุของโรคใบร่วง (Leaf fall) โรคเส้นดำ (Black stripe) โรคเน่าดำ (Black rot) และโรคปลายกิ่งแห้ง (Shoot die-back disease) ในยางพารา สายพันธุ์ที่ระบาดในประเทศไทย ได้แก่ *P. palmivora* (Bult.) Butl. และ *P. botryosa* Chee ซึ่งสามารถเข้าทำลายต้นยางพาราได้ในทุกระยะของการเจริญเติบโต ตั้งแต่ต้นกล้าอ่อนจนถึงต้นยาง ใหญ่ที่ให้ผลผลิตแล้ว และสามารถเข้าทำลายต้นยางพาราได้ทุกส่วนไม่ว่าจะเป็นราก ลำต้น กิ่ง ก้าน ใบและผล อาการของโรคที่เกิดจาก เชื้อ *Phytophthora* spp. ได้แก่ ใบร่วง ก้านใบช้ำมีสีดำ มีน้ำยาง เกาะติดอยู่ ฝักยางเน่าดำและไม่แตก เกิดจุดแผลขนาดเล็ก เป็นรอยไหม้สีน้ำตาลแผ่กว้างออกไป บนใบและกิ่ง (นันทา เริงเชาว์ และคณะ, 2546) นอกจากนี้เชืวดังกล่าวยังเป็นอันตรายต่อหน้า กรีดยางพารา หากติดโรคอย่างรุนแรงจะ ทำให้เปลือกงอกใหม่เสียหายจนกรีดซ้ำหน้าเดิมไม่ได้ ต้นยางพาราจึงให้ผลผลิตลดลงโดยอาจกรีดได้เพียง 8-16 ปี เท่านั้น (รัชณี บุญเรือง, 2552)

เกษตรกรส่วนใหญ่เลือกแก้ปัญหาดังกล่าวโดยใช้สารเคมีในการป้องกันและกำจัด โรคที่เกิดจากเชื้อ *Phytophthora* spp. ได้แก่ เมทาแลกซิล และฟอสเอทิล-อะลูมิเนียม โดยการฉีดพ่น หรือทาบริเวณ ต้นยางพาราที่ติด โรคเพื่อควบคุมเชื้อราชนิดดังกล่าว ซึ่งสารเคมีเหล่านี้ล้วน แต่เป็นอันตรายต่อต้นยางพาราในระยะยาว รวมถึงเป็นอันตรายต่อเกษตรกรและสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ปัจจุบันมีการนำสารสังเคราะห์จากไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) มาประยุกต์ใช้ในการยับยั้ง เชื้อจุลินทรีย์ใน การแพทย์ อุตสาหกรรม การเกษตร และอื่นๆ โดยเฉพาะ ในทางการเกษตรมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์ใช้มากขึ้น เนื่องจากผลทดสอบสมบัติโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้ การรับแสงสามารถทำลายและสลายสารอินทรีย์เกือบทุกชนิดทั้งในดิน อากาศ และแหล่งน้ำ รวมถึงฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ ได้แก่ แบคทีเรีย และเชื้อราให้กลายเป็นสารที่ไม่เป็นอันตรายได้ อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่ไม่มีพิษ จึงไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม โดยกลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเริ่มจากเมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นที่ให้พลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ไปกระตุ้นอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์จะเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำไฟฟ้าเกิดเป็นช่องว่างอิเล็กตรอน เรียกว่า โฮล โดยที่ช่องว่างอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับน้ำและหมู่ไฮดรอกซิล ( $\text{OH}$ ) เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}^\bullet$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่แรงสามารถทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์แตกตัวกลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ( $\text{O}_2^\bullet$ ) และจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนในสารอินทรีย์กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถระเหยและสลายไปในอากาศ ดังนั้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นสามารถย่อยสลายเชื้อราได้ โดยเมื่อให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง อนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ในน้ำ ซึ่งมีประจุบวกจะเข้าไปทำลายผนังเซลล์ของเชื้อราที่มีประจุลบ ทำให้เซลล์เกิดความเสียหายและตายในที่สุด (Li *et al.*, 2010)

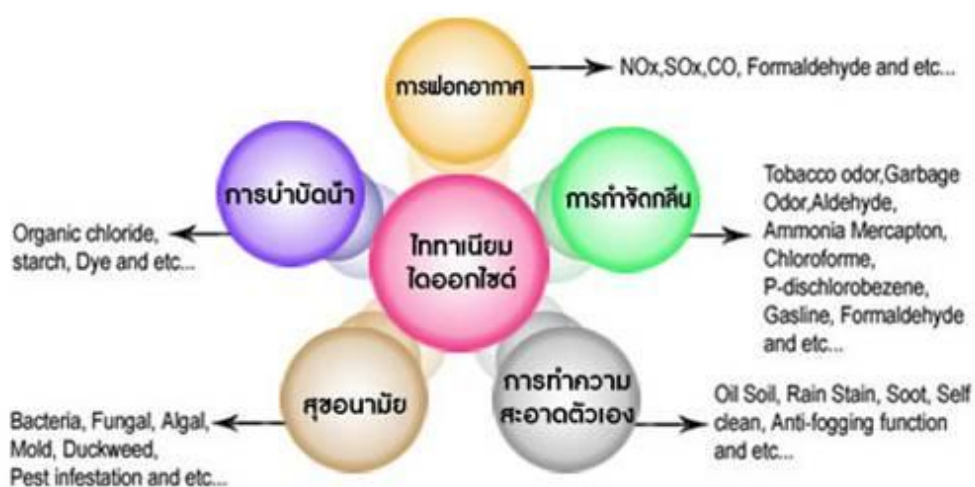
ดังนั้นในงานวิจัยจึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อยับยั้ง การเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ที่ทำให้เกิด โรคใบร่วงของต้นยางพาราโดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ ชนิดและปริมาณ สารได๊ป นอกจากนั้นยังศึกษาถึง ระบบคอลลอยด์ โดยศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสาร ละลายเพื่อเตรียมคอลลอยด์ สำหรับทดสอบการยับยั้ง การเจริญเติบโตของเชื้อราชนิดดังกล่าวด้วยวิธีฉีดพ่นเชื้อราบนใบยางของต้นกล้ายางพารา

## 1.2 ทฤษฎีและหลักการ

### 1.2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือไทเทเนียมเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันแถวแรกของตารางธาตุ ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงในหลายๆ ด้าน เนื่องจาก มีความเสถียรทางเคมี ไม่มีพิษและราคาถูก เช่น การเคลือบอุปกรณ์ต่างๆ เพื่อทำความสะอาด การบำบัดน้ำเสีย การฟอกอากาศ การกำจัดกลิ่น และทำลายเชื้อจุลินทรีย์ แสดงดังรูปที่ 1.1

นอกจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมแล้วยังสามารถนำมาใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบปกติ (ไม่ใช้แสงร่วม) ได้ดีอีกด้วย โดยสามารถใช้เป็นทั้งตัวเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยา และตัวรองรับ ซึ่งกระบวนการที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา เช่น การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) การกำจัดสารประกอบสารอินทรีย์ระเหยง่าย (เช่น ไดออกซินและสารประกอบคลอรีน) การผลิตไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยา Gas shift reaction กระบวนการสังเคราะห์สาร Fischer-Tropsch และการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) เป็นต้น

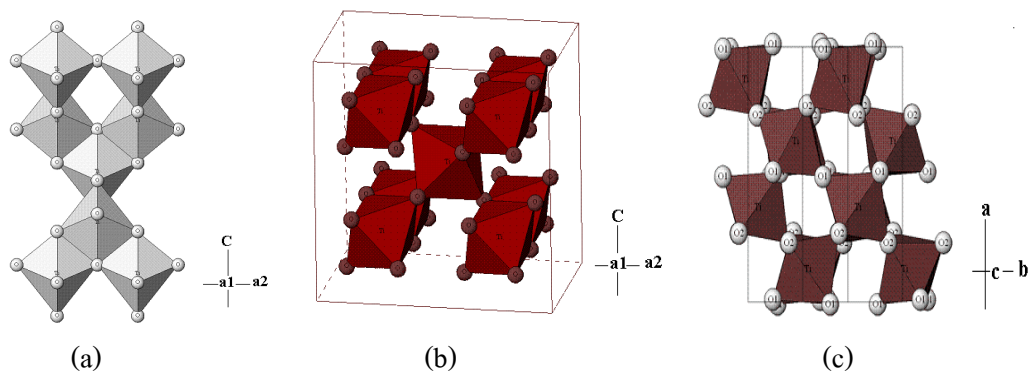


### รูปที่ 1.1 การประยุกต์ใช้งานของไทเทเนียมไดออกไซด์

(ที่มา: ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์, 2552)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารประกอบกึ่งโลหะที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไทเทเนียมซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันกับโลหะออกซิเจน มีสมบัติทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีมวลโมเลกุล 79.9 จุดหลอมเหลว 1,830 องศาเซลเซียส และจุดเดือด 2,500 องศาเซลเซียส ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 3 รูปแบบ คือ อะนาเทส รูไทล์ และบรูไซต์ แสดงดังรูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ส่วนบรูไซต์มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก แสดงดังตารางที่ 1.1-1.3 ทุกโครงสร้างประกอบขึ้นจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า ( $\text{TiO}_2$ ) อะตอมไทเทเนียมหนึ่งอะตอมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนหกอะตอม แต่ละรูปแบบโครงสร้างขึ้นอยู่กับการบิดเบี้ยวของการจัดเรียงรูปทรงแปดหน้าบริเวณขอบมุม และหน้าโดยโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนยอดของแต่ละออกตะซีตรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ส่วนขอบของแต่ละออกตะซี

ครอล และ โครงสร้างผลึกแบบรูคโคต์เกิดจากการเรียงตัวต่อกัน โดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล



**รูปที่ 1.2** โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูคโคต์  
(ที่มา: <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>: 12/10/53)

ปกติจะพบไทเทเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ โดยโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูง สำหรับปฏิกิริยาแบบใช้แสงซึ่ง โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เนื่องจากโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนและโฮลในอัตราที่ต่ำกว่า เพราะมีแถบช่องว่างพลังงานที่มากกว่ารูไทล์ ยิ่งไปกว่านั้น โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้พื้นผิวมีไฮดรอกซิลเรดิคัลมากกว่าซึ่งสามารถผลิตไฮดรอกซิลเรดิคัลได้มาก สำหรับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.22 และ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 384 นาโนเมตร ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 410 นาโนเมตร ส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง อีกทั้งโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสยังมีความสามารถในการดูดซับผิวสูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ในบางปฏิกิริยาโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ ให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเพียงอย่างเดียว เพราะในระหว่างการกระตุ้นด้วยแสง อิเล็กตรอนจะถูกส่งผ่านจากรูไทล์ไปยังอะนาเทส ซึ่งเป็นการลดการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนกับโฮล เนื่องจากแถบการนำของเฟสอะนาเทสอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานสูงกว่าชั้นการนำของเฟสรูไทล์ประมาณ 0.20 อิเล็กตรอนโวลต์ (ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์, 2552)



ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาส

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

(ที่มา: Horn *et al.*, 1972)

ตารางที่ 1.2 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์

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

(ที่มา: Meagher *et al.*, 1979)

ตารางที่ 1.3 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกแบบบรูคไคต์

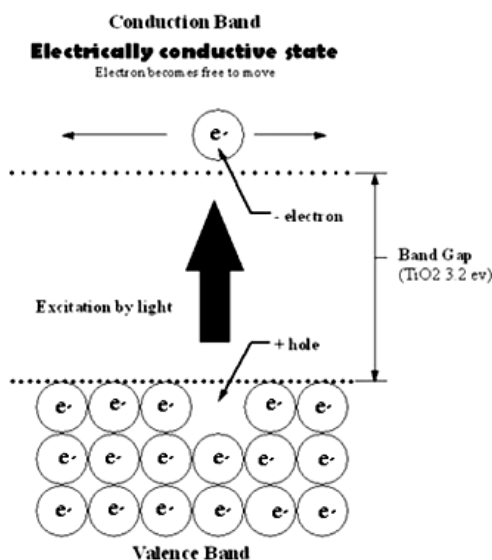
Material name		Brookite				
Composition		TiO <sub>2</sub>				
System		Orthorhombic				
Temperature (°C)		25				
a(Å), b(Å), c(Å)		9.174(2)	5.449(2)	5.138(2)		
α(deg), β(deg), γ(deg)		90	90	90		
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )		257				
D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )		4.13				
Space group		Pbca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

(ที่มา: Meagher *et al.*, 1979)

ความสามารถของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง เป็นผลมาจากปัจจัยหลายอย่าง ได้แก่ โครงสร้างและขนาดของผลึก ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่พื้นผิว พื้นที่ผิวจำเพาะ ความพรุน และสมบัติอื่นๆ เป็นต้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลต่อการผลิต คู่อิเล็กตรอน-โฮล การดูดซับบนพื้นผิว และกระบวนการรีดอกซ์ (นัคดา เวชชากุล, 2012)

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนในโครงสร้างผลึก ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงจัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-Type semiconductor) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิดไปพร้อมๆ กัน ซึ่งสามารถก่อให้เกิดทั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนแสงหรือโฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่าง พลังงาน ความสามารถของสารกึ่งตัวนำ จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ และตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารที่ถูกดูดซับ โดยปกติระดับพลังงานต่ำสุดของแถบ การนำจะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น ในทางกลับกันระดับ

พลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์จะเป็นระดับศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮลที่เคลื่อนอยู่หลังจากที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปแล้ว แสดงดังรูปที่ 1.3 (ชรรมบุญ ศรีทะวงศ์, 2552)



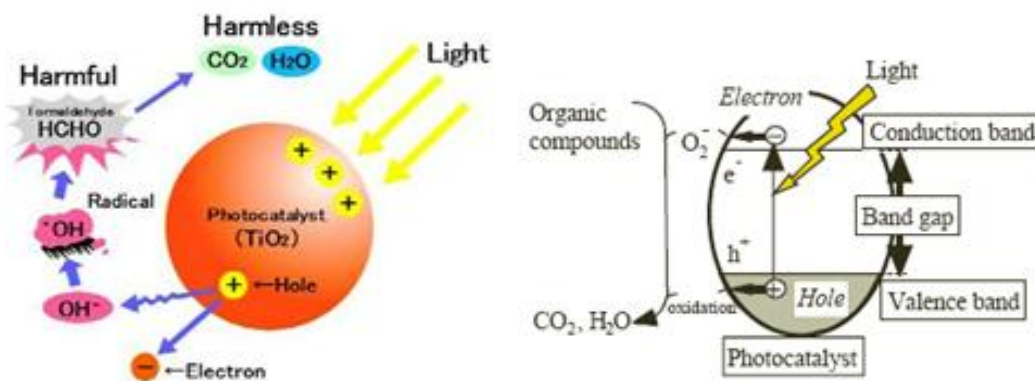
รูปที่ 1.3 กระบวนการที่เกิดขึ้นเมื่อสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง (ที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>: 15/10/53)

### 1.2.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสง ส่วนใหญ่วัสดุโฟโตแคตะลิสต์จะเป็นวัสดุในกลุ่มของเซมิคอนดักเตอร์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นและกระโดดขึ้นไปยังแถบการนำ ทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุมประจุบวกขึ้น เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ( $\text{OH}^\bullet$ ) และซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน ( $\text{O}_2^-$ ) ดังแสดงในสมการ 1.1 - 1.3 ในที่นี้วัสดุโฟโตแคตะลิสต์เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์



ไฮดรอกซิลเรดิคัลและซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1.4



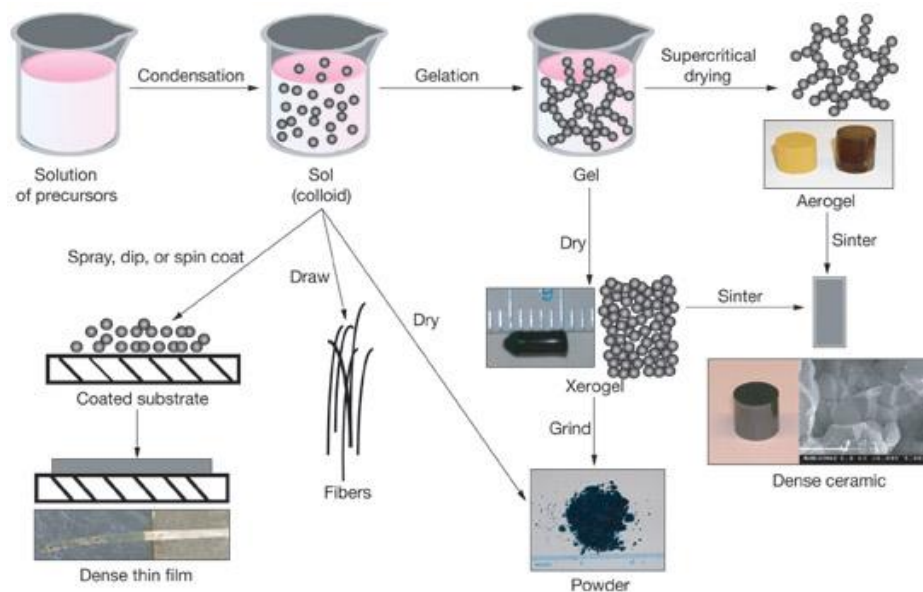
รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์

(ที่มา: [www.antonio.licciulli.unile.it](http://www.antonio.licciulli.unile.it): 15/10/2553)

สิ่งสำคัญที่ทำให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมีประสิทธิภาพลดลง คือ การรวมตัวกันของอิเล็กตรอน และหลุมของอิเล็กตรอนในไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างรวดเร็วหลังจากการกระตุ้นด้วยแสง ดังนั้นจึงได้มีการได้ปด้วยไอออนของโลหะและโลหะบางชนิดในไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น  $V^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , C, S และ N เป็นต้น เพื่อเป็นตัวกักเก็บอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไม่ให้กลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกในแถบเวเลนซ์

### 1.2.3 กระบวนการโซล-เจล

กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน เช่น วัสดุเซรามิก แก้ว และคอลลอยด์ของโลหะออกไซด์ต่างๆ โดยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า “โซล” ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคของแข็งเล็กๆ จำนวนมากแขวนลอยอย่างเสถียรในสารละลายที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล” โดยการนำสารละลายต่างๆ มาทำปฏิกิริยา ซึ่งสารประกอบที่เกิดขึ้นจะอยู่ในลักษณะของโซล เมื่อโซลเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบด้วยพันธะโควาเลนต์ แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือพันธะไฮโดรเจน จะทำให้เกิดเป็นเจล ในกระบวนการผลิตทั้งสภาวะที่เป็นโซลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้ง หรือเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น เส้นใย แอโรเจล ซิโรเจล อนุภาคผง และการเคลือบฟิล์ม สำหรับใช้เป็นวัสดุคืบในอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 1.5

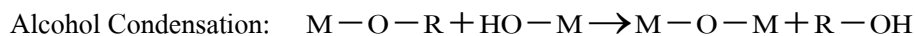
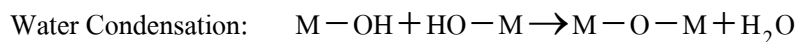
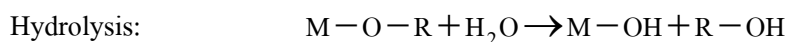


รูปที่ 1.5 กระบวนการ โซล-เจล และผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ

(ที่มา: <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>: 25/10/53)

นอกจากนี้กระบวนการโซล-เจลสามารถเตรียมร่วมกับกระบวนการตกตะกอนได้ โดยกระบวนการตกตะกอนจะไม่เกิดขึ้นจนก่อนการเกิดเจล แต่อนุภาคที่เกิดขึ้นจะเกิดการแยกตัวออกจากสารละลายเกิดเป็นเฟสของไฮดรอกไซด์ของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ

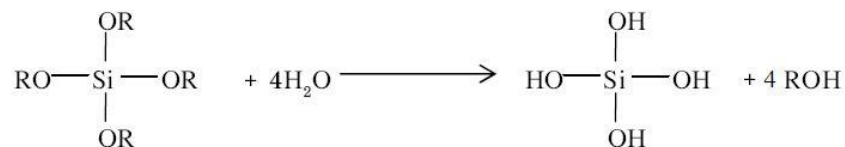
ปฏิกิริยาที่สำคัญใน กระบวนการ โซล-เจลมี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การควบแน่นด้วยน้ำ และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสถานะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็นโซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน



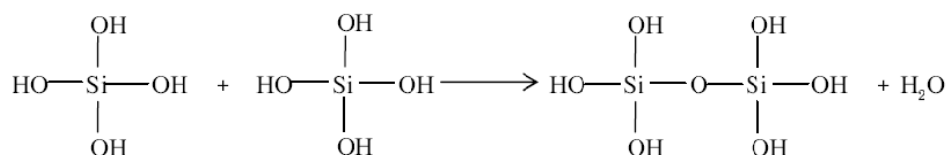
เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Ti, Si, Zr, Al, Sn, Ce และ OR แทนกลุ่มอัลคอกซิล

ขั้นตอนแรกของการเตรียมโซล-เจล คือ การผสมสารตั้งต้นกับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจลเป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วนอัลคอกไซด์ชนิดอื่น เช่น

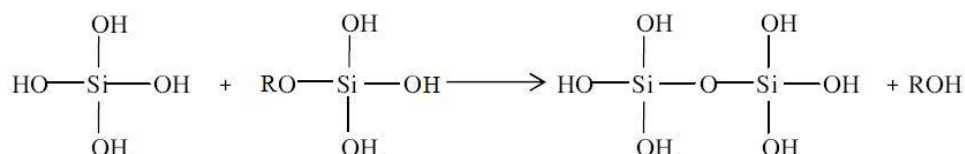
อะลูมินेट ไทเทเนต และบอร์เรต มีใช้กันแพร่หลายและมักใช้ร่วมกับ TEOS เช่น  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ซึ่ง R คือ  $\text{CH}_3$ (TMOS)  $\text{C}_2\text{H}_5$ (TEOS) หรือ  $\text{C}_3\text{H}_7$  จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ ดังสมการ



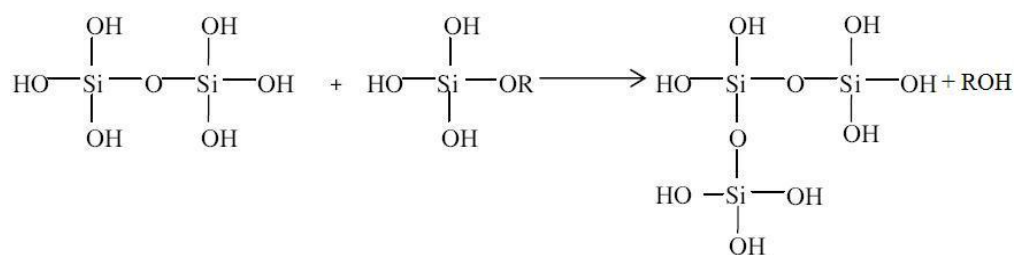
และในขณะเดียวกันจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นด้วยน้ำ



หรือการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์

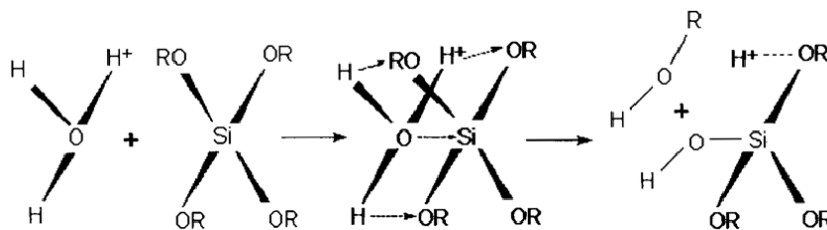


สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปจนกลายเป็นโครงตาข่ายซิลิกาอยู่ในภาวะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า Condensation



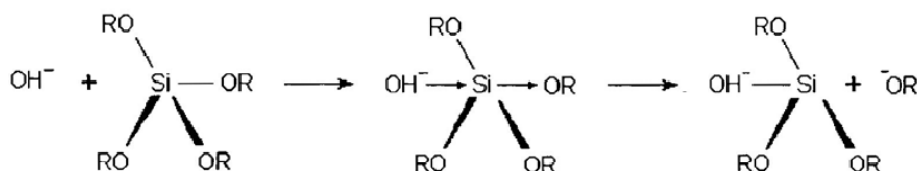
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโซล-เจลสามารถเตรียมโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งสองสภาวะส่งผลต่อการเกิดเจลที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาการควบแน่น โดยการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและการควบแน่นก่อให้เกิดการขยายตัวของพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรงและพอลิเมอร์แบบสายโซ่กิ่ง แสดงดังรูปที่ 1.6 ในการเกิดเจลเมื่อพอลิเมอร์ขยายตัวมาพันกันและเกิดพันธะข้ามระหว่างสายโซ่ อีกทั้งกรดยังช่วยทำให้อนุภาคของโลหะอัลคอกไซด์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งกรดที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ ) เป็นต้น



รูปที่ 1.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetraethyl orthosilicate,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (จุฬารัตน์ ไยทองคำ, 2554)

2. การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดช้ากว่า ปฏิกิริยาการควบแน่น ทำให้เกิดกลุ่มของพอลิเมอร์ที่เป็นสายโซ่กิ่ง (Branched polymeric cluster) แสดงดังรูปที่ 1.7 เจลที่เกิดขึ้นมีการเชื่อมต่อกันระหว่างกลุ่มพอลิเมอร์ ซึ่ง เบสที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )



รูปที่ 1.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ TEOS (Tetraethyl orthosilicate,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (จุฬารัตน์ ไยทองคำ, 2554)

อัตราการเกิดไฮโดรไลซิสและการควบแน่น เป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของผลผลิตสุดท้าย การควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และการควบแน่นอย่างช้า ๆ ทำให้นาอนุภาคเล็กกลรูปทรงมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ และมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

กระบวนการโซล-เจล มีข้อดีหลายประการ ได้แก่

- ทำให้เกิดพันธะบางๆ ระหว่างวัสดุฐานกับตัวสารเคลือบ
- สามารถเคลือบให้มีความหนาเพื่อป้องกันการกัดกร่อนได้
- สามารถเคลือบได้ทั้งวัสดุที่มีรูปร่างง่ายๆ และซับซ้อน
- ทำได้ง่าย ราคาถูก และเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเคลือบสูง
- มีความบริสุทธิ์สูง
- มีความเป็นเนื้อเดียวกัน
- เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ

แนวโน้มการนำเทคโนโลยีโซล - เจลมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซล - เจลสามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น พงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และ วัสดุก้อน เป็นต้น ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น แก้วซิติ กา สารเคลือบ ป้องกันการสึกกร่อน การสะท้อนแสง และการเกาะติดผิวของน้ำ เป็นต้น กระบวนการโซล - เจล เป็นเทคโนโลยีการผลิต ที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากเป็นการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุล สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย และทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถตอบสนองความต้องการของผู้บริโภค ได้จริง จึงนับเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมเซรามิก และเทคโนโลยีพลังงาน เป็นต้น

#### 1.2.4 คอลลอยด์

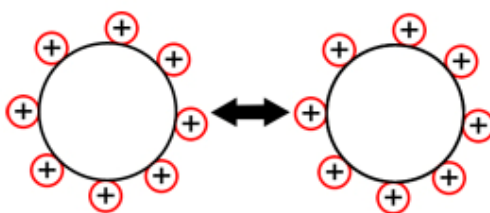
คอลลอยด์เป็นสารผสมที่เกิดจากการรวมตัวของตัวทางกายภาพของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โดยกระจายตัวอยู่ในตัวกลางชนิดต่างๆ เช่น ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ จะมองเห็นสารเป็นเนื้อเดียวกัน คอลลอยด์เป็นของเหลวมีลักษณะมัวหรือขุ่น ไม่ตกตะกอน และขนาดของอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $10^{-7}$  ถึง  $10^{-4}$  เซนติเมตร สามารถลอดผ่านกระดาษกรองได้ แต่ไม่สามารถลอดผ่านกระดาษเซลโลเฟนได้ เมื่อผ่านลำแสงเล็กๆ เข้าไปในคอลลอยด์จะเกิดการกระเจิงของแสง ทำให้มองเห็นลำแสงได้อย่างชัดเจน เรียกว่า ปรากฏการณ์ทินดอลล์ เช่น ควัน นม และน้ำแป้ง เป็นต้น

##### 1) ความเสถียรของคอลลอยด์

ความเสถียรของคอลลอยด์ คือ ความสามารถที่อนุภาคจะอยู่ได้ในตัวกลางโดยไม่เสียดสภาพเป็นเวลานานพอเมื่อมีการรบกวนทางฟิสิกส์หรือเคมี ความเสถียรของคอลลอยด์ขึ้นอยู่กับลักษณะผิวของอนุภาค จากการเตรียมอนุภาค โดยทั่วไปหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏบนผิวของอนุภาคมาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ สารลดแรงตึงผิวที่ดูดซับ นอกจากนี้ความเสถียรคอลลอยด์ยังขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ความเข้มข้นหรือปริมาณของส่วนที่เป็นของแข็ง และส่วนประกอบที่ใช้ ความเสถียรของอนุภาคคอลลอยด์แบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ความเสถียรแบบอเล็กโทรสแตติก (Electrostatic stabilization) ความเสถียรแบบสเตอริก (Steric stabilization) และความเสถียรแบบอเล็กโทรสเตอริก (Electrosteric stabilization) ซึ่งแต่ละประเภทมีลักษณะแตกต่างกัน ดังนี้

1.1) ความเสถียรแบบอเล็กโทรสแตติก เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร โดยทำให้เกิดประจุไฟฟ้ารอบๆ ผิวของอนุภาค การที่อนุภาคมีประจุไฟฟ้า ที่ผิวชนิดเดียวกัน จะทำให้อนุภาคผลักกัน จึงไม่ดูดจับกันและไม่ตกตะกอน แสดงดังรูปที่ 1.8

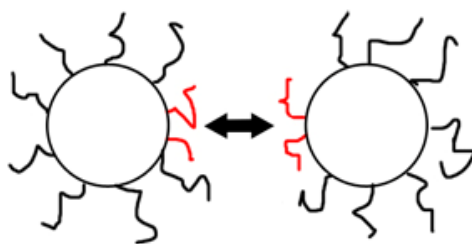




รูปที่ 1.8 กลไกความเสถียรภาพแบบอเล็กโตรสแตติก

(ที่มา: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric\\_Stabilization.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric_Stabilization.jpg): 25/10/53)

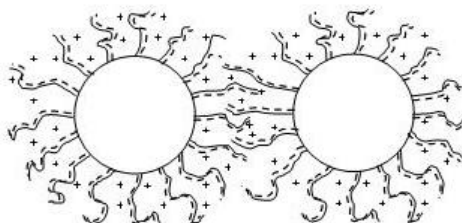
1.2) ความเสถียรแบบสเตอริก เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร โดยการเติมชั้นของพอลิเมอร์ไปเคลือบรอบผิวของอนุภาค ชั้นของพอลิเมอร์ที่เติมลงไปจะทำหน้าที่เหมือนกับเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคเข้าใกล้กัน อนุภาคจึงไม่ดูดจับกันและตกตะกอน แสดงดังรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 กลไกความเสถียรภาพแบบสเตอริก

(ที่มา: [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric\\_Stabilization.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric_Stabilization.jpg): 25/10/53)

1.3) ความเสถียรแบบอเล็กโตรสเตอริก เป็นการทำให้อนุภาคแขวนลอยอย่างเสถียร โดยการเติมพอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบรอบๆ ผิวของอนุภาค ทำให้อนุภาคไม่ดูดจับกัน แสดงดังรูปที่ 1.10

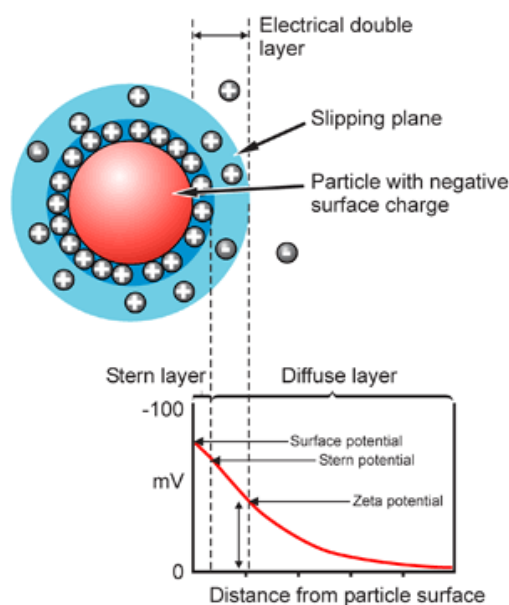


รูปที่ 1.10 กลไกความเสถียรภาพแบบอเล็กโตรสเตอริก

(ที่มา: [http://depts.washington.edu/solgel/MSE\\_502/Ch\\_2/figure\\_2.22.JPG](http://depts.washington.edu/solgel/MSE_502/Ch_2/figure_2.22.JPG): 25/10/53)

## 2) ศักย์ซีต้า (Zeta potential; $\zeta$ )

ศักย์ซีต้า คือ ศักย์ไฟฟ้าในอเล็กทริกคัลด์บิลเลเยอร์ที่ระนาบเฉือน แสดงดังรูปที่ 1.11 อเล็กทริกโพธิซิสเกิดจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในตัวกลางในกรณีของอนุภาคที่กระจายตัวในน้ำโดยมีประจุที่ผิวเป็นลบ เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้ประจุในอเล็กทริกคัลด์บิลเลเยอร์เคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทดที่มีประจุบวก ส่วน Counter ion จะเคลื่อนที่สู่ขั้วแอโนดที่มีประจุลบ การวัดจลนศาสตร์ไฟฟ้าจะวัด ณ ตำแหน่งระหว่างพื้นที่ผิวของอนุภาคและอเล็กทริกคัลด์บิลเลเยอร์ชั้นนอก ซึ่งเรียกว่า ระนาบเฉือน ดังนั้นศักย์ซีต้าที่ผิวของอนุภาคคือ ศักย์ไฟฟ้าที่ระนาบเฉือนนั่นเอง

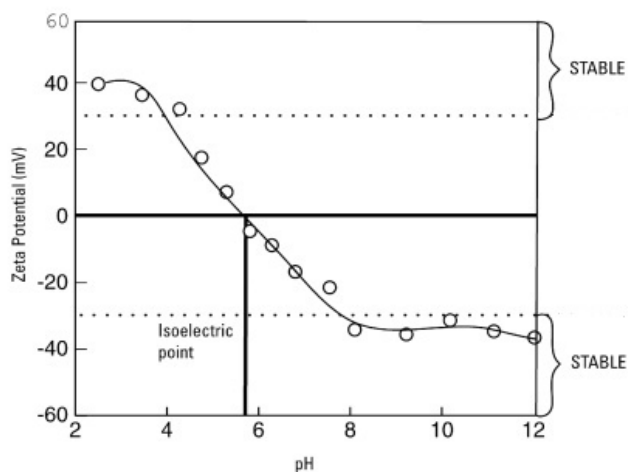


รูปที่ 1.11 โครงสร้างอเล็กทริกคัลด์บิลเลเยอร์

(ที่มา: [http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta\\_potential.html](http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta_potential.html): 25/10/53)

ค่าศักย์ซีต้าของอนุภาคที่วัดได้จะบอกถึงความเสถียรภาพ กรณีที่อนุภาคมีค่าศักย์ซีต้าเป็นบวกหรือลบมากๆ จะทำให้อนุภาคไม่รวมตัวกันและเสถียรในการแขวนลอย ในทางกลับกันถ้าอนุภาคมีค่าศักย์ซีต้าต่ำ จะทำให้อนุภาคมารวมตัวและไม่เสถียรในการแขวนลอย โดยอนุภาคจะมีความเสถียรในการแขวนลอยจะต้องมีค่าศักย์ซีต้าน้อยกว่า  $-30$  mV และมากกว่า  $+30$  mV แต่ถ้าค่าศักย์ซีต้ามีค่าเป็นศูนย์ แสดงว่าอนุภาคที่กระจายตัวไม่มีความเสถียรเกิดการรวมกันของอนุภาค ซึ่งจะตรงกับจุดที่มีประจุเป็นศูนย์ (Point of zero charge; PZC) หรือจุดไอโซอเล็กทริก (Isoelectric point; i.e.p) นอกจากนี้ค่าศักย์ซีต่ายังสามารถบอกถึงชนิดของประจุที่ผิวอนุภาคได้ เช่น ในกรณีของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระจายตัวในน้ำมีค่า  $\text{pH} > 6$  แสดงว่า

อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุเป็นลบ ส่วนค่า pH < 6 แสดงว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์มีประจุเป็นบวก การหาจุดไอโซอิเล็กทริกสามารถหาได้จากเครื่องวัดศักย์ซีต้า โดยทำการพล็อตกราฟระหว่าง pH กับค่าศักย์ซีต้า ถ้ากราฟตัดตรงกับจุดที่มีค่าศักย์ซีต้าเป็นศูนย์ แสดงว่าจุดนั้นเป็นจุดไอโซอิเล็กทริก แสดงดังรูปที่ 1.12



รูปที่ 1.12 กราฟของการวัดศักย์ซีต้าของอนุภาคในน้ำที่สัมพันธ์กับ pH

(ที่มา: <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs18A.html>; 9/2/56)

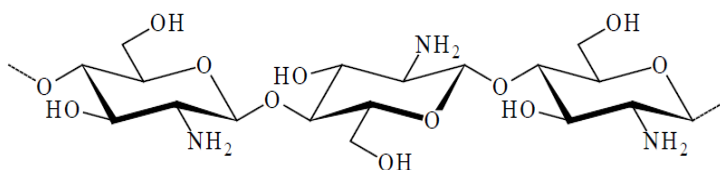
### 3) สารละลาย

สารละลาย คือ ของผสมที่มีองค์ประกอบตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน องค์ประกอบที่มีปริมาณมากที่สุด เรียกว่า ตัวทำละลาย ส่วนองค์ประกอบอื่นๆ ที่มีปริมาณน้อย เรียกว่า ตัวถูกละลาย ตัวทำละลายที่รู้จักกันดี ก็คือ น้ำ สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย เรียกว่า สารละลายในน้ำ โดยปกติตัวทำละลายจะมีจุดเดือดต่ำ และระเหยง่าย โดยทั่วไปตัวทำละลายไม่ควรทำปฏิกิริยากับตัวถูกละลาย ต้องมีสมบัติเฉื่อยทางเคมี สำหรับการเตรียมคอลลอยด์ ตัวทำละลายมีหน้าที่ช่วยให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวได้ดี อนุภาคไม่คูดจับกันและไม่ตกตะกอน ซึ่งการเลือกชนิดของตัวทำละลายมีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาค ดังนั้นจึงต้องเลือกตัวทำละลายให้เหมาะสม ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม เช่น ไคโตซาน และน้ำส้มควินไม้ เป็นต้น

#### 3.1) ไคโตซาน

ไคโตซาน (Chitosan) คือ สารพอลิเมอร์ธรรมชาติชนิดหนึ่ง ซึ่งเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยากำจัดหมู่อะซิดิล ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) ของไคติน โดยไคโตซานเป็นโครงสร้างของเปลือกกุ้งปู แกนปลาหมึก และผนังเซลล์ของเห็ด หรือราบางชนิด การลดหมู่อะซิดิลทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ

หมู่เอมิโน (-NH<sub>2</sub>) บนโมเลกุล โครงสร้างของไคโตซาน แสดงดังรูปที่ 1.13 ไคโตซานมีสมบัติโดดเด่น คือ สามารถแสดง ประจุบวก ในสารละลายกรด และแสดงประจุลบในสารละลายเบส การเกิดเป็นไคโตซานขึ้นอยู่กับปริมาณของการเกิดปฏิกิริยากำจัดหมู่เอซิติล ซึ่งวัด ได้จาก ค่าระดับการกำจัดหมู่เอซิติล ไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกือบทั้งหมด รวมทั้งไม่ละลายในน้ำที่มีค่า pH เป็นกลางและเบส แต่สามารถละลายได้ในกรดอ่อน เช่น กรดฟอร์มิก และกรดอะซิติก



รูปที่ 1.13 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน

(ที่มา: <http://chitosan.igetweb.com/index.php?mo=3&art=226292:23/7/53>)

ไคโตซานมีลักษณะโดดเด่นเฉพาะตัว คือ เป็นวัสดุชีวภาพ ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ ไม่เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เกิดการแพ้ไม่ไวไฟ และไม่เป็นพิษต่อพืช ไคโตซานมีหลายรูปแบบ เช่น แบบเกร็ดหรือแผ่นบางเล็ก แบบผงละเอียดคล้ายแป้ง และแบบสารละลายหรือเป็นของเหลวหนืด ไคโตซานจึงนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน ได้แก่ ทางการแพทย์ ด้านความงาม ด้านอุตสาหกรรมอาหาร ประมงและปศุสัตว์ และทางการเกษตร เป็นต้น

### 3.2) น้ำส้มควันไม้

น้ำส้มควันไม้ (Wood vinegar) เป็นควันที่เกิดจากการเผาถ่านในช่วงที่ไม่กำลังเปลี่ยนเป็นถ่านเมื่อทำให้เย็นลงจนควบแน่นแล้วกลั่นตัวเป็นหยดน้ำ ของเหลวที่ได้ เรียกว่า น้ำส้มควันไม้ มีกลิ่นไหม้ สีน้ำตาลแกมแดง ส่วนประกอบส่วนใหญ่เป็นกรดอะซิติก มีความเป็นกรดต่า นำน้ำส้มควันไม้ที่ได้เก็บไว้ในภาชนะพลาสติกประมาณ 3 เดือน ในที่ร่ม ไม่สัมผัสความร้อน เพื่อให้ น้ำส้มควันไม้ตกตะกอน และแยกตัวเป็น 3 ชั้น คือ น้ำมันเบา (ลอยอยู่บนน้ำ) น้ำส้มไม้ และน้ำมันทาร์ (ตกตะกอนอยู่ด้านล่าง) แล้วแยกน้ำส้มควันไม้มาใช้ประโยชน์ต่อไป

น้ำส้มควันไม้มีสารประกอบต่าง ๆ มากกว่า 200 ชนิด ซึ่งได้จากการสลายตัวของไม้ด้วยความร้อนเกิดเป็นสารประกอบใหม่หลายชนิด เช่น กรดอินทรีย์และแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ ได้จากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ส่วนฟีนอลได้จากการสลายตัวของลิกนิน

น้ำส้มควันไม้มีสารประกอบที่สำคัญ ได้แก่ น้ำประมาณ ร้อยละ 85 กรดอินทรีย์ประมาณ ร้อยละ 3 และสารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ อีกประมาณ ร้อยละ 12 มีค่าความเป็นกรดประมาณ 3 ความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.012-1.024 โดยจะแตกต่างกันไปตามชนิดของไม้

น้ำส้มควันไม้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย ได้แก่ ด้านอุตสาหกรรม ในครัวเรือนและทางการเกษตร สำหรับทางการเกษตรจะเป็นสารปรับปรุงดิน สารป้องกันกำจัดศัตรูพืช และสารเร่งการเติบโตของพืช แต่เนื่องจากน้ำส้มควันไม้มีความเป็นกรดสูง ดังนั้นก่อนนำไปใช้ประโยชน์ควรเจือจางให้เกิดสถานะที่เหมาะสมกับวัตถุประสงค์ของการทำงาน เช่น

อัตราส่วน 1:100 (ผสมน้ำ 100 เท่า) ราดโคนต้นไม้ รักษาโรครา และโรคเน่า

อัตราส่วน 1:200 (ผสมน้ำ 200 เท่า) พ่นใบไม้ รวมทั้งพื้นดินรอบๆ ต้นพืชทุกๆ 7-15 วัน เพื่อขับไล่แมลงและป้องกันเชื้อรา และรดโคนต้นไม้เพื่อเร่งการเจริญเติบโต

อัตราส่วน 1:500 (ผสมน้ำ 500 เท่า) ฉีดพ่นผลอ่อนเพื่อช่วยขยายให้ผลโตขึ้นหลังติดผล 15 วัน และก่อนเก็บเกี่ยว 20 วันทำให้รสชาติหวานขึ้น

อัตราส่วน 1:1,000 (ผสมน้ำ 1,000 เท่า) เป็นสารจับใบ เนื่องจากสารเคมีสามารถออกฤทธิ์ได้ดีในสารละลายที่เป็นกรดอ่อน จึงช่วยเสริมประสิทธิภาพของสารเคมี ทำให้ลดการใช้สารเคมีมากกว่าครึ่ง

#### 4) สารช่วยกระจายตัว

สารช่วยกระจายตัวมีความสำคัญต่อกระบวนการเตรียมคอลลอยด์ ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคที่เกาะตัวกันเป็นก้อนเกิดการกระจายตัว โดยมีการดูดซับไว้บนพื้นผิวของอนุภาค ทำให้เกิดประจุไฟฟ้าส่งผลให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาค ทำให้อนุภาค สามารถ กระจายตัวอยู่ ได้ในสารแขวนลอย การเกิดประจุบนพื้นผิวอนุภาคสามารถควบคุมได้จากการเติมสารที่เป็นกรดและ เบส เพื่อช่วยปรับความเป็นกรดและ เบสของคอลลอยด์หรือการเติมสารโพลีอิเล็กโทรไลต์ โดยทั่วไป สารช่วยกระจายตัวประเภท สาร โพลีอิเล็กโทรไลต์ที่มีหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 1.4 ส่วนมากสามารถละลายได้ดีในน้ำ และทำให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคจากประจุไฟฟ้าสถิตบนพื้นผิวของอนุภาค

ตารางที่ 1.4 สารโพลีอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้เป็นสารช่วยกระจายตัว

Inorganic	Organic
Sodium carbonate	Sodium polyacrylate
Sodium silicate	Ammonium polyacrylate
Sodium borate	Sodium citrate
Tetrasodium pyrophosphate	Sodium succinate
Sodium hexametaphosphate	Sodium tartrate
	Sodium polysulfonate
	Ammonium citrate

(ที่มา: [http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0352ks\\_ch2.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0352ks_ch2.pdf): 10/2/56)

### 1.2.5 ยางพารา

#### 1) ลักษณะทั่วไปของยางพารา

ยางพารามีชื่อวิทยาศาสตร์ว่า *Hevea brasiliensis* Muell. Arg เป็นพืชยืนต้นใบเลี้ยงคู่ อายุยาวนานร้อยปี มีระบบรากแก้ว ลำต้นตั้งตรง แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ (1) เนื้อไม้ จัดเป็นไม้เนื้ออ่อน เนื้อไม้ตรงกลางลำต้นมีสีขาวปนเหลือง (2) เนื้อเยื่อเจริญ มีลักษณะเป็นเยื่อบางๆ หุ้มส่วนของเนื้อไม้ไว้ สำหรับสร้างการเจริญเติบโตให้กับต้นยางพาราและ (3) เปลือกไม้ เป็นส่วนนอกสุดของลำต้น ช่วยป้องกันอันตรายที่มากกระทบ กับต้นยางพารา เปลือกของต้นยาง พารามีท่อน้ำยางอยู่และมีมากโดยเฉพาะเปลือกส่วนที่ติดกับเนื้อเยื่อเจริญ ใบของต้นยางพาราเป็นใบประกอบ 1 ก้าน มีใบย่อย 3 ใบ แตกออกเป็นชั้นๆ เรียกว่า ฉัตร มีหน้าที่หลักในการสร้างอาหาร หายใจ และคายน้ำ ระยะเวลาตั้งแต่เริ่มแตกฉัตรจนถึงใบในฉัตร นั้นแก่เต็มที่ใช้เวลาประมาณ 2-3 เดือน โดยต้นยางพาราจะผลัดใบในช่วงฤดูแล้งของทุกปี ยกเว้นต้นยางพาราที่มีอายุน้อยกว่า 3 ปี หรือยางพาราต้นเล็กที่ยังไม่แตกกิ่งก้านสาขาจะไม่ผลัดใบ ดอกยางมีลักษณะเป็นช่อ ประกอบด้วยดอกตัวผู้ และดอกตัวเมียอยู่ในช่อดอกเดียวกัน และส่วนใหญ่ผสมพันธุ์ข้ามดอก ผลยางมีลักษณะเป็นพูโดยแต่ละพูมีเมล็ดสีน้ำตาลลายขาวคล้ายเมล็ดละหุ่งอยู่ภายใน ส่วนสำคัญของ ต้นยางพาราที่มนุษย์นำมาใช้ประโยชน์ ได้แก่ น้ำยาง ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวจนถึงสีขาวปนเหลือง ขุ่นข้นอยู่ในท่อน้ำยางที่เรียงตัวกันอยู่ในส่วนเปลือกของต้นยางพารา ในน้ำยางจะมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยาง และส่วนที่ไม่ใช่ เนื้อยาง ปกติในน้ำยางมีเนื้อยางแห้ง ประมาณร้อยละ

## 2) การเพาะปลูกต้นยางพารา

ต้นยางพาราเจริญเติบโตได้ดีในพื้นที่ระหว่างเส้นรุ้งที่ 10 องศาเหนือและใต้ของเส้นศูนย์สูตร ซึ่งเป็นพื้นที่ราบถึงลาดเอียงเล็กน้อยอยู่สูงกว่าระดับน้ำทะเลไม่เกิน 200 เมตร ลักษณะดินปลูกควรเป็นดินร่วน ระบายน้ำและอากาศได้ดี น้ำไม่ท่วมขัง มีความเป็นกรดเบสในช่วง 4.0-5.5 และไม่เป็นดินเค็ม ปริมาณน้ำฝนไม่ต่ำกว่า 1,350 มิลลิเมตรต่อปี และมีวันฝนตกไม่น้อยกว่า 120 วันต่อปี ความชื้นสัมพัทธ์เฉลี่ยตลอดปีไม่ต่ำกว่าร้อยละ 65 และอุณหภูมิเฉลี่ยตลอดปีประมาณ 24-27 องศาเซลเซียส (กรมส่งเสริมการเกษตร, 2545; กรมวิชาการเกษตร, 2549)

## 3) โรคยางพาราที่พบในประเทศไทย

ต้นยางพาราเป็นไม้ยืนต้นที่เกษตรกรมักประสบปัญหาเรื่องโรคระบาดในระยะใดระยะหนึ่งของการทำสวนยางพารา ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ในทุกระยะการเจริญเติบโต และพบได้ในทุกส่วนของ ต้นยางพารา โรคยางพาราที่ระบาดในประเทศไทยส่วนใหญ่มีสาเหตุมาจากเชื้อรา สามารถจำแนกได้ตามส่วนต่างๆ ของ ต้นยางพาราที่ถูกเชื้อราเข้าทำลาย ได้แก่ ใบ กิ่งก้าน ลำต้น และราก โดยเชื้อราสามารถอาศัยอยู่ข้ามฤดู และปนอยู่กับซากพืชที่เคยเป็นโรค เศษอินทรีย์วัตถุในดิน หรืออยู่บนพืชอาศัยบางชนิด ตัวอย่างโรคที่สำคัญที่เกิดใน ต้นยางพารา ซึ่งส่งผลกระทบต่อเศรษฐกิจของอุตสาหกรรมยางพารา ทำให้ผลผลิตของ ต้นยางพาราลดลง ได้แก่ โรคใบร่วง และโรคเส้นดำ (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, 2549)

### 3.1) โรคใบร่วง

โรคใบร่วงเกิดจากเชื้อรา *Phytophthora botryosa* Chee และ *Phytophthora palmivora* (Butl.) Butl. อาการเมื่อเกิดโรค คือ ก้านใบเป็นรอยชำสีน้ำตาลเข้มถึงดำตามความยาวของก้านใบ แผลบริเวณทางเข้าของเชื้อมีหยดน้ำขนาดเล็กๆ เกาะติดอยู่ ใบยางพาราเป็นแผลสีน้ำตาลเข้มถึงดำ มีขนาดแผลไม่แน่นอน แสดงดังรูปที่ 1.14a โรคนี้สามารถแพร่ระบาดโดยน้ำฝน หรือลม ความรุนแรงขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำฝนและจำนวนวันฝนตก เชื้อราต้องการน้ำเพื่อการขยายพันธุ์จึงระบาดได้ดีในสภาพอากาศเย็น ฝนตกชุก และความชื้นสูง โดยมีแสงแดดน้อยกว่า 3 ชั่วโมงต่อวัน

### 3.2) โรคเส้นดำ

โรคเส้นดำเกิดจากเชื้อรา *Phytophthora botryosa* Chee และ *Phytophthora palmivora* (Butl.) Butl. เช่นเดียวกับโรคใบร่วง อาการเมื่อเกิดโรค คือ เนื้อรอยกรีดเป็นรอยชำต่อมาเป็นรอยปุ่มสีดำหรือสีน้ำตาลดำตามแนวยาวของลำต้น เมื่อเนื้อเปลือกบริเวณรอยปุ่ม สีดำจะเห็นลาย เส้นสีดำบนเนื้อไม้ และอาจลุกลามลงใต้รอยกรีด ถ้าอาการรุนแรงเปลือกบริเวณที่เป็นโรคปริมน้ำน้ำอย่างไหล เปลือกเน่าหลุดออกมา ถ้าเชื้อราเข้าทำลายไม่รุนแรงเปลือกงอกใหม่จะเป็น

ปุ่มปม แสดงคั่งรูปที่ 1.14b โรคนี้แพร่ระบาดโดยเชื้อบนฝักและใบที่เป็นโรคถูกชะล้างโดยน้ำฝนลง มาที่หน้ากรีด พบระบาดรุนแรงเมื่อกรีดยางติดต่อกันในช่วงฤดูฝน



รูปที่ 1.14 ลักษณะของโรคที่เกิดในยางพารา (a) โรคใบร่วง และ (b) โรคเส้นดำ

(ที่มา: [http://www.yangparatrang.com/2012/05/blog-post\\_674.html](http://www.yangparatrang.com/2012/05/blog-post_674.html): 3/11/53)

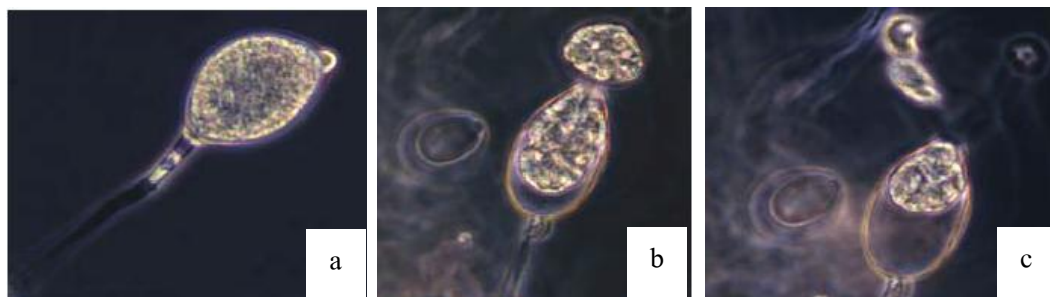
#### 4) *Phytophthora* spp.

*Phytophthora* spp. จัดอยู่ใน Class Oomycetes หรือกลุ่มรามน้ำมีเส้นใยสีขาว ผนังเซลล์ประกอบด้วย Cellulose- $\beta$ -glucans จึงจัดอยู่ใน Kingdom Chromista เชื้อ *Phytophthora* spp. สามารถสืบพันธุ์ได้ทั้งแบบอาศัยเพศและไม่อาศัยเพศ การสืบพันธุ์แบบอาศัยเพศโดยการสร้าง โอโอสปอร์ ที่เกิดจากการผสมของแอนเทอริเดียมและ โอโอโกเนียม และการสืบพันธุ์แบบไม่อาศัยเพศจะมีการแตกกิ่งก้านสปอร์แรงเจียมบนสปอร์แรงจิโอฟอร์ โดยมีชูโอสปอร์เจริญอยู่ภายใน ดังแสดงในรูปที่ 1.15 ส่วนที่เป็นสปอร์แรงจิโอฟอร์จะมีลักษณะบวมพองกว่าเส้นใยปกติ มีลักษณะรูปร่างและขนาดแตกต่างกันไปในแต่ละสปีชีส์ ซึ่งจะผลิตชูโอสปอร์ที่มีแฟลกเจลลาจึงสามารถว่ายน้ำไปยังพืชอาศัยได้

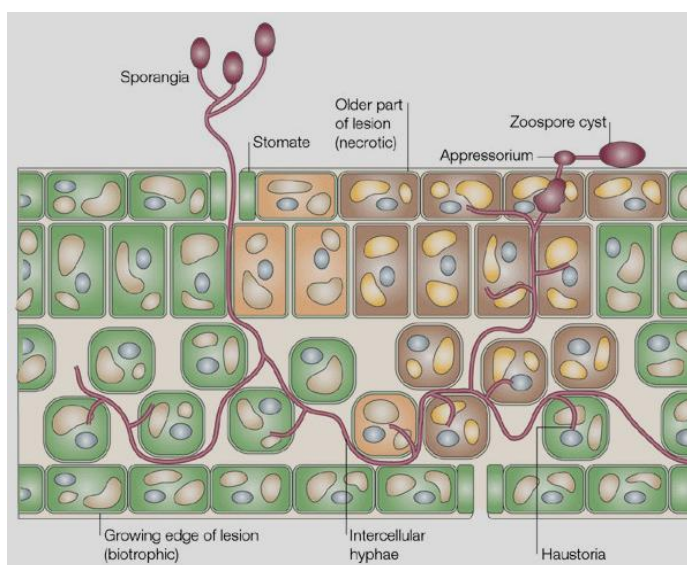
เชื้อ *Phytophthora* spp. เป็นเชื้อก่อโรคในพืชหลายชนิด นอกจากยางพาราแล้วยังพบเชื้อนี้ในพืชเศรษฐกิจที่สำคัญ ชนิดอื่นๆ เช่น สับปะรด มะละกอ ส้ม ยาสูบ ทูเรียน และมะเขือเทศ เชื้อราสามารถทำลายพืชได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม ในทางตรงสปอร์แรงเจียมที่อยู่ในพืชที่ติดเชื้อสามารถเจริญเข้าสู่เนื้อเยื่อพืชโดยตรง โดยในทางอ้อมเชื้อ *Phytophthora* spp. สามารถผลิตชูโอสปอร์ซึ่งว่ายน้ำไปกับน้ำแล้วเกาะติดอยู่บนพื้นผิวของพืชที่เปียกชื้นและรอที่จะเข้าสู่พืช (บุรฉัตร ยอด โยธี, 2554) การเข้าทำลายเนื้อเยื่อพืชของเชื้อ *Phytophthora* spp. ดังแสดงในรูปที่ 1.16 เริ่มจากอับสปอร์ปล่อยชูโอสปอร์ไปบนผิวของพืช จากนั้นชูโอสปอร์จะเข้าเกาะและงอกออกมาเพื่อสร้างอะเพรสซอเรีย ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ใช้จะเข้าไปในผิวของพืชอาศัย เส้นใยที่งอกต่อออกมาจากอะเพรสซอเรียสามารถแทรกเข้าไปกระจายในเซลล์ชั้นต่างๆ ของพืชอาศัย บริเวณที่มีการบุกรุกของเชื้อราจะมีลักษณะเป็นรอยไหม้สีน้ำตาล ซึ่งเส้นใยที่งอกออกมาในบริเวณรอยไหม้ระหว่าง



เซลล์ที่ตายและยังมีชีวิตอยู่จะสามารถสร้างอับสปอร์เพื่อแพร่กระจายไป ยังส่วนอื่นๆ ต่อไป (รัชนี บุญเรือง, 2552)



รูปที่ 1.15 โครงสร้างสปอร์แรงเจียมของเชื้อ *Phytophthora* spp. (a) โครงสร้างสปอร์แรงเจียมของเชื้อราที่มีซิวโอสปอร์อัดแน่นอยู่ภายใน (b) และ (c) สปอร์แรงเจียมที่กำลังปล่อยซิวโอสปอร์ออกสู่ภายนอก (ที่มา: ยุธัตถ์ร ยอดโยธี, 2554)



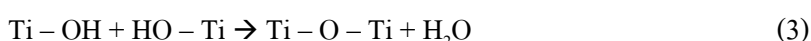
รูปที่ 1.16 การเข้าทำลายเนื้อเยื่อพืชจากการติดเชื้อ *Phytophthora infestans* (ที่มา: Judelson *et al.*, 2005)

### 1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันมีการศึกษาและงานวิจัยออกมาอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติเป็นสารโฟโตแคตะลิสต์ที่ดี มีสมบัติทางเคมีที่ดีหลายอย่าง มีความเสถียรทางเคมี ราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ (Fujishima *et al.*, 2000) เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ สารเคลือบผิววัสดุ การบำบัดอากาศและน้ำเสีย การทำความสะอาดตัวเอง และยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ เป็นต้น

กระบวนการเตรียม อนุภาคหรือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนสามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ Hydrothermal, Physical vapor deposition (PVD), Chemical vapor deposition (CVD), Spray pyrolysis, การตกตะกอน และ โซล-เจล สำหรับการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจลเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ นิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและราคาถูก สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น ผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัสดุก้อน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ต่อไป เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจลกับเทคนิคอื่นๆ เช่น วิธี Hydrothermal โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Titanium (IV) isopropoxide (TTIP) เผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจลมีขนาดผลึกประมาณ 7 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าการเตรียมด้วยวิธี Hydrothermal ที่มีขนาดผลึกประมาณ 17 นาโนเมตร และแถบช่องว่างพลังงานแคบลงตามขนาดอนุภาคที่เล็กลง (Vijayalakshmi and Rajendran, 2012)

การเตรียมอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจล มีปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญ ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (สมการที่ 1) และการควบแน่น (สมการที่ 2 และ 3) ของโลหะอัลคอกไซด์ ซึ่งเกิดการฟอร์มตัวเกิดเป็น โครงตาข่ายที่เรียกว่า เจล (Morten and Erik, 2010)



มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการควบคุมขนาดอนุภาคและรูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี โซล-เจล ได้แก่

Ibrahim และ Sreekantan (2010) ศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีผลต่ออนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจลโดยให้ตกตะกอน เตรียมจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ Titanium (IV) isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) ปรับสารละลายให้ได้ pH เท่ากับ 1, 3, 5, 7 และ 9

กรณีสารละลายเป็นกรดใช้  $\text{HNO}_3$  และเบสใช้  $\text{NaOH}$  อบสารละลายให้แห้ง และเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เมื่อนำผงทดสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวอย่างเกิดเฟสอะนาเทส ทั้งหมด ยกเว้นตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมที่ pH 1 และ 3 จะเกิดเฟสรูไทล์ แสดงให้เห็นว่าเกิดเฟสรูไทล์ได้สูงที่สารละลายมีค่าความเป็นกรดสูง และเมื่อตรวจสอบลักษณะของผงด้วยเทคนิค SEM พบว่าผงมีรูปร่างเป็นแท่งยาวที่ pH 1 มีรูปร่างกลมที่ pH 3-5 และเมื่อ pH สูงขึ้นจะมีรูปร่างเล็ก และมีอนุภาคมาเกาะรวมกัน เมื่อไม่นานมานี้ Thangavelu และคณะ (2013) ได้ศึกษาอิทธิพลของ pH ที่มีผลต่ออนุภาคไทเทเนียม ไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี โซล-เจล พบว่าค่าความเป็นกรดสูงมีผลต่อการเกิดเฟสรูไทล์ และทำให้มีขนาดผลึกใหญ่กว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยกรดต่ำหรือเบส

Morten และ Erik (2010) ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยา โซล-เจลของไทเทเนียมอัลคอกไซด์และน้ำ โดยศึกษาอิทธิพลของ pH และกลุ่มอัลคอกซิลที่มีผลต่ออนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ Titanium tetraethoxide (TTE) Titanium tetraisopropoxide (TTIP) และ Titanium tetrabutoxide (TTB) และปรับ pH ที่ 3, 7 และ 10 เมื่อตรวจสอบการเกิดเฟส และพื้นที่ผิวด้วย XRD และ BET ตามลำดับ พบว่า TTIP ที่ปรับค่า pH 10 ทำให้เกิดเฟสอะนาเทสที่มีขนาดผลึกเท่ากับ 3 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวสูงสุดเท่ากับ  $196 \text{ m}^2/\text{g}$  เนื่องจากการปรับ  $\text{pH} > 7$  (เบส) ทำให้เกิดการตกตะกอน ส่งผลให้อนุภาคเกิดรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น ส่วนในกรณีของการปรับ  $\text{pH} < 7$  (กรด) ทำให้เกิดเจลได้เร็ว ส่งผลให้อนุภาคเกิดรูพรุนน้อยลง

Shahini และคณะ (2011) ได้ศึกษาอิทธิพลของการบ่มสารละลายจากปฏิกิริยา โซล-เจลที่มีผลต่อขนาดผลึกของเฟสอะนาเทส โดยบ่มที่อุณหภูมิ 130, 140, 150 และ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าขนาดผลึกและขนาดอนุภาคสูงขึ้นตามอุณหภูมิการบ่มที่สูงขึ้น และพื้นที่ผิวลดลงเมื่ออุณหภูมิในการบ่มสูงขึ้น จากการทดลองพบว่าการบ่มที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส มีขนาดผลึกของเฟส อะนาเทสและขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 12 และ 10 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีพื้นที่ผิวเท่ากับ  $155 \text{ m}^2/\text{g}$

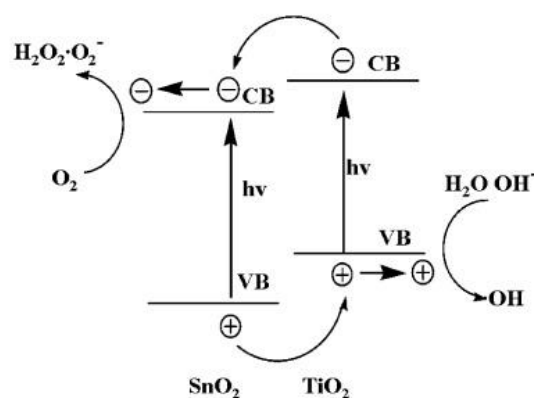
### 1.3.1 กลไกการเพิ่มปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์

#### 1) การได้ปด้วยโลหะหรืออโลหะ

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ซึ่งทำได้โดยการได้ปโลหะและอโลหะ เช่น  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ , Fe, Ag, Si, S, La และ N เป็นต้น สำหรับกลไกการเพิ่มประสิทธิภาพของการได้ปโลหะและอโลหะสามารถอธิบายได้หลายรูปแบบ โดยแตกต่างกันไปตามชนิดของตัวได้ป

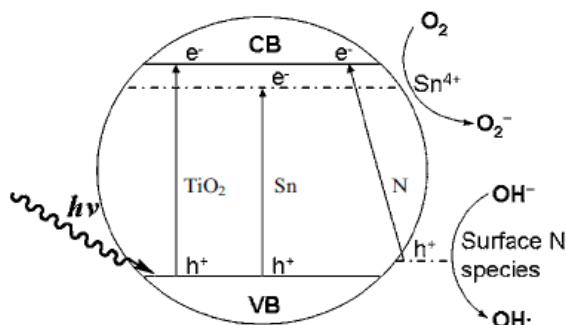
Hou และคณะ (2007) ได้อธิบายกลไกการได้ป  $\text{SnO}_2$  เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยแถบช่องว่างพลังงานของ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  (อะนาทาส) เท่ากับ 3.80 และ 3.20 อิเล็กตรอน โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งแถบช่องว่าง พลังงานของ  $\text{SnO}_2$  จะกว้างกว่า  $\text{TiO}_2$  ดังนั้นตำแหน่งแถบการนำของ  $\text{SnO}_2$  มีค่าต่ำกว่า  $\text{TiO}_2$  แสดงดังรูปที่ 1.17 เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากแหล่งกำเนิดแสง อิเล็กตรอนจะหลุดจากแถบ เวเลนซ์ไปยังแถบการนำของ  $\text{TiO}_2$  ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของ  $\text{SnO}_2$  ที่มีพลังงานน้อยกว่า และจะกักเก็บอิเล็กตรอนไว้ที่ผิว ทำให้เกิดการหน่วง การกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกของ  $\text{TiO}_2$  มีผลให้หลุมประจุบวกที่เกิดบนผิวของ  $\text{TiO}_2$  สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ในเวลาต่อมา Wang และคณะ (2011) ได้กล่าวไว้ว่า  $\text{TiO}_2$  เมื่อได้ป N ร่วมกับ  $\text{SnO}_2$  เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกให้สามารถทำงาน ได้ดี ในช่วงแสงที่ตามองเห็น (Visible light) ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 400 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 1.18 โดยไนโตรเจน จะช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานให้แคบลง ซึ่งส่งผลต่อการลดระยะเวลาในการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและหลุมประจุบวกของ  $\text{TiO}_2$  ได้ดีกว่า  $\text{TiO}_2/\text{Sn}$  และ  $\text{TiO}_2/\text{N}$

Darzi และคณะ (2012) ศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2/\text{N}$  เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าแถบช่องว่างพลังงานของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2/\text{N}$  เท่ากับ 3.3 และ 2.8 อิเล็กตรอน โวลต์ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการได้ป ไนโตรเจน ช่วยให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงที่ตามองเห็น



รูปที่ 1.17 กลไกการเคลื่อนที่ของประจุใน  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  composite

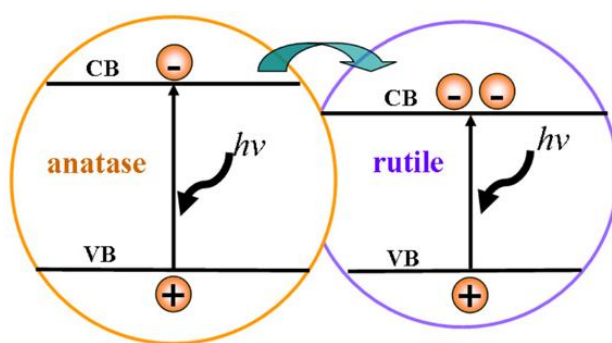
(ที่มา: Hou *et al.*, 2007)



รูปที่ 1.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ N/Sn-TiO<sub>2</sub>  
(ที่มา: Wang *et al.*, 2011)

### 2) การเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาทิสและรูไทล์

การเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาทิสและรูไทล์ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ในอัตราส่วนที่เหมาะสมเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติก ซึ่งนอกจากเฟสอะนาทิสให้ผลปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้ดีแล้ว การเกิดเฟสผสมยังให้ผลดีเช่นกัน โดยเมื่อเฟสผสมถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ของรูไทล์ถูกกระตุ้นได้ง่ายกว่า แสดงดังรูปที่ 1.19 เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.02 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งน้อยกว่าอะนาทิสที่มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่มายังแถบการนำของรูไทล์ ทำให้เกิดการหน่วงการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนและ หลุมประจุบวก ในที่สุดอิเล็กตรอนปรากฏสู่ผิวทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้



รูปที่ 1.19 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนของเฟสผสมระหว่างอะนาทิสและรูไทล์  
(ที่มา: Zhang *et al.*, 2011)

### 1.3.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของคอลลอยด์

ปัจจุบันมีการเตรียมคอลลอยด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ซึ่งความเสถียรภาพของคอลลอยด์ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวกลาง ความเข้มข้น ขนาดและรูปร่างของอนุภาค ค่า pH และสารช่วยกระจายตัว เป็นต้น มีหลายงานวิจัยได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของคอลลอยด์ ได้แก่

Tada และคณะ (2007) พบว่าการเคลือบผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยซิลิกา ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) แขนงลอยในน้ำ ช่วยให้อนุภาคมีความเสถียรได้นานกว่า 7 วัน โดยมีการตกตะกอนเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากศักย์ซีต้าที่ผิวของผงมีค่า  $-33$  มิลลิโวลต์ ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงเสถียรภาพของคอลลอยด์ที่ทำให้เกิดแรงผลักของประจุลบที่ผิวของซิลิกา

Tso และคณะ (2010) ศึกษาถึงเสถียรภาพของโลหะออกไซด์ ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และซิลิกาในตัวกลางเป็นน้ำ พบว่าอนุภาคซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์ มีขนาดอนุภาคเล็ก และมีค่าศักย์ซีต้าที่ผิวเท่ากับ  $-23$  และ  $-18.7$  มิลลิโวลต์ ตามลำดับ ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า และมีศักย์ซีต้าที่ผิวเท่ากับ  $-7.61$  มิลลิโวลต์ จึงส่งผลให้อนุภาคซิลิกาและไทเทเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวในคอลลอยด์ได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์

Othman และคณะ (2012) ได้ศึกษาถึงผลของการกระจายตัวและเสถียรภาพของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ในสารแขวนลอยสำหรับงานเคลือบ โดยใช้สารช่วยกระจายตัว ที่ต่างกัน คือ กรดโพลีอะคริลิกและแอมโมเนียมพอลิเมทาคริเลต และอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที พบว่าการเติม 3wt% ของกรดโพลีอะคริลิก น้ำหนักโมเลกุล 2000 กรัมต่อโมล อนุภาคสามารถกระจายตัวได้นานถึง 8 สัปดาห์ เนื่องจากชนิดและปริมาณของสารช่วยกระจายตัวที่เหมาะสมช่วยทำให้อนุภาคไม่จับตัวเป็นก้อนและไม่ตกตะกอน นอกจากนี้การอัลตราโซนิกยังช่วยให้อนุภาคที่จับตัวเป็นก้อนแยกออกจากกัน

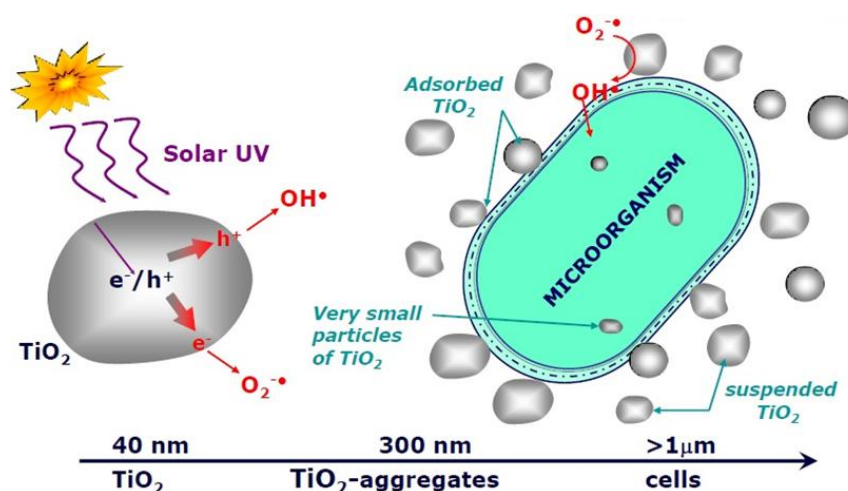
Naeini และคณะ (2012) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของการแขวนลอยในน้ำของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer เพื่อทดสอบการดูดซับแสงของผง ที่มีสารช่วยกระจายตัวแตกต่างกัน ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก แอมโมเนีย เอทีลินไกลคอล และเอทีลินไกลคอลร่วมกับ แอมโมเนีย พบว่าสารแขวนลอยที่มีผงไทเทเนียมไดออกไซด์ความเข้มข้น 0.25 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตรของสารช่วยกระจายตัวชนิด เอทีลินไกลคอลร่วมกับ แอมโมเนีย พบว่ามีความเสถียรในสารแขวนลอยได้นานกว่า 100 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดกลไกแบบ อิเล็กโทรสแตติก คือ การเติมพอลิเมอร์ที่มีประจุไปเคลือบผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้อนุภาคเกิดแรงผลักต่อกันจึงรักษาสภาพการแขวนลอยได้ดีกว่าการเติมสารช่วยกระจายตัวชนิดอื่นๆ

### 1.3.3 การประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้านการฆ่าเชื้อรา

ปัจจุบันมีการนำวัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรมาใช้ฆ่าเชื้อราในบรรดาออกไซด์ของโลหะต่างๆ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่น่าสนใจ เนื่องจากมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อ ราเมื่อใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค ลักษณะผิว โครงสร้างผลึก ความเข้มข้น และตัวได้ป เป็นต้น

Alrousan และคณะ (2012) ได้อธิบายกลไกการฆ่าเชื้อราด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกฉายแสงจะทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือประจุลบของซูเปอร์ ออกไซด์แอนไอออน ซึ่งกลไกการย่อยสลายเชื้อราจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ ถ้าขนาดอนุภาคเล็กจะแทรกซึมผ่านผนังเซลล์ ส่วนอนุภาคที่ใหญ่กว่าจะดูดซับบริเวณผนังเซลล์ จึงทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายเชื้อราสูงขึ้น โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเข้าไปทำลายโครงสร้างของเชื้อรา และทำให้เซลล์แตก ส่งผลให้เชื้อราตายในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 1.20

Maneerat และ Hayata (2006) ได้ศึกษาผงและฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อการยับยั้งเชื้อ *Penicillium expansum* สาเหตุโรคผลเน่า ของผลไม้ พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ ซึ่งสามารถชะลอการเน่าเสียของผลไม้หลังเก็บเกี่ยวได้ ในปีเดียวกัน Lu และคณะ (2006) พบว่า  $1\% \text{Ce}^{3+}\text{-TiO}_2$  ที่มีเฟสอะนาเทส สามารถยับยั้ง การเจริญเติบโตของ เชื้อ *Erysiphe cichoracearum* สาเหตุโรคต้นเน่าของผักได้ ซึ่งผลทดสอบการยับยั้ง ด้วยแสงธรรมชาติและแสง UV ได้ดีถึงร้อยละ 82.2 และ 100 ตามลำดับ



รูปที่ 1.20 กลไกการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์

(ที่มา: Blanco et al., 2007)

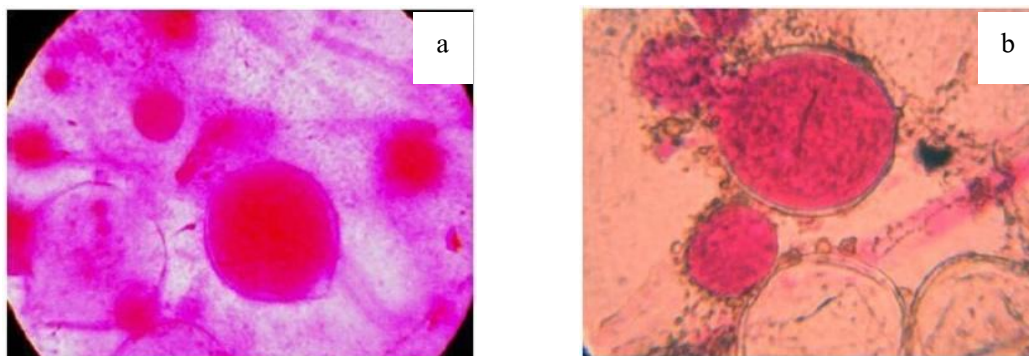
Chen และคณะ (2009) ศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Aspergillus niger* ด้วยวิธีเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่นไม้โดยการฉายแสง UV และในที่ร่ม พบว่าสามารถยับยั้งการเกิดสปอร์ได้เมื่อยังฉายแสง UV แต่ไม่สามารถยับยั้งการเกิดสปอร์ได้เมื่อย้ายมาในที่ร่ม และสปอร์ยังคงรอดชีวิตหลังจากหยุดการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งมีปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเจริญเติบโตของเชื้อรา เช่น ความชื้น อุณหภูมิ เวลา และการเคลือบผิว เป็นต้น ในปีเดียวกัน Rajaa และคณะ (2009) ได้ศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าหลังถูกยับยั้งภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 90 นาที พบว่ามีสปอร์รอดชีวิตเพียงแค่ร้อยละ 1.93 ในขณะที่ทดสอบในที่มืดไม่สามารถยับยั้งเชื้อราได้ พวกเขาได้อธิบายว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถยับยั้งเชื้อราได้ เนื่องจากเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะทำให้เกิด  $\text{OH}^{\cdot}$  และ  $\text{O}_2^{\cdot-}$  เข้าไปทำลายผนังเซลล์และโครงสร้าง DNA จนเชื้อราเกิดความเสียหาย

Li และคณะ (2010) ศึกษาการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปในโตรเจน ( $\text{TiO}_2/\text{N}$ ) สำหรับยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Helminthosporium maydis* สาเหตุโรคใบไหม้ของพืชและผัก โดยการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ที่มีขนาดผลึก 13.6 และ 54 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีปริมาณเฟสในอัตราส่วน 51:49 เมื่อวัดการดูดกลืนแสงพบว่าเลื่อนไปทางแสง ที่ตามองเห็น ที่ความยาวคลื่น 415 นาโนเมตร โดยมีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.99 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อนำมาทดสอบการยับยั้งเชื้อราภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 120 นาที แสดงให้เห็นว่าเมื่อผง  $\text{TiO}_2/\text{N}$  ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะปลดปล่อยสารออกซิไดซ์ออกมา ได้แก่  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  เป็นต้น จึงสามารถเข้าไปทำลายผนังเซลล์ของเชื้อรา เป็นผลให้เชื้อราตาย ในปีต่อมา Haghghi และคณะ (2011) ได้ศึกษาการยับยั้งเชื้อ *Candida albicans* ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปซิงค์ออกไซด์ ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ) เปรียบเทียบกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์ โดยการฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปซิงค์ออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการทำลายเซลล์ และยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ดีที่สุด

Pilar และคณะ (2009) ศึกษาการยับยั้งสปอร์ของเชื้อ *Phytophthora* spp. ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างมีและไม่มีผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อตรวจสอบลักษณะสปอร์ของเชื้อราด้วยกล้องจุลทรรศน์ ดังแสดงในรูปที่ 1.21 พบว่าเมื่อเชื้อราไม่ถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สปอร์จะไม่ถูกทำลาย (รูปที่ 1.21a) แต่เมื่อเชื้อราถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียม ไดออกไซด์ สามารถเข้าไปดูดซับที่ผิวของผนังเซลล์ และทำลายสปอร์ของเชื้อราได้ (รูปที่ 1.21b)



Kobayashi และ Odake (2012) พบว่าการใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Botryotinia fuckeliana* ภายใต้แสง UVA สามารถยับยั้งได้ดีเทียบเท่ากับสารคลอโรทาโลนินที่ใช้ทั่วไปในท้องตลาด และประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อราจะแปรผันตามความเข้มข้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สูงขึ้น



รูปที่ 1.21 ลักษณะสปอร์ของเชื้อ *Phytophthora* spp. หลังถูกยับยั้งภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) ไม่ถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (b) ถูกยับยั้งด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (ที่มา: Pilar *et al.*, 2009)

#### 1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ และเลือกตัวทำละลายในการเตรียมคอลลอยด์
2. เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมอนุภาคผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และการเตรียมคอลลอยด์
3. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยสารที่สังเคราะห์ได้

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล การเตรียมคอลลอยด์ และการนำมาประยุกต์ใช้ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา
2. ทำให้ทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเตรียมอนุภาคผงไทเทเนียมไดออกไซด์และการเตรียมคอลลอยด์
3. ทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ซึ่งเป็นสาเหตุของโรครีบร่วงของต้นยางพาราได้

## 1.6 ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และ โด๊ปด้วย ทินออกไซด์และไนโตรเจน ( $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-N}$ ) ด้วยกระบวนการโซล-เจล
2. ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยผงที่สังเคราะห์ได้
3. ทดสอบสมบัติของสังเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD, XPS, SEM, TEM, FT-IR และ UV-Vis DRS
4. ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยสารที่สังเคราะห์ได้
5. เตรียมคอลลอยด์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยมีตัวทำละลายไคโตซาน และน้ำส้มควันไม้
6. ทดสอบสมบัติของคอลลอยด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยเครื่อง Zeta potential และ UV-Vis spectrophotometer
7. ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยสารที่สังเคราะห์ได้ในรูปของคอลลอยด์ที่มีตัวทำละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ และฉีดพ่น บนต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600

## บทที่ 2

### วิธีการวิจัย

#### 2.1 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การศึกษากาการวิจัยแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสารโด๊ปด้วยวิธีการโซล-เจล นำตะกอนที่ได้จากการกรองไปอบไล่ความชื้นด้วยเครื่อง ไมโครเวฟที่ 180 วัตต์ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำผงที่สังเคราะห์ได้เผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส สุดท้ายนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD, XPS, SEM, TEM, FT-IR และ UV-Vis DRS

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของผงที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 โดยนำผงไปทดสอบการย่อยสลายสีของเมทีลีนบลูภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ จากนั้นตรวจสอบการย่อยสลายสีของเมทีลีนบลูโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer

ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงสังเคราะห์ ด้วยการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

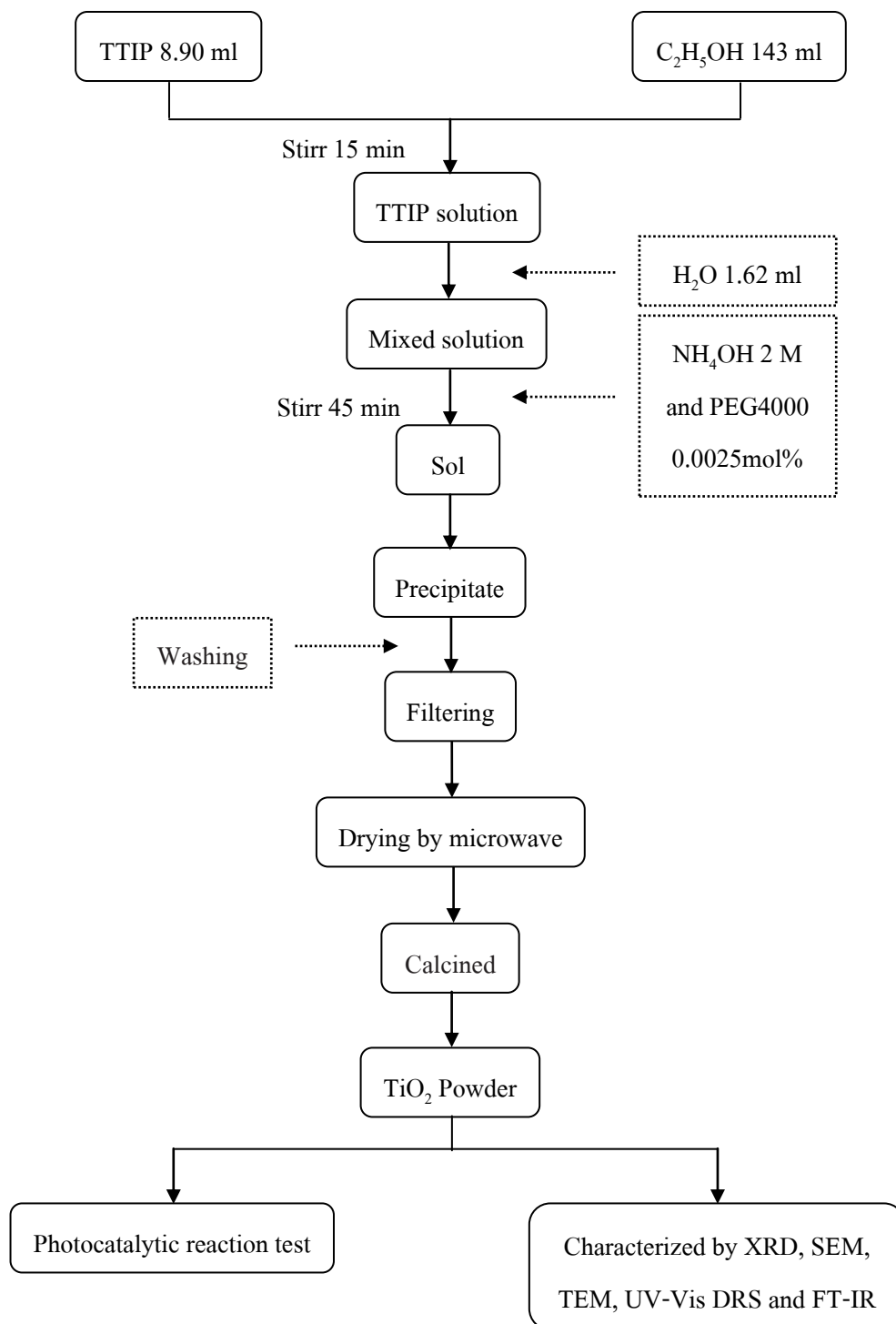
ขั้นตอนที่ 4 ศึกษาการเตรียมคอลลอยด์ของผงสังเคราะห์ โดยใช้ตัวทำละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของคอลลอยด์

ขั้นตอนที่ 5 ประยุกต์ใช้คอลลอยด์ของผงที่สังเคราะห์ด้วยการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนใบยางพาราและฉีดพ่นสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์บนใบยางบนต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600 ที่ติดโรค

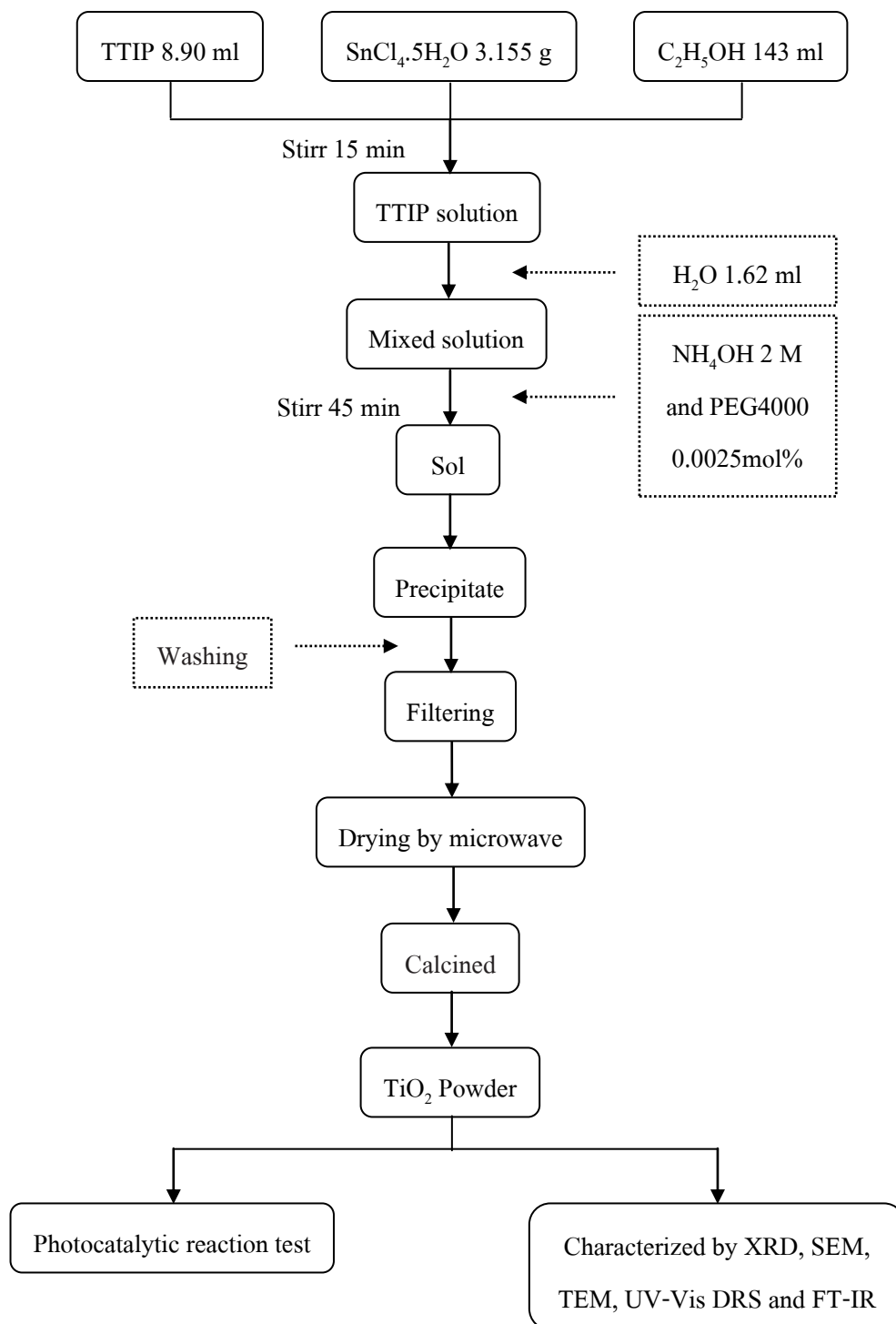
## 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

**2.2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) แทนด้วยสัญลักษณ์ TP** เตรียมโดยใช้ Titanium (IV) isopropoxide (Fluka, United Kingdom) ปริมาตร 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอล (99.9% Merck Germany) ปริมาตร 143 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 15 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่นปริมาตร 1.62 มิลลิลิตร กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) จนครบ 30 นาที แล้วเติม 0.0025 เปอร์เซ็นต์โมลของ Polyethylene glycol (Commercial grade) น้ำหนักโมเลกุล 4000 ลงใน  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 2 โมลาร์ ปรับจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 เพื่อให้โซลตกตะกอน กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที จนครบ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำโซลที่สังเคราะห์ได้กรองด้วยกระดาษกรอง 0.2 ไมครอน แล้วนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเครื่องไมโครเวฟที่ 180 วัตต์เป็นเวลา 15 นาที และนำผงสังเคราะห์ไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นผงสังเคราะห์ ขั้นตอนการสังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 2.1

**2.2.2 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปทินออกไซด์ ( $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ )** แทนด้วยสัญลักษณ์ TS เตรียมโดยใช้ Titanium (IV) isopropoxide (Fluka, United Kingdom) ปริมาตร 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอล (99.9% Merck Germany) ปริมาตร 143 มิลลิลิตร แล้วเติม 3 เปอร์เซ็นต์โมลของ Tin (IV) chloride pentahydrate (98% Fluka Sigma-Aldrich) กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาทีจนครบ 15 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่นปริมาตร 1.62 มิลลิลิตร และกวนสารละลาย ต่อเนื่องจนครบ 30 นาที แล้วเติม 0.0025 เปอร์เซ็นต์โมลของ Polyethylene glycol (Commercial grade) น้ำหนักโมเลกุล 4000 ลงใน  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 2 โมลาร์ ปรับจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 เพื่อให้โซลตกตะกอน กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที จนครบ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำโซลที่สังเคราะห์ได้กรองด้วยกระดาษกรอง 0.2 ไมครอน แล้วนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเครื่องไมโครเวฟที่ 180 วัตต์เป็นเวลา 15 นาที และนำผงสังเคราะห์ไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นผงสังเคราะห์ ขั้นตอนการสังเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 2.2



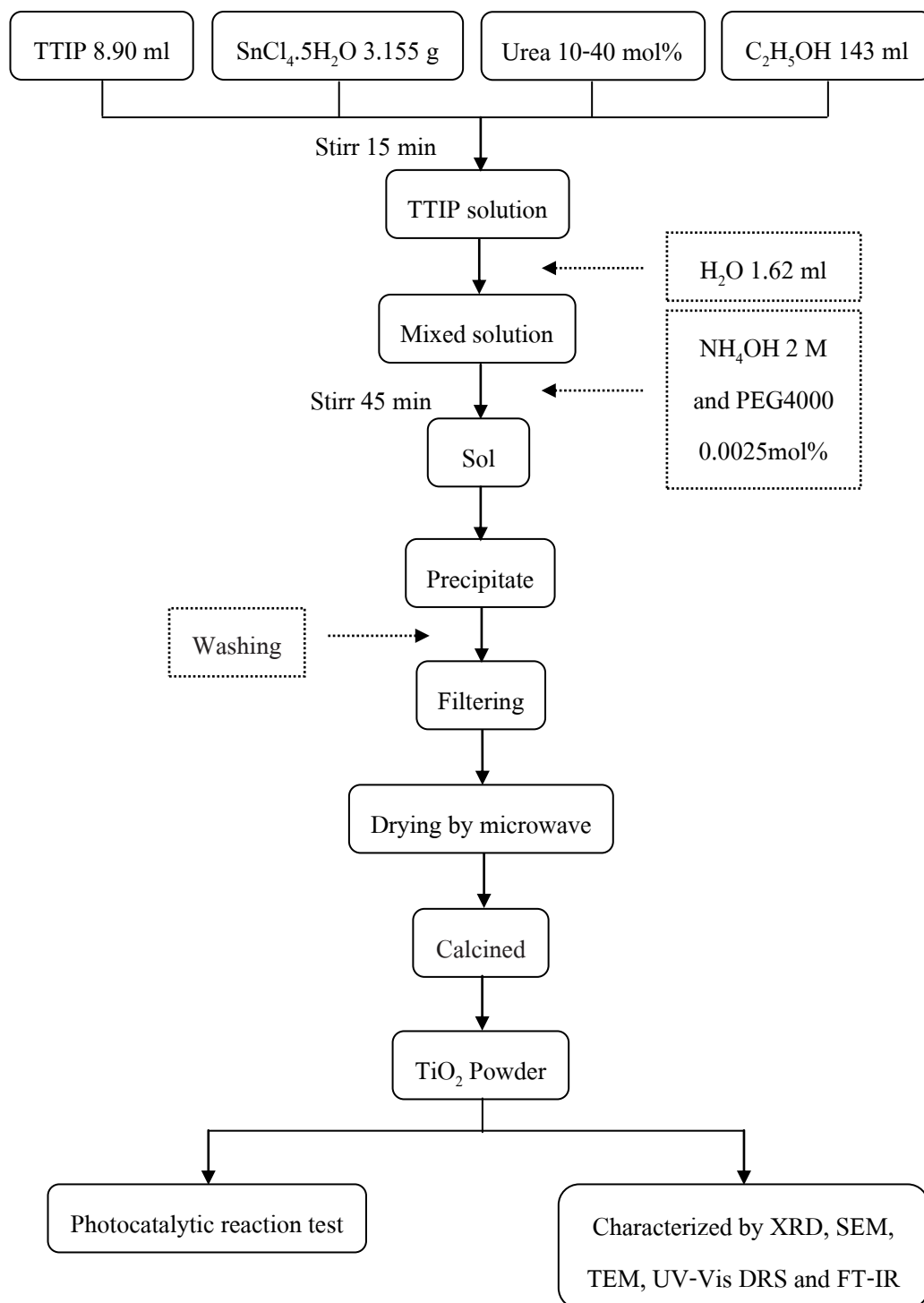
รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>)



รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>/3SnO<sub>2</sub>)

### 2.2.3 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ป็นออกไซด์และไนโตรเจน

( $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-N}$ ) แทนด้วยสัญลักษณ์ TSN10, TSN20, TSN30 และ TSN40 โดยการแปรผันปริมาณไนโตรเจน 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โมล ตามลำดับ เตรียมโดยใช้ Titanium (IV) isopropoxide (99.95% Fluka, United Kingdom) ปริมาตร 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในในเอทานอล (99.9% Merck Germany) ปริมาตร 143 มิลลิลิตร แล้วเติม 3 เปอร์เซ็นต์โมลของ Tin (IV) chloride pentahydrate (98% Fluka Sigma-Aldrich) และ Urea (90% Fluka Sigma-Aldrich) กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที จนครบ 15 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่นปริมาตร 1.62 มิลลิลิตร และกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องจนครบ 30 นาที แล้วเติม 0.0025 เปอร์เซ็นต์โมลของ Polyethylene glycol (Commercial grade) น้ำหนักโมเลกุล 4000 ลงใน  $\text{NH}_4\text{OH}$  เข้มข้น 2 โมลาร์ ปรับจนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 เพื่อให้โซลตกตะกอน กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที จนครบ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำโซลที่สังเคราะห์ได้กรองด้วยกระดาษกรอง 0.2 ไมครอน แล้วนำไปอบไล่ความชื้นด้วยเครื่องไมโครเวฟที่ 180 วัตต์เป็นเวลา 15 นาที และนำผงสังเคราะห์ไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ควบคุมความร้อน ณ อุณหภูมิสูงสุดที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้เป็นผงสังเคราะห์ ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.3



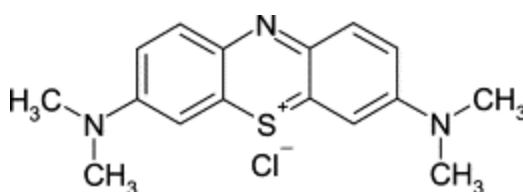
รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ปทินออกไซด์และไนโตรเจน ( $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-N}$ )



## 2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยผงสังเคราะห์

### 2.3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานในการวิเคราะห์ผล โดยเตรียมสารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้นอยู่ในช่วง  $(0.5 \times 10^{-5})$  ถึง  $(3 \times 10^{-5})$  โมลาร์ วัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร และเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ในการวัดค่า Absorbance ของสีเมทิลีนบลู โครงสร้างของสีเมทิลีนบลูแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของสีเมทิลีนบลู

(ที่มา: [http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue): 11/2/56)

### 2.3.2 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

ตัวอย่างในการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูอยู่ในรูปของผง โดยใช้ผงปริมาณ 0.0375 กรัมต่อสารละลายเมทิลีนบลู ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่ในหลอดทดลองแล้ววางในตู้มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำผงวางในตู้ฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ขนาด 50 วัตต์ เป็นเวลา 80 นาที สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูทุก 20 นาที วัดความเข้มข้นของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer แล้วบันทึกผลเพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นสีเมทิลีนบลูเมื่อเวลารับแสงเพิ่มขึ้น โดยทดสอบสถานะละ 3 ตัวอย่าง

ร้อยละของการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู (%Degradation of methylene blue) สามารถคำนวณได้จากสูตรดังสมการที่ 2.1

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

เมื่อ  $C_0$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์

$C$  คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

## 2.4 กระบวนการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงสังเคราะห์สำหรับการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยางพารา

การทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคใบร่วงของต้นยางพาราจะเลือกสูตรของผงสังเคราะห์ที่ให้ผลการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดมาใช้ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา นั่นคือผง  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2-40\text{N}$  (TSN40) เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

### 2.4.1 การเตรียมเชื้อ *Phytophthora* spp. ให้บริสุทธิ์

นำเชื้อ *Phytophthora* spp. สายพันธุ์ *Phytophthora botryosa* (*P. botryosa*) (ได้รับความอนุเคราะห์จาก ผศ .เสมอใจ ชื่นจิตต์ และศุภชัยชัยยางสงขลา ) มาแยกอีกครั้ง โดยการเจาะบริเวณปลายเส้น โคนของโคโลนีด้วย Cork borer ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร แล้วย้ายชิ้นวุ้นที่เจาะวางบนจานเลี้ยงเชื้อที่มีอาหาร Potato dextrose agar (PDA) เลี้ยงไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน ก่อนนำไปใช้ แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 เชื้อ *Phytophthora* spp. บนอาหาร PDA เลี้ยงไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน

### 2.4.2 การเตรียมผงไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp.

เตรียมสารละลายผง TSN40 ความเข้มข้น 0, 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แล้วเจาะเชื้อ *Phytophthora* spp. บริเวณปลายเส้น โคนของโคโลนีที่มีอายุ 5 วัน ใส่ในสารละลายที่เตรียมไว้โดยทดสอบตัวอย่างละ 5 ซ้ำ กวนสารละลายตัวอย่างอย่างต่อเนื่องในตู้มีดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้น กรองชิ้นเชื้อราในสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้วนำไปวางบนอาหาร PDA บ่มในตู้มีดที่

อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน ตรวจสอบการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. โดยบันทึกภาพ และวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของโคโลนีทุกวัน

## 2.5 กระบวนการเตรียมคอลลอยด์ของผงสังเคราะห์ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้

นำผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ทดสอบหาค่า PZC และ Zeta potential และเตรียมสารละลายสำหรับคอลลอยด์ คือ ไคโตซานและน้ำส้มควันไม้

### 2.5.1 การเตรียมสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้

1) ละลายไคโตซาน 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และเตรียมสารละลายไคโตซานเจือจางในน้ำที่อัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:100, 1:200, 1:300 และ 1:400

2) นำน้ำส้มควันไม้เข้มข้น (ได้รับความอนุเคราะห์จาก ผศ.ดร.จันทิมา ชั่งสิริพร) กรองเอาตะกอนออกแล้วเจือจางในน้ำที่อัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:100, 1:200, 1:300 และ 1:400

### 2.5.2 การทดสอบเสถียรภาพของคอลลอยด์ของผงสังเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

1) เตรียมคอลลอยด์ของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายไคโตซานเจือจางในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 จากนั้นทดสอบหาความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่เหมาะสมโดยเลือกศึกษาที่ความเข้มข้น 0, 0.1, 0.3 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร เมื่อได้ความเข้มข้นที่เหมาะสมแล้วเลือกศึกษาที่ pH 5.5 (เริ่มต้น), 7 และ 9 โดยสังเกตเวลาที่ผงสามารถแขวนลอยอยู่ในสารละลายได้นานที่สุด

2) เตรียมคอลลอยด์ของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายน้ำส้มควันไม้เจือจางในอัตราส่วน น้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 จากนั้นทดสอบหาความเข้มข้นของสารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่เหมาะสมโดยเลือกศึกษาที่ความเข้มข้น 0, 0.05, 0.1 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อได้ความเข้มข้นที่เหมาะสมแล้วเลือกศึกษาที่ pH 3.98 (เริ่มต้น), 5, 7 และ 9 โดยสังเกตเวลาที่ผงสามารถแขวนลอยอยู่ในสารละลายได้นานที่สุด

## 2.6 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพของคอลลอยด์ในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราที่ทำให้เกิดโรคริ้วของต้นยางพารา

เตรียมคอลลอยด์ของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรในสารละลาย ไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ และเตรียมสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้อย่างเดี่ยวโดยไม่มีตัวอย่างในอัตราส่วนที่เหมาะสม เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่เป็นน้ำกลั่น แล้วเจาะเชื้อ *Phytophthora* spp. บริเวณปลายเส้นโค้งของโคโลนีที่มีอายุ 5 วัน ใส่ในสารละลายคอลลอยด์ที่เตรียมไว้ โดยทดสอบตัวอย่างละ 5 ซ้ำ กวนสารละลายตัวอย่างอย่างต่อเนื่องในตู้มีดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วฉายแสงยูวีหรือฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรองขึ้นเชื้อราในสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้ววางบนอาหาร PDA บ่มในตู้มีดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 วัน ตรวจสอบการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. โดยบันทึกภาพและวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของโคโลนีทุกวัน

## 2.7 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนใบยางพารา

เตรียมใบยางสดจากต้นยางพาราพันธุ์ RRIM 600 ที่มีอายุ 1 ปี มาผ่านการฆ่าเชื้อโรคเบื้องต้น จากนั้นเตรียมสารละลายคอลลอยด์ของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ และเตรียมสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้อย่างเดี่ยวโดยไม่มีตัวอย่างในอัตราส่วนที่เหมาะสม เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่เป็นน้ำกลั่น แล้วเจาะเชื้อ *Phytophthora* spp. บริเวณปลายเส้นโค้งของโคโลนีที่มีอายุ 5 วัน ใส่ในสารละลายตัวอย่างที่เตรียมไว้ โดยทดสอบตัวอย่างละ 3 ซ้ำ กวนสารละลายตัวอย่างอย่างต่อเนื่องในตู้มีดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นกรองขึ้นเชื้อราในสารละลายตัวอย่างด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 แล้ววางบนใบยางพาราในกล่องให้ความชื้นโดยใช้สำลีชุบน้ำกลั่นหนึ่งฆ่าเชื้อโรค บ่มในตู้มีดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน ตรวจสอบการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. โดยการบันทึกภาพการเกิดรอยไหม้บนใบยางพาราทุกวัน

## 2.8 กระบวนการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนต้นกล้วยพารา

เตรียมสปอร์ของเชื้อ *Phytophthora* spp. ความเข้มข้น  $2 \times 10^4$  สปอร์ต่อมิลลิลิตร ฉีดพ่นบริเวณใบยางของต้นกล้วยพาราพันธุ์ RRIM 600 ที่มีอายุ 4 เดือน ที่ระยะเวลาไว้ 5 วัน เพื่อให้ใบยางพาราติดโรค จากนั้นเตรียมคอลลอยด์ของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนสารต่อน้ำเท่ากับ 1:200 แล้วนำคอลลอยด์ที่เตรียมไว้ฉีดพ่นบริเวณใบยางพารา โดยใช้คอลลอยด์ของผงปริมาณ 50 มิลลิกรัมต่อต้นยางพารา 1 ต้น เปรียบเทียบกับชุดควบคุมที่ไม่มีการฉีดพ่นคอลลอยด์ สังเกตการติดโรคลักษณะเป็นรอยไหม้ลูกกลมบนใบยางพาราอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 วัน

## 2.9 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ คอลลอยด์ และเชื้อราที่ผ่านการทดสอบ

### 2.9.1 X-Ray Diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ใช้ศึกษาวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของเฟส และคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นในผงที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ 2.2

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

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)

เทคนิค XRD นอกจากวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบแล้วยังสามารถคำนวณหาร้อยละของปริมาณเฟสอะนาเทส รูไทล์ และบรู๊ คไคต์ได้ ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 2.3, 2.4 และ 2.5 (Sheng *et al.*, 2006)

$$W_a = \frac{k_a A_a}{(k_a A_a + A_r + k_b A_b)} \quad (2.3)$$

$$W_r = \frac{A_r}{(k_a A_a + A_r + k_b A_b)} \quad (2.4)$$

$$W_b = \frac{k_b A_b}{(k_a A_a + A_r + k_b A_b)} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $W_a$ ,  $W_r$  และ  $W_b$  คือ สัดส่วนน้ำหนักของเฟสอะนาเทส รูไทล์ และบรูคไคต์ ตามลำดับ ส่วน  $A_a$ ,  $A_r$  และ  $A_b$  คือ ความเข้มของพีคอะนาเทส (101) รูไทล์ (110) และบรูคไคต์ (121) ตามลำดับ และสัมประสิทธิ์ของ  $k_a$  และ  $k_b$  มีค่าเท่ากับ 0.886 และ 2.721 ตามลำดับ

### 2.9.2 X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS)

เทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ เช่น ชนิดและจำนวนธาตุของคัป ครอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ได้แก่ สารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม พอลิเมอร์ เซรามิก และสารเคลือบ เป็นต้น ในงานวิจัยใช้เครื่อง XPS รุ่น AXIS Ultra DLD สำหรับการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของผลึกสังเคราะห์ โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมของ ผงตัวอย่าง

### 2.9.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นเครื่องมือสำหรับใช้ในการอธิบาย หรือวิเคราะห์ลักษณะรูปร่าง ขนาด และพื้นผิวของตัวอย่าง เนื่องจากให้ภาพที่มีความละเอียดสูง สามารถเห็นรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาด 2-5 นาโนเมตร โดยในบางรุ่นมีกำลังขยายถึง 100,000 เท่า รวมทั้งภาพที่ได้จะมีความชัดลึกสูง มีมิติ ภาพที่ได้จาก SEM จึงมีความชัดเจนกว่าภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาที่ให้ภาพเป็นแบบ 2 มิติ และมีกำลังขยายเพียง 1,000 เท่า สำหรับในงานวิจัยใช้ SEM FEI Quanta 400 และ JEOL JSM-5200 สำหรับตรวจดูลักษณะของผลึกสังเคราะห์ และเชื้อราที่ทดสอบ ตามลำดับ

### 2.9.4 Transmission Electron Microscope (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนทะลุผ่านได้ การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ภาพที่ได้จาก TEM ให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดได้ความละเอียดของภาพประมาณ 0.1 นาโนเมตร) ในงานวิจัยใช้ TEM รุ่น JEOL JEM 2010 ในการตรวจดูขนาด ลักษณะรูปร่าง หรือการจับตัวเป็นก้อนของผลึกสังเคราะห์ได้

### 2.9.5 Fourier-Transformed Infrared spectrophotometer (FT-IR)

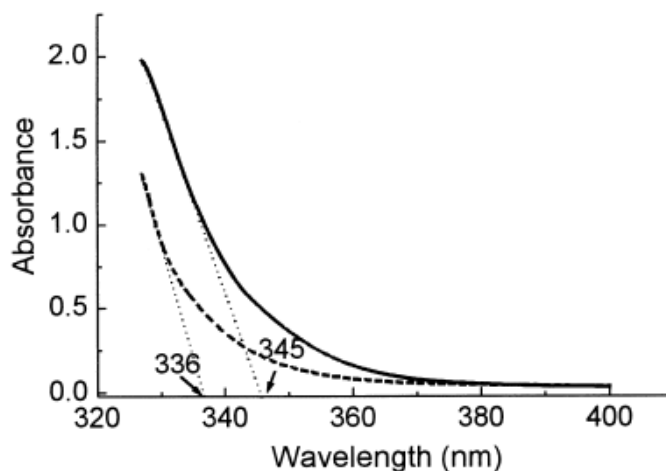
เครื่อง FT-IR spectrometer ใช้วิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณาเปรียบเทียบกับอินฟราเรด สเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่างที่วัดในตัวอย่างชนิดเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ พิกที่เพิ่มขึ้นถ้าหากตรงกันแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน สำหรับในงานวิจัยใช้เครื่อง FT-IR รุ่น Bruker Equinox 55 วัดค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$  เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลึกที่สังเคราะห์ได้

### 2.9.6 UV- Visible Diffuse Reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

UV-Vis DRS (UV-2401, Shimadzu, Japan) ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสงของผลึกสังเคราะห์ที่สามารถตรวจวัดได้ในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเล็ต และช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ แถบช่องว่างพลังงานหาได้จากสเปกตรัมของการสะท้อนแบบการแพร่โดยใช้  $\text{BaSO}_4$  เป็นตัวอ้างอิง แถบพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อสะดวกในการวัด ลากเส้นความชันสัมผัสกับเส้นโค้งแสดงดังรูปที่ 2.6 และแถบช่องว่างพลังงาน สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.6

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,239.8}{\lambda} \quad (2.6)$$

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



รูปที่ 2.6 การลากเส้นเพื่อหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน

(ที่มา: Zhang *et al.*, 2000)

### 2.9.7 Ultraviolet-Visible spectrophotometer

เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ใช้ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด ด้วยการสแกนที่ความยาวคลื่นช่วง 200-800 นาโนเมตร และวัดปริมาณความเข้มข้นของสีเมทิลีนบลูเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสงยูวี โดยเลือกความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นที่สีของเมทิลีนบลูสามารถดูดกลืนได้ดี

### 2.9.8 Zeta Potential Analysis

Zeta potential analysis ใช้ในการทดสอบหาค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของสารคอลลอยด์ที่มีค่าศักย์ซีต้าอยู่ในช่วง  $\pm 150$  มิลลิโวลต์ และวัดขนาด ของอนุภาคระดับนาโนเมตรได้ในช่วง 10 นาโนเมตร ถึง 30 ไมครอน สามารถทดสอบตัวอย่างทั้งในตัวกลางที่เป็น Aqueous (น้ำ เมทานอล และเอทานอล) และ Non-aqueous ซึ่งตัวอย่างอาจเป็นผง ของเหลว หรือคอลลอยด์ ในงานวิจัยใช้ Zeta potential analyzer รุ่น ZetaPALS, Brookhaven Instruments Corporation สำหรับทดสอบหาค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผงสังเคราะห์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ



### บทที่ 3

#### ผลและการอภิปรายผล

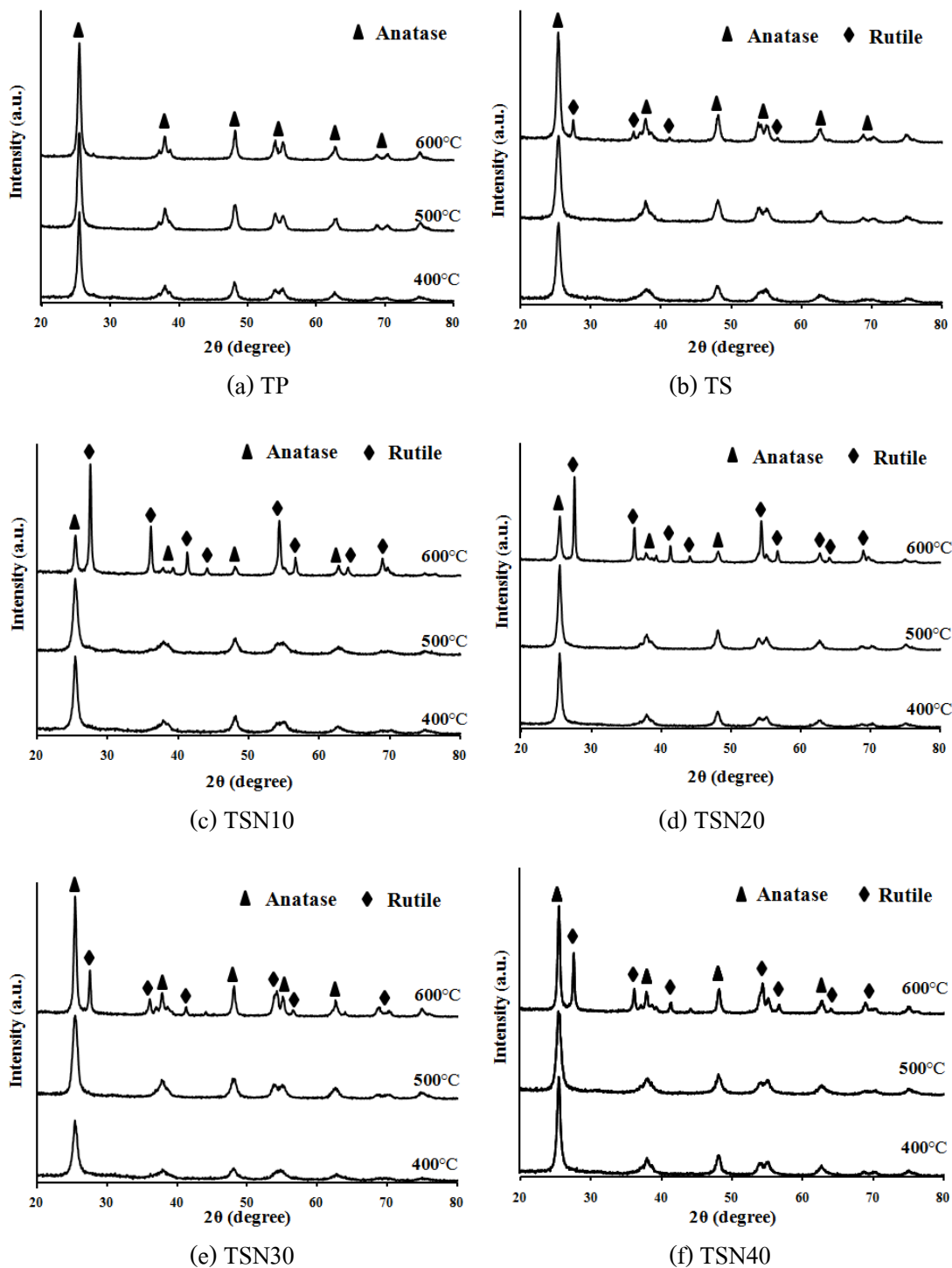
จากการทดลองสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของผง โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อผงสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิในการเผา ปริมาณสารโด๊ปในโตรเจน เพื่อปรับปรุงสมบัติโฟโตแคตะไลติกให้ดีขึ้น ในเบื้องต้นเป็นการศึกษาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ และสมบัติของผงสังเคราะห์ รวมถึงการศึกษาปริมาณความเข้มข้นของผงสังเคราะห์ที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบการยับยั้งเชื้อ *Phytophthora* spp. จากนั้นศึกษาอัตราส่วนความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ ได้แก่ ไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพการกระจายตัวอย่างเสถียรภาพของคอลลอยด์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. โดยมีผลการศึกษาดังต่อไปนี้

#### 3.1 ผลวิเคราะห์ชนิดของเฟส และขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD

จากการวิเคราะห์ชนิดของเฟสของผง  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-N}$  ที่ปริมาณ N เท่ากับ 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โมล (TP, TS, TSN10, TSN20, TSN30 และ TSN40) เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลโดยเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ให้ผลดังนี้

##### 3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกสูตรเกิดเฟสอะนาเทส เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเริ่มมีการเปลี่ยน เฟสเป็นเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ เห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ตัวอย่างในแต่ละสูตรเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เกิดฟิสิกที่แสดงเฟสอะนาเทส ซึ่งมีความสูงของฟิสิกใกล้เคียงกัน และเมื่อเผา ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แสดงฟิสิกของเฟสอะนาเทสและรูไทล์ โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับสารโด๊ปที่เติม แสดงดังรูปที่ 3.1a-f ซึ่งเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์เกิด จากความบิดเบี้ยวของแลตทิซ จึงส่งผลต่อการเกิดพลังงานในระบบสูงขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสตามที่ Rattanakam และ Sitthisuntorn (2009) ได้กล่าวไว้



รูปที่ 3.1 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ (a) TP (b) TS (c) TSN10 (d) TSN20 (e) TSN30 และ (f) TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

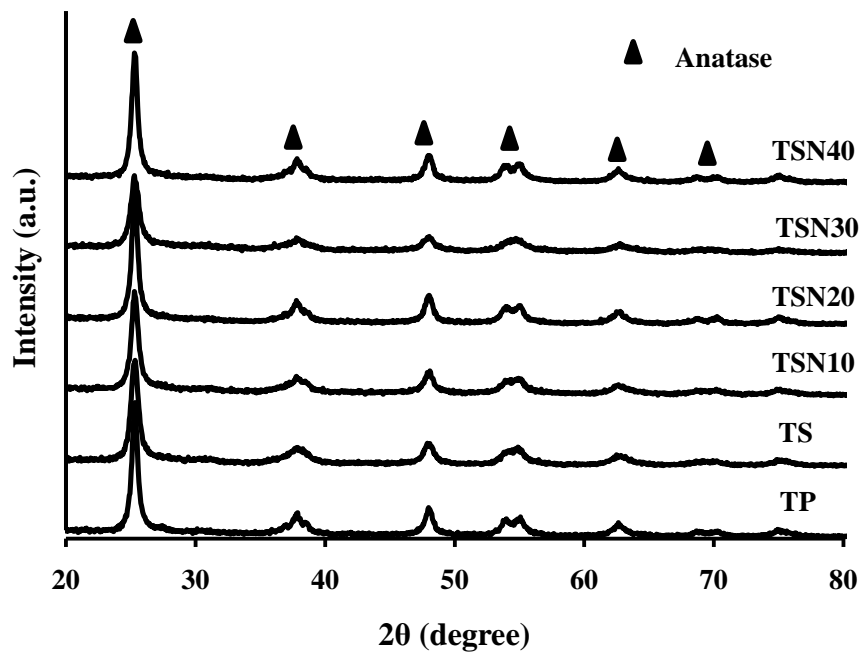
เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการของ Scherer ดังแสดงใน ตารางที่ 3.1 พบว่าเมื่อเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดผลึกของเฟสอะนาทาสในช่วง 18-33 นาโนเมตร ส่วนตัวอย่างเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ มีขนาดผลึกของเฟสอะนาทาสในช่วง 14-55 นาโนเมตร และเมื่อเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผงตัวอย่าง มีขนาดผลึกของเฟสอะนาทาสในช่วง 17-24 นาโนเมตร และเฟสรูไทล์มีขนาดผลึกในช่วง 33-42 นาโนเมตร โดย Hu และคณะ (2003) ได้อธิบายการฟอร์มตัวของเฟสรูไทล์ที่มีขนาดผลึกโตขึ้นว่าเกิดจากนิวเคลียสของเฟสอะนาทาสที่มีขนาดเล็ก ซึ่งเกิดจากความเครียดในผลึกสูงจึงต้องการลดความเครียดลด โดยการก่อตัวเป็นนิวเคลียสของเฟสรูไทล์ ส่งผลให้เกิดการโตของผลึก

### 3.1.2 อิทธิพลของสารได้ป้ต่อการเปลี่ยนเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

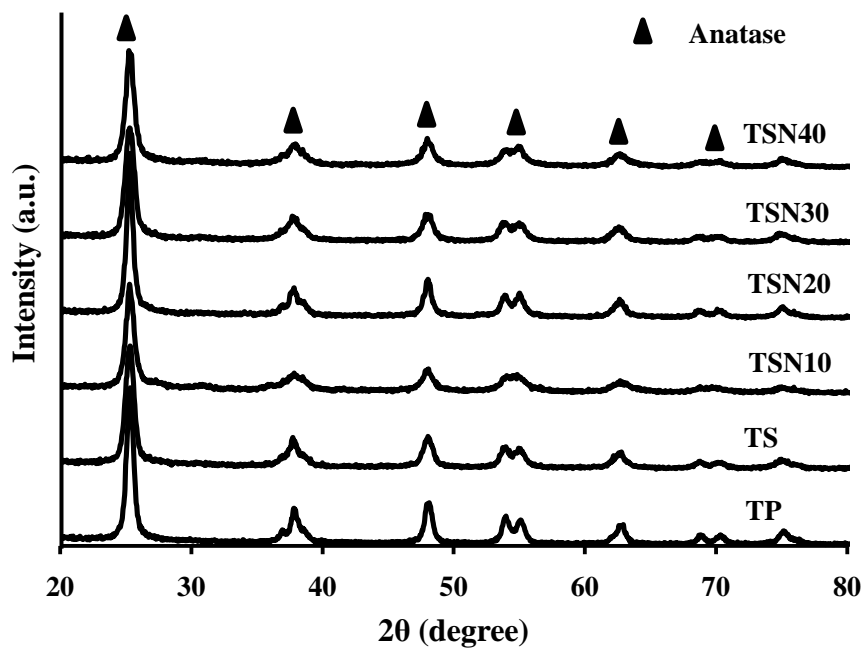
เมื่อได้ป้  $\text{SnO}_2$  3 mol% คงที่ และแปรปริมาณ N เป็น 10-40 mol% ในสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เมื่อพิจารณาในรูปที่ 3.2 และ 3.3 แสดงโครงสร้างเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าปริมาณสาร ได้ป้ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟส นั่นคือยังคงเกิดเฟสอะนาทาสเมื่อมีการ ได้ป้ทินออกไซด์และไนโตรเจน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นตามปริมาณการ ได้ป้ไนโตรเจนที่สูงขึ้น เนื่องจากเมื่อได้ป้ไนโตรเจนในปริมาณมากๆ ทำให้แลตทิซเกิดการบิดเบี้ยว ส่งผลให้เกิดความเค้นขึ้นภายใน โครงสร้างผลึกทำให้มีขนาดผลึกโตขึ้นตามเหตุผลที่ Chen และคณะ (2008) ได้กล่าวไว้ ส่วนเมื่อเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อได้ป้ไนโตรเจนในปริมาณต่างๆ พบว่าผง TSN20 จะมีขนาดผลึกเล็กที่สุดเท่ากับ 20.3 นาโนเมตร ส่วนตัวอย่างเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าการ ได้ป้ทินออกไซด์และไนโตรเจนมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมินี้ โดยจะเกิดเฟสผสมระหว่างอะนาทาสและรูไทล์ในผง TS และ TSN10-40 ในขณะที่ผงสูตร TP ยังคงเกิดเฟสอะนาทาสเพียงอย่างเดียว แต่ถ้าพิจารณาฟิสิกของผง TP จะพบว่าเริ่มเกิดฟิสิกของเฟสรูไทล์เป็นบางส่วน แต่เนื่องจากเกิดในปริมาณน้อยจึงยังไม่ปรากฏฟิสิกของเฟสรูไทล์ ดังแสดงในรูปที่ 3.4 การ ได้ป้ไนโตรเจนน่าจะมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสผสมระหว่างเฟสอะนาทาสและรูไทล์มากกว่าการ ได้ป้ ทินออกไซด์ นอกจากนั้นการ ได้ป้ไนโตรเจนยังทำให้เฟส รูไทล์มีขนาดผลึกโตกว่าเฟสรวมที่เป็นเฟสอะนาทาสอีกด้วย

ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึก และปริมาณเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

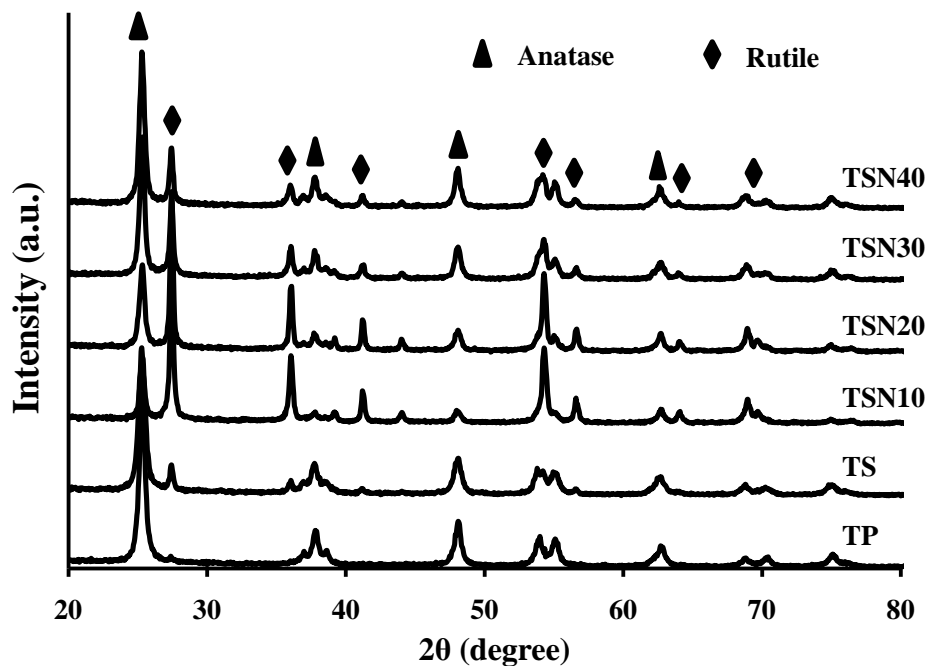
อุณหภูมิ (°C)	ขนาดผลึก (nm)			ปริมาณเฟส (%)		
	บรูคไคต์	อะนาทาส	รูไทล์	บรูคไคต์	อะนาทาส	รูไทล์
<b>TP</b>						
400	-	20.7	-	-	100.0	-
500	-	13.8	-	-	100.0	-
600	-	20.7	-	-	100.0	-
<b>TS</b>						
400	-	18.4	-	-	100.0	-
500	-	13.8	-	-	100.0	-
600	-	16.5	41.6	-	92.4	7.6
<b>TSN10</b>						
400	-	18.4	-	-	100.0	-
500	-	23.6	-	-	100.0	-
600	-	23.6	33.2	-	29.5	70.5
<b>TSN20</b>						
400	-	18.40	-	-	100.0	-
500	-	20.27	-	-	100.0	-
600	-	20.7	41.6	-	40.9	59.1
<b>TSN30</b>						
400	-	20.7	-	-	100.0	-
500	-	27.6	-	-	100.0	-
600	-	20.7	33.2	-	78.8	21.2
<b>TSN40</b>						
400	-	33.1	-	-	100.0	-
500	-	55.2	-	-	100.0	-
600	-	23.6	41.6	-	76.1	23.9



รูปที่ 3.2 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.3 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

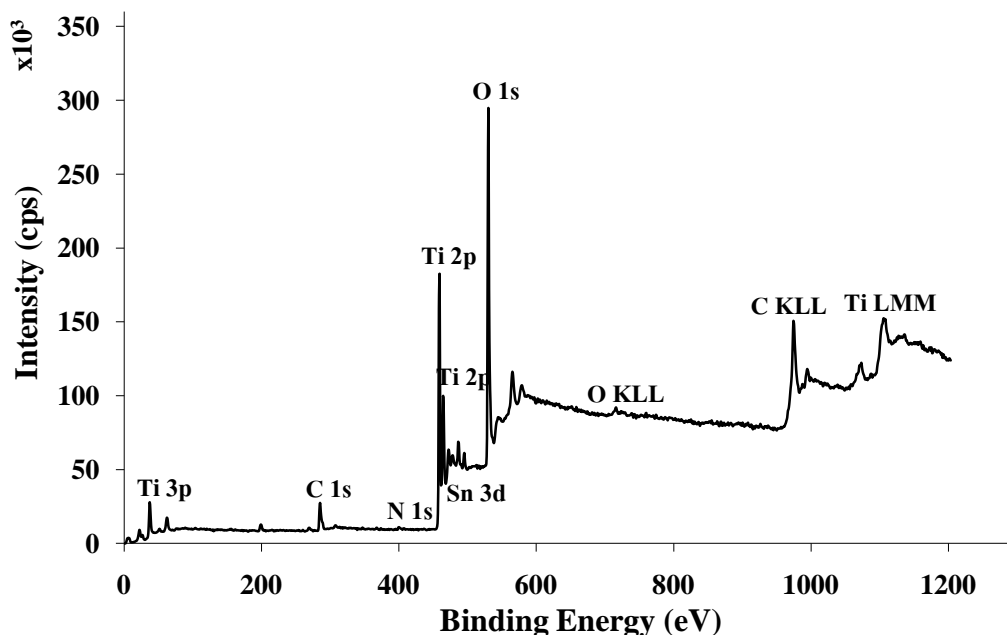


รูปที่ 3.4 XRD patterns ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

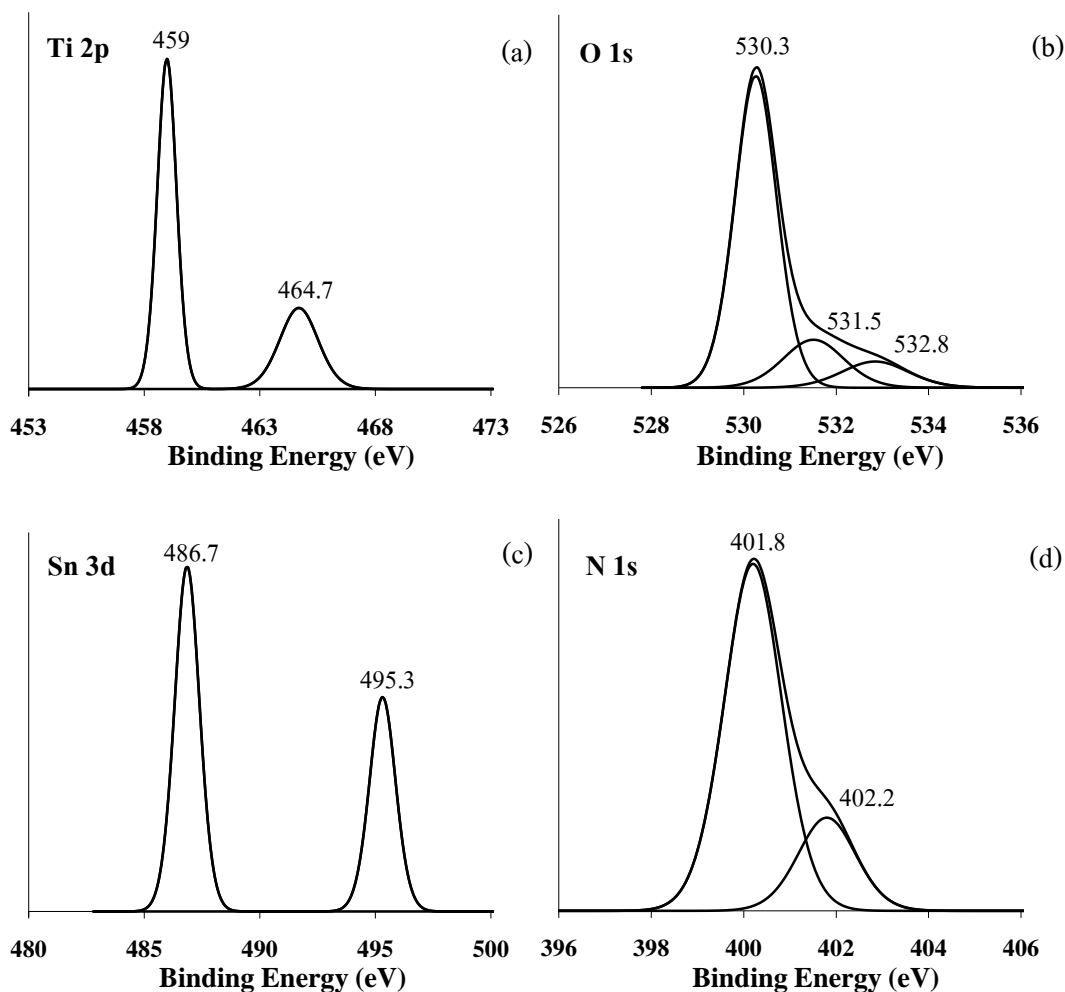
การคำนวณหาร้อยละของปริมาณเฟสอะนาทาสและรูไทล์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าตัวอย่างผงมีปริมาณเฟสอะนาทาส 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าผง TP มีปริมาณเฟสอะนาทาส 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนผง TS มีปริมาณเฟสอะนาทาสและรูไทล์เท่ากับ 92.4 และ 7.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาปริมาณเฟสของผงสูตรที่ได้ป็นในโตรเจน พบว่าเมื่อได้ป็นในโตรเจนปริมาณเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 10-30 mol% จะแปรผันกับการเกิดเฟสอะนาทาสในปริมาณที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อได้ป็นในโตรเจนมากกว่า 30 mol% ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณเฟสรูไทล์เล็กน้อย ที่อุณหภูมิการเผา 600 องศาเซลเซียส การได้ป็นในโตรเจนปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 40 mol% มีแนวโน้มที่จะเกิดเฟสรูไทล์น้อยลง นั่นคือการได้ป็นในโตรเจนที่มากพอมีผลต่อการจัดวางการเปลี่ยนเฟสของอะนาทาสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิสูง

### 3.2 ผลการวิเคราะห์ สเปกตรัมของ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมด้วยเทคนิค XPS ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ปรากฏสเปกตรัมของธาตุ Ti, O, Sn, N และ C ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยปรากฏพีก Ti 2p ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 459 และ 464.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.6a พีก O 1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 530.3, 531.5 และ 532.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.6b ส่วนพีก Sn 3d ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 486.7 และ 495.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.6c ซึ่งเกิดการฟอร์มตัวอยู่ในรูปของ Ti-O-Sn จึงสามารถยืนยันได้ว่าอะตอมของ Sn เข้าไปแทนที่ในอะตอมของ Ti ตามที่ Duan และคณะ (2012) ได้กล่าวไว้ และปรากฏพีก N 1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 401.8 และ 402.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.6d โดยทั่วไปพีก N 1s จะปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 396-397 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งฟอร์มตัวอยู่ในรูปของ O-Ti-N แต่จากรูปพบว่าเจือพีก N 1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 402 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวทั่วไปของพีก N 1s การเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าว Zhang และคณะ (2010) ได้อธิบายไว้ว่าเกิดจากการแทนที่ของ N ในโครงสร้าง O-Ti-O และเมื่อ N อยู่ใกล้  $Ti^{4+}$  จะเกิดการฟอร์มตัวในรูปของ TiN ได้



รูปที่ 3.5 XPS สเปกตรัมของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.6 XPS สเปกตรัมของของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (a) Ti 2p (b) O 1s (c) Sn 3d และ (d) N 1s

การฟอร์มตัวของ TiN ส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีขึ้นภายใต้แสงยูวี และแสงที่ตามองเห็นได้ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเพิ่มพื้นที่ผิวของ  $Ti^{4+}$  และ N ช่วยเพิ่มความยาวคลื่นของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สูงขึ้นส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง ทำให้การกระตุ้น อิเล็กตรอน จากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำง่ายขึ้น แต่ในขณะเดียวกันจะมีการหน่วงอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นแล้วมารวมกับ หลุมประจุบวกของ  $TiO_2$  ซ้ำลงจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ซึ่ง Chen และคณะ (2009) ได้กล่าวไว้ว่าการเกิด TiN ในปริมาณน้อยช่วยส่งเสริมให้ประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

สำหรับปริมาณธาตุต่างๆ ที่ได้จากการ วิเคราะห์สเปกตรัมด้วยเทคนิค XPS แสดงดังตารางที่ 3.2 พบว่าปริมาณธาตุของผง TSN40 ซึ่งเตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยธาตุไทเทเนียม ออกซิเจน ดิบุก ไนโตรเจน และคาร์บอนในปริมาณ 20.03, 58.32,



0.65, 0.88 และ 20.22 เปอร์เซ็นต์อะตอม ตามลำดับ ซึ่งเจือธาตุคาร์บอนหลงเหลืออยู่ ในระบบ เนื่องจากการสลายตัวไม่หมดของโมเลกุลสารอินทรีย์จากสารตั้งต้น

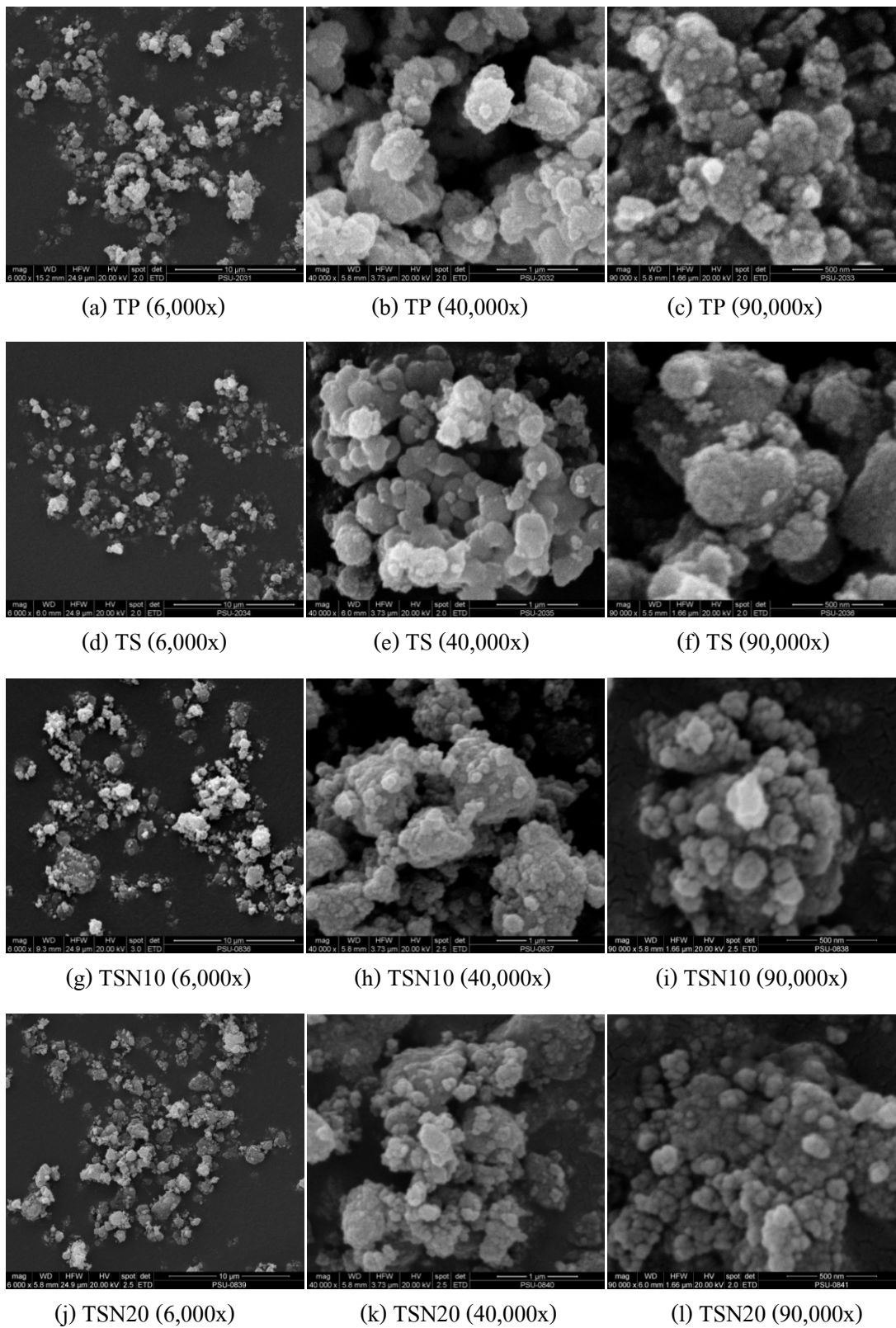
ตารางที่ 3.2 เปอร์เซ็นต์อะตอมที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง XPS ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TSN40

Peak	Atomic Concentration (%)
Ti 2p	20.03
O 1s	58.32
Sn 3d	0.65
N 1s	0.88
C 1s	20.22

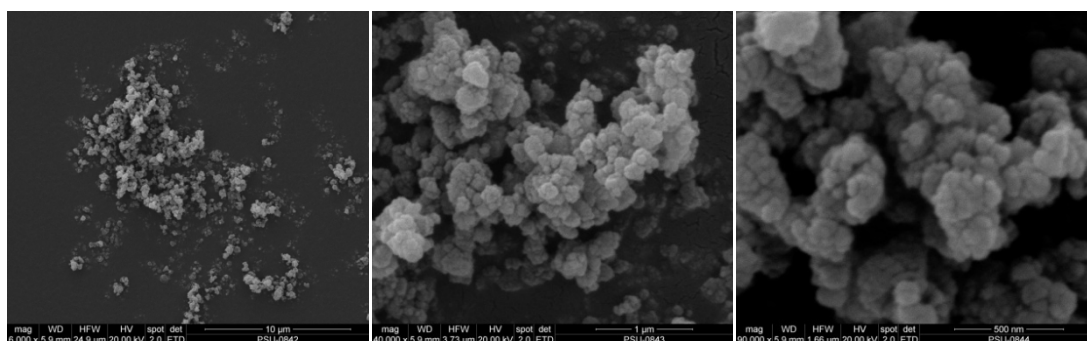
### 3.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM และ TEM

ผลการวิเคราะห์ลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง SEM แสดงในรูปที่ 3.7 และ 3.8 ตามลำดับ ที่กำลังขยายต่างกัน คือ 60,000, 40,000 และ 90,000 เท่า พบว่าการเผาตัวอย่างทั้งสองอุณหภูมิได้ลักษณะรูปร่างและขนาดของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน คือ ผงมีลักษณะค่อนข้างกลมประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ มาเกาะกัน และมีขนาดอนุภาคในช่วง 100-500 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาผง TP และ TS ของทั้งสองอุณหภูมิ ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีขนาดใหญ่กว่าผงตัวอย่างสูตรที่เติมไนโตรเจน ทั้งนี้เป็นผลมาจากอิทธิพลของไนโตรเจน ซึ่งส่งผลต่อขนาดของอนุภาค นั่นคือเมื่อได้ปไนโตรเจนส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงทำให้อนุภาคมีพื้นที่ผิวมากขึ้น นอกจากการเติมไนโตรเจนมีผลต่อขนาดอนุภาคแล้วยังมีสารตัวเติมชนิดอื่นที่เติมเข้าไปในระบบแล้วมีผลต่อขนาดอนุภาคเช่นกัน นั่นคือ PEG4000 จากรายงานของ Tristantini และคณะ (2011) ได้อธิบายไว้ว่า PEG4000 เป็นสารในกลุ่มพอลิเมอร์ซึ่งทำหน้าที่สร้างชั้นพอลิเมอร์ไปเคลือบผิวของอนุภาค เพื่อยับยั้งการโตของอนุภาค

นอกจากนี้เพื่อยืนยันลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จึงเลือกผง TSN40 เติร์มจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มาศึกษาเพิ่มเติมด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 3.9 พบว่าลักษณะของผงเป็นไปในทางเดียวกับการวิเคราะห์ลักษณะด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.8p-r นั่นคืออนุภาคผงมีรูปร่างค่อนข้างกลม และมีอนุภาคเล็กๆ มาเกาะกัน โดยมีขนาดอนุภาคในช่วง 20-40 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณขนาดผลึกจากสมการของ Scherer



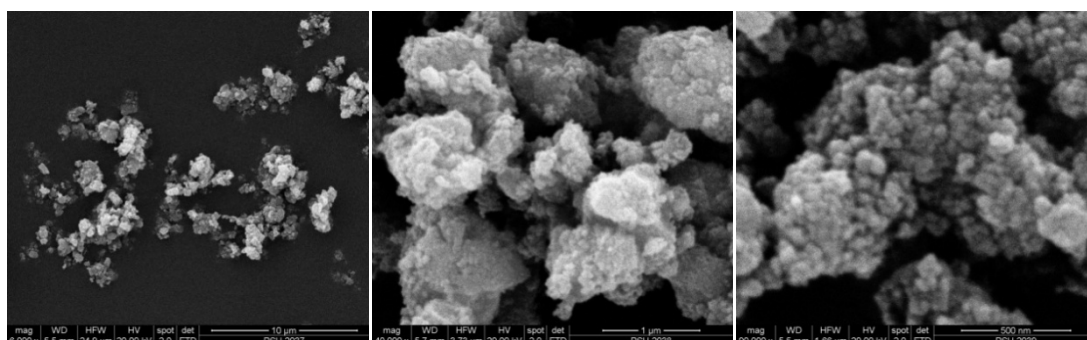
รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ



(m) TSN30 (6,000x)

(n) TSN30 (40,000x)

(o) TSN30 (90,000x)

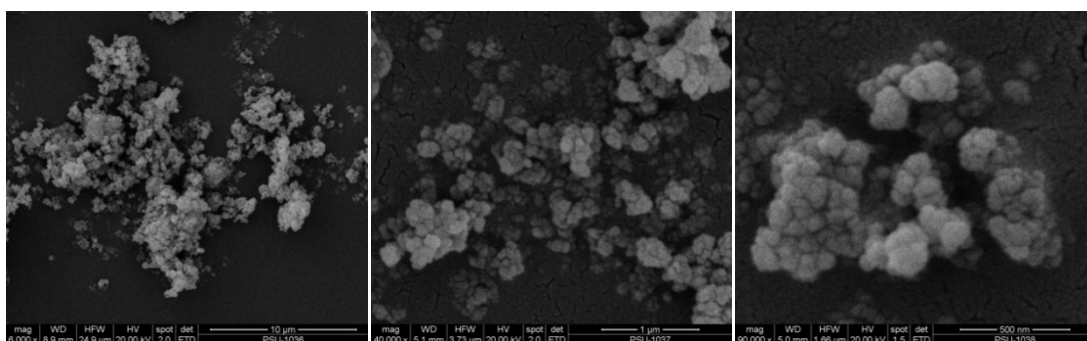


(p) TSN40 (6,000x)

(q) TSN40 (40,000x)

(r) TSN40 (90,000x)

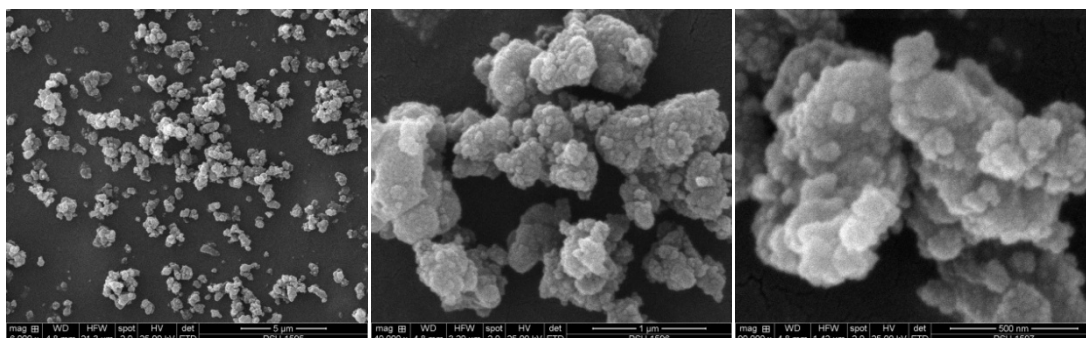
รูปที่ 3.7 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ



(a) TP (6,000x)

(b) TP (40,000x)

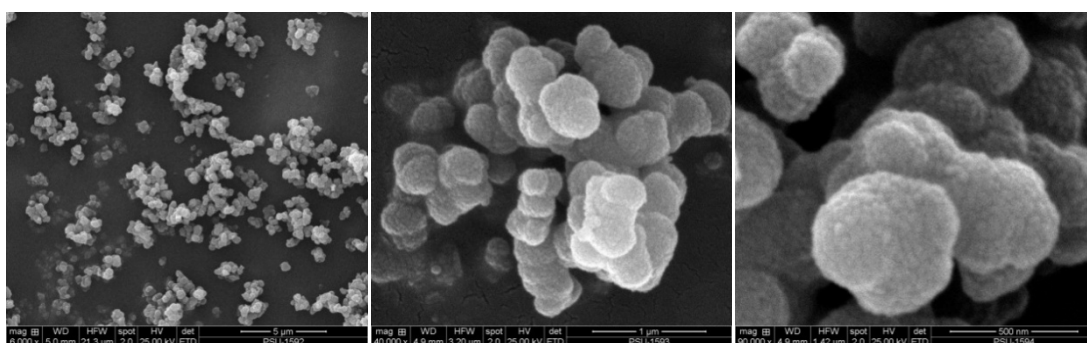
(c) TP (90,000x)



(d) TS (6,000x)

(e) TS (40,000x)

(f) TS (90,000x)

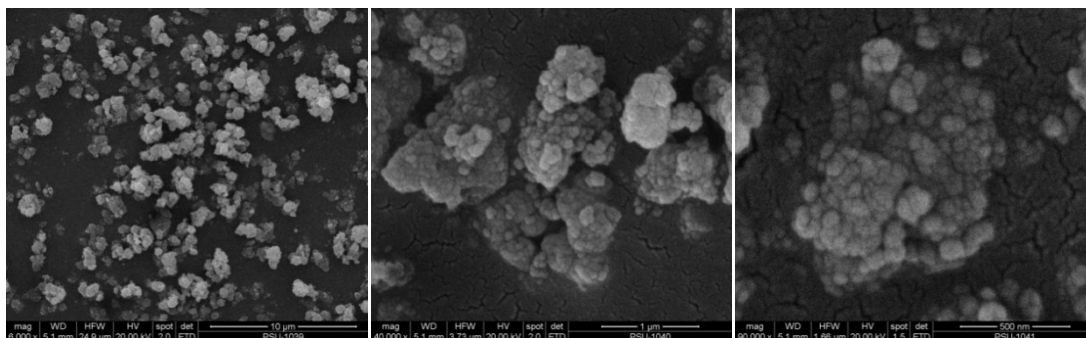


(g) TSN10 (6,000x)

(h) TSN10 (40,000x)

(i) TSN10 (90,000x)

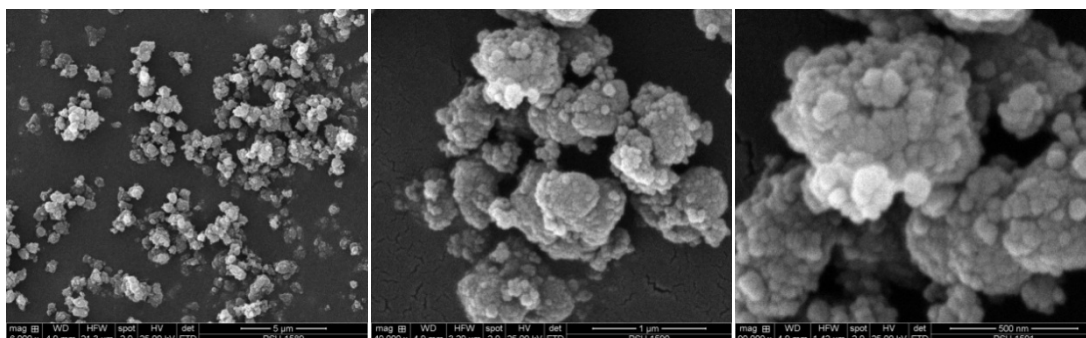
รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ



(j) TSN20 (6,000x)

(k) TSN20 (40,000x)

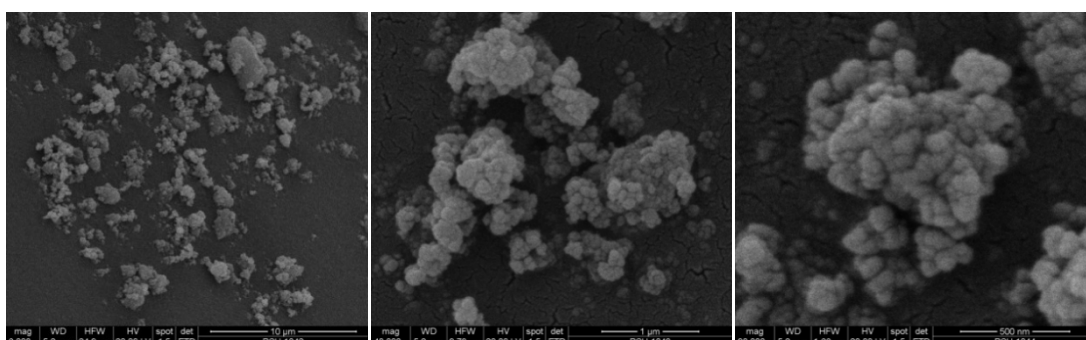
(l) TSN20 (90,000x)



(m) TSN30 (6,000x)

(n) TSN30 (40,000x)

(o) TSN30 (90,000x)

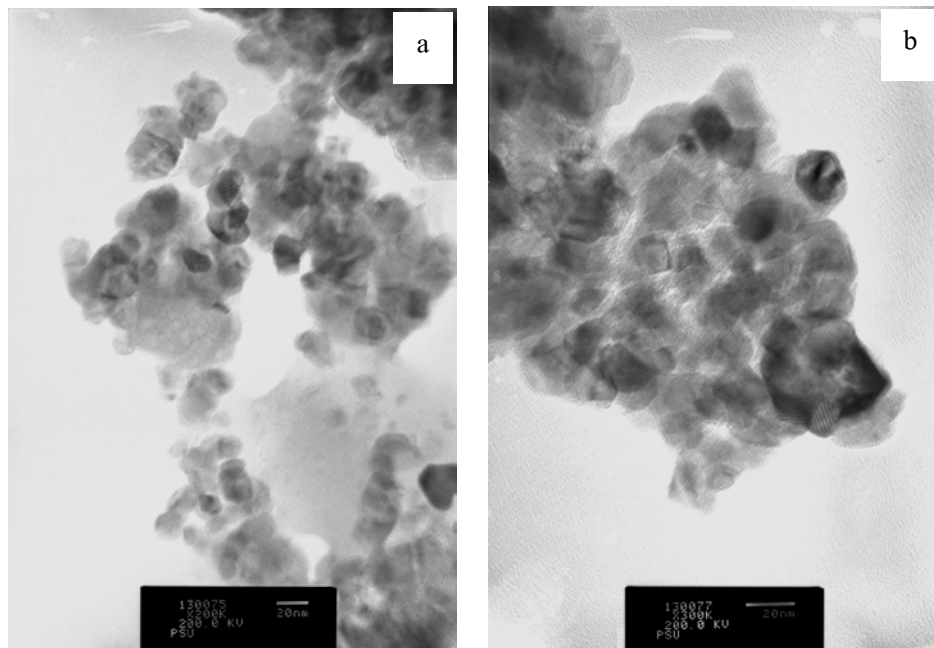


(p) TSN40 (6,000x)

(q) TSN40 (40,000x)

(r) TSN40 (90,000x)

รูปที่ 3.8 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายต่างๆ

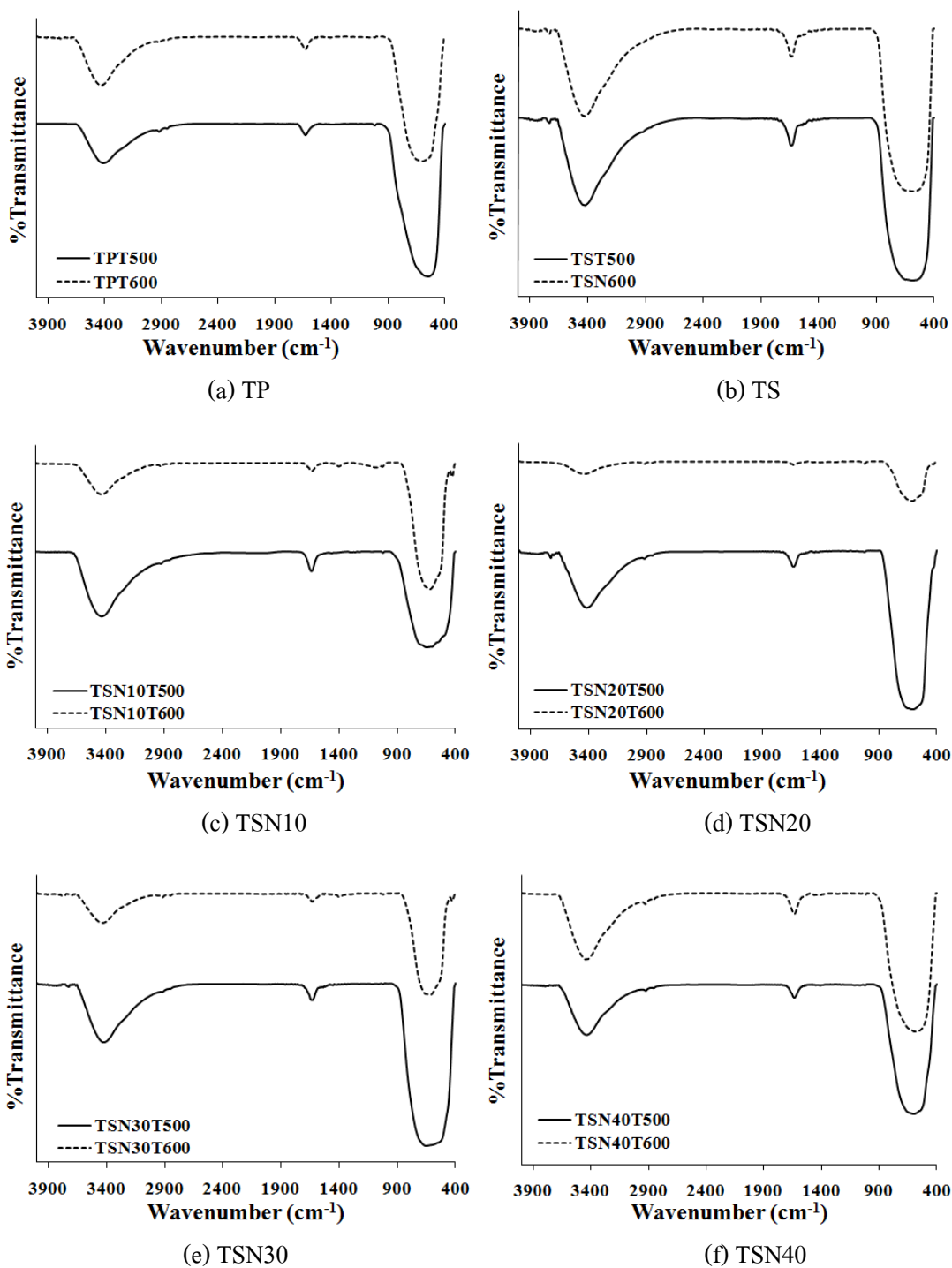


รูปที่ 3.9 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของผง TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่ง (a) และ (b) ที่กำลังขยาย 200,000 เท่า

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

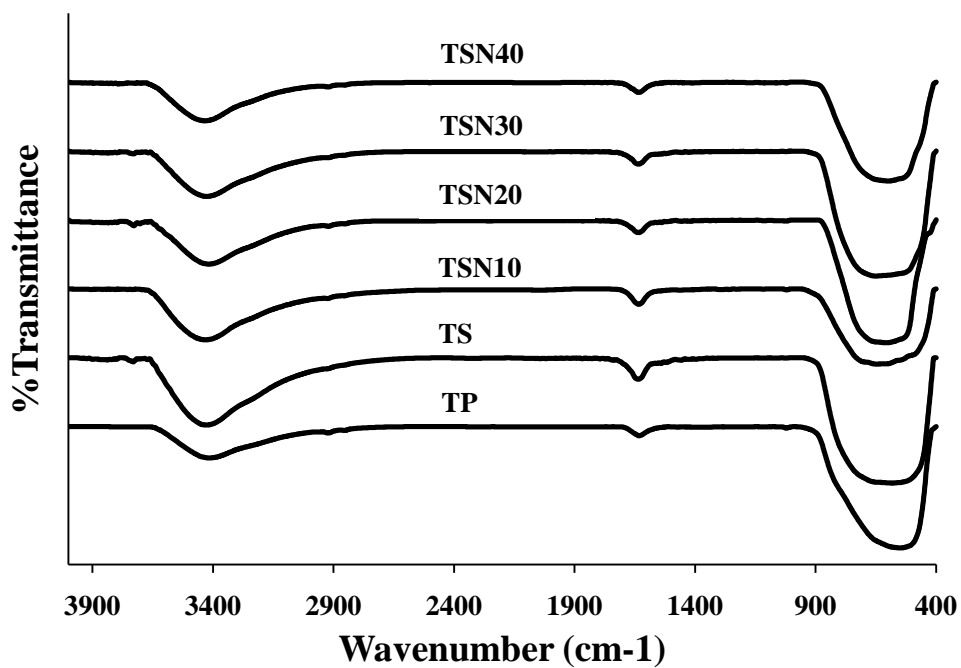
จากการวิเคราะห์ FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิเผา แสดงดังรูปที่ 3.10 และปริมาณสารได๊ปในโตรเจน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.11 และ 3.12 ตามลำดับ โดยข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดการสั่นของพันธะทั้งสองอุณหภูมิ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าที่เลขคลื่น  $3600-2900\text{ cm}^{-1}$  มีกลุ่มของ O-H stretching โดยเป็นพันธะไฮโดรเจนมีลักษณะแถบกว้างที่เลขคลื่น  $1640-1630\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ O-H bending ของน้ำในโครงสร้างผลึก ส่วนที่เลขคลื่น  $1440-1400\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ N-H bending ซึ่งเกิดจากการฟอร์มตัวกับน้ำที่ผิวของผลึกและทำปฏิกิริยากับ  $\text{Ti}^{4+}$  ที่อยู่ใกล้บริเวณนั้นกลายเป็น  $\text{TiN}$  และตำแหน่งเลขคลื่น  $649-485\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ Ti-O stretching เมื่อพิจารณาการเกิดพีคของไนโตรเจนในผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งได้บัพด้วยไนโตรเจนจากผล FT-IR ข้างต้นสามารถยืนยันพันธะที่เกิดขึ้นได้

จากการเกิดพีคของ O-H stretching และ O-H bending ที่เลขคลื่นประมาณ  $3430$  และ  $1630\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเกิด OH บนผิวของ  $\text{TiO}_2$  ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์เมื่อทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวจึงส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดี เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิการเผาและปริมาณสารได๊ปในโตรเจน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเผา พบว่าเผาตัวอย่างผงที่อุณหภูมิสูงปริมาณความเข้มของพีคต่างๆ น่าจะลดลง เนื่องจากสารถูกสลายตัวเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้ปรากฏพีคน้อยลง แต่จากผลการทดลองตัวอย่างผงบางสูตรผลไม่เป็นไปตามเหตุผลที่กล่าว อาจเป็นเพราะตัวอย่างไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อสุ่มชั่งตัวอย่างผงไปทดสอบอาจทำให้ผลวิเคราะห์มีความผิดพลาดได้ และเมื่อได้ บัพไนโตรเจนในปริมาณต่างๆ (TSN10-40) ที่อุณหภูมิเผา 500 และ 600 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคของ N-H bending ที่เลขคลื่น  $1440-1400\text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่ไม่ปรากฏพีคนี้ในตัวอย่างที่ไม่ได้บัพไนโตรเจน (TP และ TS) จึงสามารถยืนยันได้ว่าไนโตรเจนเข้าไปฟอร์มตัวกับไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดพันธะดังกล่าวขึ้น

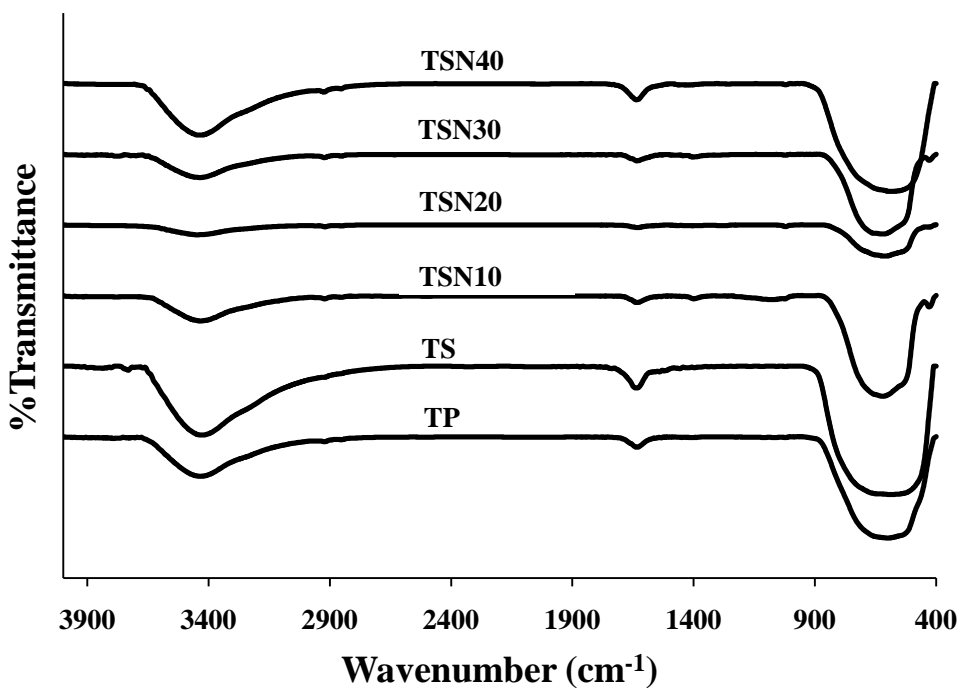


รูปที่ 3.10 FT-IR spectra ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ (a) TP (b) TS (c) TSN10 (d) TSN20 (e) TSN30 และ (f) TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส





รูปที่ 3.11 FT-IR spectra ของพวงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.12 FT-IR spectra ของพวงไทเทเนียมไดออกไซด์ สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.3 ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์  
เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )	เลขคลื่นจากข้อมูลอ้างอิง (cm <sup>-1</sup> )	ชนิดของการสั่น
TP	547.18	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1632.14	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3415.32	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TS	646.05	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1633.63	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3434.40	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN10	647.82	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1459.74	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1633.11	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3432.08	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN20	546.74	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1456.55	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1632.34	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3431.23	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN30	543.61, 650.96	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	O-H stretching
	1457.64	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1632.51	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3433.43	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	Ti-O stretching
TSN40	651.81	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	O-H stretching
	1457.21	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1632.36	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3424.50	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	Ti-O stretching

ตารางที่ 3.4 ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์  
เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ตัวอย่าง	เลขคลื่น (cm <sup>-1</sup> )	เลขคลื่นจากข้อมูลอ้างอิง (cm <sup>-1</sup> )	ชนิดของการสั่น
TP	597.57	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1636.15	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3435.33	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TS	583.08	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1634.44	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3423.54	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN10	618.20	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1398.94	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1628.70	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3434.41	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN20	607.75	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	Ti-O stretching
	1405.07	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1633.43	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3447.99	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H stretching
TSN30	622.93	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	O-H stretching
	1405.67	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1634.67	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3434.76	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	Ti-O stretching
TSN40	583.51	649-485 (Yaithongkum <i>et al.</i> , 2011)	O-H stretching
	1423.03	1440-1400 (Jiaqing <i>et al.</i> , 2009)	N-H bending
	1635.82	1640-1630 (Senthilnathan and Philip, 2010)	O-H bending
	3443.31	3450-3420 (Senthilnathan and Philip, 2010)	Ti-O stretching

### 3.5 ผลการวิเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

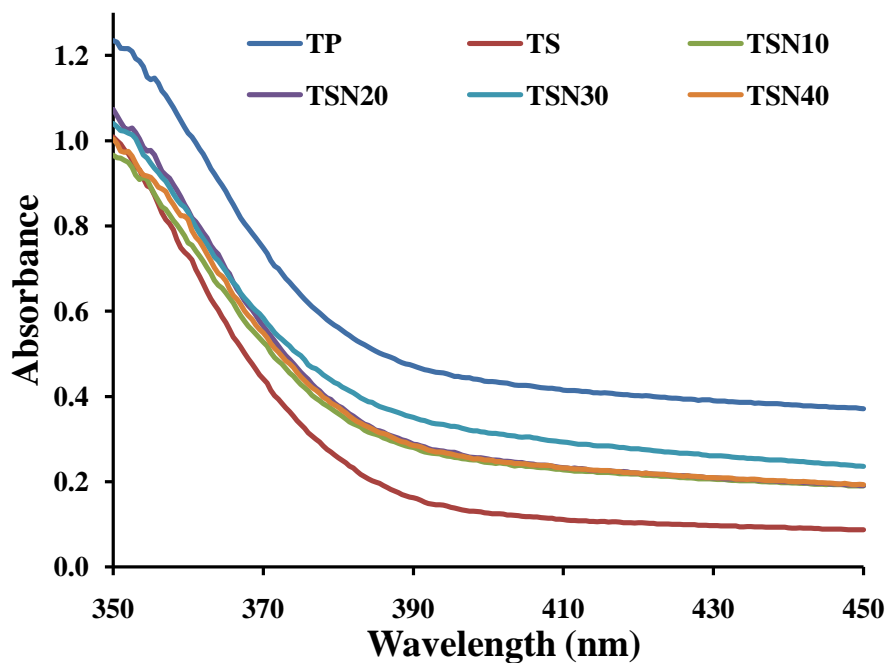
การวิเคราะห์หาช่วงการดูดกลืนแสงของผง ไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TP, TS, TSN10, TSN20 TSN30 และ TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS โดยคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงานของผงตัวอย่าง ในการทดสอบใช้  $\text{BaSO}_4$  เป็นตัวอ้างอิงแถบพลังงานของ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ที่สังเคราะห์ได้ โดยลากเส้นความชันสัมผัสกับเส้นโค้งของสเปกตรัมที่ได้แล้วนำไปคำนวณหาแถบช่องว่าง พลังงาน โดยใช้สมการของ Plank ซึ่งความยาวคลื่นและค่าแถบช่องว่างพลังงานของแต่ละอุณหภูมิ แสดงดังตารางที่ 3.5

ผลการทดสอบหาช่วงการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่าง เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.13 พบว่าตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 385-400 นาโนเมตร โดยผง TP มีแถบช่องว่างพลังงานแคบที่สุดเท่ากับ 3.06 อิเล็กตรอน โวลต์ ในขณะที่ได้ป็นออกไซด์และไนโตรเจนกลับให้แถบช่องว่างพลังงานกว้างกว่า เนื่องจากการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำโดยเฉพาะเมื่อมีการได้ป็นสารอื่นๆ หลายชนิด การเผาไหม้จะเกิดไม่สมบูรณ์ทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ตกค้างในระบบ และขัดขวางการดูดกลืนแสงของผง ส่วนช่วงการดูดกลืนแสงของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.14 พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 374-388 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าเมื่อได้ป็นไนโตรเจนเริ่มมีการดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ แต่ยังคงเกิดการเลื่อนของแถบการดูดกลืนแสงเพียงเล็กน้อย โดยผง TSN20 มีแถบช่องว่างพลังงานแคบที่สุดเท่ากับ 3.19 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งแคบกว่าแถบช่องว่างพลังงานของผงที่ได้ป็นไนโตรเจนสูตรอื่น สำหรับการทดสอบหาช่วงการดูดกลืนแสงของผงตัวอย่างเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.15 พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 385-412 นาโนเมตร จะเห็นว่าเมื่อมีการได้ป็นไนโตรเจนปริมาณ 10-40 mol% สามารถดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น โดยมีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.98 อิเล็กตรอน โวลต์ ซึ่งอาจเนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทรกในอะตอมของไทเทเนียมและออกซิเจน เห็นได้จากการเลื่อน และการเพิ่มขึ้นของช่วงการดูดกลืนแสงไปยังความยาวคลื่นที่สูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้น และเปรียบเทียบแถบช่องว่างพลังงานของแต่ละอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 3.16

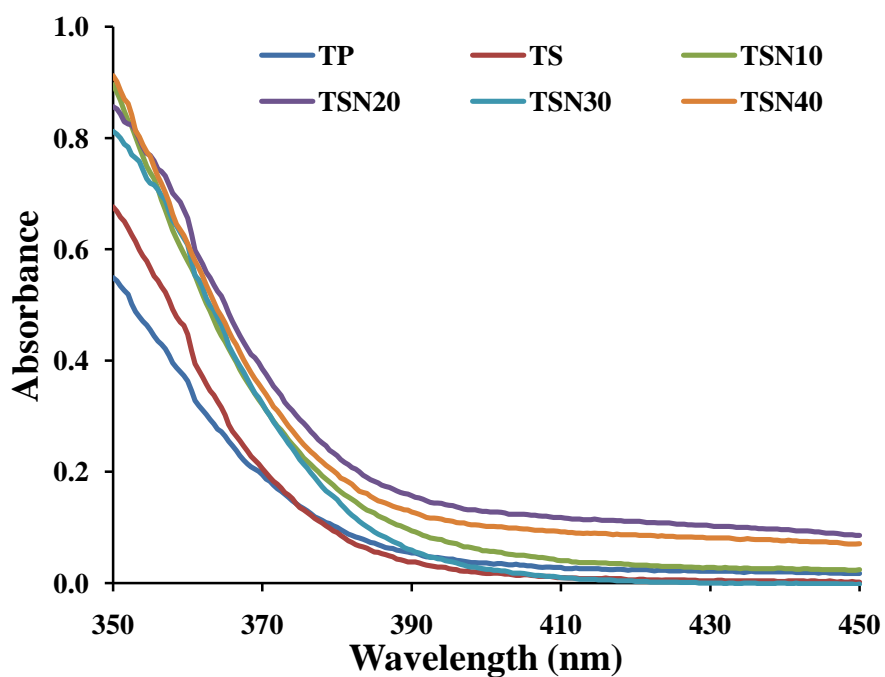
นอกจากนี้อุณหภูมิในการเผามีผลต่อการดูดกลืนแสง ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ นั่นคือ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ความสามารถในการดูดกลืนแสงของผงไทเทเนียม ไดออกไซด์ในช่วงดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นได้เพิ่มขึ้นด้วย อาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้เพิ่มสูงขึ้น (500 และ 600 องศาเซลเซียส) ผงตัวอย่างที่ได้จึงมีความบริสุทธิ์ เนื่องจากโมเลกุลของสารอินทรีย์มีการสลายตัวออกไปจนหมด ถ้าหากอุณหภูมิในการเผาไม่สูงมากนัก (400 องศาเซลเซียส) โมเลกุลของสารอินทรีย์สลายตัวไม่หมดยังคงตกค้างอยู่ทำให้ผงมีสีดำจึงทำให้แถบช่องว่างพลังงานเลื่อนไปในช่วงดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นแต่ผงตัวอย่างที่ได้จะไม่บริสุทธิ์

**ตารางที่ 3.5** ความยาวคลื่นและแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

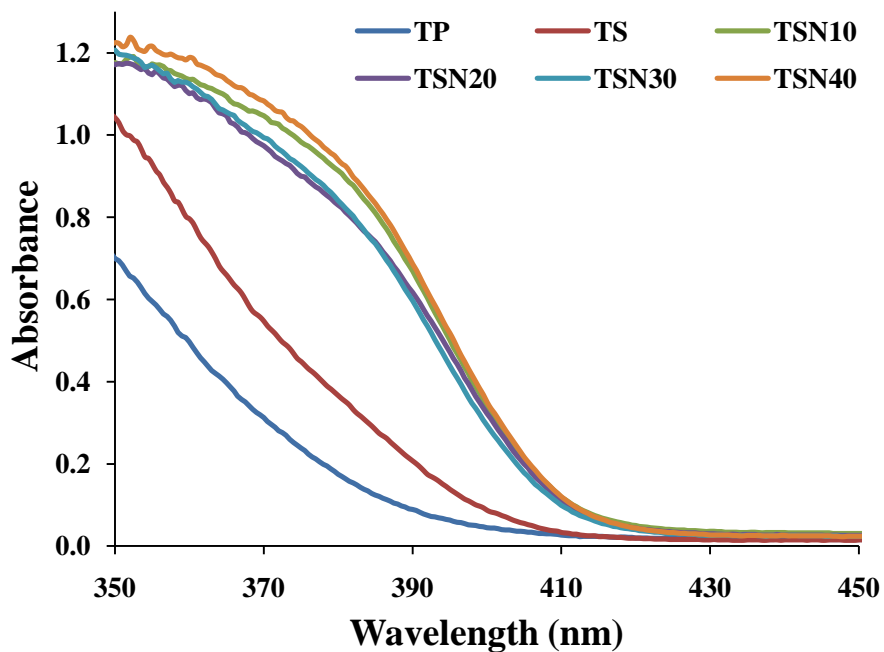
ตัวอย่าง	ความยาวคลื่น (nm)			แถบช่องว่างพลังงาน (eV)		
	400 °C	500 °C	600 °C	400 °C	500 °C	600 °C
TP	400	374	385	3.06	3.28	3.19
TS	385	379	398	3.21	3.25	3.10
TSN10	389	385	412	3.16	3.22	2.98
TSN20	391	388	412	3.14	3.19	2.98
TSN30	391	385	412	3.14	3.22	2.98
TSN40	390	386	412	3.15	3.22	2.98



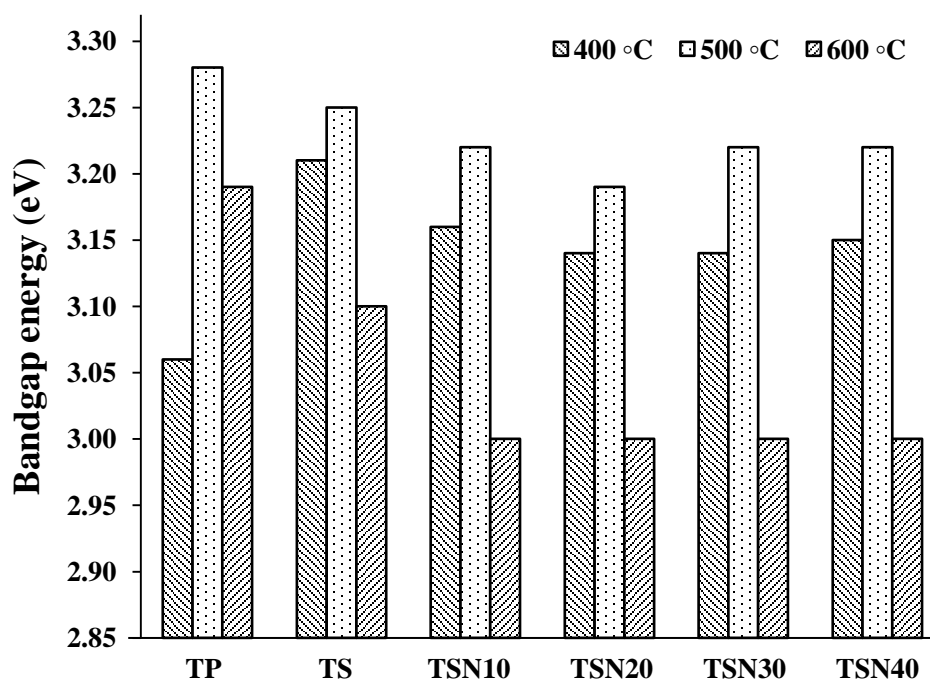
รูปที่ 3.13 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.14 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.15 การดูดกลืนสเปกตรัมของผงสูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

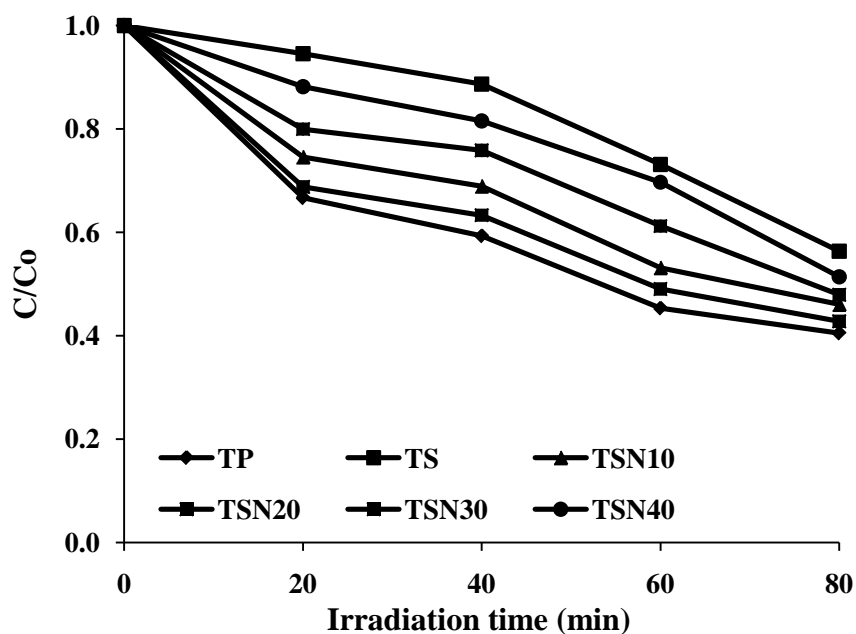


รูปที่ 3.16 แถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

### 3.6 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

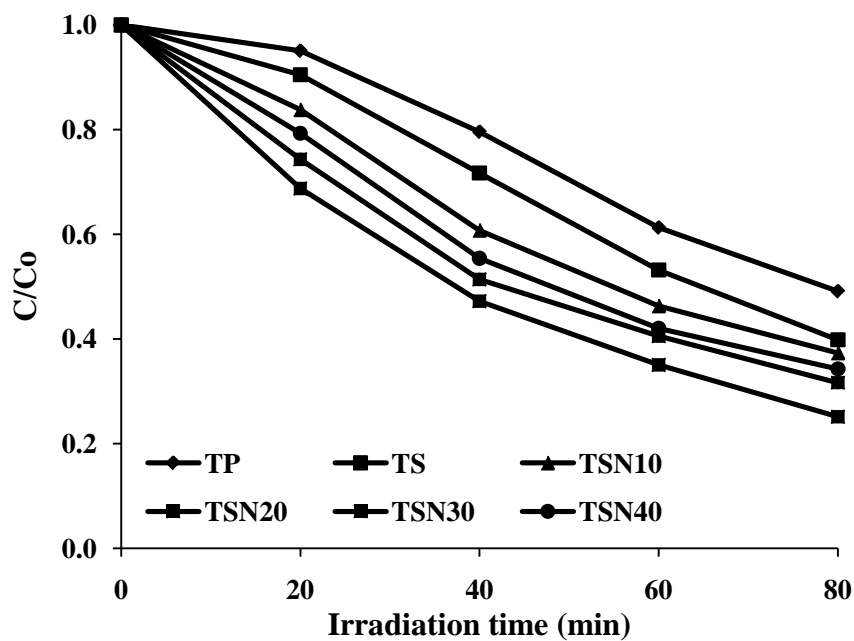
การทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TP, TS, TSN10, TSN20, TSN30 และ TSN40 เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ซึ่งผลทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์และเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เป็นดังต่อไปนี้

การทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.17-3.19 ตามลำดับ และเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงแสดงดังรูปที่ 3.20 แสดงให้เห็นว่าการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.17) ผง TP สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 59.5 เปอร์เซ็นต์ สำหรับผงตัวอย่างเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.18) พบว่าผง TSN20 สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 74.9 เปอร์เซ็นต์ และผงตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.19) พบว่าผง TSN40 สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 95.3 เปอร์เซ็นต์

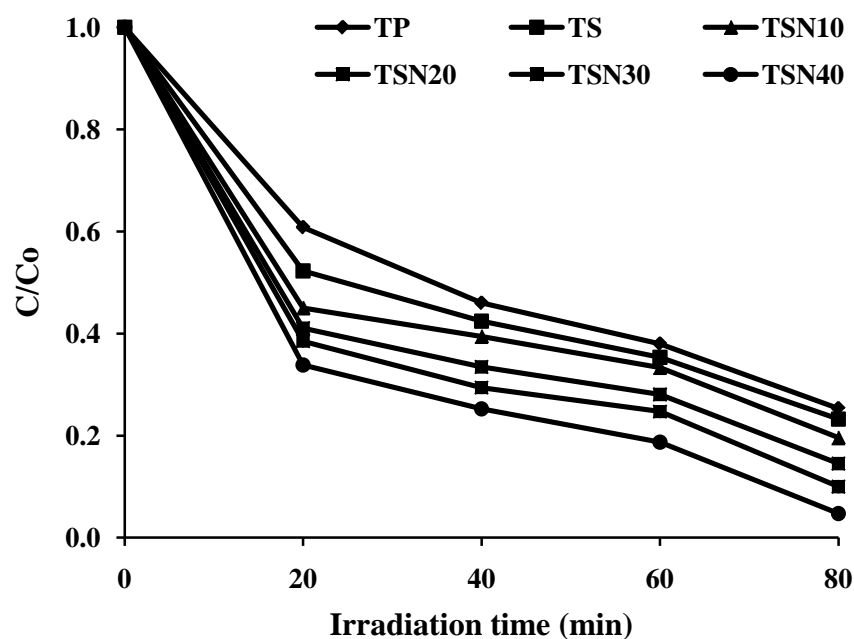


รูปที่ 3.17 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

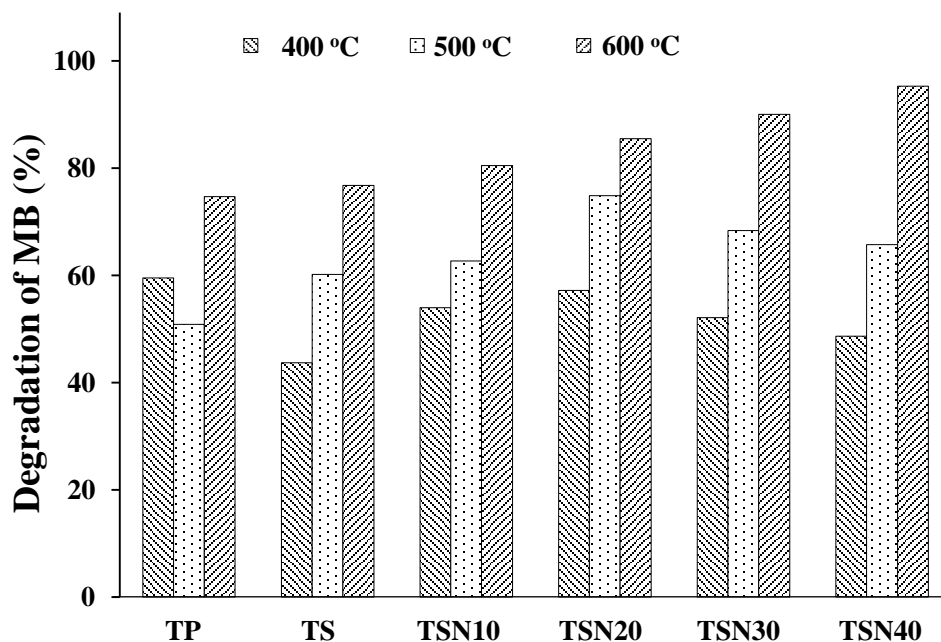




รูปที่ 3.18 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.19 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.20 เปอร์เซนต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การฉายแสงยูวี เป็นเวลา 80 นาที

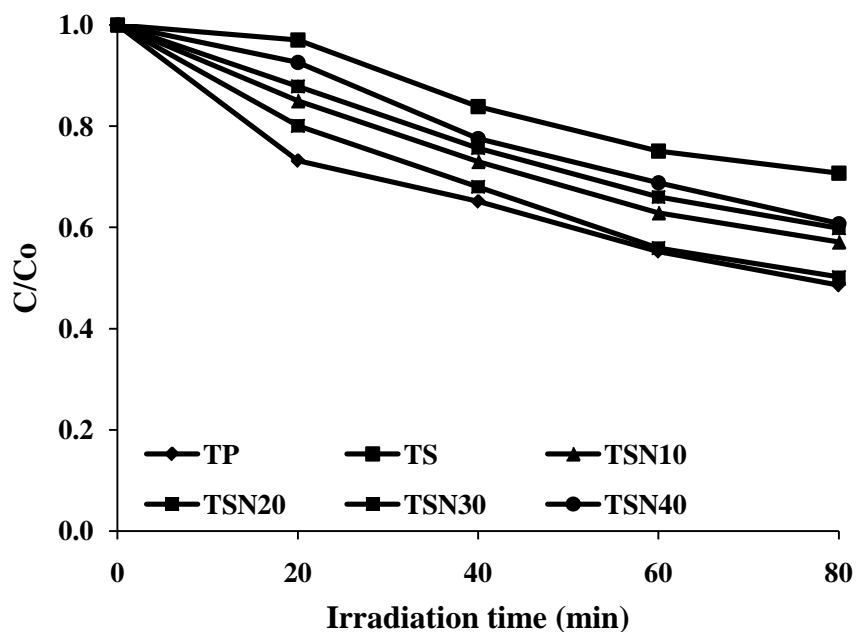
การทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.20-3.22 ตามลำดับ และเปอร์เซนต์การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูของผง แสดงดังรูปที่ 3.24 ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.20) ผง TP สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 51.43 เปอร์เซนต์ สำหรับผงตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.21) พบว่าผง TSN20 สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 60.9 เปอร์เซนต์ และผงตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.22) พบว่าผง TSN40 สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดประมาณ 70.5 เปอร์เซนต์

จากผลการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ ภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ แสดงให้เห็นว่าการทดสอบผงตัวอย่างของแต่ละอุณหภูมิการเผาให้ผลไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งผงตัวอย่างที่สามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุดภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นผงสูตรเดียวกัน แต่ผลจากการทดสอบภายใต้แสงยูวีมีประสิทธิภาพการย่อยสลายดีกว่า เนื่องจากใช้พลังงานในการกระตุ้นด้วยแสงสูงกว่าแสงฟลูออเรสเซนซ์ และเมื่อพิจารณาจากประสิทธิภาพการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ของแต่ละอุณหภูมิ แสดงดังตาราง

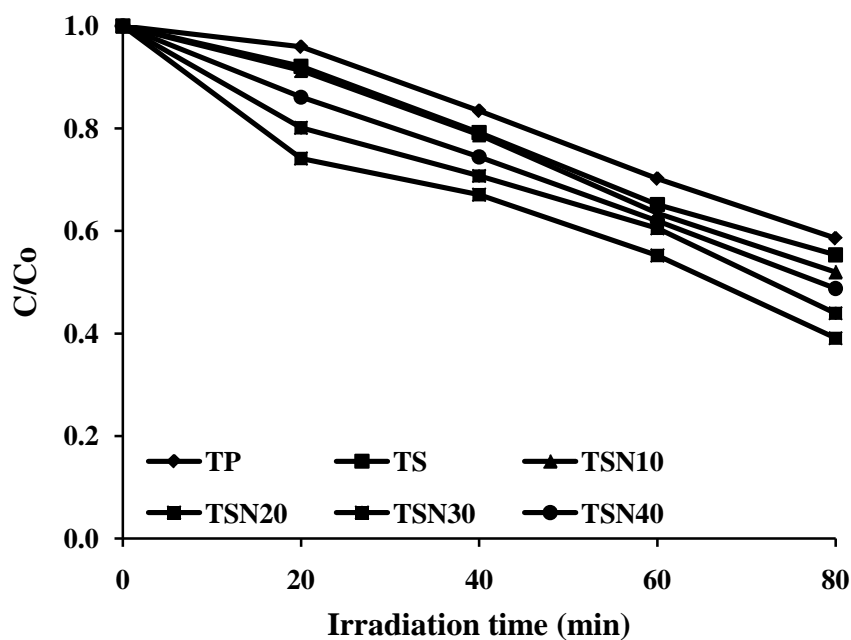
ที่ 3.6 จะเห็นว่าสูตรที่ย่อยสลายได้ดีที่สุดของแต่ละอุณหภูมิที่ทดสอบภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์มีประสิทธิภาพการย่อยสลายน้อยกว่าภายใต้แสงยูวีไม่มากนัก แสดงให้เห็นว่าสิ่งที่สังเคราะห์ได้สามารถย่อยสลายได้ดีทั้งสองสภาวะ

ผลการย่อยสลายสี ของเมทิลินบลูของผงไทเทเนียม ไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ผลการย่อยสลายดีกว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เนื่องจากสองอุณหภูมิดังกล่าวเกิดเฟสอะนาเทสเพียงอย่างเดียว เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ แล้วนั้นอิเล็กตรอนจะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้เร็ว เนื่องจากไม่มีตัวจับอิเล็กตรอนไว้ นอกจากนี้การเผาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก อะตอม ของไนโตรเจน ยังคงมีสารประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย และเกิด คลอไรด์ตกค้างจากสารตั้งต้นของ ทินออกไซด์ตามที่ Farrell และคณะ (2001) ได้กล่าวไว้ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของเมทิลินบลูลดลง

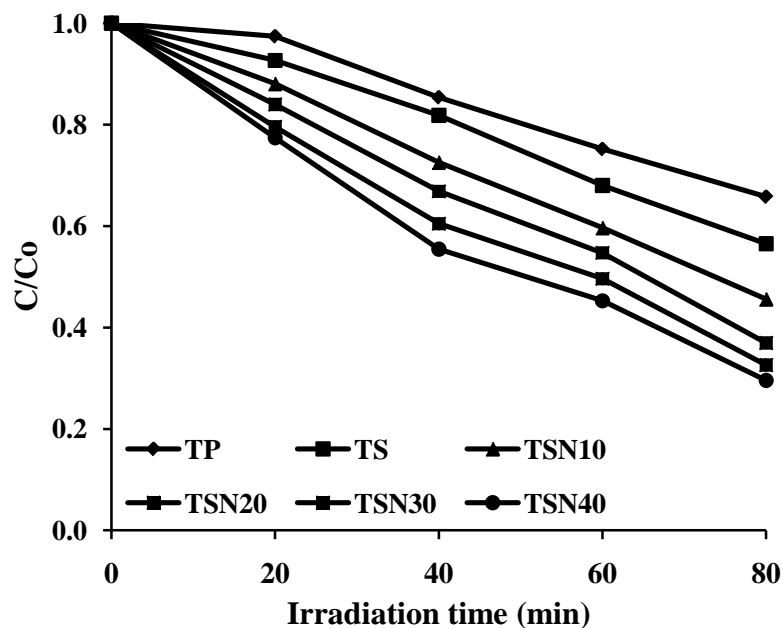
จากผลการทดสอบผงไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แสดงผลการย่อยสลายสี ของเมทิลินบลูได้ดีที่สุด เนื่องจากผงตัวอย่างเผาที่อุณหภูมินี้เกิดเฟสผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ โดยอิเล็กตรอนของเฟสอะนาเทสถูกกระตุ้นด้วยพลังงานสูงจนข้ามช่องว่างไปสู่แถบการนำ ส่วนเฟสรูไทล์ทำหน้าที่เป็นตัวกักอิเล็กตรอนไม่ให้อิเล็กตรอนกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกได้เร็ว จากการวิเคราะห์ผง ไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TSN40 ซึ่งเป็นสูตรที่ย่อยสลายสีของเมทิลินบลูได้ดีที่สุดด้วยเทคนิค XPS และ FT-IR พบว่าเกิดการฟอร์มในรูปของ TiN และ N-H bending ตามลำดับ ซึ่งเป็นการยืนยัน ได้ว่าอะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทรกในอะตอมของไทเทเนียมและออกซิเจน จึงทำให้ระดับชั้นของแถบการนำลดลง และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis DRS พบว่าช่องว่างพลังงานแคบลงจึงช่วยในการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงที่ตามองเห็นได้ ทำให้สามารถย่อยสลายสีของเมทิลินบลูได้ดี นอกจากนี้จากการตรวจสอบลักษณะของผงด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบไปด้วยอนุภาคเล็กๆ เกาะกลุ่มกัน และมีขนาดอนุภาคในช่วง 20-40 นาโนเมตร จึงส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกมากขึ้นจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายเกิดได้ดียิ่งขึ้น



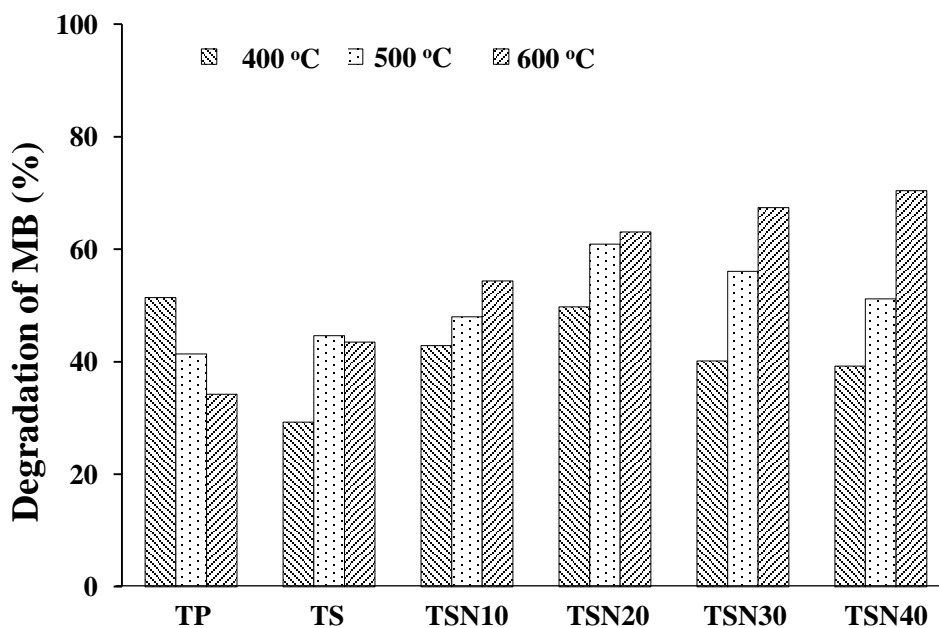
รูปที่ 3.21 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้ สฟลูออเรสเซนส์ เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.22 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้ สฟลูออเรสเซนส์ เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของเมทิลีนบลูภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที ด้วยผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.24 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 80 นาที

ตารางที่ 3.6 เปอร์เซนต์การย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตรต่างๆ เมื่อเผาที่ อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส

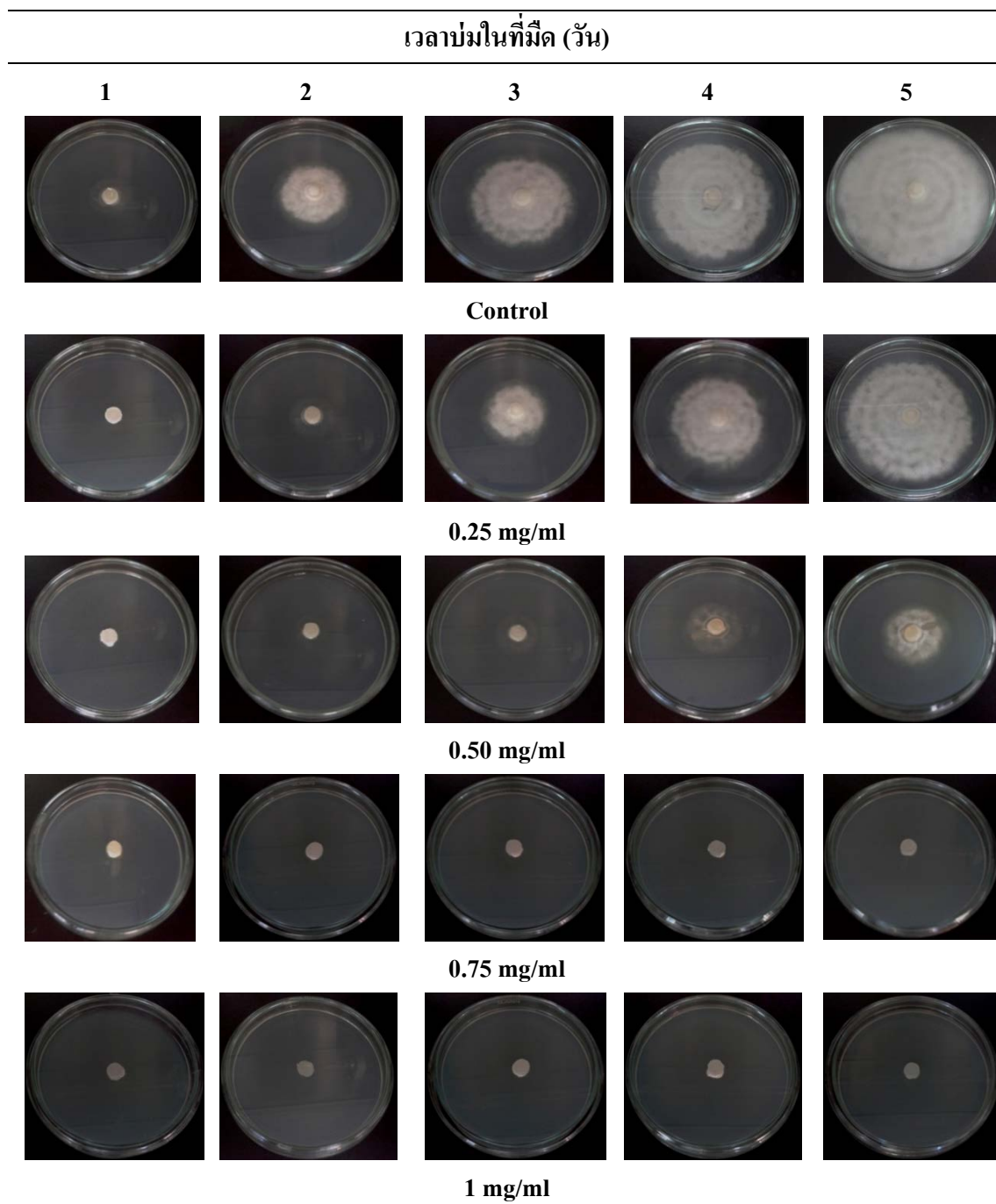
ตัวอย่างผง	การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู (%)					
	400 °C		500 °C		600 °C	
	UV	Fluorescent	UV	Fluorescent	UV	Fluorescent
TP	59.6	51.4	50.9	41.4	74.7	34.2
TS	43.7	29.3	60.1	44.7	76.8	43.5
TSN10	54.0	42.9	62.7	48.0	80.4	54.4
TSN20	57.2	49.8	74.9	60.9	85.5	63.1
TSN30	52.1	40.2	68.3	56.1	90.0	67.4
TSN40	48.6	39.2	65.7	51.2	95.3	70.5

### 3.7 อิทธิพลของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp.

ผลการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยผง TSN40 เหนือที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยแปรผันความเข้มข้นของผงตัวอย่างเท่ากับ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง บ่มในตู้มืดเป็นเวลา 5 วัน ผลการทดสอบประสิทธิภาพการเจริญเติบโตของเชื้อรา เป็นดังนี้

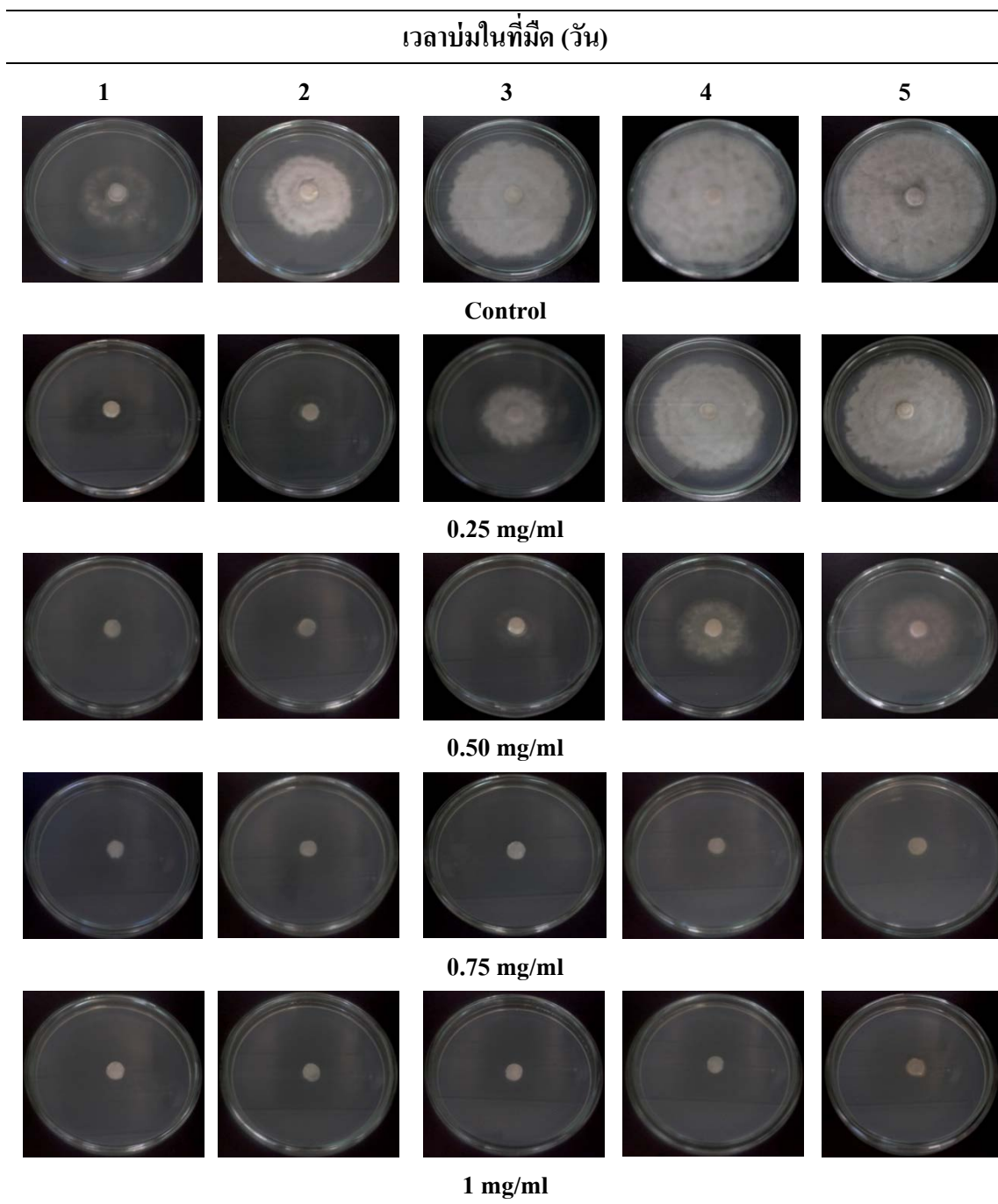
ผลการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.25 และ 3.26 ตามลำดับ พบว่าการฉายแสงทั้งสองสภาวะให้ผลในทิศทางเดียวกัน และจากการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางการเจริญเติบโตของโคโลนีเชื้อรา แสดงดังรูปที่ 3.27 คือ ชุดควบคุม ซึ่งเส้นใยสามารถโตเต็มที่เมื่อบ่มครบ 5 วัน ส่วนผง TSN40 ความเข้มข้น 0.25 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ในขณะที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.75 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ขึ้นไปสามารถฆ่าเชื้อราได้ตั้งแต่ วันแรกของการบ่ม เมื่อเปรียบเทียบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าภายใต้แสงยูวีเส้นใยรา เติบโต ได้ช้ากว่าภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ เนื่องจากแสงยูวีให้พลังงานในการกระตุ้นสูงกว่าแสงฟลูออเรสเซนซ์ สำหรับการใช้งาน ในส่วนต่อไป จะเลือกผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เนื่องจากผงความเข้มข้น 0.75 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร เชื้อราอาจมีโอกาสรอดชีวิตหลังจากซ่อมแซมตัวเองและอาจเจริญเติบโตได้อีก

เมื่อถ่ายภาพลักษณะของเส้นใยหลังจากถูกยับยั้งด้วยผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ด้วยเทคนิค SEM โดยทดสอบภายใต้การฉายแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชุดควบคุม ซึ่งเส้นใยของชุดควบคุมมีลักษณะเป็นเส้นใยยาว ผิวเรียบ แสดงดังรูปที่ 3.28a สำหรับการทดสอบภายใต้แสงยูวี แสดงดังรูป 3.28b เส้นใยเกิดการแตกหักและผนังเซลล์ถูกทำลายจนได้รับความเสียหายอย่างรุนแรง ส่วนการทดสอบภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์ให้ผลเช่นเดียวกัน แต่ผนังเซลล์ถูกทำลายไม่รุนแรงเท่า กับการฉายแสงยูวี แสดงในรูปที่ 3.28c ซึ่งลักษณะของเส้นใยที่เกิดความเสียหายเกิดจากผง TSN40 เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจะปลดปล่อยสารออกซิไดซ์ออกมา ได้แก่  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  เป็นต้น ซึ่งสารเหล่านี้เข้าไปทำลายสปอร์ของเชื้อราและผนังเซลล์ส่งผลให้เชื้อราตายในที่สุด

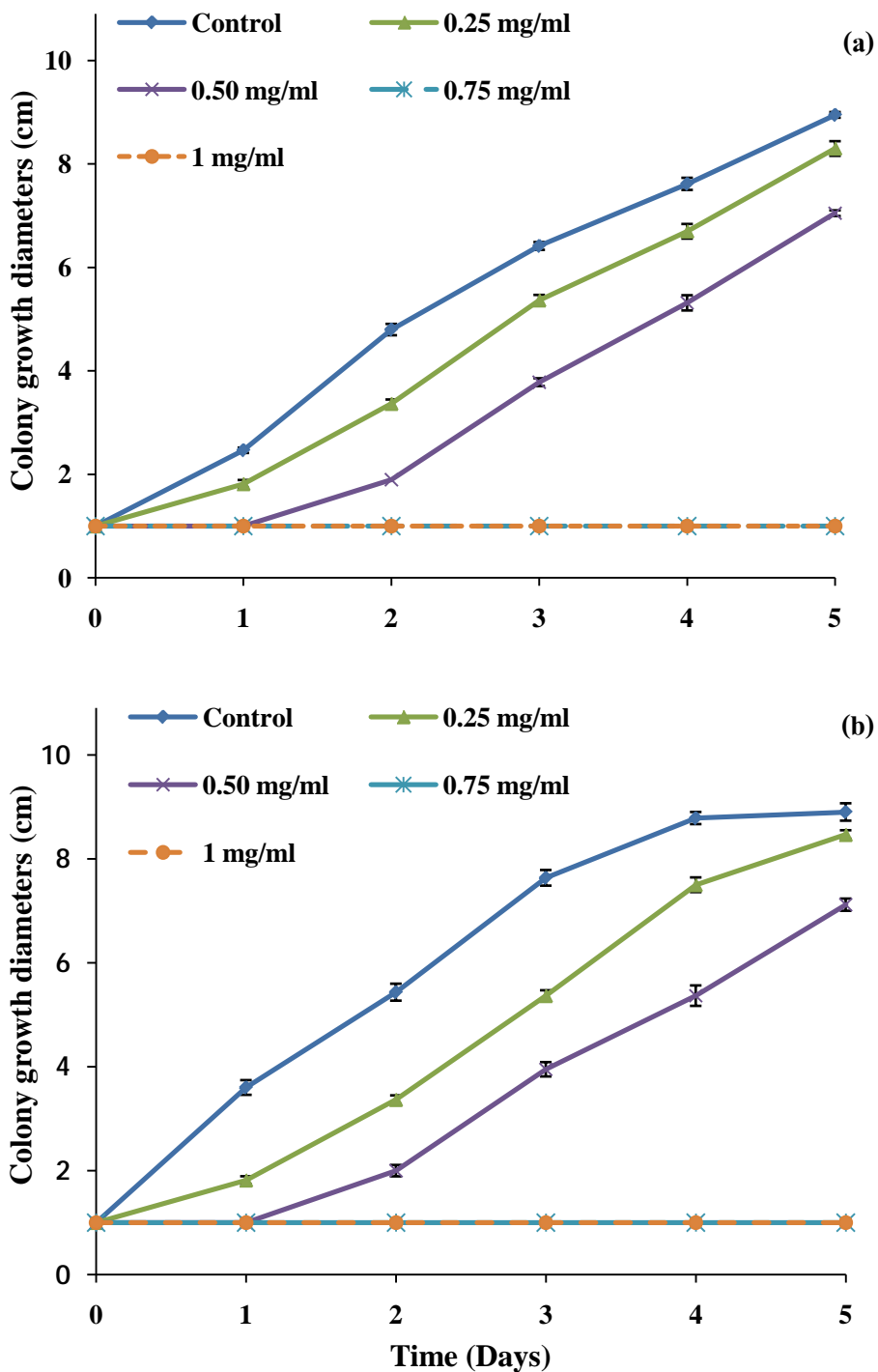


รูปที่ 3.25 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้แสงยูวี เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

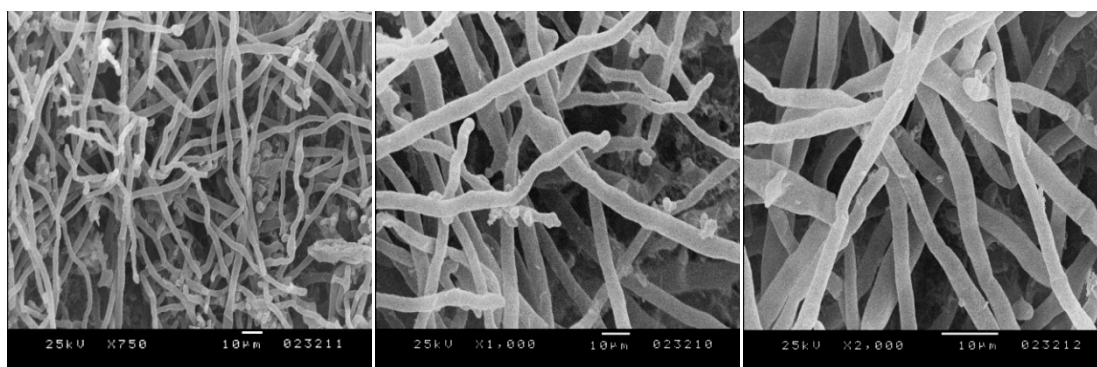




รูปที่ 3.26 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



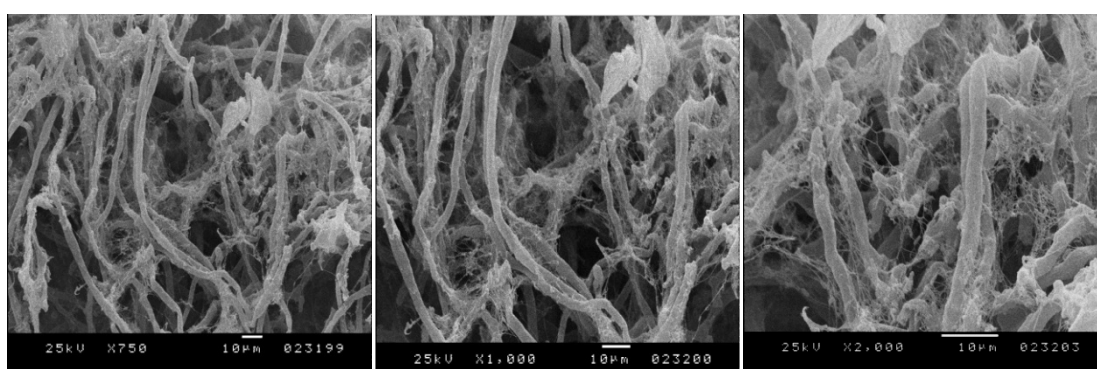
รูปที่ 3.27 เส้นผ่านศูนย์กลางของโคโลนีเชื้อราเมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ที่ความเข้มข้นต่างๆ ภายใต้สภาวะการรับแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (a) แสงยูวี และ (b) แสงฟลูออเรสเซนต์



(a) Control (750x)

(b) Control (1,000x)

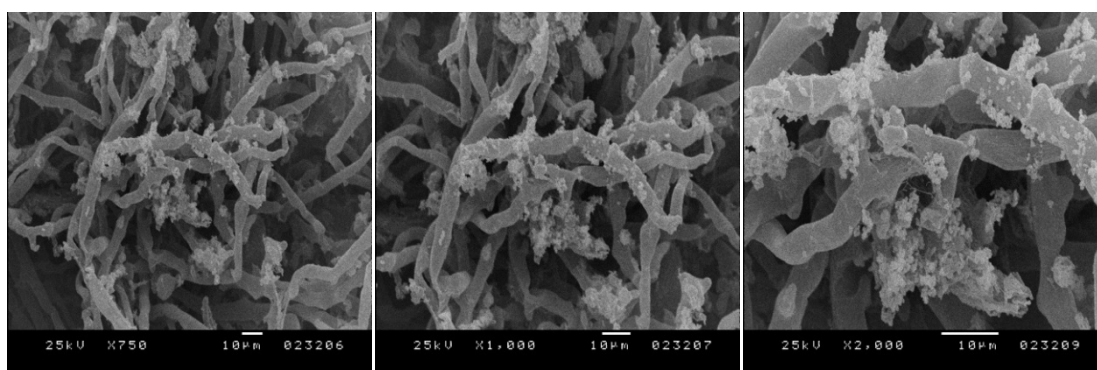
(c) Control (2,000x)



(d) UV (750x)

(e) UV (1,000x)

(f) UV (2,000x)



(g) Fluorescent (750x)

(h) Fluorescent (1,000x)

(i) Fluorescent (2,000x)

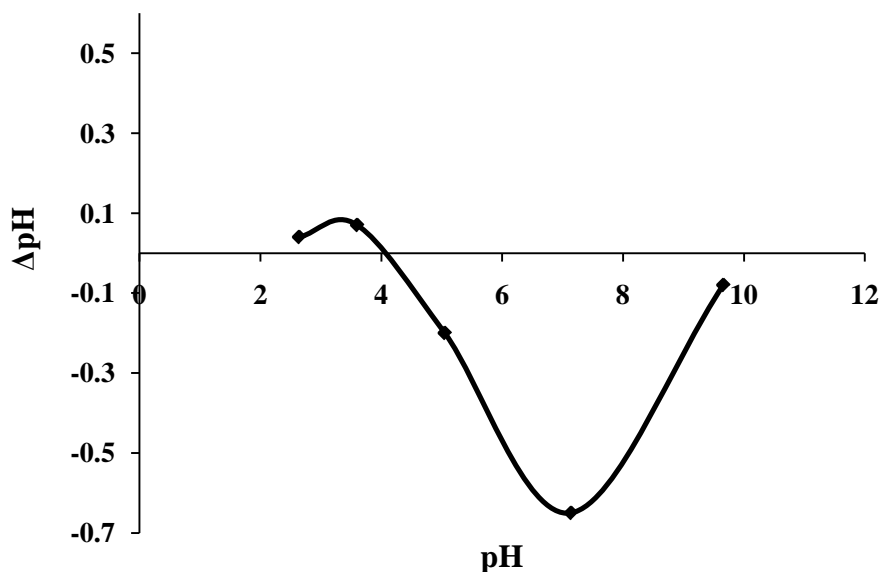
รูปที่ 3.28 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยผง TSN40 ความเข้มข้น 1 mg/ml ภายใต้การฉายแสงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ (a-c) ควบคุม (d-f) ภายใต้แสงยูวี และ (g-i) ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนซ์

### 3.8 ผลการทดสอบเสถียรภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของคอลลอยด์

การทดสอบเสถียรภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของคอลลอยด์จะเลือกสูตรที่มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงสุด นั่นคือ ผง TSN40 ที่เตรียมมาจากการเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยเตรียมผงตัวอย่างความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้เพื่อศึกษาเสถียรภาพของคอลลอยด์ ภายใต้ความเข้มข้นของไคโตซานน้ำส้มควันไม้ สารช่วยกระจายตัว และ pH ต่างกัน ซึ่งผลการทดสอบเป็นดังต่อไปนี้

#### 3.8.1 ค่า Point of Zero Charge (PZC) ของผง TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ค่า PZC แสดงถึงค่าความเป็นกรดเบสที่ทำให้ผลรวมประจุเป็นศูนย์ของผิวอนุภาค ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคผงไทเทเนียมไดออกไซด์ จากรูปที่ 3.29 แสดงค่า PZC ของผง TSN40 ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าที่ pH 4 แสดงจุด PZC ซึ่งบ่งบอกถึงอนุภาคผงตกตะกอนที่จุดนี้ ดังนั้นในการทดลองจึงต้องหลีกเลี่ยงจุด PZC และควรเลือก pH ที่ทำให้ผงมีการกระจายตัวดีที่สุด นั่นคือที่ pH 7 และหาค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของอนุภาคผง TSN40 ในน้ำกลั่นด้วยเทคนิค Zeta potential พบว่าค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผงมีค่าเท่ากับ -16.78 มิลลิโวลต์ (ตาราง ข.1) โดยค่าศักย์ซีต้าสามารถบ่งชี้ถึงเสถียรภาพของผง TSN40 ซึ่งค่าที่ได้ยังมีเสถียรภาพไม่ดีเท่าที่ควร สำหรับค่าศักย์ซีต้าที่เหมาะสมสำหรับ ทำให้คอลลอยด์มีความเสถียรภาพได้กล่าวไว้แล้วในบทก่อนหน้า โดยต้องมีค่าน้อยกว่า -30 มิลลิโวลต์ และมากกว่า +30 มิลลิโวลต์ ดังนั้นจึงต้องเพิ่มประสิทธิภาพความเสถียรภาพของผง ตัวอย่าง โดยการเลือกตัวทำละลายอินทรีย์ 2 ชนิด ได้แก่ ไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ เนื่องจากไคโตซานเป็นสารพอลิเมอร์มีหน้าที่เคลือบผิวอนุภาคเหมือนเป็นเกราะกันชนไม่ให้อนุภาคเข้าใกล้กัน กลไกนี้เรียกว่า Steric stabilization ส่วนน้ำส้มควันไม้มีหน้าที่เข้าไปเพิ่มประจุไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาค ทำให้อนุภาคเกิดการผลักกัน กลไกนี้เรียกว่า Electrostatic stabilization ซึ่งทั้งสองกลไกช่วยให้อนุภาคเสถียรมากขึ้น



รูปที่ 3.29 ค่า *Point of zero charge* (PZC) ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์สูตร TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แขนงลอยในน้ำกลั่นที่ค่า pH ต่างๆ

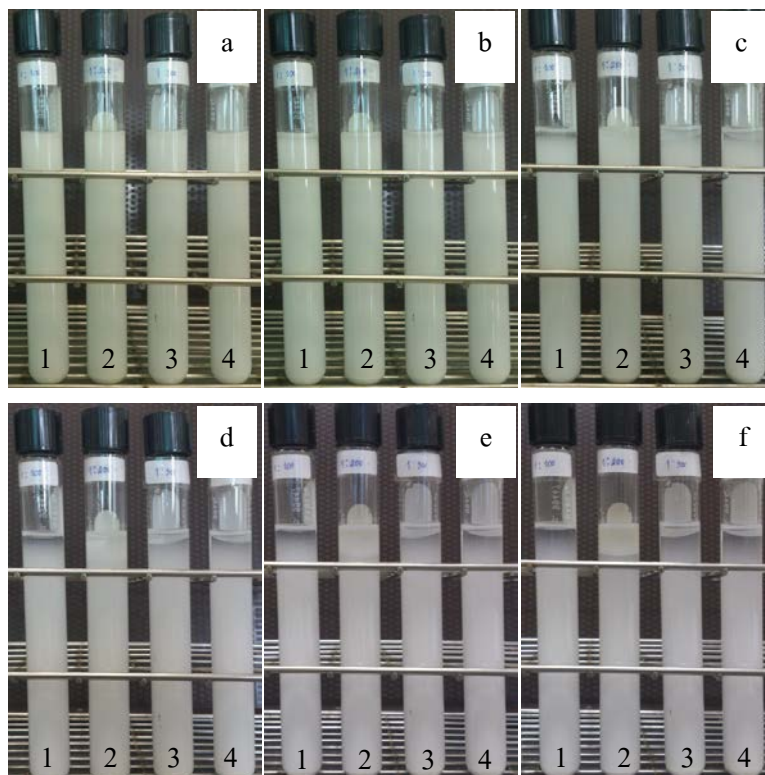
### 3.8.2 ผลการทดสอบเสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสในสารละลายโคโคซาน

การทดสอบเสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ผงความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายโคโคซานร้อยละ 0.1 น้ำหนักต่อปริมาตร เจือจางในอัตราส่วนโคโคซานต่อน้ำต่างๆ ได้แก่ 1:100, 1:200, 1:300 และ 1:400 โดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.30 สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ทดสอบโดยใช้ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร และเปรียบเทียบกับในอัตราส่วนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.31 พบว่าผง TSN40 ในสารละลายโคโคซานในอัตราส่วนโคโคซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 มีความเสถียรที่สุดโดยสามารถแขวนลอยได้ดีเมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมง เนื่องจากเกิดกลไก Steric stabilization เป็นการเติมชั้นพอลิเมอร์ของ โคโคซานเข้าไปเคลือบผิวของอนุภาคผง TSN40 ที่มีประจุทำให้อนุภาคเกิดการผลักกันและไม่เกิดการตกตะกอน นอกจากนี้อัตราส่วน ของสารละลายโคโคซานเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อเสถียรภาพของคอลลอยด์ ซึ่งถ้าอัตราส่วนมากหรือน้อยเกินไปอาจมีผลต่อการหักล้างของประจุไฟฟ้าระหว่างผิวอนุภาคกับสารละลาย ทำให้อนุภาคเกิดการตกตะกอนได้เช่นกัน

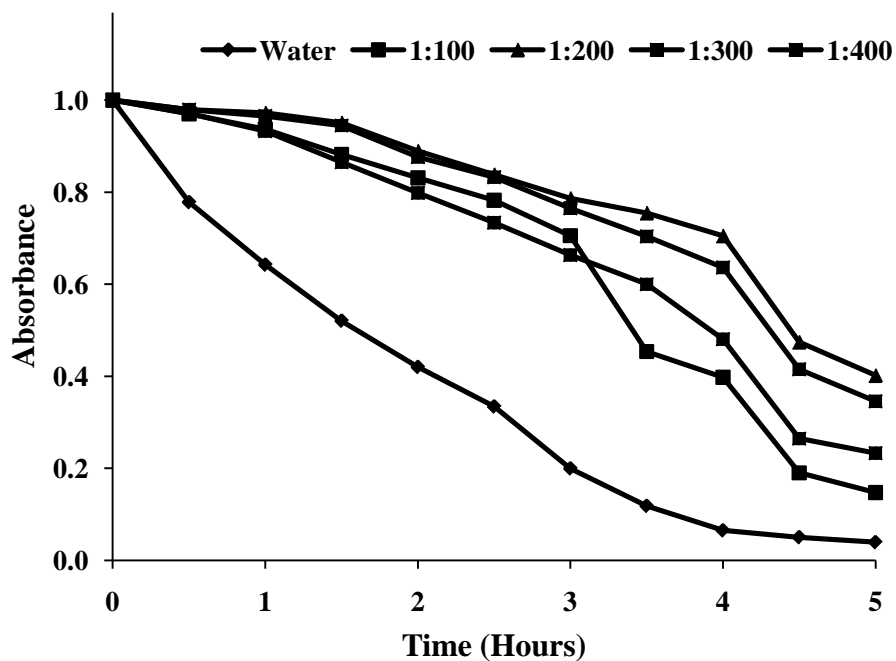
นอกจากนี้การเติมสารช่วยกระจายตัวมีผลต่อการเพิ่มเสถียรภาพของคอลลอยด์จากการทดลองเติม Calgon (Sodium hexametaphosphate) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0, 0.1, 0.3 และ 0.5 น้ำหนักต่อปริมาตรโดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ จากรูปที่ 3.32

และ 3.33 สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ และเปรียบเทียบเสถียรภาพของคอลลอยด์ พบว่าการเติม 0.3% Calgon ในสารละลายโคลโตซาน ในอัตราส่วนโคลโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับคอลลอยด์ได้นานขึ้นประมาณ 150 ชั่วโมง ซึ่งเกิดจากการดูดซับบนผิวของอนุภาคทำให้เกิดประจุไฟฟ้า อีกทั้ง Calgon เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนลบ เมื่อสัมผัสกับผิวของผงที่มีประจุไฟฟ้าลบ ส่งผลให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวอยู่ในคอลลอยด์ได้นานโดยไม่เสียสภาพ

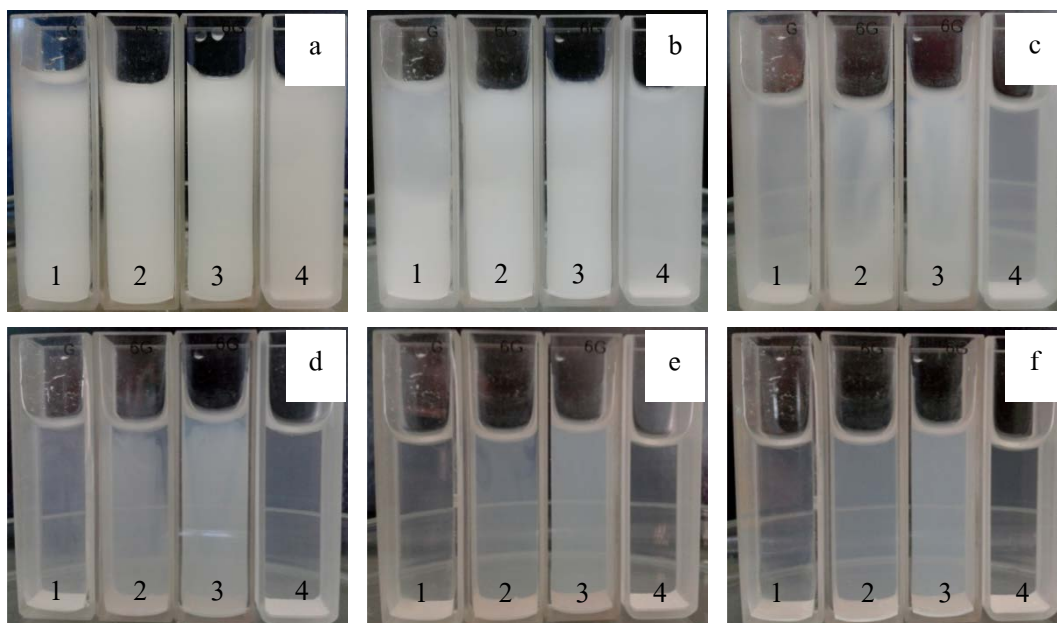
การเกิดประจุบนพื้นผิวอนุภาคยังสามารถควบคุมได้จากการเติมกรดและเบส เพื่อช่วยปรับความเป็นกรดเบสของคอลลอยด์ จากรูปที่ 3.34 และ 3.35 เป็นการแสดงเสถียรภาพของคอลลอยด์ด้วยการปรับความเป็นกรดเบสของคอลลอยด์ที่ pH ต่างๆ ได้แก่ pH 5.5 (ตั้งต้น), 7 และ 9 โดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2 และ 3 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าที่ pH 7 คอลลอยด์มีความเสถียรอยู่ได้นานที่สุด ส่วนที่ pH 9 อนุภาคตกตะกอนอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดการหักล้างกันของประจุไฟฟ้าระหว่างผิวอนุภาค กับสารละลาย ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการหา pH ที่เหมาะสมที่ทำให้คอลลอยด์มีเสถียรภาพได้ดีที่สุดจากการทดสอบหาค่า PZC



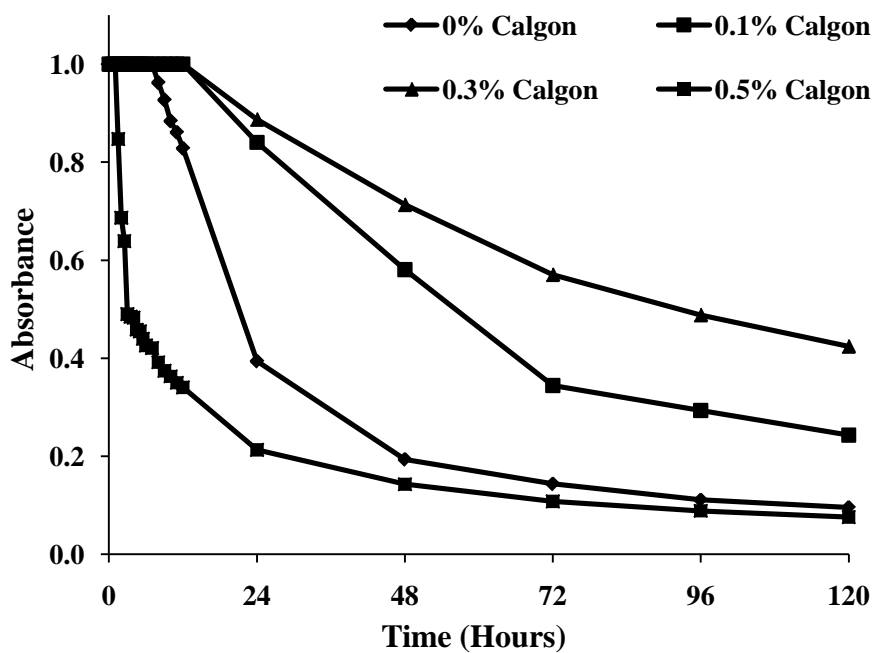
**รูปที่ 3.30** เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 โดยมีสารละลายเป็นโคลโตซานในอัตราส่วนโคลโตซานต่อน้ำ ได้แก่ 1:100(1), 1:200(2), 1:300(3) และ 1:400(4) สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 ชั่วโมง



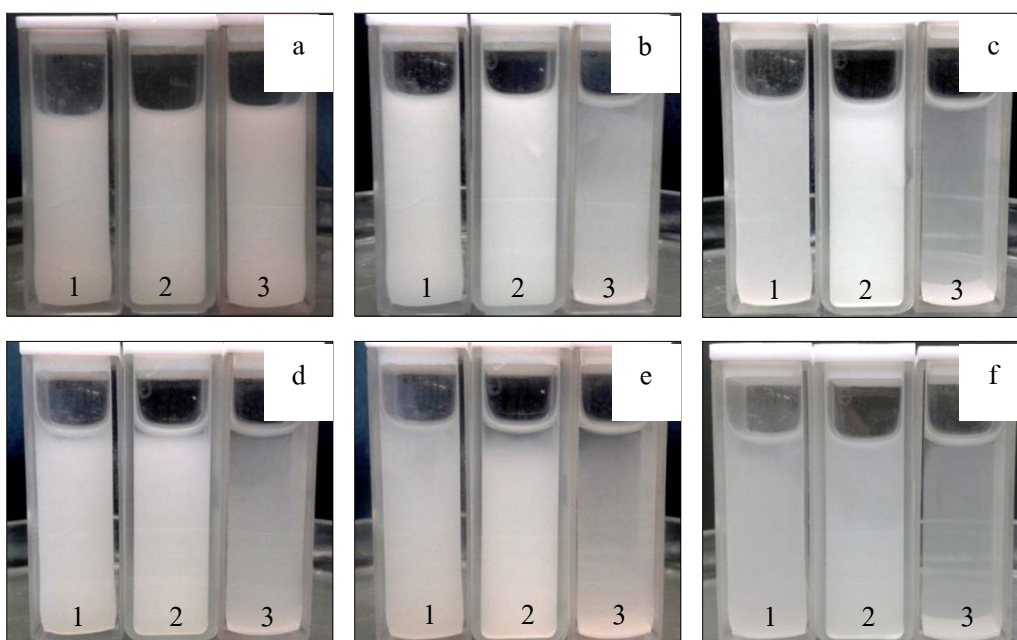
รูปที่ 3.31 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 โดยมีสารละลายเป็นไคโตซานในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำค่าต่างๆ



รูปที่ 3.32 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้ Calgon ความเข้มข้น 0(1), 0.1(2), 0.3(3) และ 0.5(4) %wt สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 24 (c) 36 (d) 48 (e) 72 และ (f) 120 ชั่วโมง

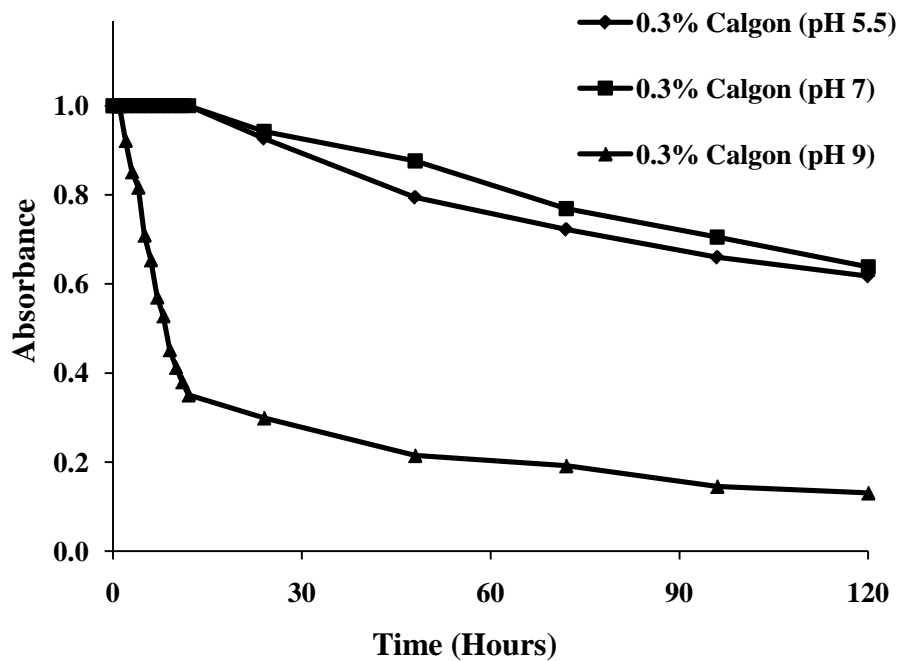


รูปที่ 3.33 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 3.34 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานต่อน้ำ 1:200 โดยใช้ 0.3%Calgon ที่ pH เท่ากับ 5.5(1), 7(2) และ 9(3) สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 24 (c) 36 (d) 48 (e) 72 และ (f) 120 ชั่วโมง





รูปที่ 3.35 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายโคโคซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัว 0.3%Calgon ที่ค่า pH ต่างๆ

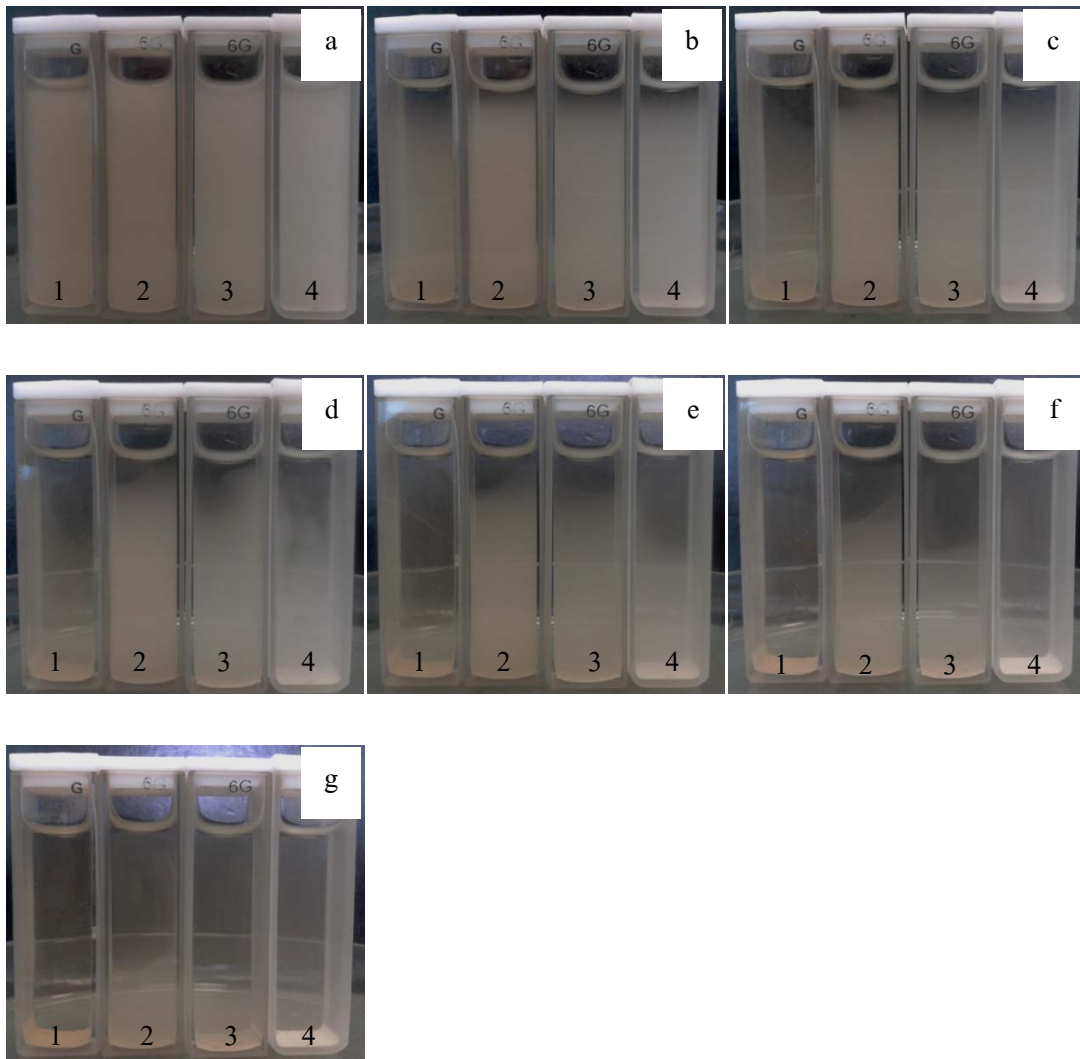
### 3.8.3 ผลการทดสอบเสถียรภาพของอนุภาคคอลลอยด์ TSN40 ที่เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในสารละลายน้ำส้มควันไม้

การทดสอบเสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ผงความเข้มข้น 1 กรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายน้ำส้มควันไม้เจือจางในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำได้แก่ 1:100, 1:200, 1:300 และ 1:400 โดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.36 สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ พบว่าผง TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 มีเสถียรภาพในสารแขวนลอยได้ดีที่สุดเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง และเมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพของผงในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยทดสอบที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 3.37 แสดงให้เห็นว่าผง TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ทำให้ผงเกิดการแขวนลอยดีที่สุด เนื่องจากเกิดกลไก Electrostatic stabilization โดยน้ำส้มควันไม้เข้าไปเพิ่มประจุไฟฟ้าที่ผิวของอนุภาค ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคและไม่ตกตะกอน

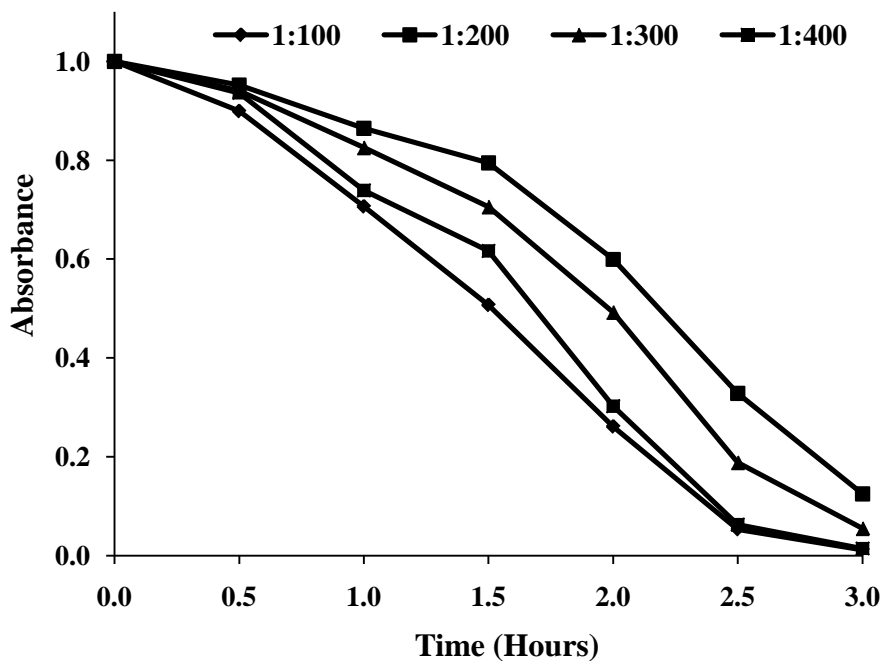
เมื่อมีการเติมสารช่วยกระจายชนิด Calgon ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0, 0.05, 0.1 และ 0.2 น้ำหนักต่อปริมาตรโดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ สังเกตการแขวนลอยที่เวลาต่างๆ และเปรียบเทียบเสถียรภาพของคอลลอยด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.38 และ 3.39 ตามลำดับ พบว่าการเติม 0.1% Calgon ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้กับคอลลอยด์ได้นานขึ้น ซึ่งเกิดจากการดูดซับบนผิวของอนุภาคทำให้เกิดประจุไฟฟ้า จึงส่งผลให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาค ทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวอยู่ในคอลลอยด์ได้นาน โดยไม่เสถียรภาพ

นอกจากนี้การเติมกรดและเบสยังช่วยปรับความเป็นกรดเบสของคอลลอยด์ จากรูปที่ 3.40 และ 3.41 เป็นการแสดงเสถียรภาพของคอลลอยด์ด้วยการปรับความเป็นกรดเบสของคอลลอยด์ที่ pH ต่างๆ ได้แก่ pH 3.98 (ตั้งต้น), 5, 7 และ 9 โดยใช้สัญลักษณ์แทนด้วยหมายเลข 1, 2, 3 และ 4 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าที่ pH 7 คอลลอยด์มีความเสถียรอยู่ได้นานที่สุด ซึ่งผลสอดคล้องกับการหา pH ที่เหมาะสมที่ทำให้คอลลอยด์มีความเสถียรภาพได้ดีที่สุดจากการทดสอบหาค่า PZC เช่นเดียวกับคอลลอยด์ของผงในตัวสารละลายไคโตซาน โดยน้ำส้มควันไม้แตกตัวแล้วให้  $H^+$  มาก (เป็นกรด) จึงเข้าไปเกาะที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ซึ่งที่ค่า pH ประมาณ 3-4 ผงจึงน่าจะตกตะกอนได้ง่าย เนื่องจากเกิดสมดุลของประจุโดยทำให้ผลรวมของประจุที่ผิวของอนุภาคเป็นศูนย์ แต่เมื่อเติมสารช่วยกระจาย ตัวชนิด Calgon ทำให้ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ( $OH^-$  มากขึ้น) โดยที่ค่า pH 5-7 ทำให้อนุภาคเกิดการผลักกันมากขึ้น แต่เมื่อใช้ปริมาณสารช่วยกระจายตัวมากเกินไป (0.2%) ผลที่ได้กลับกัน เนื่องจากการเติมสารช่วยกระจายตัวในปริมาณมากเกินไป จะไปเคลือบผิวของอนุภาคเป็นสองชั้นจึงทำให้ผงตกตะกอนได้ง่าย

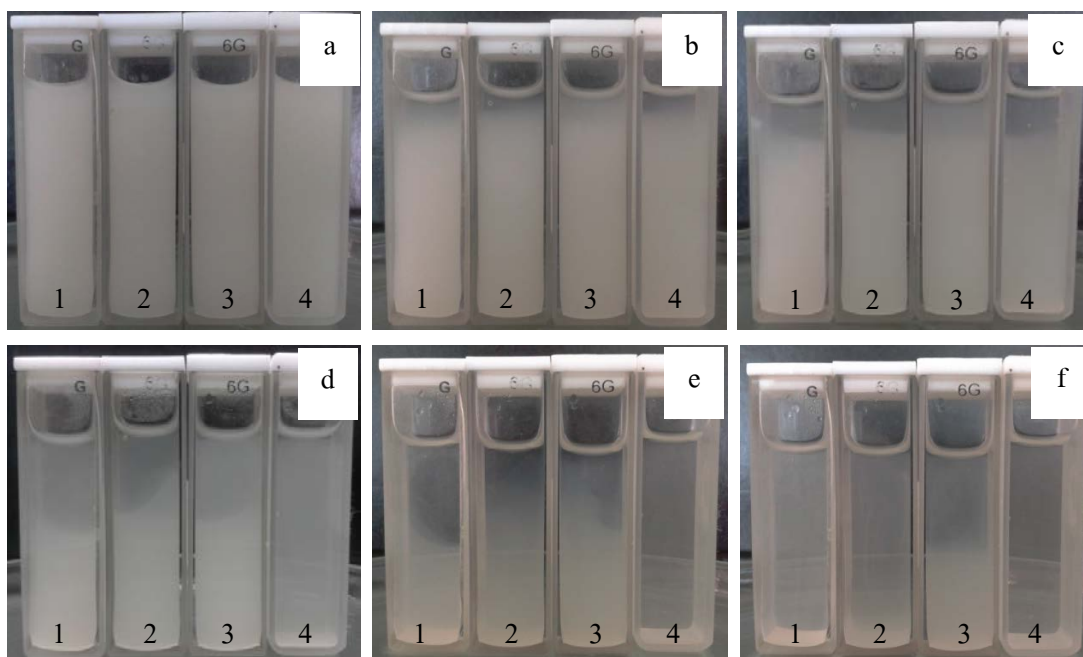
เมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ พบว่าคอลลอยด์ในสารละลายไคโตซานมีเสถียรภาพมากกว่าในน้ำส้มควันไม้ เนื่องจากสารละลายไคโตซานเป็นสารกลุ่มพอลิเมอร์ที่มีค่า pH ประมาณ 5-6 ซึ่งแสดงประจุลบ เมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไอออนลบ จึงส่งผลให้สารละลายมี  $OH^-$  มากขึ้น ส่วนเสถียรภาพในสารละลายน้ำส้มควันไม้ที่มีค่า pH ประมาณ 3-4 จะแตกตัวให้  $H^+$  มาก และเมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon เพื่อเพิ่ม  $OH^-$  ก็ยังคงให้ประจุลบน้อยกว่าในสารละลายไคโตซาน ดังนั้นคอลลอยด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ในสารละลายน้ำส้มควันไม้จึงมีเสถียรภาพน้อยกว่าในสารละลายไคโตซาน



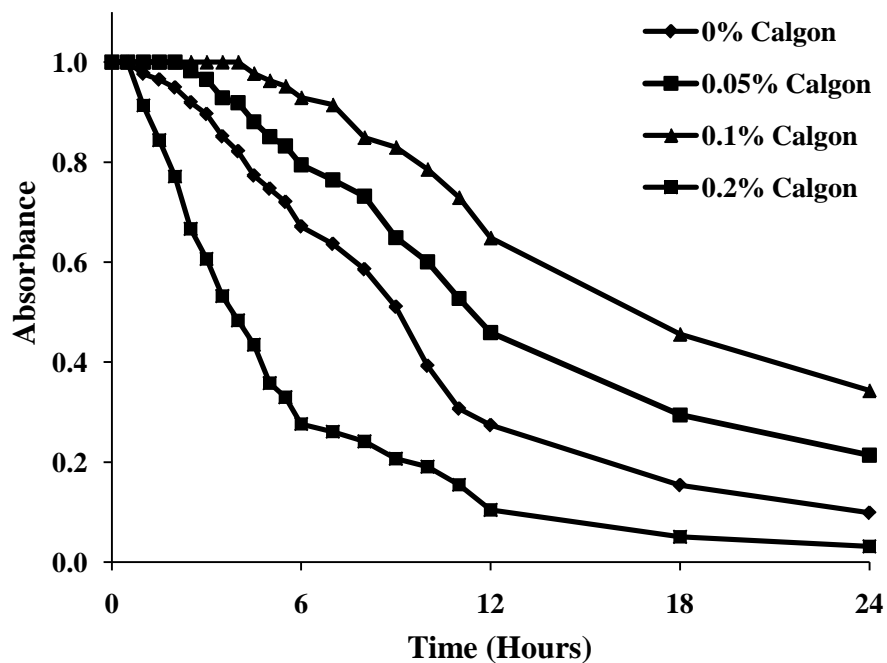
รูปที่ 3.36 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้  
ต่อ น้ำ ได้แก่ 1:100(1), 1:200(2), 1:300(3) และ 1:400(4) ที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น  
(b) 0.5 (c) 1 (d) 1.5 (e) 2 (f) 2.5 และ (g) 3 ชั่วโมง



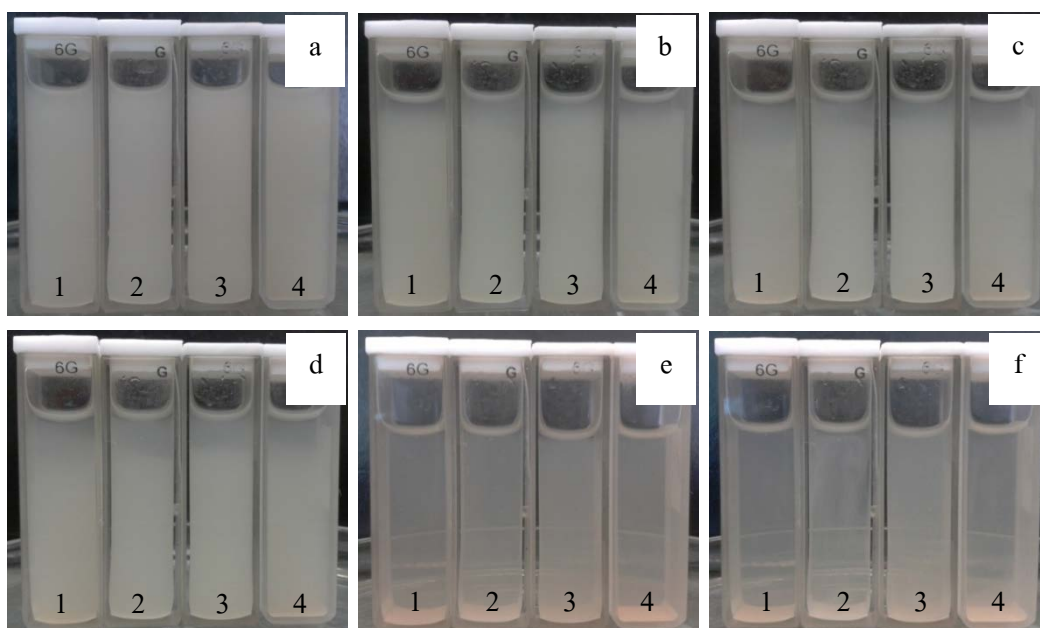
รูปที่ 3.37 เติถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำค่าต่างๆ



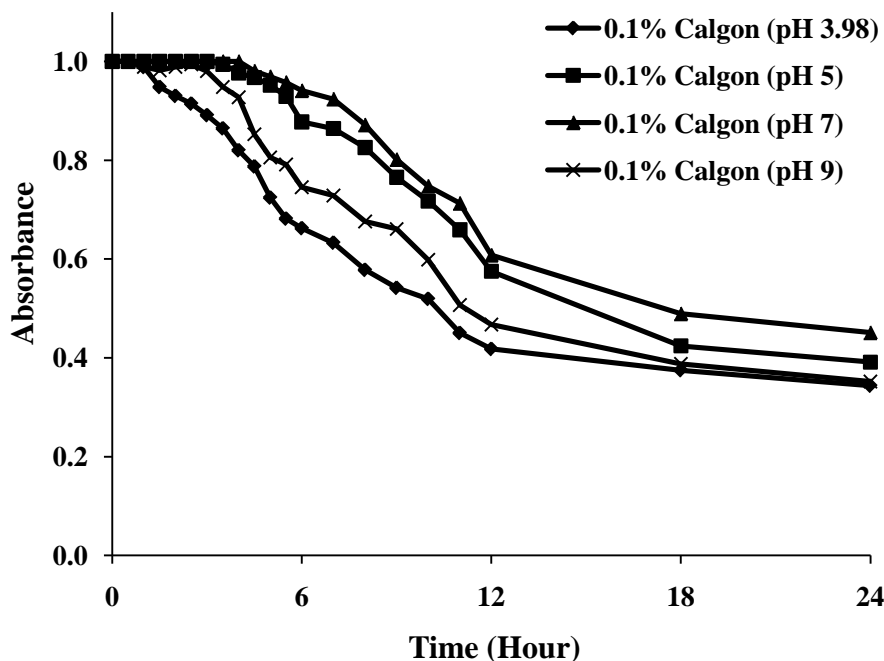
รูปที่ 3.38 เติถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้ Calgon ความเข้มข้น 0(1), 0.05(2), 0.1(3) และ 0.2(4) เปอร์เซ็นต์ สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 3 (c) 6 (d) 12 (e) 18 และ (f) 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.39 เติถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 3.40 เติถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยใช้ 0.1% Calgon ที่ pH เท่ากับ 3.8(1), 5(2), 7(3) และ 9(4) สังเกตที่เวลาต่างๆ (a) เวลาเริ่มต้น (b) 3 (c) 6 (d) 12 (e) 18 และ (f) 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.41 เสถียรภาพของคอลลอยด์ TSN40 ในสารละลายน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ที่ค่า pH ต่างๆ

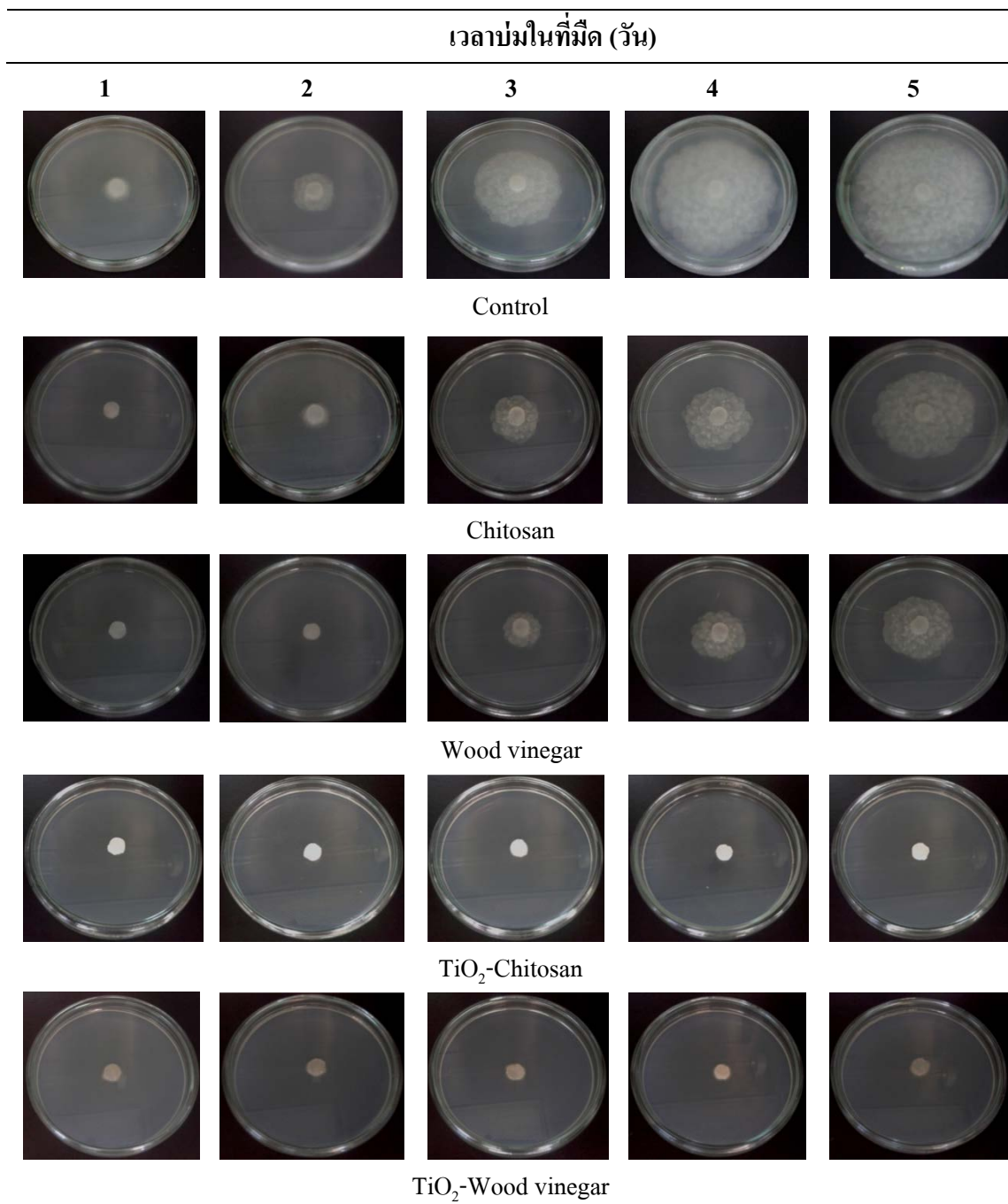
### 3.9 ผลทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยคอลลอยด์ไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ด้วยสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้เพียงอย่างเดียว และคอลลอยด์ TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ ในทุกกรณีใช้สารละลายในอัตราส่วนสารต่อน้ำเท่ากับ 1:200 เปรียบเทียบกับชุดควบคุมเป็นน้ำกลั่น โดยการฉายแสงฟลูออเรสเซนส์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 3.42 พบว่าชุดควบคุมเส้นใยราสามารถโตเต็มที่เมื่อบ่มในตู้มีครบ 5 วัน สำหรับการยับยั้งเชื้อด้วยสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ในขณะที่คอลลอยด์ของ TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้สามารถฆ่าเชื้อราได้ตั้งแต่วันแรกของการบ่ม โดยขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางการเจริญเติบโตของโคโลนีเชื้อรา แสดงดังรูปที่ 3.43 เมื่อนำเชื้อราหลังจากถูกยับยั้งไปถ่ายลักษณะโครงสร้างของเส้นใยราด้วยเครื่อง SEM แสดงในรูปที่ 3.44 จะเห็นว่าเส้นใยราของชุดควบคุมมีลักษณะผิวเรียบ ส่วนเมื่อถูกยับยั้งด้วยสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ เส้นใยราเกิดการแตกหักและผนังเซลล์บางส่วนถูกทำลาย แต่เนื่องด้วยสมบัติของเชื้อราซึ่งสามารถซ่อมแซมตัวเองได้จึงทำให้เชื้อราบางส่วนมีโอกาสรอดชีวิต ซึ่งสามารถสร้างสปอร์ได้อีก สำหรับเชื้อราเมื่อ

ถูกยับยั้งด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ พบว่าเส้นใยราเกิดการแตกหัก และฉีกขาดจนได้รับความเสียหายอย่างรุนแรง ไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าลักษณะของเส้นใยราที่เกิดความเสียหายเกิดจากคอลลอยด์ของผง TSN40 เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจะปลดปล่อยสารออกซิไดซ์ออกมา ได้แก่  $\text{OH}^{\cdot}$  และ  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ซึ่งสารเหล่านี้เข้าไปทำลาย สปอร์ของเชื้อรา และผนังเซลล์ส่งผลให้เชื้อราตาย นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของ TSN40 ยังมีส่วนทำให้เชื้อราตายได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากอนุภาค ผงไปอุดขั้วที่ผิวของเส้นใยจึงทำให้เชื้อราไม่สามารถปล่อยสปอร์ได้ และอนุภาคบางส่วนที่มีขนาดเล็กจะแทรกซึมเข้าไปในผนังเซลล์เพื่อทำลายโครงสร้าง DNA ของเชื้อราจึงเป็นสาเหตุให้เชื้อราตายในที่สุด

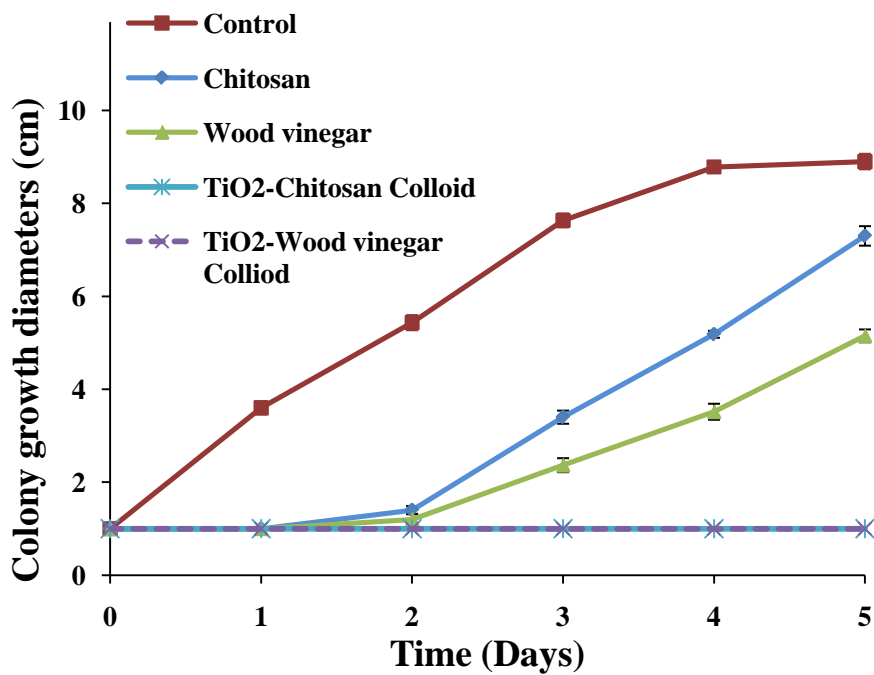
เมื่อทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนใบยางสด จากต้นยางพาราพันธุ์ RRIM 600 อายุ 1 ปี ด้วยการวางเชื้อราที่ถูกยับยั้งบนใบยางสดแล้วบ่มในตู้มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน แสดงดังรูปที่ 3.45 ผลการทดสอบพบว่าชุดควบคุมจะเกิดการลุกลามของเชื้อรา โดยเห็นใบยางสดมีรอยไหม้สีน้ำตาลอย่างชัดเจน และสำหรับการยับยั้งด้วยสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ พบว่าใบยางสดเกิด รอยไหม้ลุกลามน้อยลง แต่เมื่อยับยั้งเชื้อราด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ พบว่าใบยางจะไม่เกิดรอยไหม้ลุกลามจากเชื้อตั้งต้น แต่จะเริ่มพบเชื้อราชนิดอื่นเกิดขึ้นเมื่อบ่ม ในตู้มืดเป็นเวลา 6 วัน ดังนั้นจากการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้สามารถยับยั้งการเกิดโรคใบร่วงจากเชื้อ *Phytophthora* spp. โดยไม่เกิดรอยไหม้ลุกลามจากเชื้อตั้งต้นบนใบยางพารา

สุดท้ายเมื่อทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. บนต้นกล้ายางพาราด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้เปรียบเทียบกับชุดควบคุมซึ่งเป็นน้ำกลั่น หลังจากฉีดพ่นสปอร์ของเชื้อ *Phytophthora* spp. ความเข้มข้น  $2 \times 10^4$  สปอร์ต่อมิลลิลิตร บนใบยางของต้นกล้ายางพาราที่ระยะไว้ 5 วัน แล้วฉีดพ่นคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำ ส้มควันไม้บนใบยาง โดย ให้ต้นยางพาราได้รับแสงจากธรรมชาติ แล้ว สังเกตการติดโรคของต้นยางพาราเป็นเวลา 30 วัน ดังแสดงในรูปที่ 3.46 ซึ่งพบว่าต้นกล้ายางพาราในชุดควบคุมเกิดการติดโรคเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 20 วัน โดยลำต้นเกิดรอยช้ำและมีน้ำยางไหล แสดงดังรูปที่ 3.47a ส่วนใบยางจะเป็นรอยไหม้สีน้ำตาลจากปากใบลุกลามไปยังข้อใบ แสดงดังรูปที่ 3.47b และต้นยางพาราไม่เจริญเติบโต ส่วนต้นกล้ายางพาราที่ฉีดพ่นด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ไม่ติดโรคใบร่วง และต้นยางพาราสามารถเจริญเติบโตได้ดี

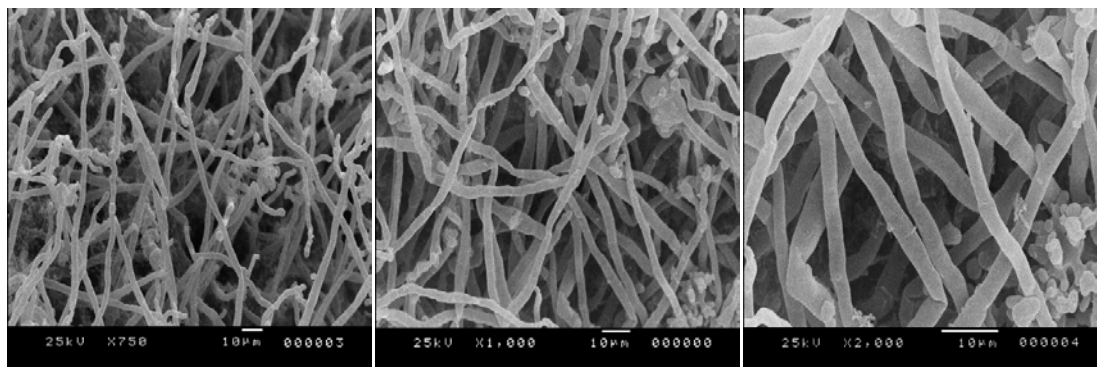


รูปที่ 3.42 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง





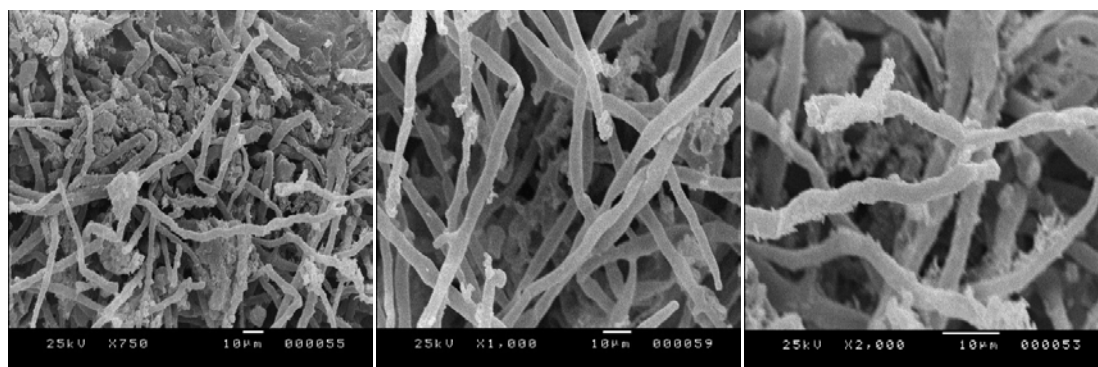
รูปที่ 3.43 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



(a) Control (750x)

(b) Control (1,000x)

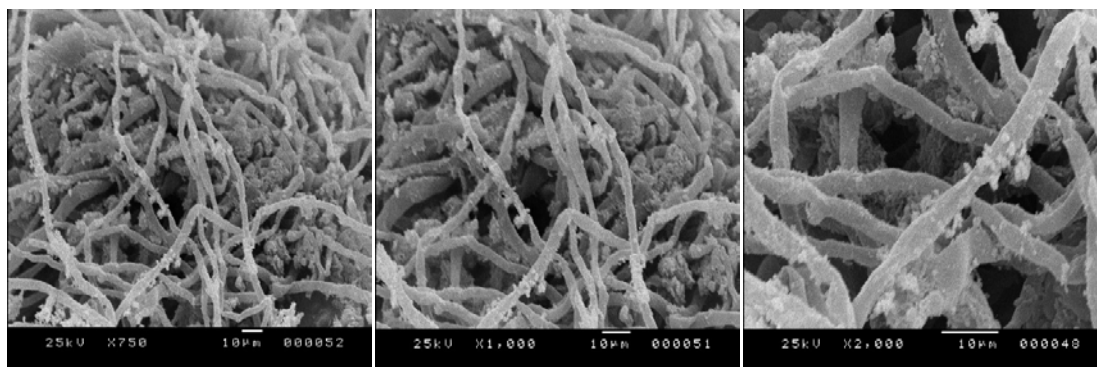
(c) Control (2,000x)



(d) Chitosan (750x)

(e) Chitosan (1,000x)

(f) Chitosan (2,000x)

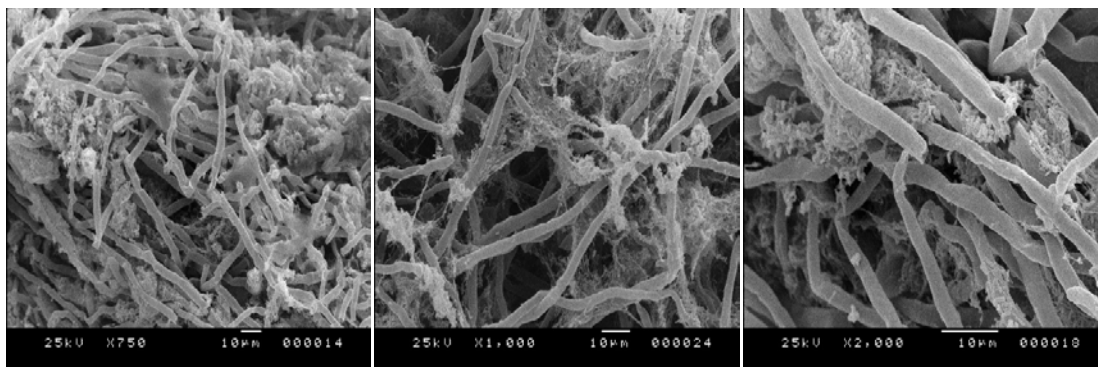
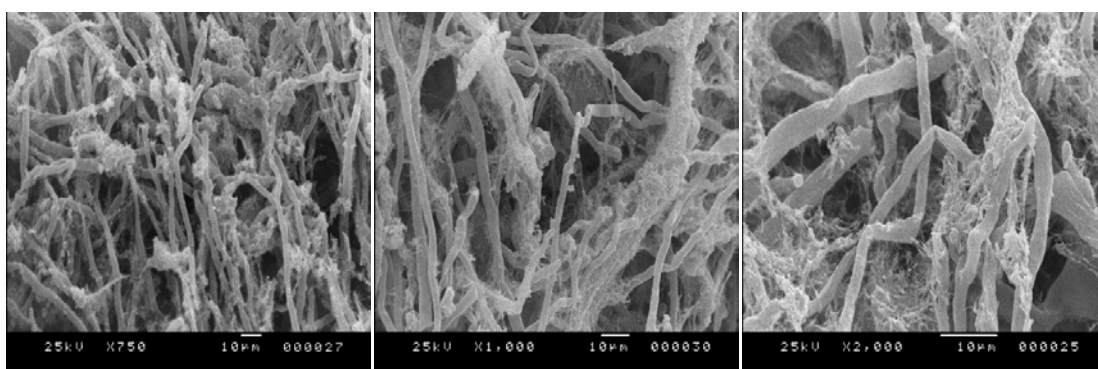


(g) Wood vinegar (750x)

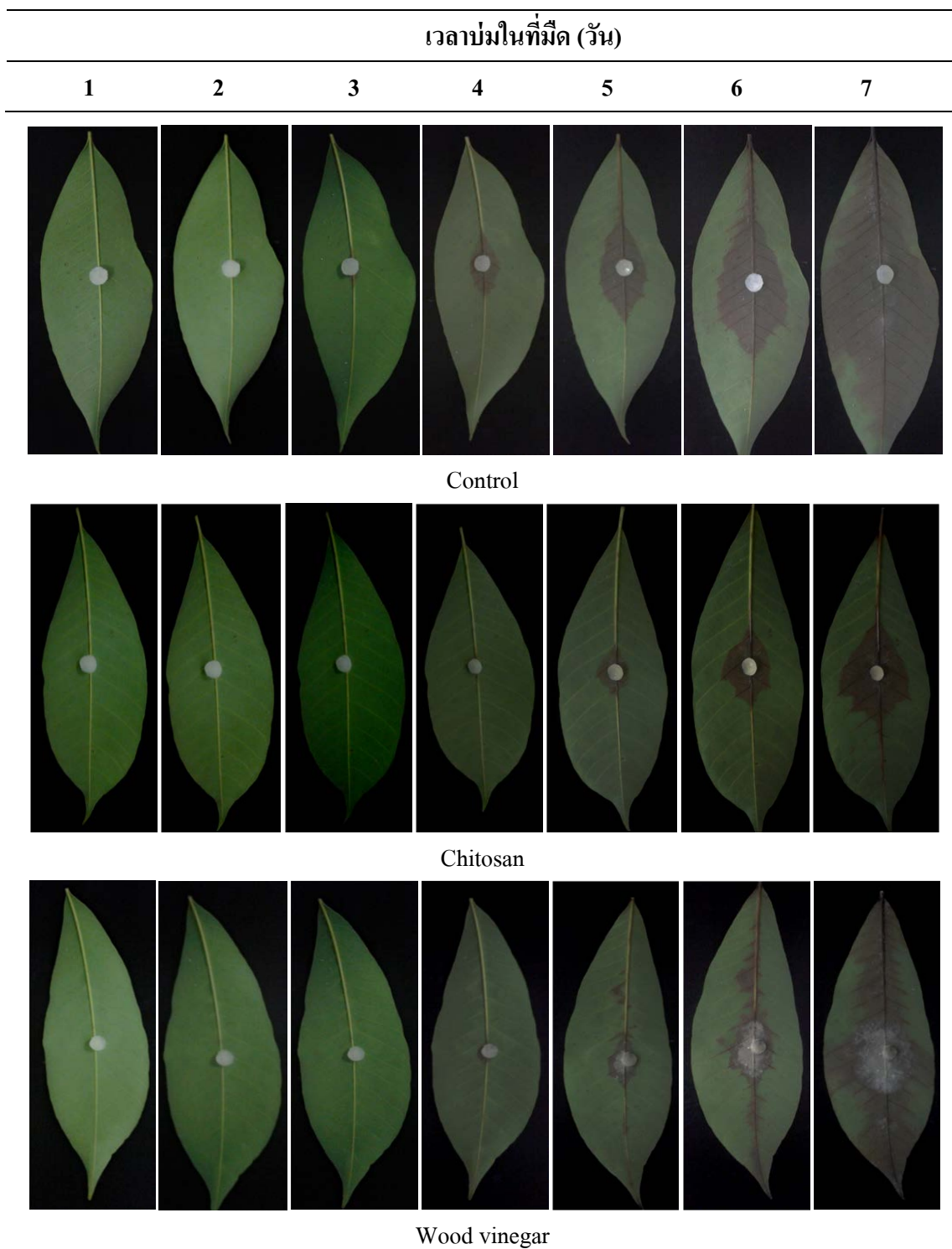
(h) Wood vinegar (1,000x)

(i) Wood vinegar (2,000x)

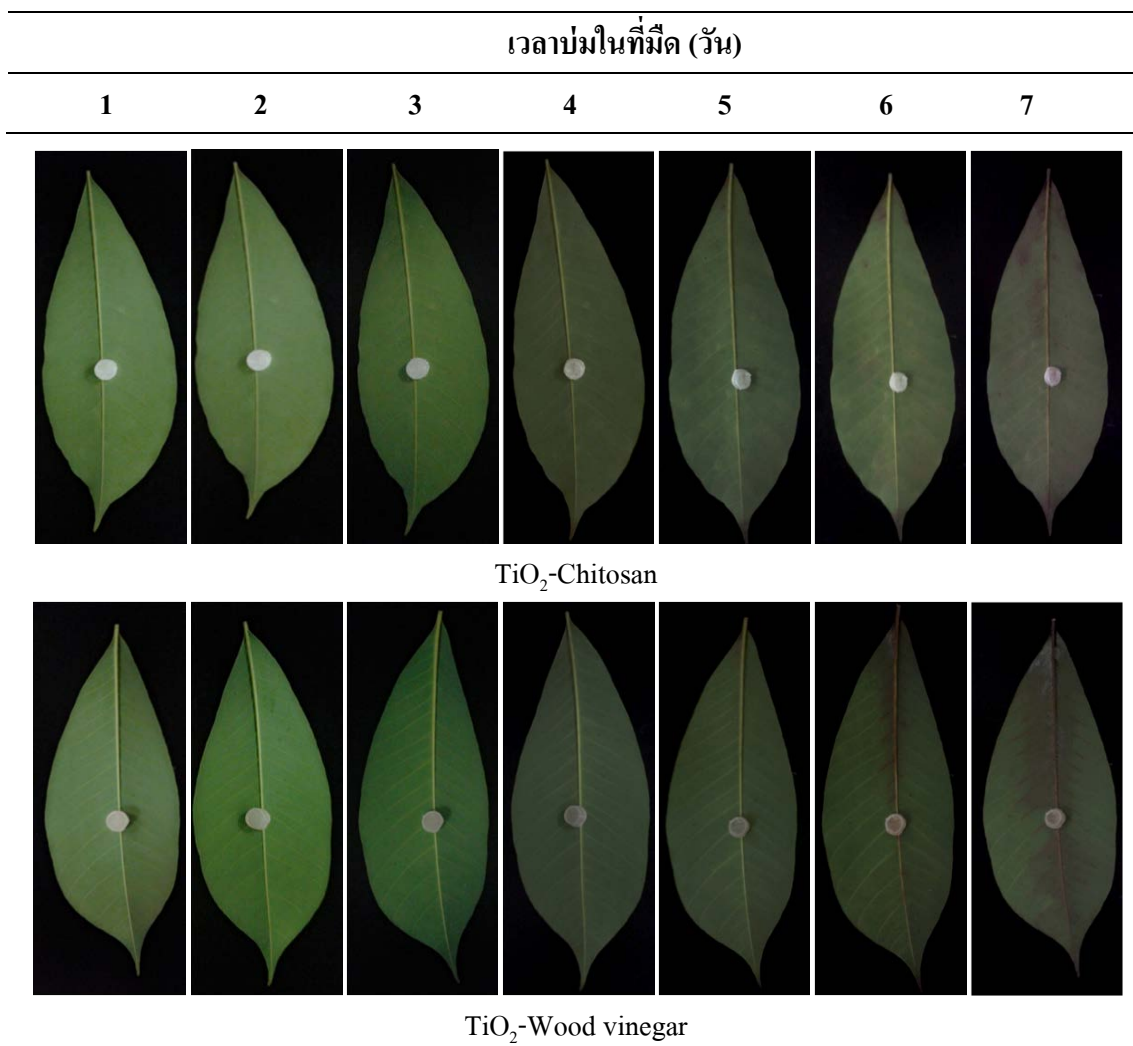
รูปที่ 3.44 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มควันไม้ ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ

(j) TiO<sub>2</sub>-Chitosan (750x)(k) TiO<sub>2</sub>-Chitosan (1,000x)(l) TiO<sub>2</sub>-Chitosan (2,000x)(m) TiO<sub>2</sub>-Wood vinegar (750x) (n) TiO<sub>2</sub>-Wood vinegar (1,000x) (o) TiO<sub>2</sub>-Wood vinegar (2,000x)

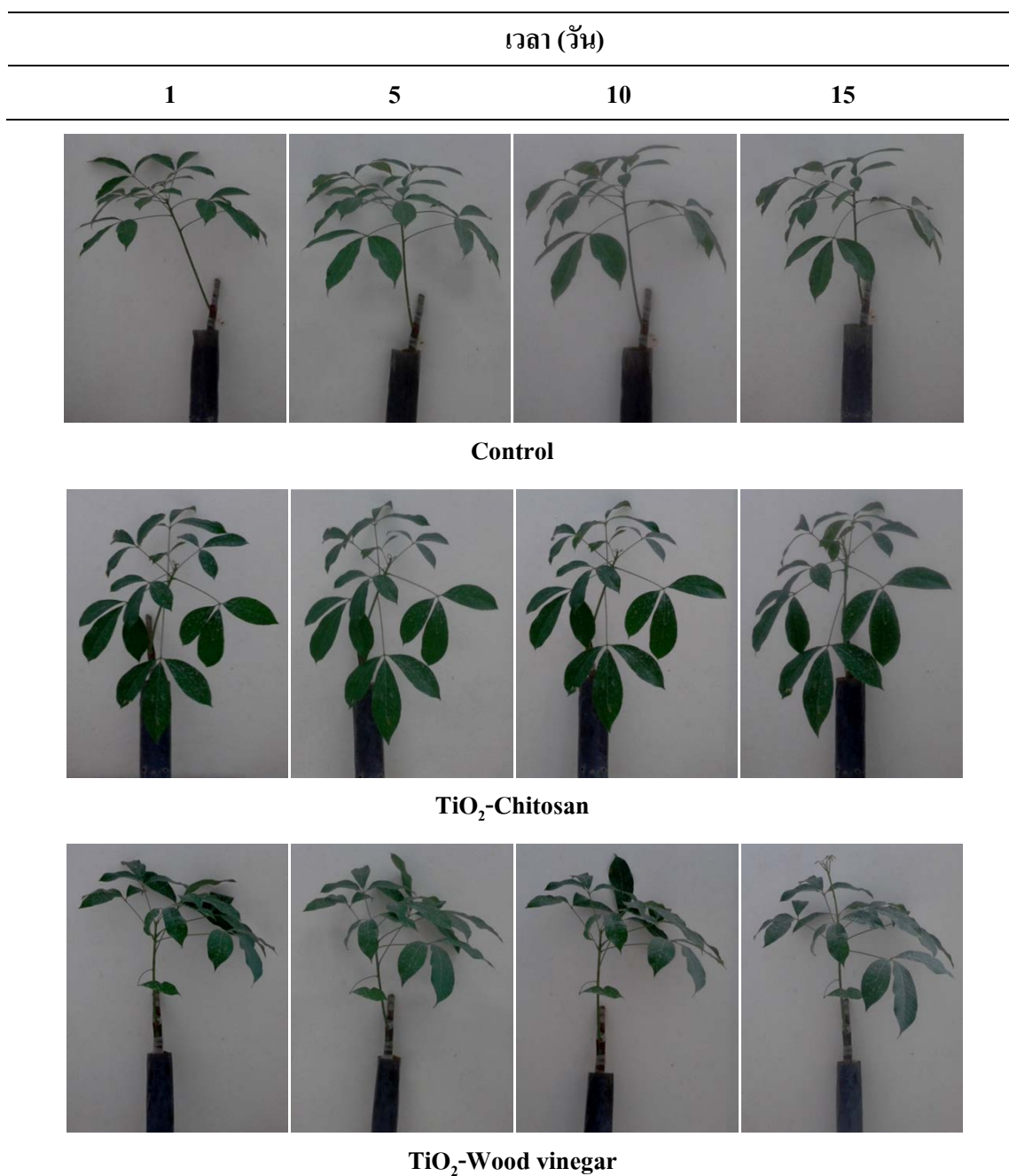
รูปที่ 3.44 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วย คอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายไคโตซานและน้ำส้มคว้นไม้ ภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่กำลังขยายต่างๆ



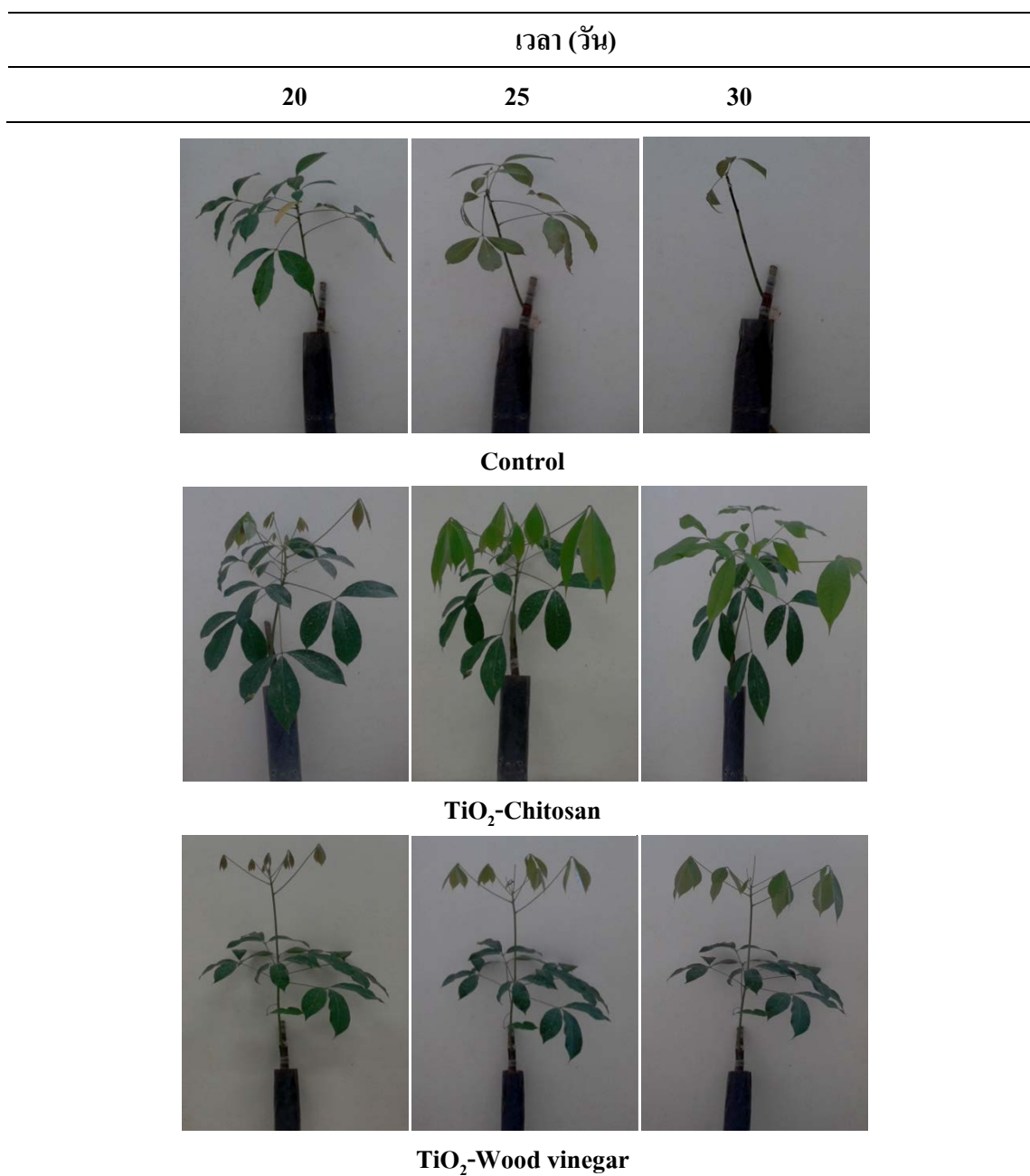
รูปที่ 3.45 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



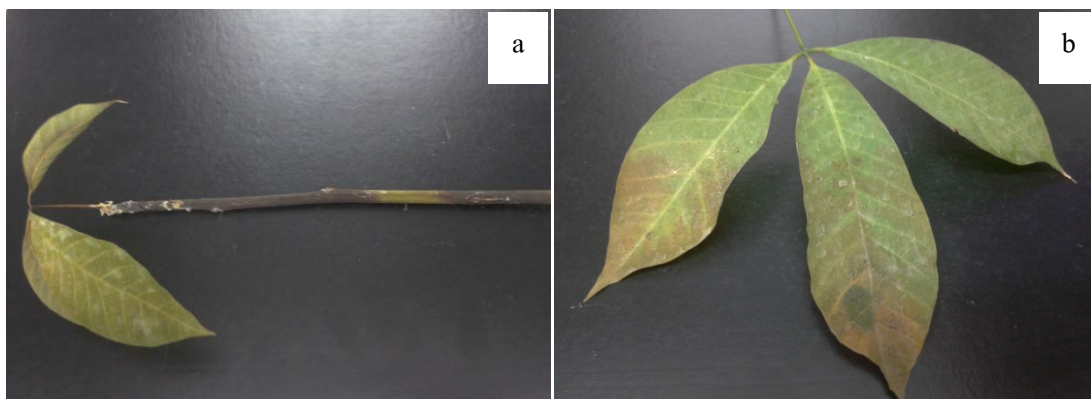
รูปที่ 3.45 (ต่อ) เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง



รูปที่ 3.46 เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 บนใบยางของต้นกล้วยพาราพันธุ์ RRIM 600



รูปที่ 3.46 (ต่อ) เชื้อ *Phytophthora* spp. เมื่อถูกยับยั้งการเจริญเติบโตด้วยคอลลอยด์ต่างๆ ของผง TSN40 บนใบยางของต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600



รูปที่ 3.47 ลักษณะของต้นกล้าอย่างพาราในชุดควบคุมเมื่อติดโรคจากเชื้อ *Phytophthora* spp. ในส่วนต่างๆ (a) ลำต้น และ (b) ใบยาง



## บทที่ 4

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 4.1 บทสรุป

การวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์และ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ป ทินออกไซด์และไนโตรเจน ( $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-N}$ ) ที่มีการแปรค่าปริมาณไนโตรเจน 10-40 mol% ซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการ โซล-เจล เหนืออุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส และนำผงที่สังเคราะห์ได้ทดสอบสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD, XPS, SEM, TEM, FT-IR, UV-Vis DRS วัดศักย์ไฟฟ้าของผงที่สังเคราะห์ได้ด้วย Zeta potential และวัดการดูดซับแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer นำผงที่สังเคราะห์ได้ทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และเลือกสูตรที่มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาสูงสุดไปทดสอบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา และนำไปแขวนลอยในสารละลายโคโคซานและน้ำส้มควันไม้เพื่อศึกษาเสถียรภาพของคอลลอยด์ ภายใต้ความเข้มข้นของโคโคซาน น้ำส้มควันไม้ สารช่วยกระจายตัว และ pH ต่างกัน และสุดท้ายทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ โดยทดสอบบนใบยางสด และต้นกล้ายางพาราพันธุ์ RRIM 600 ผลที่ได้สรุปได้ดังนี้

1. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และผงไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปทินออกไซด์และไนโตรเจนเหนืออุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เกิดโครงสร้างผลึกอะนาเทส และตัวอย่างเหนืออุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเกิดโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอะนาเทสและรูไทล์ การโด๊ปทินออกไซด์และไนโตรเจนมีผลต่อการลดช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ และการโด๊ปไนโตรเจนมีผลต่อการจัดขวางการเปลี่ยนเฟสของอะนาเทสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิสูง และช่วยลดขนาดของอนุภาคให้เล็กลงซึ่งส่งผลดีต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก
2. อุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงขึ้นด้วย ตัวอย่างผงเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงกว่าตัวอย่างผงถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ทั้งภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์

3. การวิเคราะห์ลักษณะของตัวอย่างผงที่สังเคราะห์ได้ พบว่าทุกตัวอย่างมีลักษณะเป็นอนุภาคเล็กๆ มาเกาะกัน และมีขนาดอนุภาคในช่วง 30-100 นาโนเมตร ซึ่งได้รับอิทธิพลจากปริมาณการได้ปในโตรเจน

4. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ปทินออกไซด์และไนโตรเจน ทำให้แถบช่องว่างพลังงานแคบลง ซึ่งพบว่าผง  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-40N}$  เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.98 อิเล็กตรอนโวลต์ และเมื่ออุณหภูมิเผาและปริมาณไนโตรเจนสูงขึ้น ทำให้แถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์แคบลง

5. ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ป 3mol% $\text{SnO}_2$  และ 40mol%N เผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แสดงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงสุด สามารถย่อยสลายสีของเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด 95.3 และ 70.5 เปอร์เซ็นต์ ภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ที่เวลาฉายแสง 80 นาที

6. การเตรียมคอลลอยด์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ในสารละลายโคโตซานและน้ำส้มควันไม้ (0.5% สารละลาย) พบว่าผง  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-40N}$  ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรที่แขวนลอยในสารละลายโคโตซานในอัตราส่วนสารต่อน้ำเท่ากับ 1:200 เมื่อใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon 0.3 เปอร์เซ็นต์ สามารถกระจายตัวได้นานกว่าในน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนสารต่อน้ำเท่ากับ 1:200 เมื่อใช้สารช่วยกระจายตัวชนิด Calgon 0.1 เปอร์เซ็นต์ และพบว่า pH ของสารละลายที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 5-7

7. ผลการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *Phytophthora* spp. ของผงตัวอย่างภายใต้แสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ที่ระยะเวลาฉายแสง 5 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่าง  $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2\text{-40N}$  เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถยับยั้งเชื้อราได้ 100 เปอร์เซ็นต์เช่นเดียวกับเมื่อทดสอบด้วยคอลลอยด์ในสารละลายโคโตซานและน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนสารต่อน้ำเท่ากับ 1:200 เมื่อทดสอบบนใบยางสดภายใต้การฉายแสงฟลูออเรสเซนซ์ พบว่าสามารถยับยั้งเชื้อราได้ 100 เปอร์เซ็นต์ภายในระยะเวลาที่ทดสอบ 7 วัน และเมื่อทดสอบกับต้นกล้วยพาราพันธุ์ RRIM 600 พบว่าภายในระยะเวลาเฝ้าสังเกตการก่อโรค 30 วัน ต้นกล้วยพาราที่ฉีดพ่นด้วยคอลลอยด์ของผง TSN40 ในสารละลายโคโตซานและน้ำส้มควันไม้ไม่ติดโรคและต้นยางพาราสามารถเจริญเติบโตได้ดีเมื่อเทียบกับชุดควบคุม

#### 4.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไป 3mol%SnO<sub>2</sub> และ 40mol%N ให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เพื่อเพิ่มเสถียรภาพของอนุภาคผงในคอลลอยด์
2. ควรศึกษาการทดสอบการกระจายตัวของคอลลอยด์ด้วยเครื่องมืออื่น เช่น เครื่องวัดความขุ่น (Turbidity meter)
3. ควรศึกษาประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราชนิดอื่นที่เป็นสาเหตุของโรคพืชต่างๆ ด้วยผงที่สังเคราะห์ได้

## บรรณานุกรม

- กรมวิชาการเกษตร. 2549. ฐานความรู้ด้านพืช กรมวิชาการเกษตร : ยางพารา. สืบค้นเมื่อ 15 ตุลาคม 2553 จาก [http://www.doa.go.th/pl\\_data/RUBBER/1STAT/st01.html](http://www.doa.go.th/pl_data/RUBBER/1STAT/st01.html).
- กรมส่งเสริมการเกษตร. 2545. ลักษณะทั่วไปของยางพารา : ยางพารา. สืบค้นเมื่อ 15 ตุลาคม 2553 จาก <http://www.doae.go.th/plant/ruber.html>.
- จุฬารัตน์ ไยทองคำ . 2554. การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อขยับยั้งการเกิดเชื้อราสำหรับเลนส์ ของกล้องจุลทรรศน์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตร มหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ธรรมบุญ ศรีทวงศ์ . 2552. ไททานีย: ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม . วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย . สืบค้นเมื่อ 15 ตุลาคม 2553 จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>.
- นัคดา เวชชากุล. 2555. การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. สืบค้นเมื่อ 4 กุมภาพันธ์ 2556 จาก <http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownload>.
- นันทา เจริญเชาว์ เมธินี รัตสาร และนิลุบล บุญหวังช่วย . 2546. ปฏิกิริยาตอบสนองของยางพาราต่อสปอร์และท็อกซินจากเชื้อรา *Phytophthora* spp.. การประชุมวิชาการการอารักขาพืชแห่งชาติ ครั้งที่ 6, 24-27 พฤศจิกายน 2546, หน้า 973-981.
- ยุรฉัตร ยอดโยธี. 2554. การชักนำการต้านทานโรคและการแสดงออกของยีน *PR-1* ในยางพาราโดยใช้ตัวกระตุ้นชนิดต่างๆ . วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์ มหาบัณฑิต , สาขาวิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- รัชณี บุญเรือง . 2552. การยับยั้งราก่อโรคใบร่วงบนต้นยางพาราด้วยสารสกัดจากพืช . สารนิพนธ์การศึกษา มหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ศึกษา , มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ .
- สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร . 2549. โรคและศัตรูที่สำคัญของยางพารา . สืบค้นเมื่อ 4 กันยายน 2553 จาก <http://www.rubberthai.com>.
- สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร . 2555. ข้อมูลพื้นฐานเศรษฐกิจการเกษตร ปี 2555. สืบค้นเมื่อ 2 กุมภาพันธ์ 2556 จาก <http://www.oae.go.th/main.php?filename=index>.
- Alrousan, D.M.A., Lopez, M.I.P., Dunlop, P.S.M., Ibanez, P.F. and Byrne, J.A. 2012. Solar Photocatalytic Disinfection of Water with Immobilised Titanium Dioxide in Recirculating Flow CPC Reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 126-134.

- Blanco, G.J., Fernandez, I.P. and Malato, 2007. R.S. Solar Photocatalytic Detoxification of Water: Recent overview. *Journal Solar Energy Engineering*. 129, 1-12.
- Chen, F., Yang, X. and Wu, Q. 2009. Antifungal Capability of TiO<sub>2</sub> Coated Film on Moist Wood. *Building and Environment*. 44, 1088-1093.
- Chen, K.J., Fang, T.H., Hung, F.Y., Ji, L.W., Chang, S.J., Young, S.J. and Hsiao, Y.J. 2008, The Crystallization and Physical Properties of Al-Doped ZnO Nanoparticles. *Applied Surface Science*. 254, 5791-5795.
- Chen, S., Zhang, S., Zhao, W. and Liu, W. 2009. Study on The Photocatalytic Activity of TiN/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Formed by Ball Milling. *Journal of Nanoparticle Research*. 11, 931-938.
- Darzi, S.J., Mahjoub, A.R. and Sarfi, S. 2012. Visible-Light-Active Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Acid Catalyzed Reaction. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 9, 17-23.
- Duan, Y., Fu, N., Liu, Q., Fang, Y., Zhou, X., Zhang, J. and Lin, Y. 2012. Sn-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116, 8888-8893.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1, 1-21.
- Farrell, K.A. 2001. Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO<sub>2</sub> System. Materials Science and Engineering, Worcester Polytechnic Institute.
- Haghighi, N., Abdi, Y. and Haghighi, F. 2011. Light-induced Antifungal Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/ZnO Nanowires. *Applied Surface Science*. 257, 10096-10100.
- Horn, M., Schwerdtfeger, C.F. and Meagher, E.P. 1972. Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 136, 273-281.
- Hou, L.R., Yuan, C.Z. and Peng, Y. 2007. Synthesis and Photocatalytic Property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotubes Composites. *Journal of Hazardous Materials*. B139, 310-315.
- Hu, Y., Tsai, H.L. and Huang, C.L. 2003. Effect of Brookite Phase on the Anatase-Rutile Transition in Titania Nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 23, 691-696.

- Ibrahim, S.A. and Sreekantan, S. 2010. Effect of pH on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol Gel Method. *Proceedings of ICXRI*. 84-87.
- Jiaqing, G., Dong, Y., Juhong, Z., Daimei, C. and Zhongyi, J. 2009. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity Synthesized by a Facile Wet Chemistry Method. *Materials Research Bulletin*. 44, 146-150.
- Judelson, H.S. and Blanco, F.A. 2005. The Spores of *Phytophthora*: Weapons of the Plant Destroyer. *Nature Review Microbiology*. 3, 47-58.
- Kobayashi, F. and Otake, S. 2012. The Testing of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reaction to Inhibit of *Botryotinia fuckeliana*. *Journal of Agricultural Science*. 4, 274-278.
- Li, M., Huang, Q.Z., Qiu, D.F., Jiao, Z.J. and Meng, Z.H. 2010. Study on Anti-Fungal Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst under Visible Light Irradiation. *Chinese Chemical Letters*. 21, 117-121.
- Lu, I.W., Li, F.B., Guo, T., Lin, L.W., Hou, M.F. and Liu, T.X. 2006. TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Antifungal Technique for Crops Diseases Control. *Journal of Environmental Sciences*. 18, 397-401.
- Maneerat, C. and Hayata, Y. 2006. Antifungal Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Against *Penicillium expansum* in Vitro and in Fruit Tests. *International Journal of Food Microbiology*. 107, 99-103.
- Meagher, E.P. and Lager G.A. 1979. Polyhedral Thermal Expansion in The TiO<sub>2</sub> Polymorphs: Refinement of the Crystal Structures of Rutile and Brookite at High Temperature. *The Canadian Mineralogist*. 17, 77-85.
- Morten, E.S. and Erik, G.S. 2010. Sol-gel Reactions of Titanium Alkoxides and Water: Influence of pH and Alkoxy Group on Cluster Formation and Properties of the Resulting Products. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 53, 487-497.
- Naeini, Y.S., Aminzare, M., F.G. Fard, Khorasanizadeh, F. and Salahi, E. 2012. Suspension Stability of Titania Nanoparticles Studied by UV-Spectroscopy Method. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 9, 62-68.
- Othman, S.H., Rashid, S.A., Ghazi, T.I.M and Abdullah, N. 2012. Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications. *Journal of Nanomaterials*. 718214, 1-10.

- Pilar, F.I., Inmaculada, P.L. and Irene, F.G. 2009. Solar Photocatalytic Processes for Water Disinfection. OECD Conference on Potential Environmental Benefits of Nanotechnology: Fostering Safe Innovation-Led Growth. 1-24.
- Rajaa, A.A, Fakhir, R.H. and Fatima A.Z. 2009. Antifungal Activity of Titanium Dioxide Photocatalysis Against *Fusarium oxysporum* f.sp.*lycopersici*. *Euphrates Journal of Agriculture Science*. 3, 14-26.
- Rattanakam, R. and Sithisuntorn, S. 2009. Visible-Light-Sensitive N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Prepared by a Mechanochemical Method: Effect of a Nitrogen Source. *Research on Chemical Intermediates*. 35, 263-269.
- Senthilnathan, J. and Philip, L. 2010. Photocatalytic Degradation of Lindane under UV and Visible Light using N-Doped TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 161, 83-92.
- Shahini, S., Askari, M. and Sadrezhaad, S.K. 2011. Gel-Sol Synthesis and Aging Effect on Highly Crystalline Anatase Nanopowder. *Bulletin of Material Science*. 34, 1189-1195.
- Sheng, Q., Yuan, S., Zhang, J. and Chen, F. 2006. Synthesis of Mesoporous Titania with High Photocatalytic Activity by Nanocrystalline Particle Assembly. *Microporous and Mesoporous Materials*. 87, 177-184.
- Tada, H., Nishio, O., Kubo, N., Matsui, H., Yoshihara, M., Kawahara, T., Fukui, H. and Ito, S. 2007. Dispersion Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Covered with SiO<sub>x</sub> Monolayers in Water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 306, 274-280.
- Thangavelu, K., Annamalai, R. and Arulnandhi, D. 2013. Preparation and Characterization of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powder by Sol-Gel Precipitation Route. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 3, 636-639.
- Tristantini, D., Slamet, R. and Mustikasari, W. 2011. Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle with PEG and SiO<sub>2</sub> for Anti-fogging and Self-cleaning Application. *International Journal of Engineering & Technology*. 11, 80-85.
- Tso, C.P., Zhung, C.M., Shih, Y.H., Tseng, Y.M., Wu, S.C. and Doong, R.A. 2010. Stability of Metal Oxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. *Water Science & Technology*. 61.1, 127-133.
- Vijayalakshmi, R. and Rajendran, V. 2012. Synthesis and Characterization of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *Archives of Applied Science Research*. 4, 1183-1190.

- Wang, E., He, T., Zhao, L., Chen, Y. and Cao, Y. 2011. Improved Visible Light Photocatalytic Activity of Titania Doped with Tin and Nitrogen. *Journal of Materials Chemistry*. 21, 144-150.
- Yaithongkum, J., Kooptarnond, K., Sikong, L. and Kantachote, D. 2011. Photocatalytic Activity Against *Penicillium Expansum* of Ag-doped  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ . *Advanced Materials Research*. 214, 212-217.
- Zhang, Q., Gao, L. and Guo J. 2000. Effect of Hydrolysis Conditions on Morphology and Crystallization of Nanosized  $\text{TiO}_2$  Powder. *Journal of the European Ceramic Society*. 20, 2153-2158.
- Zhang, Y., Gan, H. and Zhang, G. 2011. A Novel Mixed-Phase  $\text{TiO}_2/\text{Kaolinite}$  Composites and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 172, 936-943.
- Zhang, Z., Wang, X., Long, J., Gu, Q., Ding, Z. and Fu, X. 2010. Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers. *Journal of Catalysis*. 276, 201-214.
- <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>: สืบค้นเมื่อ 12 ตุลาคม 2553
- <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>: สืบค้นเมื่อ 15 ตุลาคม 2553
- <http://www.antonio.licciulli.unile.it>: สืบค้นเมื่อ 15 ตุลาคม 2553
- <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>: สืบค้นเมื่อ 25 ตุลาคม 2553
- [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric\\_Stabilization.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electro-Steric_Stabilization.jpg): สืบค้นเมื่อ 25 ตุลาคม 2553
- [http://depts.washington.edu/solgel/image/courses/MSE\\_502/Ch\\_2/figure\\_2.22.JPG](http://depts.washington.edu/solgel/image/courses/MSE_502/Ch_2/figure_2.22.JPG): สืบค้นเมื่อ 25 ตุลาคม 2553
- [http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta\\_potential/zeta\\_potential\\_lde.html](http://www.malvern.com/labeng/technology/zeta_potential/zeta_potential_lde.html): สืบค้นเมื่อ 25 ตุลาคม 2553
- <http://chitosan.igetweb.com/index.php?mo=3&art=226292>: สืบค้นเมื่อ 27 กรกฎาคม 2553
- [http://www.yangparatrang.com/2012/05/blog-post\\_674.html](http://www.yangparatrang.com/2012/05/blog-post_674.html): สืบค้นเมื่อ 3 พฤศจิกายน 2553
- <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs18A.html>: สืบค้นเมื่อ 9 กุมภาพันธ์ 2556
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue): สืบค้นเมื่อ 11 กุมภาพันธ์ 2556



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก . ตารางแสดงความเข้มข้นเฉลี่ยของสารละลายเมทิลีนบลู ที่รับแสงยูวีและฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น ( $C_0$ ) เท่ากับ  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลารับแสง (C)

ตาราง ก.1 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	$C/C_0$			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.667	0.593	0.453	0.405
TS	0.946	0.887	0.731	0.563
TSN10	0.746	0.689	0.532	0.461
TSN20	0.688	0.633	0.490	0.428
TSN30	0.800	0.759	0.612	0.479
TSN40	0.882	0.816	0.697	0.514

ตาราง ก.2 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	$C/C_0$			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.732	0.651	0.553	0.486
TS	0.970	0.839	0.751	0.707
TSN10	0.850	0.730	0.629	0.571
TSN20	0.801	0.680	0.559	0.502
TSN30	0.879	0.757	0.660	0.598
TSN40	0.926	0.775	0.688	0.608

ตาราง ก.3 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์  
เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	$C/C_0$			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.950	0.796	0.613	0.491
TS	0.905	0.717	0.532	0.399
TSN10	0.838	0.608	0.463	0.373
TSN20	0.688	0.472	0.351	0.251
TSN30	0.743	0.514	0.406	0.317
TSN40	0.793	0.554	0.420	0.343

ตาราง ก.4 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ ของผง  
สังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	$C/C_0$			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.959	0.835	0.702	0.586
TS	0.921	0.792	0.652	0.553
TSN10	0.913	0.788	0.634	0.520
TSN20	0.741	0.671	0.552	0.391
TSN30	0.801	0.707	0.605	0.439
TSN40	0.861	0.745	0.620	0.488

ตาราง ก.5 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงยูวีในเวลาต่างๆ ของผงสังเคราะห์  
เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	C/C <sub>0</sub>			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.608	0.460	0.380	0.253
TS	0.523	0.424	0.353	0.232
TSN10	0.450	0.394	0.333	0.196
TSN20	0.411	0.335	0.280	0.145
TSN30	0.385	0.294	0.247	0.100
TSN40	0.338	0.252	0.187	0.047

ตาราง ก .6 ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อได้รับแสงฟลูออเรสเซนซ์ในเวลาต่างๆ  
ของผงสังเคราะห์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ผงตัวอย่าง	C/C <sub>0</sub>			
	20 นาที	40 นาที	60 นาที	80 นาที
TP	0.974	0.854	0.752	0.658
TS	0.926	0.818	0.680	0.565
TSN10	0.880	0.726	0.597	0.456
TSN20	0.840	0.668	0.547	0.369
TSN30	0.795	0.605	0.496	0.326
TSN40	0.774	0.555	0.452	0.295

ภาคผนวก ข . ตารางแสดง ค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และค่าการดูดซับแสงของผง ตัวอย่าง ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อ มิลลิิตรที่แขวนลอย ในสารละลายโคโคซานและน้ำส้มควันไม้ ในอัตราส่วน สาร ต่อ น้ำ ปริมาณความเข้มข้นของ Calgon และ pH ต่างๆ

ตาราง ข.1 ค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ใน น้ำกลั่นที่ pH 7

Run	Mobility	Zeta Potential (mV)	Rel. Residual
1	-1.15	-14.68	0.0253
2	-1.13	-14.48	0.0251
3	-1.00	-12.81	0.0249
4	-1.27	-16.27	0.0310
5	-1.58	-20.25	0.0135
6	-1.43	-18.36	0.0294
7	-1.39	-17.77	0.0141
8	-1.29	-16.46	0.0188
9	-1.50	-19.18	0.0231
10	-1.40	-17.95	0.0185
<b>Mean</b>	-1.31	-16.82	0.0024
<b>STD. Error</b>	0.06	0.73	0.0019
<b>Combined</b>	-1.31	-16.78	0.0090

ตาราง ข.2 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 เตรียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ผงความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แขนงลอยในสารละลายไคโตซาน ในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำต่างๆ

อัตราส่วน ไคโตซาน	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)									
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Water	0.778	0.642	0.520	0.420	0.334	0.200	0.118	0.065	0.050	0.039
1:100	0.970	0.937	0.882	0.831	0.782	0.705	0.454	0.398	0.190	0.147
1:200	0.979	0.972	0.951	0.889	0.838	0.787	0.755	0.705	0.475	0.402
1:300	0.980	0.965	0.945	0.876	0.832	0.765	0.704	0.637	0.415	0.346
1:400	0.971	0.932	0.865	0.798	0.734	0.664	0.600	0.480	0.264	0.233
1:500	0.874	0.773	0.691	0.560	0.427	0.376	0.268	0.213	0.114	0.085

ตาราง ข.3 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แขนงลอยในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยมี Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ

Calgon	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)										
	2	4	6	8	10	12	24	48	72	96	120
0	1.000	1.000	1.000	1.000	0.884	0.861	0.828	0.394	0.194	0.144	0.111
0.1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.840	0.581	0.344	0.293
0.3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.887	0.713	0.571	0.488
0.5	0.687	0.639	0.490	0.485	0.363	0.350	0.340	0.213	0.143	0.108	0.089

ตาราง ข.4 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร แขนงลอยในอัตราส่วนไคโตซานต่อน้ำ 1:200 ด้วย 0.3% Calgon ที่ pH ต่างๆ

pH	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)										
	2	4	6	8	10	12	24	48	72	96	120
5.5	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.887	0.713	0.571	0.488	0.424
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.942	0.776	0.636	0.505	0.438
9	0.922	0.785	0.657	0.576	0.521	0.151	0.133	0.115	0.095	0.082	0.064

ตาราง ข.5 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรแขวนลอยในสารละลายน้ำส้มควันไม้ในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำต่างๆ

อัตราส่วน น้ำส้มควันไม้	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)					
	0.5	1	1.5	2	2.5	3
1:100	0.899	0.706	0.507	0.261	0.053	0.012
1:200	0.952	0.864	0.794	0.599	0.328	0.125
1:300	0.940	0.825	0.706	0.492	0.188	0.055
1:400	0.936	0.739	0.616	0.302	0.063	0.014

ตาราง ข.6 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรแขวนลอยในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 โดยมี Calgon ที่ความเข้มข้นต่างๆ

Calgon	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)							
	2	4	6	8	10	12	18	24
0	0.949	0.919	0.896	0.851	0.822	0.773	0.747	0.720
0.05	1.000	0.983	0.965	0.929	0.919	0.881	0.851	0.832
0.1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.977	0.963	0.952
0.2	0.771	0.667	0.606	0.532	0.483	0.435	0.358	0.330

ตาราง ข.7 ค่าการดูดซับแสงของผง TSN40 ความเข้มข้น 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรแขวนลอยในอัตราส่วนน้ำส้มควันไม้ต่อน้ำเท่ากับ 1:200 ด้วย 0.1%Calgon ที่ค่า pH ต่างๆ

pH	ค่าการดูดซับแสงที่เวลาต่างๆ (ชั่วโมง)							
	2	4	6	8	10	12	18	24
3.98	0.930	0.914	0.891	0.864	0.820	0.787	0.724	0.682
5	1.000	1.000	1.000	0.994	0.977	0.967	0.952	0.930
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.981	0.969	0.958
9	0.989	0.994	0.980	0.948	0.928	0.853	0.806	0.792







ภาคผนวก ง. ผลงานที่ตีพิมพ์

## Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub>/N – Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

L. Sikong<sup>1,4,a</sup>, H. Panritdam<sup>1,b</sup>, J. Chungsiripom<sup>2,c</sup> and S. Te-chato<sup>3,d</sup>

<sup>1</sup>Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>3</sup>Department of Plant Science, Faculty of Natural, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>4</sup>NANOTECH Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand

<sup>a</sup>lek.s@psu.ac.th, <sup>b</sup>Hataithip.p@hotmail.com, <sup>c</sup>juntima.c@psu.ac.th, <sup>d</sup>sompong.t@psu.ac.th

**Keyword:** Photocatalytic activity; Sol-gel method; Visible light; SnO<sub>2</sub>/N doped TiO<sub>2</sub>

**Abstract:** SnO<sub>2</sub>/N – doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by the modified sol-gel method. Tin tetrachloride pentahydrate, urea and polyethylene glycol were used as precursors and calcined at a temperature of 500 °C for 2 h for making powders. Different interstitial amount of nitrogen additives were in range of 0 to 40 mol%N. The XRD patterns show the TiO<sub>2</sub> nanocomposites are anatase phase. It was also apparent that doped nitrogen has an effect on crystallite size and band gap energy on absorbed light wavelength leading of enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles. The result showed 20 mol%N of TiO<sub>2</sub> nanocomposites exhibited high photocatalytic activity, redshift in adsorption edge and a small crystallite size.

### Introduction

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of the most popular and promising materials in photocatalytic application, solar cells, water and air purification, self - cleaning surfaces and gas sensing because of its high photocatalytic activity, stability, non-toxic and low cost [1-3]. The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> depends of crystal structure, particle size distribution, morphology, surface area, porosity and surface hydroxyl group density [4-5]. However, TiO<sub>2</sub> can be activated only in the ultraviolet region due to its large energy band gap of 3.2 eV for anatase, which seems to have a problem on activity with solar light since it contained only 3-5% UV light, many approaches have been applied to improve the visible light response of TiO<sub>2</sub>. Recently, most TiO<sub>2</sub> photocatalysts have been doped with metals, non-metals and polymer or co-doped with several ions into TiO<sub>2</sub> such as SnO<sub>2</sub> addition focused on decreasing the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs using TiO<sub>2</sub> based heterogeneous catalysis materials, nitrogen is one of the most effective approaches in improving properties and photocatalytic of TiO<sub>2</sub> in visible light regions and PEG addition can also improve catalyst performance such as crystal structure, crystal size, porosity and surface area [6-10]. A large number of techniques have been used to prepare of TiO<sub>2</sub> nanoparticles such as sol-gel, hydrothermal method and spray deposition. Every method has its own advantages and disadvantages. Sol-gel is one of the most successful techniques because good homogeneity, low processing temperature and low cost [11]. In this paper, we report on the synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by using a modified sol-gel method. SnO<sub>2</sub>, polyethylene glycol (PEG) and urea as source of nitrogen doping agent in TiO<sub>2</sub> nanocomposite. The samples have been characterized using XRD, SEM, FT-IR, Laser scattering particle size analyzer and UV-vis spectrophotometer. Phase, morphology, energy band gap, particle size and photocatalytic activity of the samples were investigated. The nitrogen concentrations are varied 0-40 mol% whereas the amount of SnO<sub>2</sub> and PEG were fixed at 3 mol% and 1.0 g, respectively.

## Experimental

### Reagents and materials

Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich), tetrachloride pentahydrate ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Fluka Sigma-Aldrich) and polyethylene glycol having an average of molecular weight 4000 (PEG-4000, commercial grade) were used as starting materials. Ethanol (99.9%, Merck Germany) was used as a solvent and urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 90%, Fluka Sigma-Aldrich) as a source of nitrogen doping agent.

### Preparation of $\text{TiO}_2$ nanocomposites powders

- $\text{TiO}_2$  (TP): 2 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  was added drop wise into the stirring solution containing 8.9 ml TTIP in 143 ml ethanol to fix pH at 8-9. The mixture was continuously stirred at room temperature until a clear and homogeneous solution was obtained.
- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (TS): A mixture composed of TTIP 8.9 ml, ethanol 143 ml, and  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.3155 g was stirred for 15 min and then 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and PEG4000 1.0 g were added to get the pH 6-7 and further stirred for 45 min.
- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{N}$  (TSN): 10, 20, 30 and 40 mol% of N samples were symbolized as TSN10, TSN20, TSN30 and TSN40, respectively and were prepared in the same way TS.

Three types of sols were precipitated then filtered and dried by a domestic microwave oven at 150 W for 30 min until white  $\text{TiO}_2$  powders were obtained. Finally, as received powders were ground using mortar in order to reduce the agglomerate grains and then calcined at 500 °C for 2 h with a heating rate of 10°C/min.

### Materials Characterization

The morphology and particle size of synthesized powders were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) (Quanta400) and particle size analyzer (Mattersizer 2000), respectively. The infrared spectra were recorded using Fourier-transformed infrared spectrophotometer (EQUINOX55, Bruker, Germany) in diffused reflectance mode at 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  with KBr as blank, the phase composition was characterized using an x-ray diffractometer (XRD) (Phillips X'pert MPD, Cu-K). The crystallite size was calculated by the Scherer equation, Eq.1, [12]

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

Where D is the average crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of the Cu  $K_\alpha$  line (0.15406),  $\theta$  is the Bragg angle and  $\beta$  is the full-width at half-maximum (FWHM) in radians. The band gap ( $E_g$ ) was derived from the diffused reflectance spectra measured by using UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401). The spectra were recorded in diffused reflectance mode with  $\text{BaSO}_4$  as a reference. The band gap energies of the catalyst were calculated by the Planck's equation, Eq.2, [13]

$$E_g = hc/\lambda = 1239.8/\lambda \quad (2)$$

Where  $E_g$  is the band gap of the sample (eV) and  $\lambda$  is the wavelength corresponding to the absorption edge (nm).

### Photocatalytic activity test

Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  nanocomposites powders was evaluated from an analysis of the photodegradation of methylene blue (MB) aqueous solution. In a typical experiment, MB solution having an initial concentration of  $1 \times 10^{-5}$  M was mixed with 0.0375 g of photocatalyst powder an indicator for 1 h to achieve adsorption/desorption equilibrium before being irradiated under the UV lamp (black light) of 50 W and fluorescent lamp of 50 W. The distance between the testing substrate and the light source was 32 cm. The photocatalytic reaction test was in the dark chamber by UV and visible light irradiation at the various times for 20-80 min. After being centrifuged, supernatant solution was measured for MB absorption at 665 nm using a UV-vis spectrophotometer. The percentage of degradation of MB is calculated by Eq. 3[14].

$$\text{Percentage of degradation} = 100(C_0 - C)/C_0 \quad (3)$$

Where  $C_0$  is the concentration of MB aqueous solution at beginning ( $1 \times 10^{-5}$  M) and  $C$  is the concentration of MB aqueous solution after exposure.

## Results and Discussion

### Characterization

XRD patterns of the  $\text{TiO}_2$  powders in all case calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 2 h are present in Fig. 1. All samples have shown similar peaks with the highest peak at  $25.43^\circ$  (JCPDS, NO. 0755-4) which indicates as anatase phase. This result indicated un-doped and  $\text{SnO}_2$  doped  $\text{TiO}_2$  have crystallite sizes about 14 nm. On the other hand, the adding nitrogen has significantly affects on crystallite size of about 20-55 nm for the anatase phase. Moreover, the addition of nitrogen also influences particle size of powders. When the content of nitrogen was 0, 10, 20, 30 and 40 mol%, the particle size of samples were 1071, 549, 178, 1432 and 1865 nm, respectively. It can be seen that particle size decreased with the amount of nitrogen to reach a minimum at 20mol%N (TSN20 powder) and then increased with further increase in the amount of nitrogen. Morphologies of TP, TS and TSN revealed by SEM micrographs are shown in Fig. 2. All samples have a similar morphology, in that they consist of the agglomeration of smaller particles. Cluster sizes of the as-synthesized catalyst are strongly dependent on the content of nitrogen.

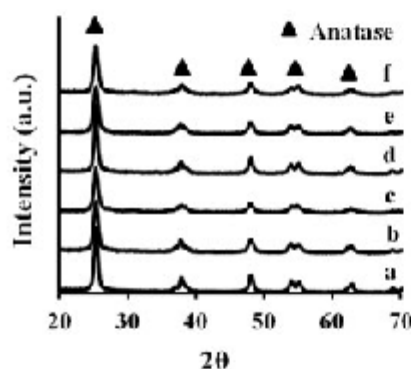


Fig. 1 XRD patterns of (a) TP, (b) TS, (c) TSN10 (d) TSN20, (e) TSN30 and (f) TSN40 powders

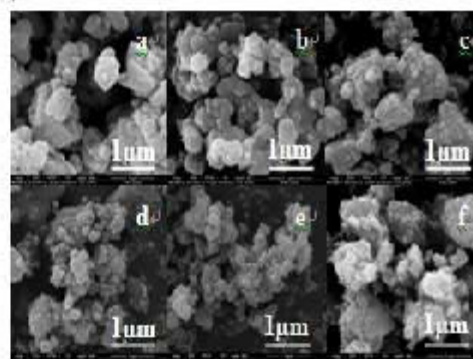


Fig. 2 SEM images of (a) TP, (b) TS, (c) TSN10 (d) TSN20, (e) TSN30 and (f) TSN40 powders (magnification 40,000x)

FT-IR spectra of all the synthesized titanium dioxide powders in the range  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  wave number are shown in Fig. 3. The large broad band at  $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the stretching vibration of surface OH 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 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 new small peaks located at  $1440\text{ cm}^{-1}$ . This peak should be assigned to the bending vibration mode of the N-H bending, indicate the doping of nitrogen atom into the samples which might be formed by doping nitrogen with the absorbed  $\text{H}_2\text{O}$ . The peaks at  $649\text{--}485\text{ cm}^{-1}$  correspond to the vibration of Ti-O [15-16].

The ultraviolet-visible (UV-vis) spectra of  $\text{TiO}_2$  powders were illustrated in Fig. 4. It was found that nitrogen doping caused significant absorption shifts into visible region compared to the absorption threshold of the synthesized un-doped nitrogen. It can be seen that all synthesized  $\text{TiO}_2$  powders have an effect on the UV-vis spectra, especially in the case of TSN10 and TSN20 specimens. Therefore,  $E_g$  of TP powders (3.18 eV) is nearly at the same value with the commercial anatase TP powders (3.20 eV). The more amount of nitrogen doping, leading to the reduction of band gap energy from 3.15 to 3.03 eV.

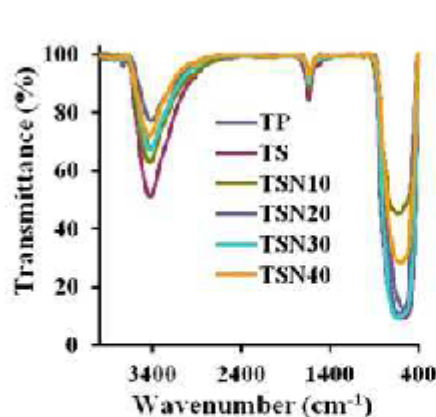


Fig. 3 FT-IR spectra of the synthesized TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders

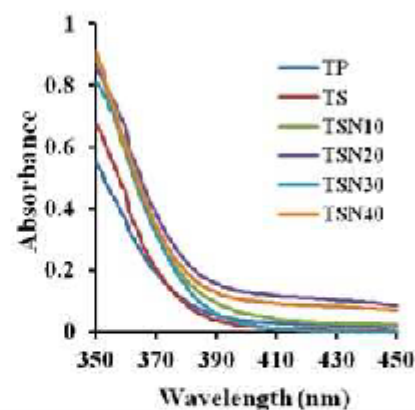


Fig. 4 UV-visible absorbance spectra of the synthesized TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders

#### Photocatalytic activity

The photocatalytic activity was evaluated using degradation of MB solution under UV and visible light irradiations during 0-80 min shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. TSN20 powder exhibits the best decomposition results under both light sources irradiations. After 80 min of testing, the degradation percentages of TSN20 powders under UV and visible light irradiations were 74.85% and 60.92% compared to those of TP powders of 50.87% and 41.41%, respectively. The possible explanation for good photocatalytic activity is that the nitrogen atoms in the doped TiO<sub>2</sub> lattice have substituted oxygen atoms with increasing nitrogen percent concentration doped contents [6]. We conclude that 20 mol%N is the best condition for SnO<sub>2</sub>/N- doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst having a reasonable band gap, small crystallite and particle sizes and high degree of crystallinity of anatase phase.

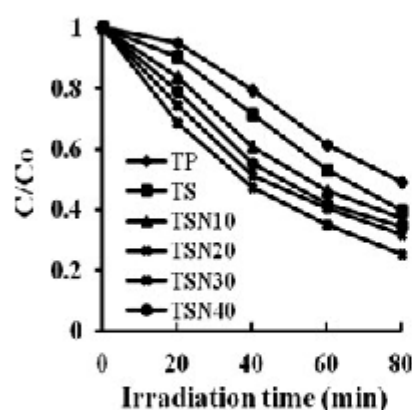


Fig. 5 Photocatalytic activity of the synthesized TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders under UV irradiation

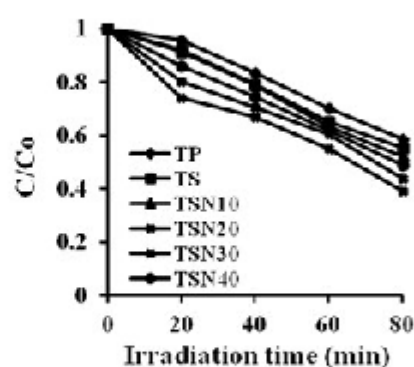


Fig. 6 Photocatalytic activity of the synthesized TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders under visible light irradiation

### Conclusions

Pure TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> doped with 10-40 mol%N nanocomposite powders were prepared by the modified sol-gel method and calcined at temperature of 500 °C for 2 h. The XRD patterns result that TiO<sub>2</sub> nanocomposites have 100% anatase phase. TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> with 20mol%N showed high photocatalytic activity in the degradation of MB for 80 min and its degradation rate was about 74.85% and 60.92% under UV and visible light irradiations, respectively. The addition of nitrogen atoms influences on crystallite and grain sizes and crystallinity of the anatase phase, resulting in a good photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/N – doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

### Acknowledgement

The authors would like to acknowledge NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University and Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Thailand for financial support of this research.

### Reference

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk: *J Photoch Photobio C*. Vol. 1 (2000), p. 1-21.
- [2] M. Gratzel: *J Photoch Photobio C*. Vol 4 (2003), p. 145–153.
- [3] M. Gohin, E. Allain, N. Chemin and I. Maurin: *J Photoch Photobio A*. Vol. 216 (2010), p. 142–148.
- [4] A.R. Ranga and V. Dutta: *Sol Energ Mat Sol C*. Vol. 91 (2007), p. 1075–1080.
- [5] W. Chen, D. Hua, T. Jun-ying and Z. Ji-mei: *Trans Nonferrous Met SOC China*. Vol. 16 (2006), p. 728-731.
- [6] Y. Wang, G. Zhou, T. Li, W. Qiao and Y. Li: *Catal Commu*. Vol. 10 (2009), p. 412–415.
- [7] J. Yuan, M. Chen, J. Shi and W. Shangguan: *Int J of Hydrogen Energ*. Vol. 31 (2006), p. 1326–1331.
- [8] P. Cheng, C. Deng, M. Gu and X. Dai: *Mater Chem Phys*. Vol. 107 (2008), p. 77–81.
- [9] S.H. Hwang, C. Kim and J. Jang: *Catal Commu*. Vol. 12 (2011), p. 1037–1041.
- [10] S. Bu, Z. Jin, X. Liu, L. Yang and Z. Cheng: *Mater Chem Phys*. Vol. 88 (2004), p. 273–279.
- [11] D. Tristantini and R. Mustikasari: *Int J Eng Tech*. Vol 11 (2011), No: 2.
- [12] N. Arconada, A. Duram, S. Suarez, R. Portela, J.M. Coronado, B. Sanchez and Y. Castro: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 86 (2009), p. 1–7.
- [13] R. Rattanakam and S. Supothina: *Res Chem Intermed*. Vol. 35 (2009), p. 263–269.
- [14] L. Sikong, B. Kongreong, D. Kantachote and W. Sutthisripok: *Energ Res J I*. Vol. 2 (2010), p. 120-125.
- [15] J. Yaithongkum, K. Kooptamond, L. Sikong and D. Kantachote: *Adv Mater Res*. Vol. 214 (2011), p. 212-217.
- [16] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen and Z. Jiang: *Mater Res Bull*. Vol. 44 (2009), p. 146–150.

**Key Engineering Materials II**

10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489

**Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub>/N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles**

10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.22





The 10<sup>th</sup> International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering  
The 6<sup>th</sup> International Conference on Earth Resources Technology  
"Sciences and Technologies Towards 2012" : PSU-IC 2012

May 9-11, 2012, Songkhla, Thailand

## Preparation and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/N- doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Lek Sikong<sup>1,4,a</sup>, Hataithip Pauritdam<sup>1,b</sup>, Juntima Chungsiriporn<sup>2,c</sup>  
and Sompong Te-chato<sup>3,d</sup>

<sup>1</sup>Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>3</sup>Department of Plant Science, Faculty of Natural, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

<sup>4</sup>NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand

<sup>a</sup>lek.s@psu.ac.th, <sup>b</sup>hataithip.p@hotmail.com, <sup>c</sup>juntima.c@psu.ac.th, <sup>d</sup>sompong.t@psu.ac.th

**Abstract:** SnO<sub>2</sub>/N doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts was developed by a sol-gel method. The synthesized of SnO<sub>2</sub>/N doped photocatalysts were characterized by XRD, SEM, UV-vis and FT-IR. The crystalline phase of TiO<sub>2</sub> nanocomposite calcined at the temperature of 600 °C for 2 h with a heating rate of 10°C/min comprised of mixed anatase and rutile phases. It was also found that doped nitrogen has an effect on phase content of anatase phase which it increased with the nitrogen contents to reach a maximum at 30mol%N and then decreased with further increase in the amount of nitrogen. UV-vis results showed that light absorbed wavelength was shifted up to 400 nm with increasing nitrogen contents. The bandgap energy of TiO<sub>2</sub> nanocomposite also decreased from 3.20-2.98 eV with an increase in the nitrogen contents. The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanocomposite was estimated through the degradation of methylene blue (MB) under UV and visible-light irradiations, respectively. The result showed 40mol%N of TiO<sub>2</sub> nanocomposite exhibited good photocatalytic activity under the both light sources irradiations and redshift in adsorption edge.

**Key Words:** Photocatalytic activity / Sol-gel method / Visible light / SnO<sub>2</sub>-N doped

### 1. INTRODUCTION

In recent years, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is used in wide application in photocatalyst, self-cleaning surfaces, solar cells, water and air purification, gas sensing and optical coating [1-4] because of its

unique properties such as good photocatalytic activity, chemical stability, non-toxic nature, large band gap and low cost [5-6]. The TiO<sub>2</sub> has three different crystal structures: anatase, rutile and brookite. Two crystal structure of TiO<sub>2</sub>, anatase and rutile are usually used in photocatalyst. The structure of anatase and rutile showed a higher photocatalytic activity. In studying of TiO<sub>2</sub>, it is known that the mixed structure of anatase and rutile can increase the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. For example a product of commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles (Degussa P25) consisting of mixed 80% anatase and 20% rutile phases has been proven to be good photocatalytic activity [7-8]. More recently, most TiO<sub>2</sub> photocatalysts have been doped with noble metals, non-metals and polymer or co-doped with several ions into TiO<sub>2</sub> such as SnO<sub>2</sub> addition focused on decreasing the recombination rate of between the electrons and holes because the electrons on the conduction band of TiO<sub>2</sub> can be trapped to SnO<sub>2</sub> cluster, nitrogen leading to a spectral shift towards the visible regions and PEG addition can also improve catalyst performance such as crystal structure, crystal size, surface area and porosity [9-11]. The sol-gel method is considered as an effective approach for the prepared of immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles because good homogeneity, low processing temperature and low cost [12]. In the present experiments, we report on the synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by using a sol-gel method. SnO<sub>2</sub>, polyethylene glycol (PEG) and urea as source of nitrogen doping agent in TiO<sub>2</sub> nanocomposite. The samples have been characterized using XRD, SEM, FT-IR and UV-vis

spectrophotometer. Phase, morphology, energy band gap and photocatalytic activity of the samples were investigated. The nitrogen concentrations are varied 0-40 mol% whereas the amount of SnO<sub>2</sub> and PEG4000 were fixed at 3 mol% and 0.0025 mol%, respectively.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Reagents and materials

Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 99.95%, Fluka Sigma-Aldrich), tetrachloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 98%, Fluka Sigma-Aldrich) and polyethylene glycol having an average of molecular weight 4000 (PEG4000, commercial grade) were used as starting materials. Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.9%, Merck Germany) was used as a solvent and urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 90%, Fluka Sigma-Aldrich) as a source of nitrogen doping agent.

### 2.2 Preparation of TiO<sub>2</sub> nanocomposite powders

- TiO<sub>2</sub> (TP): 2M NH<sub>4</sub>OH was added drop wise into the stirring solution containing 8.9 ml TTIP in 143 ml ethanol to fix pH at 8-9. The mixture was continuously stirred at room temperature until homogeneous solution was obtained.
- TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (TS): A mixture composed of TTIP 8.9 ml, ethanol 143 ml, and SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.3155 g was stirred for 15 min and then 2M NH<sub>4</sub>OH and PEG4000 1.0 g were added to get the pH 6-7 and further stirred for 45 min.
- TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/N (TSN): 10, 20, 30 and 40 mol% of N samples were symbolized as TSN10, TSN20, TSN30 and TSN40, respectively and were prepared in the same way TS.

Three types of sols were precipitated then filtered and dried by a domestic microwave oven at 150 W for 30 min until white TiO<sub>2</sub> powders were formed. Finally, as received powders were ground using mortar in order to reduce the agglomerate grains and then calcined at 600 °C for 2 h with a heating rate of 10°C/min for 2 h.

### 2.3 Materials Characterization

A Scanning Electron Microscope (SEM) (Quanta400) was used to observe the particle morphology. 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, crystal structure and phase composition were characterized using an x-ray diffractometer (XRD) (Phillips X'pert MPD, Cu-K). The crystallite size was calculated by the Scherrer equation, Eq.1, [13]

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

Where  $D$  is the average crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of the Cu K<sub>α</sub> line (0.15406),  $\theta$  is the Bragg angle and  $\beta$  is the full-width at half-maximum

(FWHM) in radians. The band gap ( $E_g$ ) was derived from the diffused reflectance spectra measured by using UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401). The spectra were recorded in diffused reflectance mode with BaSO<sub>4</sub> as a reference. The band gap energies of the catalyst were calculated by the Planck's equation, Eq.2, [14]

$$E_g = hc/\lambda = 1239.8/\lambda \quad (2)$$

Where  $E_g$  is the band gap of the sample (eV) and  $\lambda$  is the wavelength corresponding to the absorption edge (nm).

### 2.3 Photocatalytic activity test

Photocatalytic activity was evaluated from an analysis of the photodegradation of MB aqueous solution. In a typical experiment, MB solution having an initial concentration of 1x10<sup>-5</sup> M was mixed with 0.0375 g of photocatalyst powder. The suspensions was kept in the dark for 60 min to achieve adsorption/desorption equilibrium before being irradiated under the UV lamp (black light) of 50 W and fluorescent lamp of 50 W. The distance between the testing substrate and the light source was 32 cm. The photocatalytic reaction test was in the dark chamber by UV and visible light irradiation at the various times for 20-80 min. After being centrifuged, supernatant solution was measured for MB absorption at 665 nm using UV-vis spectrophotometer (GENESYS™105). The percentage of degradation of MB is calculated by Eq. 3 [15].

$$\text{Percentage of degradation} = 100(C_0 - C)/C_0 \quad (3)$$

Where  $C_0$  is the concentration of MB aqueous solution at beginning (1x10<sup>-5</sup> M) and  $C$  is the concentration of MB aqueous solution after exposure from light source.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Characterization

Fig.1 shows XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> powders in all case calcined at 600°C for 2 h. A single phase of anatase can be seen at TP powders and mixed anatase and rutile phase were formed at TS and TSN powders. The crystallite sizes and phase content of TiO<sub>2</sub> powders are listed in Table 1. This result showed TiO<sub>2</sub> powders have crystallite size of about 16.50-23.60 nm. Moreover, the addition of nitrogen also influences phase content of powders. Anatase phase content of 0, 10, 20, 30 and 40mol%N. Percentage phase content were 29.51, 40.90, 78.78 and 76.08 nm respectively. It can be seen that phase content of anatase phase increased with the nitrogen contents to reach a maximum at 30mol%N (TSN30 powder) and then decreased with further increase in the amount of nitrogen. Morphologies of TiO<sub>2</sub> powders characterized by SEM micrographs are shown in Fig. 2. The particle size of the composite powders was about 500 nm. All samples have a

similar morphology and the agglomeration of smaller particles. Cluster sizes of the as-synthesized catalyst are strongly dependent on the nitrogen contents.

Table1. Crystallite size and phase content of  $\text{TiO}_2$  powders synthesized at various nitrogen contents after calcinations at  $600^\circ\text{C}$  for 2 h.

Powder	Crystallite size (nm)		Phase content (%)	
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
TP	20.70	-	100	-
TS	16.50	41.60	92.36	7.64
TSN10	23.60	33.20	29.51	70.49
TSN20	20.70	41.60	40.90	59.10
TSN30	20.70	33.20	78.78	21.22
TSN40	23.60	41.60	76.08	23.92

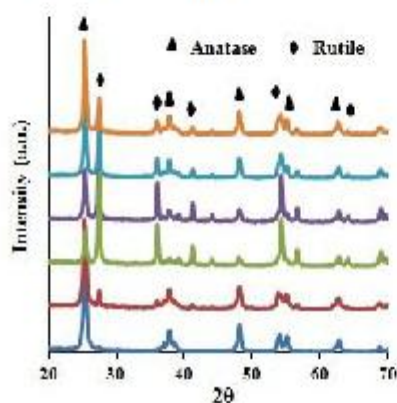


Fig. 1 XRD patterns of (a) TP, (b) TS, (c) TSN10 (d) TSN20, (e) TSN30 and (f) TSN40 powders

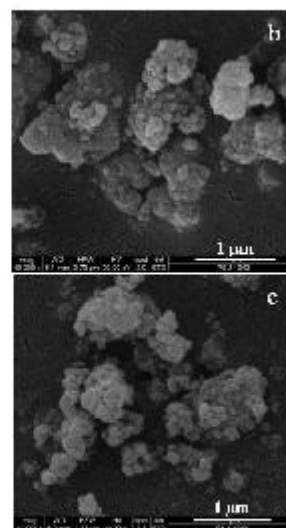
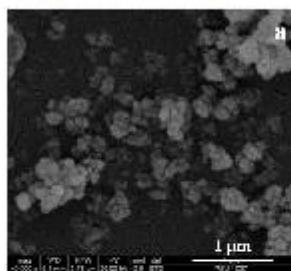


Fig. 2 SEM images of (a) TP, (b) TSN20 and (c) TSN40 powders (magnification 40,000x)

Fig. 3 shows the ultraviolet-visible (UV-vis) spectra of  $\text{TiO}_2$  powders. It can be seen that the nitrogen dopants effectively extended absorption of  $\text{TiO}_2$  into the visible light range. The TSN samples absorbed longer wavelength than un-doped  $\text{TiO}_2$  up to 400 nm. Therefore, energy gap of all nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  (3.00-2.97 eV) were narrower than the un-doped  $\text{TiO}_2$  (3.20 eV).

The infrared spectra of all the synthesized nanocomposite powders in the range  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  wave number are shown in Fig. 4. The large broad band at  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the stretching vibration of surface OH 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 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 new small peaks located at  $1440\text{ cm}^{-1}$ . This peak should be assigned to the bending vibration mode of the N-H bending, indicate the doping of nitrogen atom into the  $\text{TiO}_2$  powders which might be formed by doping nitrogen with the absorbed  $\text{H}_2\text{O}$ . The peaks at  $649-485\text{ cm}^{-1}$  correspond to the vibration of Ti-O [16-17].

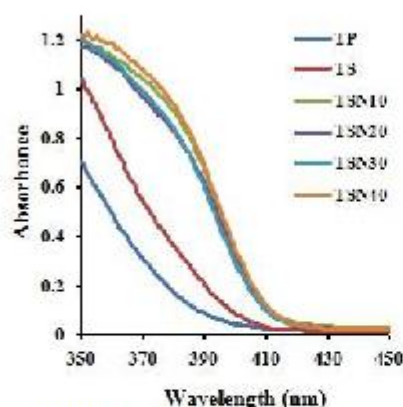


Fig. 3 UV-visible absorbance spectra of the synthesized  $\text{TiO}_2$  nanocomposite powders

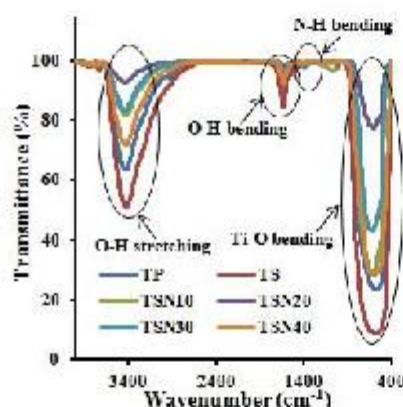


Fig. 4 FT-IR spectra of the synthesized  $\text{TiO}_2$  nanocomposite powders

### 3.2 Photocatalytic activity

The photocatalytic activity was evaluated using degradation of MB as a test reaction under UV and visible light irradiations during 0-80 min shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. The degradation effect of MB by TSN powders in some contents of nitrogen was better than those of TP and TS powders. After 80 min of testing, the percent degradation under UV irradiations of samples were 74.67, 76.77, 80.43, 85.49, 90.02 and 95.27% and under visible light irradiations was 34.23, 43.49, 54.40, 63.06 and 70.45% when using TP, TS and TSN(10-40) as the photocatalysts, respectively. It was found that TSN40 showed the good activity in degradation of MB. The possible explanation for good photocatalytic activity is that the nitrogen atoms in the doped  $\text{TiO}_2$  lattice have substituted oxygen atoms with the increasing

nitrogen concentration [18] and narrower band gap energy.

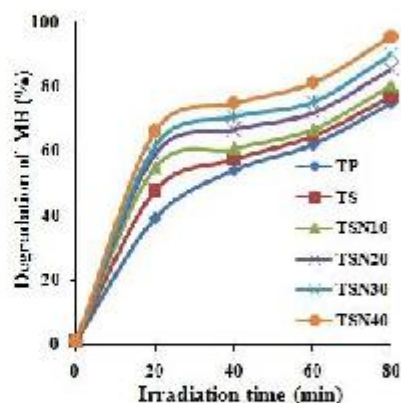


Fig. 5 Photocatalytic degradation of MB using  $\text{TiO}_2$  nanocomposite catalyst under UV irradiation

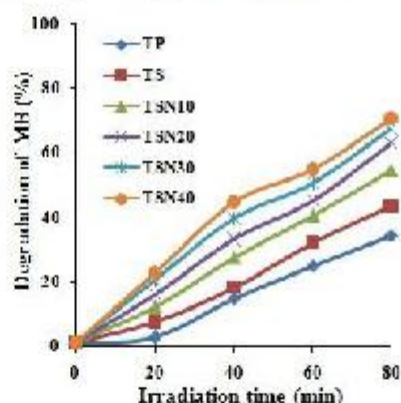


Fig. 6 Photocatalytic degradation of MB using  $\text{TiO}_2$  nanocomposite catalyst under visible light irradiation

### 3. CONCLUSIONS

Pure  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  doped with 10 to 40 mol%N nanocomposite powders were prepared by a sol-gel method and calcined at  $600^\circ\text{C}$  for 2 h. The XRD patterns result that  $\text{TiO}_2$  nanocomposite have the mixed phase of anatase and rutile.  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  with 40mol%N showed good photocatalytic activity in the degradation of MB for 80 min and its degradation rate was about 95.27% and 70.45% under UV and visible light irradiations, respectively. It was found that with a suitable amount, nitrogen doping effectively increased the photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2$  powders. The absorbed light wavelength of the  $\text{SnO}_2/\text{N}$  doped  $\text{TiO}_2$  was longer than that of un-doped  $\text{TiO}_2$ . It was experimentally assumed that  $\text{SnO}_2/\text{N}$  doped on  $\text{TiO}_2$

photocatalyst performs as sites where electrons were trapped, resulting in retarding the recombination of excited electron and holes. Better separation of electrons and holes on the  $\text{SnO}_2/\text{N}$ -doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst, allow more efficient channeling of the charge carriers into useful reduction and oxidation reactions rather than recombination reactions.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University and Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Thailand for financial support of this research.

#### REFERENCES

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photoch Photobio C.*, 2000, Vol. 1, pp. 1-21.
- [2] M. Gratzel, "Dye-sensitized solar cells", *J. Photoch Photobio C.*, 2003, Vol 4, pp. 145-153.
- [3] M. Gohin, E. Allain, N. Chemin and I. Maurin, "Sol-gel nanoparticulate mesoporous films with enhanced self-cleaning properties", *J. Photoch Photobio A.*, 2010, Vol. 216, pp. 142-148.
- [4] C. Euvananont, C. Jumin, P. Limthongkul, K. Inpor and C. Thanachayanont, "TiO<sub>2</sub> optical coating layers for self-cleaning applications", *Ceram Int.*, 2008, Vol. 34, pp. 1067-1071.
- [5] S.A. Amin, M. Pazouki and A. Hosseinnia, "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*", *Powder Technol.*, 2009, Vol. 196, pp. 241-245.
- [6] W. Chen, D. Hua, T. Jun-ying and Z. Ji-mei, "Photocatalytic activity enhancing for TiO<sub>2</sub> photocatalyst by doping with La", *Trans Nonferrous Met SOC China*, 2006, Vol. 16, pp. 728-731.
- [7] E.M. El-Maghraby, Y. Nakamura and S. Rengakuji, "Composite TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance", *Catal Commu.*, 2008, Vol. 9, pp. 2357-2360.
- [8] L. Zhao, M. Han and J. Lian, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films.*, 2008, Vol. 516, pp. 3394-3398.
- [9] S.Y. Chai, Y.S. Kim and W.I. Lee, "Photocatalytic property of TiO<sub>2</sub> loaded with SnO<sub>2</sub> nanoparticles", *J. Electroceram.*, 2006, Vol. 17, pp. 323-326.
- [10] J.A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N.C. Castillo, J. Kiwi and C. Pulgarin, "Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO<sub>2</sub> powders under UV and visible light", *Appl Catal B-Environ.*, 2008, Vol. 84, pp. 448-456.
- [11] D. Tristantini and R. Mustikasari, "Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle with PEG and SiO<sub>2</sub> for anti-fogging and self-cleaning application", *Int J Eng Tech.*, 2011, Vol. 11, No. 2.
- [12] S. Bu, Z. Jin, X. Liu, L. Yang and Z. Cheng, "Fabrication of TiO<sub>2</sub> porous thin films using peg templates and chemistry of the process", *Mater Chem Phys.*, 2004, Vol. 88, pp. 273-279.
- [13] N. Arconada, A. Duram, S. Suarez, R. Portela, J.M. Coronado, B. Sanchez and Y. Castro, "Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO<sub>2</sub>-anatase thin films prepared by sol-gel", *Appl Catal B-Environ.*, 2009, Vol. 86, pp. 1-7.
- [14] R. Rattanakam and S. Supothina, "Visible-light-sensitive N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by a mechanochemical method: effect of a nitrogen source", *Res Chem Intermed.*, 2009, Vol. 35, pp. 263-269.
- [15] L. Sikong, B. Kongreong, D. Kantachote and W. Sutthisripok, "Photocatalytic activity and antibacterial behavior of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanoparticles", *Energ Res J. I.*, 2010, Vol. 2, pp. 120-125.
- [16] J. Yaithongkum, K. Kooptarmond, L. Sikong and D. Kantachote, "Photocatalytic activity against penicillium expansum of Ag-doped TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>", *Adv Mater Res.*, 2011, Vol. 214, pp. 212-217.
- [17] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen and Z. Jiang, "Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method", *Mater Res Bull.*, 2009, Vol. 44, pp. 146-150.
- [18] Y. Wang, G. Zhou, T. Li, W. Qiao and Y. Li, "Catalytic activity of mesoporous TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalysts for the decomposition of methyl orange under solar simulated light", *Catal Commu.*, 2009, Vol. 10, pp. 412-415.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวหทัยทิพย์ พันฤทธิ์คำ		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5310120087		
วุฒิการศึกษา			
	วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2553

## ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

- ทุนบัณฑิตวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Lek Sikong, Hataitip Panritdam, Juntima Chungsiriporn and Sompong Te-chato  
“Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub>/N – Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles” *Advanced Materials Research Vols. 488-489 (2012) pp 22-26, ISSN 1022-6680.*

- Lek Sikong, Hataitip Panritdam, Juntima Chungsiriporn and Sompong Te-chato  
“Preparation and photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/N- doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles” The 10<sup>th</sup>  
International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering and The  
6<sup>th</sup> International Conference on Earth Resources Technology, Sciences and Technologies  
Towards 2012 : PSU-IC 2012, Songkhla, Thailand, 9-11 May 2012.