



การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของอนุภาควัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃
สำหรับใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์

Synthesis and characterization of nanoparticles composite of N-TiO₂/WO₃
for use as photocatalyst

ศิริพรรณ ชัยณรงค์

Siriphan Chainarong

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

Master of Engineering in Materials Engineering

Prince of Songkla University

2554

๗ ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขหมู่	TP246.T85 ค64 2554 ค.2
Bib Key	352855
	18 พ.ย. 2554

(1)

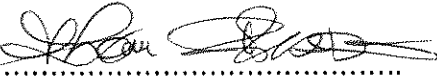
ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของอนุภาควัสดุผสมระดับนาโนของ
N-TiO₂/WO₃ สำหรับใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์

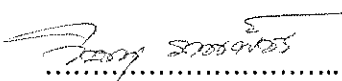
ผู้เขียน นางสาวศิริพรรณ ชัยณรงค์

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

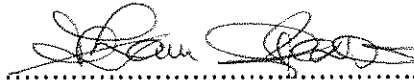
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

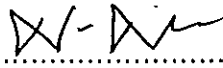
คณะกรรมการสอบ

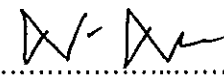

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นิยมวาส)

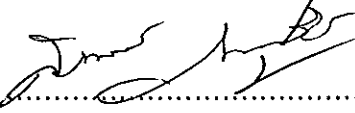

.....ประธานกรรมการ
(ดร.วิญญู ราชเชื้อศรี)

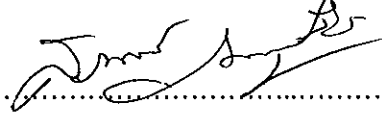
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

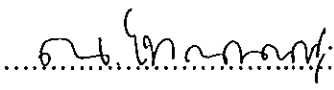

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธรรม นิยมวาส)


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

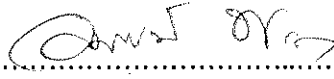

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)


.....
(ดร.สรพงษ์ ภาวสุปรีย์)


.....กรรมการ
(ดร.สรพงษ์ ภาวสุปรีย์)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทธมานนท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ


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

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของอนุภาควัสดุผสมระดับนาโนของ
N-TiO₂/WO₃ สำหรับใช้เป็นโฟโตแคตะไลติสต์
ผู้เขียน นางสาวศิริพรรณ ชัยณรงค์
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา 2553

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ โดยแบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (ขนาดอนุภาค \approx 10-40 μ m) เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และอิทธิพลของอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน จากการศึกษาพบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5-20 nm ความยาวในระดับหลายร้อยนาโน ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้รังสีอัลตราไวโอเลตได้ดีที่สุด ในส่วนที่สองเป็นการปรับปรุงประสิทธิภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงสีขาว โดยการโคปโนโตรเจน และการเคลือบด้วยทังสเตนออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นจากสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในส่วนของการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารโคปโนโตรเจนต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาว พบว่า การโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ผงที่ได้มีลักษณะอนุภาคแบบลูกบาศก์ขนาด 50-500 nm ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาวที่ดีที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนที่ไม่ได้รับแสงสามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ 70% สำหรับการสังเคราะห์วัสดุผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์ต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาว จากการศึกษาพบว่า อัตราส่วนเชิงโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์ที่ 3:1 อนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบแท่ง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-50 nm และความยาว 100-200 nm สามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

โดยไม่รับแสง มีประสิทธิภาพถึง 97% ในขั้นตอนสุดท้ายเป็นการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ $N-TiO_2/WO_3$ พบว่า ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยไม่รับแสงสามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ 87.5% ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman แสดงให้เห็นว่ามีการ โดปไนโตรเจนและการทับปดด้วยทั้งสแตนออกไซด์ในโครงสร้างของไทเทเนียมออกไซด์ ทั้งนี้ จากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาวเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู 51% ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดปด้วยไนโตรเจน ผงวัสดุผสมของไทเทเนียมไดออกไซด์และทั้งสแตนออกไซด์ และผงวัสดุผสมระดับนาโนของ $N-TiO_2/WO_3$ พบว่า ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเท่ากันที่ 99%

Thesis Title Synthesis and characterization of nanoparticles composite of N-TiO₂/WO₃ for use as photocatalyst

Author Miss Siriphan Chainarong

Major Program Materials Engineering

Academic Year 2010

Abstract

The purpose of this research is to synthesize nanoparticles composite of N-TiO₂/WO₃. The experimentals were divided into 3 parts. The first part is synthesis of titanium dioxide powders by hydrothermal method using commercial TiO₂ powder (particle size \approx 10-40 μ m) as a precursor. The effect of reaction temperature and reaction time of hydrothermal method and heat treatment temperature were investigated. The results showed that the best condition to synthesis titanium dioxide powder was hydrothermal temperature of 130 °C for 24h and followed by heat treatment at 400 °C for 2h. The obtained TiO₂ at their conditions were in the form of nanorods about 5-10 nm in diameter and several hundred nanometers in length and was showed highest photocatalytic activity under UV light. The second part is to improve photocatalytic activity under visible light of titanium dioxide with the nitrogen doping and coupling with WO₃. The starting material was used the hydrogen titanate powders from hydrothermal method at 130 °C for 24h. The effect of difference nitrogen sources and different concentrations on photocatalytic activity under visible light of N-doped TiO₂ were studied. When guanidine carbonate was use as nitrogen source with concentration of 0.5M, the N-doped TiO₂ were cubic shape with 50-500 nm size range and had the best photocatalytic activity. However, N-doped TiO₂ powders can degrade MB aqueous solution only about 70% without irradiation. For TiO₂/WO₃ nanocomposites, the effects of molar ratio of titanium dioxide and tungsten oxide on photocatalytic activity under visible light were studied. It was found that the product of 3:1 molar ratio of titanium dioxide and tungsten oxide which were nanorods with 20-50 nm in diameter and 100-200 nm in length provided the best photocatalytic activity for degradation of MB aqueous solution without irradiation at 97%. Finally, the N-TiO₂/WO₃ nanoparticles composite has shown that it can degrade MB aqueous solution without irradiation about 87.5%. The FT-Raman analysis

was confirmed the dopant of nitrogen and the coupled of WO_3 into TiO_2 crystalline. The photocatalytic activity under visible light irradiation for 6h was studied. The results showed that TiO_2 powder from hydrothermal method can degrade MB aqueous solution for 51%. The photocatalytic activity of titanium dioxide can be improved by preparation of the N-doped TiO_2 powder, TiO_2/WO_3 composites powder and N- TiO_2/WO_3 nanoparticle composites. It was found that they all can degrade MB aqueous solution for 99% after 6h.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณผู้ที่เกี่ยวข้องทุกท่านเป็นอย่างสูง ทั้งที่ออกนามและมิได้ออกนาม ที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือข้าพเจ้าในทุกด้านไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธรรม นิยมवास อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง และ ดร.สรพงษ์ ภวสุปรีย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้คำปรึกษาและแนะนำดูแลตลอดช่วงการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ดร.วิษณุ ราชเทียรช ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐพร โทณานนท์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ และบุคลากรภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ ที่คอยให้คำแนะนำและเป็นທີ່ปรึกษาเกี่ยวกับการทำปฏิบัติการและงานด้านเอกสารต่าง ๆ และขอขอบพระคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ กลุ่มวิจัยวิศวกรรมเซรามิกและวัสดุผสม และกลุ่มวิจัยวัสดุนาโน สถานวิจัยวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และศูนย์เครือข่ายความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีภาคใต้ สถานวิจัยความเป็นเลิศ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ บุคลากรภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อและสนับสนุนเกี่ยวกับการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือ

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา

ท้ายที่สุดขอขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่น้อง ที่อยู่เบื้องหลังคอยให้ความช่วยเหลือเป็นกำลังใจที่ดีที่สุดทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ศิริพรรณ ชัยณรงค์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
รายการตาราง	(12)
รายการรูป	(13)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	3
1.2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับไทเทเนียมไดออกไซด์	3
1.2.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์	4
1.2.3 ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก	8
1.2.4 สมบัติด้านสารกึ่งตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์	9
1.2.5 การสังเคราะห์ผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	10
1.3 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	22
1.5 ขอบเขตของการวิจัย	23
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	23
1.7 สถานที่ทำการวิจัย	23
2. วิธีการวิจัย	25
2.1 วัสดุและสารเคมี	25
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์	25
2.3 วิธีดำเนินการสังเคราะห์ผง	30
2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	29

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้นิโตรเจน และผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	31
2.3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้นิโตรเจน	31
2.3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และ ทังสเตนออกไซด์	31
2.3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃	32
2.4 การตรวจสอบคุณลักษณะของผง	35
2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	35
2.4.2 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งผ่าน (TEM)	36
2.4.3 Brunauer-Emmett Teller (BET) surface area	36
2.4.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)	36
2.4.5 เครื่อง UV-Vis spectroscopy	37
2.4.6 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer	37
2.4.7 เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF)	37
2.4.8 เครื่อง Fourier Transform Raman Spectrometer (FT-Raman)	37
2.5 ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู	38
2.5.1 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	38
2.5.2 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้นิโตรเจน ผงวัสดุผสมไทเทเนียมได ออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ และผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N- TiO ₂ /WO ₃	38
3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	40
3.1 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์	40
3.1.1 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดเฟสของสารประกอบ จากการสังเคราะห์ (As-synthesized) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดร เทอร์มอล	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.2 การศึกษาอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนต่อการเกิดเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์	42
3.1.2.1 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	42
3.1.2.2 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	44
3.1.2.3 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	46
3.1.3 การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	49
3.1.4 โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	50
3.1.5 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์	56
3.1.5.1 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	56
3.1.5.2 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	57
3.1.5.3 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	59
3.2 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	61
3.2.1 การวิเคราะห์พันธะของออกซิเจนและไนโตรเจน	61
3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	63
3.2.3 การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	63
3.2.4 โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	64
3.2.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	65
3.2.5.1 อิทธิพลของชนิดสารโคปไนโตรเจนด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต	65
3.2.5.2 อิทธิพลของชนิดสารโคปไนโตรเจนด้วยสารยูเรีย	66
3.2.6 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	68

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 ผลการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	72
3.3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์	72
3.3.2 โครงสร้างจุลภาคของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	73
3.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	73
3.3.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	75
3.4 ผลการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃	77
3.4.1 การวิเคราะห์พื้นระของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃	77
3.4.2 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃	78
4. บทสรุปและข้อเสนอแนะ	80
4.1 สรุปผล	80
4.2 ข้อเสนอแนะ	81
บรรณานุกรม	83
ภาคผนวก	89
ประวัติผู้เขียน	99

รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	สมบัติทางกายภาพทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์	4
1.2	สมบัติทางกายภาพของ โครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) บรูคไคต์ (ข) รูไทล์ และ (ค) อะนาทาส	6
1.3	วิวัฒนาการของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	11
1.4	การเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีต่าง ๆ	13
3.1	ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ	44
3.2	ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ	46
3.3	ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ	48
3.4	ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	49
3.5	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน	68
3.6	องค์ประกอบของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์	72
3.7	ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	74

รายการรูป

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) บรูคไคต์ (ข) รูไทล์ และ (ค) อะนาทาส	5
1.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์	9
1.3	แผนภาพแสดงตำแหน่งแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ (Carp และคณะ, 2004)	10
1.4	อุปกรณ์หม้อนึ่งอัติโนมัติ (teflon-line stainless steel autoclave)	12
1.5	ภาพจำลองลักษณะอนุภาคของสารสังเคราะห์โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันของวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีบดย่อยด้วยลูกบอล (Khalil และคณะ, 1998)	12
1.6	ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ของ Yoshida และคณะ (2005)	16
2.1	อุปกรณ์ teflon-line stainless steel autoclave	26
2.2	Hotplate-stirrer และ Temperature controller	26
2.3	Table Top Centrifuge ยี่ห้อ K Centrifuge รุ่น PLC-03	27
2.4	เครื่อง FT-IR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One	27
2.5	เครื่อง X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD	27
2.6	เครื่อง Transmission Electron Microscopy ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010	28
2.7	เครื่อง Brunauer-EmmettTeller (BET) surface area ยี่ห้อ Coulter รุ่น SA3100	28
2.8	เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ยี่ห้อ Thermo SCIENTIFIC รุ่น GENESYS 10UV	28
2.9	เครื่อง UV-Vis spectroscopy ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2450	29
2.10	Low Temperature Furnace	29
2.11	เครื่อง X-Ray Fluorescen spectrometer ยี่ห้อ Philips รุ่น PW 2400	29
2.12	ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	33

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.13	ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์	34
2.14	ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคบด้วยไนโตรเจน	35
3.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของ: (a) สารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า และสารประกอบจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส R: โครงสร้างผลึกของเฟสรูไทล์ และ H: สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต	41
3.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก	43
3.3	โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกของไทเทเนียมไดออกไซด์: $a = 12.163 \text{ \AA}$ $b = 3.735 \text{ \AA}$ $c = 6.513 \text{ \AA}$ และ $\beta = 107.29^\circ$ ($Z = 8$) (Asagoe และคณะ, 2007 และ Marchand และคณะ, 1980)	41
3.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48 h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก	45

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก	47
3.6	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า และผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง: (ข) ผงไฮโดรเจนไทเทเนต และกรรมวิธีทางความร้อน โดยแปรค่าอุณหภูมิ: (ค) 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ (ง) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	51
3.7	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง: (ก) ผงไฮโดรเจนไทเทเนต และผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนโดยแปรค่าอุณหภูมิ: (ข) 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ค) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	52
3.8	ภาพจำลองจากการทดลองของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ	54
3.9	ภาพจำลองจากการทดลองการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อน	55
3.10	ภาพจำลองทิสทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Suzuki และคณะ, 2006)	55

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.11	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	56
3.12	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	58
3.13	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	59
3.14	กราฟแสดงพันธะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยด้วยในโตรเจนด้วยเครื่อง FT-IR โดยแปรค่าชนิดและความเข้มข้นของสารโคปในโตรเจน (ก) 0.5 และ (ข) 2.0 โมลาร์ ของสารกัวนีนีน คาร์บอนต (ค) 0.5 และ (ง) 2.0 โมลาร์ ของสารยูเรีย	62
3.15	แบบจำลองโครงสร้างตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทซของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) โครงสร้างแบบแทนที่ และ (ข) โครงสร้างแบบแทรก (Valentin และคณะ, 2007)	62

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.16	รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน และสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต: (ก) สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต (ข) 0.5 โมลาร์ของสารกัวนีนคาร์บอเนต และ (ค) 0.5 โมลาร์ ของสารยูเรีย โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก และ H: สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต	63
3.17	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารกัวนีนคาร์บอเนต ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์	64
3.18	แบบจำลองหน่วยเซลล์ของ โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Li และคณะ, 2006)	65
3.19	กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) สารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยโคปด้วยสารกัวนีน คาร์บอเนต โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคป: (ค) 0.5 (ง) 1.0 (จ) 2.0 โมลาร์	66
3.20	กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) สารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยโคปด้วยสารยูเรีย โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคป: (ค) 0.5 (ง) 1.0 (จ) 2.0 โมลาร์	67

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.21	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาวยของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารโคป: (ก) 0.5 (ข) 1.0 และ (ค) 2.0 โมลาร์ ของสารโคปกัวนีนีน คาร์บอนเนต (ง) 0.5 (จ) 2.0 และ (ฉ) 1.0 โมลาร์ ของสารโคปยูเรีย โดยทำการเปรียบเทียบกับ: (ซ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (ช) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa	69
3.22	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนโดยไม่รับแสงสีขาวย โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคปกัวนีนีน คาร์บอนเนต และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 0.5 (ค) 1.0 และ (ง) 2.0 โมลาร์	70
3.23	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนโดยไม่รับแสงสีขาวย โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคปยูเรีย และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 0.5 (ค) 1.0 และ (ง) 2.0 โมลาร์	71
3.24	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์: (ก) 1:1 และ (ข) 3:1	73
3.25	กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์: (ค) 3:1 (ง) 1:1 และ (จ) 1:3	74

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.26	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยไม่รับแสงสีขาว โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 1:1 (ค) 3:1 และ (ง) 1:3	75
3.27	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาวของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์: (ก) 3:1 (ข) 1:3 และ (ค) 1:1 โดยทำการเปรียบเทียบกับ: (ง) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (จ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa	76
3.28	กราฟวิเคราะห์พันธะของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃ ด้วยเครื่อง FT-Raman	78
3.29	การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาว: (ก) ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ (อัตราส่วนโดยโมล 3:1) (ข) ผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO ₂ /WO ₃ (ค) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน (0.5 โมลาร์ สารกัวนิติน คาร์บอนเนต) (ง) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (จ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa	79

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุในระดับนาโนกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มีค่ามากและสมบัติบางอย่างที่แตกต่างไปจากโครงสร้างระดับใหญ่กว่าซึ่งธาตุแต่ละชนิดก็จะถูกนำไปใช้ในงานที่แตกต่างกัน สำหรับงานทางด้านการกระตุ้นทางแสงหรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก (photocatalytic reaction) จะนิยมนำออกไซด์ของธาตุในหมู่ทรานซิชันนำมาสังเคราะห์ให้ได้โครงสร้างแบบผลึกตามความต้องการใช้งาน ซึ่งก็มีอยู่หลายชนิด แต่ที่ได้รับความสนใจเป็นพิเศษ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงาน (energy band gap) ประมาณ 3.2 eV (Xing และคณะ, 2009) และเนื่องจากค่อนข้างมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์อื่นที่ใช้ในโครงสร้างเดียวกัน นอกจากนั้นยังมีความคงทนต่อสารเคมี รวมถึงยังมีความเสถียรต่อแสงอีกด้วย โดยช่องว่างพลังงานขนาดดังกล่าวถือว่าเพียงพอที่จะนำมาใช้งานทางด้านโฟโตแคตะไลติก แต่เพื่อต้องการให้การตอบสนองทางแสงมากขึ้น ไทเทเนียมไดออกไซด์จำเป็นจะต้องลดขนาดของช่องว่างพลังงานลง ซึ่งแนวความคิดที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันนี้ก็คือ การโด๊ป (dope) อะตอมของธาตุอื่นลงไปในโครงสร้าง เช่น ในโตรเจน ฟลูออไรด์ โฟสเฟตซีม และซิลเฟต ซึ่งจะทำให้ช่องว่างพลังงานมีขนาดแคบลงและสามารถรับแสงในช่วงของแสงสีขาวยุ (visible light) สามารถทำให้ใช้ประโยชน์จากพลังงานแสงอาทิตย์ได้มากขึ้น และจะทำให้ความสามารถทางด้านพลังงานแสงมีประสิทธิภาพมากขึ้น (Jeon และคณะ, 2009) ลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เช่น ท่อนาโน (nanotubes) เส้นลวดนาโน (nanowires) แท่งนาโน (nanorods) อนุภาคนาโน (nanoparticles) เส้นใยนาโน (nanofiber) ซึ่งอนุภาคลักษณะดังกล่าว เรียกว่า วัสดุนาโน 1 มิติ (one-dimensional nanomaterials) (Yoshida และคณะ, 2005) ปัจจุบันได้รับความนิยมจากกลุ่มวิจัยอย่างมากเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยกระบวนการสังเคราะห์วิธีต่าง ๆ เช่น วิธีโซล-เจล (sol-gel method) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) และวิธีแอโนไดเซชัน (anodization) เป็นต้น สำหรับการนำมา

ประยุกต์ใช้ของไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่าง ๆ เช่น ตัวตรวจจับก๊าซ (gas sensor) การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) การกำจัดเชื้อแบคทีเรีย เป็นต้น ทั้งนี้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ถือว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) จึงถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้านการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานเซลล์ไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ปัจจุบันนี้การใช้พลังงานทดแทนในการผลิตกระแสไฟฟ้า จากพลังงานแสงอาทิตย์มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่มีแหล่งพลังงานจากดวงอาทิตย์ เป็นการนำพลังงานจากแหล่งพลังงานที่นำมาใช้ได้สะดวก เพราะการส่งและการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า ความร้อน พลังงานจลน์กระทำได้ง่าย พลังงานแสงอาทิตย์ที่ดวงอาทิตย์สร้างขึ้นมีประมาณ 3.8×10^{23} กิโลวัตต์ แต่เนื่องจากระยะทางที่ห่างจากโลก 93 ล้านไมล์ ทำให้พลังงานที่ส่งมายังโลกลดน้อยลง พลังงานแสงอาทิตย์ที่เดินทางมาถึงโลกประมาณ 1.8×10^{14} กิโลวัตต์ ถูกดูดซับโดยบรรยากาศและพื้นโลกประมาณ 1.25×10^{14} กิโลวัตต์ ในขณะที่พลังงานที่มนุษย์ใช้รวมกันทั้งโลกประมาณ 1×10^{14} กิโลวัตต์ พลังงานแสงอาทิตย์บนพื้นที่ 1 ตารางเมตร ได้พลังงานประมาณ 1,000 วัตต์ต่อตารางเมตร หรือเฉลี่ย 4-5 กิโลวัตต์ต่อตารางเมตรต่อวัน ซึ่งมีความหมายว่า ในวันหนึ่ง ๆ บนพื้นที่เพียง 1 ตารางเมตรนั้น จะได้รับพลังงานแสงอาทิตย์ 1 กิโลวัตต์เป็นเวลานานถึง 4-5 ชั่วโมง ถ้าเซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพในการแปลงพลังงาน เท่ากับร้อยละ 15 ดังนั้นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีพื้นที่ 1 ตารางเมตร จะสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ 150 วัตต์ หรือเฉลี่ย 600-750 วัตต์ต่อตารางเมตรต่อวัน สำหรับประเทศไทย มีความต้องการพลังงานไฟฟ้าประมาณ 250 ล้านกิโลวัตต์ต่อวัน ดังนั้น พื้นที่ประมาณ 1,500 ตารางกิโลเมตร (ร้อยละ 0.3 ของประเทศไทย) จะสามารถผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ ได้เพียงพอกับความต้องการทั้งประเทศ (ที่มา: <http://ee.igetweb.com>: สืบค้นเมื่อ 15/1/2554) การผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ โดยผ่านเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ซึ่งเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่สะอาดและไม่สร้างมลภาวะใด ๆ ให้กับสิ่งแวดล้อมในขณะที่ใช้งาน ในกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) แบ่งเป็น 2 แบบ คือ แบบแรกเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากซิลิกอน ประกอบด้วย เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิกอน มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 24% เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดโพลีคริสตอลซิลิกอน มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 18% เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอะมอร์ฟัสซิลิกอน มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 13% แบบที่สองคือ เซลล์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำ 2 หรือ 3 ธาตุ โดยสารที่มีสมบัติสารกึ่งตัวนำ เช่น TiO₂, ZnO₂, WO₃, Fe₂O₃, SrTiO₃, CdS, MoS₂, ZnS, ZnTe และ CdSe เป็นต้น (Bendix และคณะ, 2000) การผลิตเซลล์แสงอาทิตย์จากซิลิกอน (Si) ในปัจจุบันนั้นพบว่า การทำซิลิกอนให้บริสุทธิ์ และอยู่ในรูปสารที่พร้อมจะทำเซลล์แสงอาทิตย์มีราคาค่อนข้างสูง และแตกหักในขบวนการผลิตได้ง่าย จึงมีการพัฒนา

มาใช้วัสดุที่มีสมบัติสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผลิตจากไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 11%

ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะของอนุภาควัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ โดยมีเป้าหมายในการโคปด้วยไนโตรเจน เพื่อให้สารไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวยได้ รวมทั้งศึกษาการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสแตนออกไซด์ที่มีผลต่อความสามารถทางด้านปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก เนื่องจากจากการปรับปรุงผงไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนที่สามารถทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงช่วงสีขาวยได้ จะส่งผลต่อการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ให้มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าที่สูงขึ้น และเพื่อประโยชน์สำหรับใช้เป็นข้อมูลในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitize solar cell) ให้มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าเซลล์แสงอาทิตย์แบบเดิมได้

1.2 ทฤษฎีและหลักการ

1.2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมเป็นโลหะในกลุ่มทรานซิชัน จัดเป็นธาตุที่มีอยู่มากในโลก แต่มักจะอยู่ในรูปสารประกอบของแร่ และจะต้องสกัดออกมาเพื่อให้ได้ไทเทเนียมบริสุทธิ์ ซึ่งก็มีวิธีการแตกต่างกันไป ไทเทเนียมบริสุทธิ์มีเลขอะตอม คือ 22 ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน คือ $[\text{Ar}]3d^4s^2$ และมีน้ำหนักอะตอม คือ 47.867 ในส่วนของขนาดอะตอมไทเทเนียมมีรัศมีอะตอม 147 พิโกเมตร (pm) มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือด คือ 1667°C และ 3285°C ตามลำดับ ในขณะที่ความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง คือ 4.50 g/cm^3 และมีสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) ที่อุณหภูมิ 20°C คือ $42.0\ \mu\Omega\text{-cm}$ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ออกซิเจน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ทางเคมีที่มักจะเกิดขึ้นมากที่สุด คือ $4+$ ซึ่งสารประกอบที่จะมีโอกาสเกิดขึ้นมากที่สุดคือ โมเลกุลจำพวกไดออกไซด์และเตตระออกไซด์ เพราะมีสถานะออกซิเดชันเป็น $4-$ ดังนั้น โครงสร้างที่จะเกิดขึ้นในรูป TiO_2 และ TiCl_4 เป็นส่วนใหญ่ (บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร, 2548)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่พบในธรรมชาติมีเฟส (phase) ที่สำคัญอยู่ 3 เฟส คือ บรูคไคต์ (brookite) อะนาเทส (anatase) และรูไทล์ (rutile) แต่โอกาสที่จะเกิดเฟสบรูคไคต์นั้นมีน้อยมาก ซึ่งส่วนมากแล้วจะพบเฉพาะในสองเฟสหลัง สำหรับสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 1.1 โดยแต่ละเฟสจะถูกนำไปใช้งานในด้านที่แตกต่างกัน เนื่องจากแต่

โลหะจะอยู่ในรูปของ TiO_2^{6-} ที่เป็นปีระมิดฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกตะฮีดรอล (octahedral) จะมีการจัดเรียงตัวของออกตะฮีดรอลที่แตกต่างกัน (Carp และคณะ, 2004) และโดยทั่วไปแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ไม่สามารถเกิดขึ้นในธรรมชาติ แต่จะได้มาจากการสกัดแร่อิลเมไนต์ (ilmenite) ซึ่งเป็นแร่สีดำชนิดหนึ่งของไอรอนไททาเนต (iron titanate, $FeTiO_3$) หรือแร่ลูโคซีน (leucosene) ซึ่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว

ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของไทเทเนียมไดออกไซด์

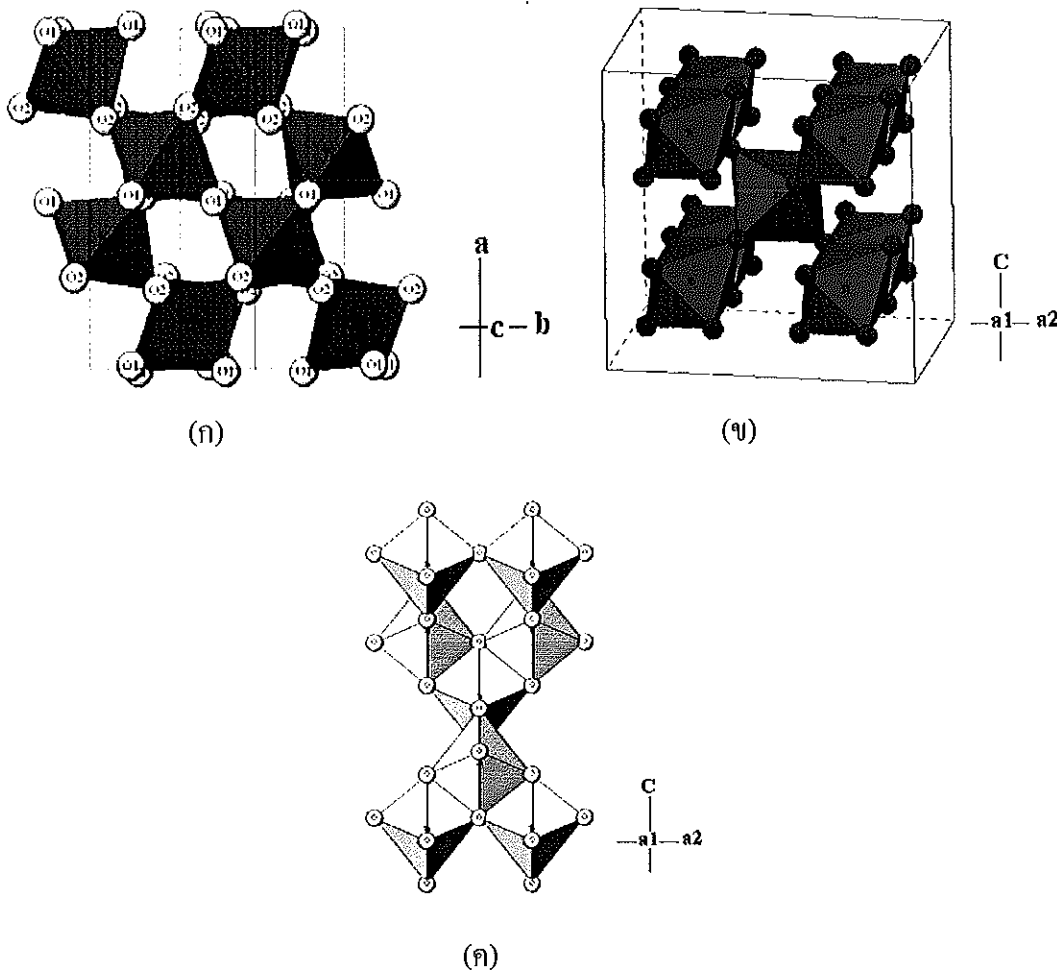
ชื่อ	Titanium dioxide	
สูตรโมเลกุล	TiO_2	
น้ำหนักโมเลกุล	79.88	
ลักษณะและสี	ของแข็งสีขาว	
จุดเดือด	2500 องศาเซลเซียส	
จุดหลอมเหลว	1830 องศาเซลเซียส	
สมบัติเฉพาะเฟส	อะนาเทส	รูไทล์
- ดัชนีหักเห (refractive index)	2.49	1.903
- ความหนาแน่น (g/cm)	3.84	4.26

(ที่มา: นูรภัทร์ อินทรีย์สังวร, 2548)

1.2.2 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสอะนาเทสและรูไทล์จะมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ซึ่งประกอบไปด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดรอล (TiO_2^{6-}) มาเชื่อมต่อกันในแต่ละออกตะฮีดรอลนั้นจะประกอบด้วย Ti^{4+} อยู่ตรงกลางและถูกล้อมรอบด้วย O^{2-} แต่การเชื่อมกันของออกตะฮีดรอลในทั้งสองเฟสนั้นจะแตกต่างกันออกไป โดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดรอลจะถูกเชื่อมต่อกันทำให้เกิดเป็นเส้นตรง (linear chain) และแต่ละเส้นนั้นจะถูกเชื่อมต่อกันโดยใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน สำหรับเฟสอะนาเทสเกิดจากการเชื่อมต่อกันของออกตะฮีดรอลจะเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบร่วมกันเท่านั้น เฟสรูไทล์โคไซด์จะมีโครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิก (orthorhombic) เกิดจากการเชื่อมต่อกันโดยใช้ส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรอลของเฟสรูไทล์โคไซด์ รูไทล์ และอะนาเทส แสดงดังรูปที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพของเฟสต่าง ๆ ได้แสดงดังตารางที่ 1.2 ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมได

ออกไซด์มีอยู่หลายเฟสดังที่กล่าวมา แต่เฟสอะนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วเฟสอะนาเทสสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเฟสรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 °C มีงานวิจัยจำนวนมากได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสเป็นรูไทล์ เนื่องจากเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวแปรที่สำคัญอย่างหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก นอกจากอุณหภูมิแล้ว ยังมีปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสดังกล่าว ได้แก่ ความดัน ปริมาณของผลึก ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก โดยทั่วไปแล้ว เฟสอะนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าเฟสรูไทล์ ตัวแปรที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาค และที่สำคัญมากคือ วิธีการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (Carp และคณะ, 2004)



รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) บรูคไคต์ (ข) รูไทล์ และ (ค) อะนาเทส
(ที่มา: <http://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>; สืบค้นเมื่อ 11/2/2553)

ตารางที่ 1.2 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ ของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) บรูคไคต์ (ข) รูไทล์ และ (ค) อะนาทาส

(ก) บรูคไคต์

Material name		Brookite				
Composition		TiO ₂				
Chemical formula weight		79.87				
System		Orthorhombic				
Temperature (°C)		25				
a (Å), b (Å), c (Å)		9.174(2)	5.449(2)	5.138(2)		
α (deg), β (deg), γ (deg)		90	90	90		
Unit cell volume (Å ³)		257				
Calculated density (g/cm ³)		4.13				
Z		8				
Space group		<i>Pbca</i> (No.61)				
atom	site	g	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Ti	8c	1	0.1289(1)	0.0972(1)	0.8628(1)	0.37(3)
O1	8c	1	0.0095(4)	0.1491(5)	0.1835(5)	0.46(6)
O2	8c	1	0.2314(4)	0.1110(4)	0.5366(6)	0.53(7)

(ที่มา: Meagher และคณะ, 1979)

(ข) รูไทล์

Material name		Rutile			
Composition		TiO ₂			
Chemical formula weight		79.87			
System		Tetragonal			
Temperature (°C)		25			
a (Å), b (Å), c (Å)		4.593(2)	4.593(2)	2.959(2)	
α (deg), β (deg), γ (deg)		90	90	90	
Unit cell volume (Å ³)		62.4			

Calculated density (g/cm ³)		4.25				
Z		2				
Space group		<i>P4₂/mmm</i> (No.136)				
atom	site	<i>g</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ti	2 <i>a</i>	1	0	0	0	0.42(6)
O	4 <i>f</i>	1	0.3051(7)	0.3051(7)	0	0.60(6)

(ที่มา: Meagher และคณะ, 1979)

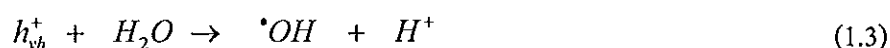
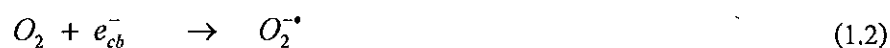
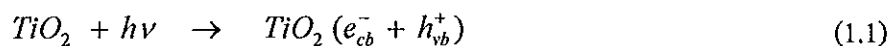
(ค) อะนาทาส

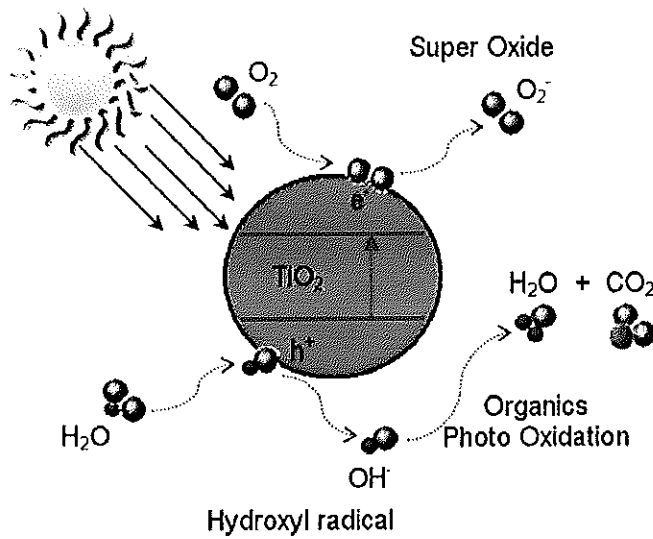
Material name		Anatase				
Composition		TiO ₂				
Chemical formula weight		79.87				
System		Tetragonal				
Temperature (°C)		25				
<i>a</i> (Å), <i>b</i> (Å), <i>c</i> (Å)		3.7842(13)	3.7842(13)	9.5146(15)		
<i>α</i> (deg), <i>β</i> (deg), <i>γ</i> (deg)		90	90	90		
Unit cell volume (Å ³)		136.3				
Calculated density (g/cm ³)		3.89				
Z		4				
Space group		<i>I4₁/amd</i> (No.141)				
atom	site	<i>g</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ti	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.39(6)
O	8 <i>e</i>	1	0	0	0.2081(2)	0.61(9)

(ที่มา: Horn และคณะ, 1972)

1.2.3 ปฏิกริยาโฟโตแคตะไลติก

กระบวนการโฟโตแคตะไลติกเป็นกระบวนการดูดซับโฟตอน ($h\nu$) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน (band gap) ของสารกึ่งตัวนำ โดยที่แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะไปกระตุ้นอิเล็กตรอน (electron: e^-) ที่แถบเวเลนซ์ (valance band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำ และการสร้างโฮล (hole: h^+) ในแถบวาเลนซ์ เพราะแสงอัลตราไวโอเล็ตมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน ($\text{band gap} \geq 3.2 \text{ eV}$) สำหรับปฏิกริยาปรากฏการณ์ของกระบวนการที่เกิดขึ้นจากการที่มีการส่องแสงลงบนสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดอิเล็กตรอน-โฮล ($e^- - h^+$) เมื่อสัมผัสกับความชื้นหรือน้ำจะก่อให้เกิดอนุมูลอิสระหรือไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\cdot OH$) ที่มีผลต่อปฏิกริยาพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ และอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาทำปฏิกริยากับตัวรับอิเล็กตรอนจากอนุภาคของสารกึ่งตัวนำ เช่น ออกซิเจน จะก่อให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ เรดิคัลแอนไอออน ($O_2^{\cdot -}$) โดยในที่นี้ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโฟโตแคตะลิสต์ ดังแสดงในสมการ (1.1) – (1.3) ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ โดยทำให้เกิดการแตกสลายตัวเป็นน้ำ และคาร์บอน ไดออกไซด์ในที่สุด กลไกการเกิดปฏิกริยาแสดงดังรูปที่ 1.2 ด้วยสมบัติตามที่ได้อธิบายมาข้างต้น จึงได้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้งานหลากหลายรูปแบบ เช่น เพื่อการบำบัดน้ำเสีย เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อของวัสดุต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นตัวทำความสะอาดตัวเอง เป็นต้น (Khalil และคณะ, 1998)



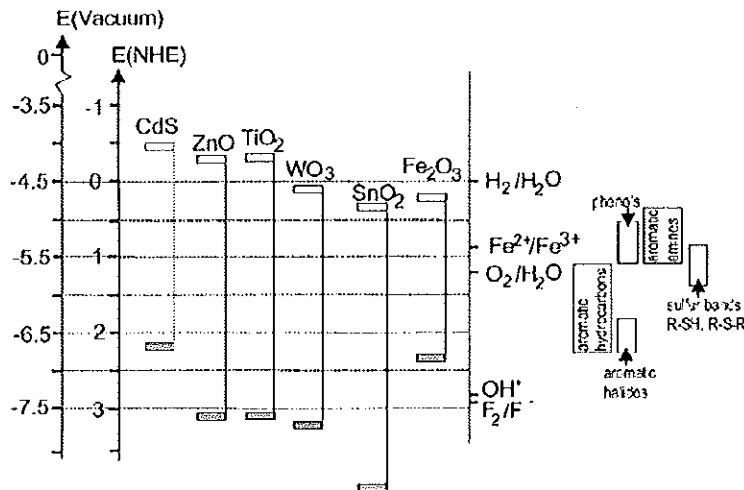


รูปที่ 1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์
(ที่มา: www-Photocatalytic\PGC Science.htm; สืบค้นเมื่อ 11/2/2553)

1.2.4 สมบัติด้านสารกึ่งตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์

เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีตำแหน่งที่ว่างของออกซิเจนใน โครงสร้างผลึกจึงจัดได้ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น สารกึ่งตัวนำนั้นจะมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันพร้อม ๆ กัน โดยการกระตุ้นด้วยการดูดกลืนโฟตอนที่ มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน ความสามารถของสารกึ่งตัวนำที่จะถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับไว้ นั้นขึ้นอยู่กับตำแหน่งของช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ และตำแหน่งของศักย์พลังงานในการเกิดรีดอกซ์ของสารที่จะถูกดูดซับ โดยปกติแล้วระดับของพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำ (conduction band) จะเป็นระดับของศักย์พลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (excited electron) ในทางกลับกัน ระดับพลังงานที่สูงที่สุดของแถบวาเลนซ์จะเป็นระดับพลังงานที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโฮล (hole) ที่เหลืออยู่ จากสมบัติทางด้านสารกึ่งตัวนำของไทเทเนียมไดออกไซด์จึงมีการนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) ซึ่งแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำโดยทั่วไป แสดงดังรูปที่ 1.3 (Carp และคณะ, 2004) ปัจจุบันการคับปลิง (coupling) ของสารกึ่งตัวนำสองชนิด เช่น $\text{TiO}_2\text{-CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ เป็นต้น (Shifu และคณะ, 2005) ซึ่งเกี่ยวกับระดับพลังงานที่แตกต่างกันของสารกึ่งตัวนำทั้งสองที่มีแถบการนำและแถบวาเลนซ์ที่สอดคล้องกัน สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกจากการกระตุ้นด้วยแสงได้

ขาว โดยการลดการรวมตัว (recombination) ระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล เพื่อนำไปใช้ในงานด้าน เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสง (dye-sensitize solar cell)



รูปที่ 1.3 แผนภาพแสดงตำแหน่งแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ (Carp และคณะ, 2004)

1.2.5 การสังเคราะห์ผงด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

ในปี ค.ศ. 1845 Schafhautl เป็นผู้แรกที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผลึกควอตซ์ขนาดเล็กในน้ำในหม้อของเปปปีน (Papin's pot) ซึ่งหลังจากงานวิจัยของ Schafhautl มีการสังเคราะห์แร่ธาตุต่าง ๆ เช่น ซิลิเกต (silicates) ดิน (clays) ไฮดรอกไซด์ (hydroxides) และออกไซด์ (oxides) จึงเริ่มเกิดขึ้น โดยในปี 1900 ธาตุต่าง ๆ กว่า 150 ชนิดได้มีการสังเคราะห์รวมถึงเพชรด้วยเช่นกัน การประยุกต์ใช้งานในด้านอุตสาหกรรมของเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เริ่มจาก Bayer (1993) ได้ชะละลายสินแร่บอกไซต์ (bauxite mineral) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อให้ได้โลหะอะลูมิเนียม จากจุดนี้จึงเป็นการเริ่มต้นวิธีการใหม่สำหรับงานวิจัยไฮโดรเทอร์มอลในการแยกโลหะออกจากสินแร่ ต่อจากนั้นได้มีการสังเคราะห์แร่ธาตุต่าง ๆ ในช่วงปี ค.ศ. 1940 มีการปลูกผลึก (crystal growth) การศึกษาเกี่ยวกับสมดุลเฟส (phase equilibrium) เป็นต้น Somiya (1990) ได้เริ่มศึกษางานวิจัยไฮโดรเทอร์มอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศญี่ปุ่น ในช่วงปีค.ศ. 1970 และ 1980 ได้มีการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับ multi-energy hydrothermal ในประเทศญี่ปุ่นและอเมริกา แสดงดังตารางที่ 1.3 กล่าวถึงแนวโน้มพัฒนาการในการสังเคราะห์วัสดุด้วยการกระบวนไฮโดรเทอร์มอล ปัจจุบันนี้วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นที่นิยมกันอย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์วัสดุที่มีผลึกไม่ใหญ่ แต่อนุภาคที่ได้มีขนาดระดับนาโนซึ่งเกี่ยวข้องกับการควบคุมขนาดและลักษณะอนุภาคได้ (Yoshimura และ Byrappa, 2008)

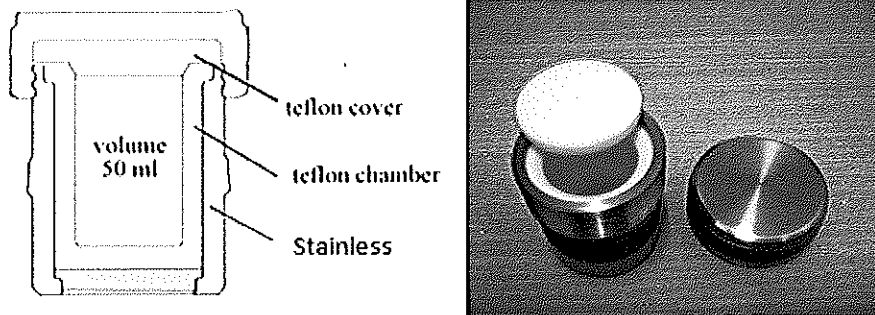
ตารางที่ 1.3 วิวัฒนาการของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Area	Period	Example, materials applied
1. Hydrometallurgy	1900	Sulphate ore, oxide ore
2. Crystal synthesis, growth	1940	Quartz, oxides, sulphides fluoride, layerd compounds
3. Fire crystal with controlled composition, size and shape	1970	PZT, ZrO ₂ , PSZ, BaTiO ₃ , hydroxyapatite
4. Whiskers	1980	Hydroxyapatite, Mg-sulphate, K-titanate
5. Crystalline films (thin, thick)	1980	BaTiO ₃ , LiNbO ₃ , ferrite, carbon, LiNiO ₂
6. Hydrothermal etching	1980	Oxides, non-oxides
7. Hydrothermal machining	1980	Oxides, non-oxides
8. Combination with electro-, photo, mechano-, electrochemical, etc.	1970-1980	Synthesis, alternation, coating, modification
9. Organic- or biomaterials	1980	Hydrolysis, wet-combustion, extraction, polymerization, decomposition, remediation
10. Solvothermal process	1980	Synthesis, extraction, reaction
11. Continuous process	1990	Synthesis, extraction, decomposition
12. Patterning	2000	Synthesis and fixing

(ที่มา: Yoshimura และ Byrappa, 2008)

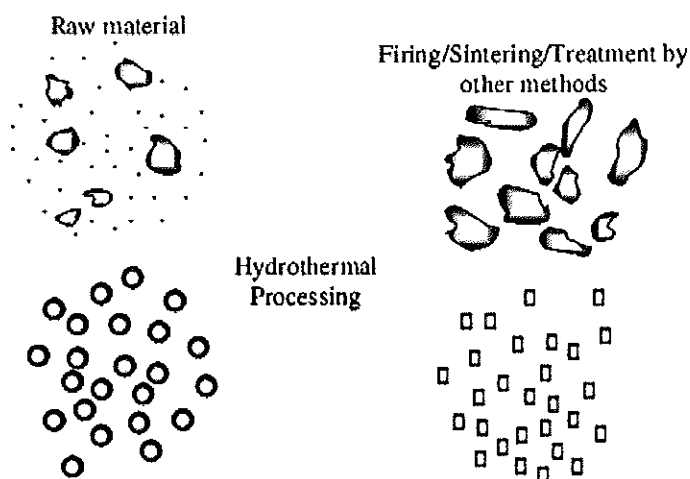
การเตรียมผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่าง ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอยด้วยอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะอยู่ใกล้กับบริเวณจุดเดือด กับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ (ที่ 374 °C) และความดันที่ใช้ก็จะอยู่ในช่วงประมาณถึง 20 เมกะพาสคัล (20 MPa) จึงต้องทำการเตรียมในหม้อนิ่งอัดไอ (autoclave) แสดงดังรูปที่ 1.4 ซึ่งทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ที่มีความแข็งแรงทนทานและสามารถทนอุณหภูมิได้สูงตามต้องการ โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อนิ่งอัดไอนี้ด้วยพลาสติก เช่น เทฟลอน (teflon)

อีกหนึ่งชั้นเพื่อลดปัญหาเรื่องการกักร้อนของผนังหม้อจากสารละลาย ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้ จะทำให้เกิดผงปราศจากน้ำ (anhydrous powder) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก (โดยทั่ว ๆ ไปจะมีขนาด 10-12 nm) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย (สุพล อนันตา, 2540)



รูปที่ 1.4 อุปกรณ์หม้อนึ่งอัตโนมัติ (teflon-line stainless steel autoclave)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพเป็นอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการต่าง ๆ แสดงดังในตารางที่ 1.4 ส่วนใหญ่เป็นพวกอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีดี สามารถควบคุมโครงสร้างจุลภาคได้ แสดงดังรูปที่ 1.5 จะเห็นได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันของผลิตภัณฑ์จากวิธีบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) หรือการเผาอบผืน (sintering) หรือ firing และวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ส่งผลให้ลักษณะอนุภาคที่ได้แตกต่างกันออกไป



รูปที่ 1.5 ภาพจำลองลักษณะอนุภาคของสารสังเคราะห์โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันของวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีบดย่อยด้วยลูกบอล (Khalil และคณะ, 1998)

ตารางที่ 1.4 การเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีต่าง ๆ

Parameter	Solid state reaction	Co-precipitation	Sol-Gel	Polymerizable complex	Hydrothermal
Cost	Low to moderate	Moderate	High	High	Moderate
State of development	Commercial	Demonstration/commercial	R & D	R & D	R & D/demonstration
Composition control	Poor	Good	Excellent	Excellent	Good/excellent
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate	Moderate	Good
Powder reactivity	Poor	Good	Good	Good	Good
Purity (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Calcination step	Yes (multiple)	Yes	Yes	Yes	No
Milling step	Yes (multiple)	Yes	Yes	Yes	No

(ที่มา: Khalil และคณะ, 1998)

การสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลส่วนใหญ่จะสังเคราะห์อยู่ในช่วงอุณหภูมิปานกลาง คือ 100 – 300 °C และความดันที่สอดคล้องกัน ซึ่งก็จะเป็นช่วงความดันไอที่ต่ำของสารละลายสเลอรีตัวเติมหรือสารละลายนิวเทรียน (nutrient solution) โดยปกติจะประกอบไปด้วย ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ และเกลือของโลหะนั้น ๆ ที่ถูกใส่ลงในออโตเครฟ สเลอรีนี้จะถูกทำให้ร้อนและอุณหภูมิปฏิกิริยาที่พอเหมาะวัสดุนิวเทรียนทำปฏิกิริยา และ/หรือ แปลงรูปผ่านกระบวนการแตกสลายและตกตะกอนเป็นหลัก เพื่อไปเป็นสารประกอบที่เสถียร ภายหลังจากการเย็นตัวของออโตเครฟ ผลิตภัณฑ์สามารถแยกออกได้โดยการกรอง และการล้างหลาย ๆ ครั้ง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์

สมบัติตัวทำละลายของน้ำบริสุทธิ์โดยปกติมักจะไม่ใช่เพียงพอต่อการละลายสารเพื่อการตกผลึกถึงแม้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงก็ตาม ดังนั้นบ่อยครั้งที่จำเป็นต้องเพิ่มเติมตัวมิเนอร์อลไลเซอร์ (mineralizer) โดยตัวมิเนอร์อลไลเซอร์ คือ สารประกอบใด ๆ ซึ่งเมื่อเติมเข้าสู่สารละลายจะไปเร่งการเกิดผลึก และมักจะทำงาน โดยการเพิ่มการละลายได้ของตัวถูกละลายผ่านการก่อรูปของสารประกอบที่ละลายได้ ซึ่งมักจะไม่นปรากฏขึ้นตามปกติในน้ำ

ตัวมิเนอร์อลไลเซอร์ที่ใช้ทั่วไป คือ ไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไล โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเติบโตของแอมโฟเทอริก (amphoteric) และออกไซด์เชิงกรด (acidic oxide) ของซิลิเกต (silicate) เจอร์มาเนต (germanate) หรือ ธาตุโลหะ ทั้งนี้เกลืออัลคาไลของกรดโคป้าง ตัวอย่างเช่น N_2CO_3 , Na_3BO_3 , Na_2S หรือคลอไรด์ของโลหะอัลคาไลก็มีการนำไปใช้เช่นกัน (สุธรรม นิยมวาส, 2552)

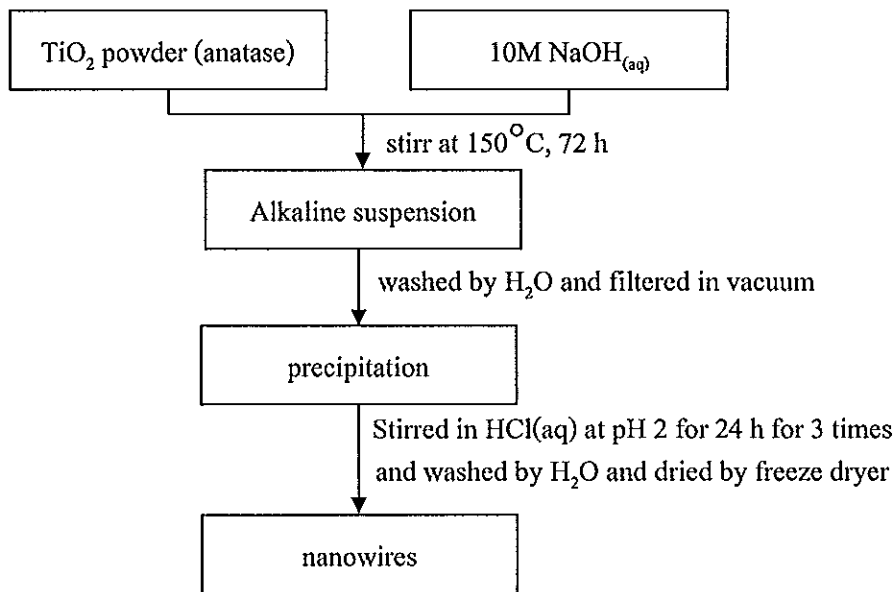
1.3 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก จึงมีงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโน เนื่องมาจากอนุภาคระดับนาโนมีพื้นที่ผิวที่มีค่ามากส่งผลให้มีพื้นที่การทำปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย ปัจจุบันพบว่า วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีหนึ่งที่นิยมกันอย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีหนึ่งที่มีประสิทธิภาพเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการต่าง ๆ อนุภาคที่ได้มีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง มีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีดี และสามารถควบคุมโครงสร้างจุลภาคได้ อาจสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้ดังนี้

Yoshida และคณะ (2005) สังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ($Commercial TiO_2$ anatase) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลพร้อมการปั่นวน (stir) ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ $150\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง แสดงขึ้นตอนดังรูปที่ 1.6 และศึกษาผลจากกรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ $100 - 900\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อน (post-heat treatments) ที่อุณหภูมิ $300 - 500\text{ }^{\circ}C$ โครงสร้างผลึกที่ได้เป็น $TiO_2(B)$ หรือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก ซึ่งลักษณะอนุภาคเป็นแบบเส้นลวดนาโน (nanowires) สำหรับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้นจากกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $600 - 800\text{ }^{\circ}C$ ซึ่งที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}C$ จะเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูโหด อนุภาคที่ได้เป็นแบบแท่ง (rod-shaped) อีกงานวิจัยหนึ่งของ Jitputti และคณะ (2008) สังเคราะห์เส้นลวดนาโน (nanowires)

ของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง นอกจากนี้ งานวิจัยของ Costa และคณะ. (2009) ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์อนุภาคท่อนานาของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 nm ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ อะนาทาส (TiO_2 anatase) เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Suzuki และคณะ (2008) สังเคราะห์เส้นลวดนาโนจากสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาสด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อีกงานวิจัยหนึ่งของ Mogilevsky และคณะ (2008) โดยใช้สารตั้งต้นจากสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาส ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 72 ชั่วโมงเช่นเดียวกัน โดยลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ลงเป็น 130 °C สามารถสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นท่อนานาหลายชั้น (multilayered titania nanotubes)

Wang และคณะ (2008) ได้มีการปรับปรุงการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์จากงานวิจัยของ Yoshida และคณะ (2005) โดยใช้สารตั้งต้นระดับนาโนของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวทำละลายของเอทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ป้อนผสมกับสารตั้งต้นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกมีปริมาณของ $\text{TiO}_2(\text{B})$ เพียงเล็กน้อย อนุภาคเส้นลวดนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40-80 nm และความยาว 400-1500 nm ซึ่งการเติมเอทานอลมีความสำคัญต่อโครงสร้างผลึกของ $\text{TiO}_2(\text{B})$ หากปริมาณเอทานอลน้อยก็ไม่สามารถสังเคราะห์เส้นลวดนาโนได้เช่นกัน อีกงานวิจัยหนึ่งที่ใช้สารตั้งต้นเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าและสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากงานวิจัยของ Yu และคณะ (2007) ซึ่งสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและอบแห้ง นำผงที่ได้แช่ในสารละลายไนตริกที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ รวมทั้งแปรค่า pH ระหว่าง 0 – 7 แล้วจึงสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอีกครั้งที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์เมื่อค่า pH ระหว่าง 2 – 7 อนุภาคที่ได้มีโครงสร้างผลึกเดี่ยวอะนาทาสและมีลักษณะเป็นแท่งนาโน (single-crystalline anatase TiO_2 nanorods) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 – 200 nm ขณะที่ค่า pH 0 อนุภาคที่ได้เป็นโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างรูไทล์และบรูคไคต์



รูปที่ 1.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ของ Yoshida และคณะ (2005)

Tsai และคณะ (2006) กล่าวถึงการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa (Anatase70:Rutile30) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยศึกษาอิทธิพลของค่า pH ของกรดไฮโดรคลอริก เพื่อศึกษาผลของสารประกอบหลังการสังเคราะห์ของไฮโดรเจนไทเทเนต หรือ $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ พบว่าค่าพื้นที่ผิวของ $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อค่า pH เป็น 1.6 ซึ่งค่า pH ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลง

Wang และคณะ (2008) สามารถสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะอนุภาคเป็นท่อนาโนจากสารตั้งต้นของไทเทเนียมทางการค้า (commercial Ti) ที่มีอนุภาคกลม ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง TEM พบว่าท่อนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3-4 nm และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 9 - 10 nm ต่อมา Wang และคณะ (2008) สังเคราะห์ท่อนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกอะนาเทสจากสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa พบว่าท่อนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-25 nm เพื่อใช้ในงานเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (dye-sensitize solar cell หรือ DSSC) โดยการสังเคราะห์ท่อนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าท่อนาโนที่ได้มีความยาวในระดับหลายร้อยนาโน (several hundred nanometers) และมีผิวที่เรียบ ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนประมาณ 12 nm อนุภาคท่อนาโน

นาโนมีพื้นที่ผิวเป็น $270.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมากกว่าสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ซึ่งมีพื้นที่ผิวเป็น $50 \text{ m}^2/\text{g}$ และจากงานวิจัยของ Wang และคณะ (2008) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $180 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบสายนาโน (nanobelts) และอนุภาคของสายนาโนหลังกรรมวิธีทางความร้อนมีผิวขรุขระ

Hsieh และคณะ (2008) ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจากสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa โดยใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ $135 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $300\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ อนุภาคท่อนาโนจากการสังเคราะห์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก $10\text{-}12 \text{ nm}$ และเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน $5\text{-}10 \text{ nm}$ ซึ่งมีความยาวของท่อนาโนในระดับ 100 nm จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^\circ\text{C}$ และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง $600 \text{ }^\circ\text{C}$ เกิดโครงสร้างผลึกของเฟสรูไทล์ขึ้น สำหรับค่าพื้นที่ผิวหลังการเผาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น

Hsiao และคณะ (2007) เริ่มต้นโดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ในการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับใช้งานในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $130 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าผงไทเทเนตที่ได้ มีลักษณะอนุภาคแบบท่อนาโน นอกจากนี้ งานวิจัยของ Inagaki และคณะ (2009) สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคแบบท่อนาโน โดยลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็น $110 \text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นท่อนาโนที่มีขนาด 20 nm ทั้งนี้ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น $150 \text{ }^\circ\text{C}$ พบว่า อนุภาคมีลักษณะแบบเส้นใยนาโน และจากการศึกษาอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $100\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ พบว่า กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^\circ\text{C}$ มีอนุภาคแบบท่อนาโน อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนที่ $700 \text{ }^\circ\text{C}$ เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะอนุภาคเป็นแท่งนาโน

Yu และคณะ (2006) สังเคราะห์แท่งนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์จากสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตมีลักษณะแบบแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $30\text{-}300 \text{ nm}$ และมีค่าพื้นที่ผิว $16.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ต่อมาในปี ค.ศ. 2007 Yu และคณะ ได้ทำการปรับปรุงสามารถสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างท่อนาโนของสารไฮโดรเจนไทเทเนตและวัสดุพูนของแท่งนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ (mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composite) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยลดอุณหภูมิเป็น $150 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ซึ่งวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีค่าพื้นที่ผิว $225.4 \text{ m}^2/\text{g}$

ในขณะที่ท่อนาโนของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต มีค่าพื้นที่ผิว $355 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งอนุภาคของไฮโดรเจนไทเทเนตมีลักษณะเป็นท่อนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $7\text{-}12 \text{ nm}$ และความยาวในระดับหลายร้อยนาโนเมตร นอกจากนี้ งานวิจัยของ Yu และคณะ (2006) ใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ในการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้ น้ำบริสุทธิ์เป็นตัวมีเนอรอลไลเซอร์ เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาการสังเคราะห์ $1\text{-}72$ ชั่วโมง นั่นคือ $1 \ 10 \ 24 \ 48$ และ 72 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่า โครงสร้างผลึกของสารไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นเฟสอะนาทาสและรูไทล์ ซึ่งองค์ประกอบของเฟสทั้งสองนั้นไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานกว่า 48 ชั่วโมง ซึ่งอนุภาคจากการสังเคราะห์ที่เวลา 10 ชั่วโมงมีลักษณะที่รวมตัวกัน (aggregates) ซึ่งอาจมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสมบัติของผิวของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ นั่นคือ เวลาในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลงตามลำดับ

Kim และคณะ (2006) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa เป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากผลการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 10 โมลาร์ และอุณหภูมิการสังเคราะห์ $150 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนที่มีผิวเรียบซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 nm ความยาวระดับไมครอน และอนุภาคที่ได้จากการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $450 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาส

การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกด้วยการโคปด้วยแอนไอออน เช่น ไนโตรเจน คาร์บอน และซัลไฟท์ เพื่อขัดขวางการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไม่ให้กลับมารวมตัวกับโฮล ซึ่งจากงานวิจัยของ R. Asahi และคณะ (2001) โดยการโคปอะตอมแบบแทนที่ (substitutional doping) ของคาร์บอน ไนโตรเจน ฟลูออไรด์ โฟสเฟตเซียม และ ซัลเฟต ในตำแหน่งของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาสของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า การโคปอะตอมไนโตรเจนมีผลต่อการกระตุ้นจากแสงในช่วงแสงสีขาวยุติได้ดีที่สุด

Nosaka และคณะ (2005) ศึกษาอิทธิพลของสารประกอบอินทรีย์ที่ให้อะตอมไนโตรเจน (N sources) จากสารยูเรีย (urea) กัวนิติน ไฮโดรคลอไรด์ (guanidine hydrochloride) และ กัวนิติน คาร์บอเนต (guanidine carbonate) และศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารโคปที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วงแสงสีขาวยุติ โดยนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าป่นผสมด้วยสารละลายของสารโคปไนโตรเจน จากนั้นอบสารที่ได้ให้แห้ง

แล้วจึงเผาแคลไซน์ พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุด คือ สารกัวนิติน คาร์บอนเนต ซึ่งมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าการใช้สารโคปจากกัวนิติน ไฮโดรคลอไรด์ และยูเรีย ตามลำดับ การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารโคป แสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสารโคปที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลงจากการวิจัยสามารถสรุปได้ว่า การโคปอะตอมไนโตรเจนด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ มีประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุด

Geng และคณะ (2009) ทำการโคปไนโตรเจนลงในสารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี wet chemistry โดยเริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ลักษณะอนุภาคจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะมีลักษณะแบบท่อนาน จากนั้นนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ทำการโคปไนโตรเจนโดยการปั่นผสม (stirring) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ร่วมกับสารละลายกัวนิติน คาร์บอนเนต จากนั้นจึงอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 400 และ 450 °C จากการวิเคราะห์ผลการโคปอะตอมไนโตรเจนด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าหลังการเผาแคลไซน์แสดงพีค wavenumber ที่ค่า 1440 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของพันธะ O-N เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Matsumoto และคณะ (2007) สำหรับการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกด้วยการสลายสีเมทิลีนบลูเป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากการโคปไนโตรเจนด้วยสารละลายกัวนิติน คาร์บอนเนตที่ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ และการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูสูงสุด คือ 95.1%

Jeon และคณะ (2010) สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไข supercritical และ subcritical ของน้ำ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาว โดยใช้สารตั้งต้น titanium (IV) tetraisopropoxide ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น 0.8 โมลาร์ โดยการปั่นผสมเป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมสังเคราะห์ต่อด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไข supercritical และ subcritical ของน้ำ (จุดวิกฤตของน้ำ คือ 374 °C 221 bar) โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 300 และ 400 °C จากการวิเคราะห์เฟสของสารประกอบด้วยเครื่อง XRD พบว่า ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ คือ 5 10 และ 16 nm ตามลำดับ โดยคำนวณจาก Scherrer equation ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ที่มีขนาดอนุภาค 24 nm และพื้นที่ผิวเป็น 52 m^2/g เมื่อวิเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนมีพื้นที่ผิวเป็น 249 149 และ 104 m^2/g ตามลำดับ จากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยการสลายสีเมทิลีนออเรน

พบว่าสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนออเรนดีที่สุด

การคัปปลิง (coupling) ของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสารกึ่งตัวนำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว เช่น CdS SnO₂ WO₃ ZnO เป็นต้น (Shifu และคณะ, 2005) ซึ่งสารกึ่งตัวนำอย่างทั้งสเดนออกไซด์ (WO₃) ที่มีแถบพลังงานเท่ากับ 2.8 eV (Tryba และคณะ, 2009) เนื่องจากการคัปปลิงด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานน้อยกว่า ทำให้อิเล็กตรอนจากวัสดุที่มีแถบพลังงานที่น้อยกว่าจะสามารถถูกกระตุ้นไปสู่สารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานที่มากกว่า นั่นคือ สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีแถบพลังงาน 3.2 eV ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง อย่างไรก็ตาม การเตรียม WO₃/TiO₂ หรือ WO_x/TiO₂ อาจทำได้หลากหลาย เช่น วิธีการผสมเชิงกายภาพ (physical mixing) การเตรียมแบบหลายขั้นตอน (multi-step) ด้วย ammonium tungstate (Xiao และคณะ, 2009) วิธีโซล-เจล (Li และคณะ, 2001 Yang และคณะ, 2005) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation method) (Ke และคณะ, 2008)

Li และคณะ (2001) ศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ WO_x-TiO₂ ในช่วงแสงสีขาว การสังเคราะห์ WO_x-TiO₂ ด้วยวิธีโซล-เจลโดยแปรค่าปริมาณสารทั้งสเดนออกไซด์เป็น 1.5 3 4 5 และ 10% ซึ่งปริมาณทั้งสเดนออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุด คือ 3% (molar content) ซึ่งสามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ถึง 83.5% และปริมาณทั้งสเดนออกไซด์ 5% แสดงผลการสลายสีเมทิลีนบลู 60.4% ซึ่งปริมาณทั้งสเดนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นที่ 5% จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงพีคของทั้งสเดนออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ = 20.45 และ 22.83° ซึ่งพีคใหม่นั้นคือ W_xTi_{1-x}O₂

Ke และคณะ (2008) สังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ WO₃/TiO₂ โดยกระบวนการตกตะกอนร่วมของ Ti-(SO₄)₂ และ Na₂WO₄ จากนั้นจึงนำสารผสมที่ได้สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 96 ชั่วโมง จากการทดสอบประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของ WO₃:TiO₂ เท่ากับ 1:1 สามารถดูดกลืนแสงได้ดีกว่าสารไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) และทั้งสเดนออกไซด์ (WO₃) สำหรับการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยการสลายสี RhB เป็นเวลา 60 นาที พบว่าอัตราส่วนของ WO₃:TiO₂ เท่ากับ 1:1 สามารถสลายสี RhB ดีที่สุด

Shifu และคณะ (2005) เตรียมสารคัปปลิงของ WO₃/TiO₂ ด้วยวิธีบดย่อยด้วยบอล (ball milling) โดยใช้สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการเตรียมด้วยวิธีสลายตัวเชิงความร้อน

(thermal deposition) และการเผาเคลือบสำหรับสารทังสเตนออกไซด์โดยใช้สาร $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ เป็นสารตั้งต้น จากนั้นจึงบดผสมระหว่างสารไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ในน้ำ โดยแปรค่าปริมาณทังสเตนออกไซด์ 1-10% (mass percentage) ใช้เวลาบด 12 ชั่วโมง พบว่า ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกดีที่สุดที่ปริมาณของทังสเตนออกไซด์ 5% สามารถสลายสีได้ 40.6% ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของแสงสีแดง และอนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบทรงกลมที่มีขนาด 20-30 nm

Yang และคณะ (2002) สังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของสารทังสเตนออกไซด์ โดปไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนของโซล (sol-precipitate) และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 400 - 900 °C โดยเติมปริมาณของทังสเตนออกไซด์ 5 และ 10% โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค พบว่า ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาเคลือบเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อุณหภูมิการเผาเคลือบที่เท่ากัน พบว่าอนุภาคจะเล็กลงเมื่อปริมาณทังสเตนออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 10 wt% ต่อมา H. Yang และคณะ (2005) สังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ WO_3/TiO_2 โดยวิธีโซล-เจล พบว่า ปริมาณทังสเตนออกไซด์ 10 และ 20 wt% และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การวิเคราะห์สารด้วยเครื่อง XRD ไม่พบทังสเตนออกไซด์ในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มปริมาณทังสเตนออกไซด์เป็น 40 wt% และแปรค่าเวลาการเผาเคลือบเป็น 4 8 และ 12 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเวลาการเผาเคลือบนานขึ้นจะส่งผลให้ผิดจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ของตำแหน่งทังสเตนออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย

Song และคณะ (2006) ใช้กระบวนการผสมโซล (sol-mixing method) สังเคราะห์ WO_3/TiO_2 โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของทังสเตนออกไซด์เป็น 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยการสลายสีเมทิลีนบลูในช่วงแสงสีขาว พบว่า อัตราส่วนโดยโมลปริมาณของทังสเตนออกไซด์ที่ 1% สามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด

Xiao และคณะ (2009) สังเคราะห์และศึกษาวัสดุผสมระดับนาโนของ WO_3/TiO_2 ที่มีอนุภาคเป็นท่อนาโน ซึ่งใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบหลายขั้นตอนดังนี้ โดยเริ่มต้นการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส จากนั้นเตรียมสารผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และสารละลาย ammonium tungstate hydrate โดยการปั่นผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลของสารผสมข้างต้นและเอทานอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากการแปรค่าปริมาณของทังสเตนออกไซด์โดยน้ำหนัก 1 5 10 และ 20% พบว่าปริมาณของทังสเตนออกไซด์ที่ 5%wt มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยการสลายสี RhB ดีที่สุด โดยคิดเป็น 91.8% จากการวิเคราะห์เฟส

ของสาร WO_3/TiO_2 ด้วยเครื่อง XRD แสดงพีกใหม่ที่ตำแหน่ง $2\theta = 23.6^\circ$ 24.37° และ 37.5° ซึ่งเป็นระนาบของโครงสร้างผลึกทังสเตนออกไซด์ที่ระนาบ (0 1 1) (2 0 0) และ (2 0 1) ตามลำดับ

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องอาจสรุปได้ว่า การสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์สารในระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งมีผลจากปัจจัยต่าง ๆ ของกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้นตัวมิเนอร์อลไลเซอร์ ชนิดสารตั้งต้น เป็นต้น นอกจากนี้ อุณหภูมิและเวลาของกรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) สามารถส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและลักษณะอนุภาคแบบ 1-Dimensional nanostructured ของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งในปัจจุบันได้มีการปรับปรุงประสิทธิภาพของสารไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อนำไปใช้ในงานด้านเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง เช่น การโคปด้วยสารแอนอิกอน การคัปปลิงด้วยสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ๆ จากการศึกษาวิจัย พบว่า การโคปด้วยสารแอนอิกอนของอะตอมไนโตรเจนสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวได้ดีที่สุด นอกจากนี้ การคัปปลิงด้วยสารกึ่งตัวนำจะส่งผลให้ประสิทธิภาพทางด้านปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของสารไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยการคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์อาจเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถทำได้ สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้สารตั้งต้นเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (commercial TiO_2) ที่มีขนาดอนุภาคระดับไมครอน โดยศึกษาผลการแปรค่าอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ทั้งนี้ ศึกษาอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน การศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสารโคปไนโตรเจน และการคัปปลิงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.4.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1.4.2 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ ด้วยเครื่อง XRD และ TEM

1.4.3 ศึกษาตัวแปร คือ อุณหภูมิ เวลา และอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนที่มีผลต่อการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

1.4.5 ศึกษาผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ที่มีผลจากแสงสีขาว (Visible light, $\lambda=400 - 800$ nm) ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้เป็นโฟโตแคตะลิสต์ได้

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

ในการวิจัยนี้มุ่งศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ (อุณหภูมิ เวลา และอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน) ที่มีผลต่อการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีอนุภาคเริ่มต้นในระดับไมครอนในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 – 200 °C และแปรค่าเวลา 24-72 ชั่วโมง และอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนที่ 400 – 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และศึกษาการโคปในโตรเจนโดยแปรค่าชนิดและความเข้มข้นของสารโคป ศึกษาการคัปปลิงด้วยทั้งสแตมออกไซด์โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทั้งสแตมออกไซด์ เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบพื้นที่ผิวด้วย Brunauer-Emmett(Teller (BET) specific surface area การวัดค่าการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy และทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสง โดยวัดความเข้มข้นของสารละลายด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
- 1.6.2 ทราบถึงลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃
- 1.6.3 ทราบถึงตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ N-TiO₂/WO₃ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
- 1.6.4 ทราบถึงผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ที่มีผลจากแสงสีขาว

1.7 สถานที่ทำการวิจัย

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สถานวิจัยวิศวกรรมวัสดุ อาคารวิจัยวิศวกรรมประยุกต์ สิริินทร คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

เนื้อหาในบทนี้กล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย ประกอบไปด้วยวัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ รวมถึงขั้นตอนการดำเนินการ

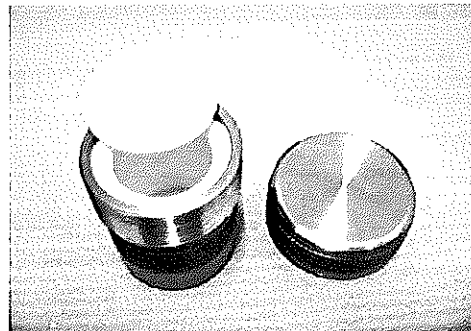
2.1 วัสดุและสารเคมี

- 2.1.1 Commercial TiO_2 ($\geq 99.9\%$ Ajex Finechem, Australia)
- 2.1.2 Sodium Hydroxide (98.0% Ajex Finechem, Australia)
- 2.1.3 Ammonium Metatungstate Hydrate (99% Sigma-Aldrich, Germany)
- 2.1.4 Guanidine Carbonate (99% Sigma-Aldrich, Germany)
- 2.1.5 Urea (≥ 99 Sigma-Aldrich, Germany)
- 2.1.6 Hydrochloric Acid ($\approx 37\%$ Merck, Germany)
- 2.1.7 Methylene Blue (82% Ajex Finechem, Australia)
- 2.1.8 Ethanol (Merck, Germany)
- 2.1.9 Distilled Water

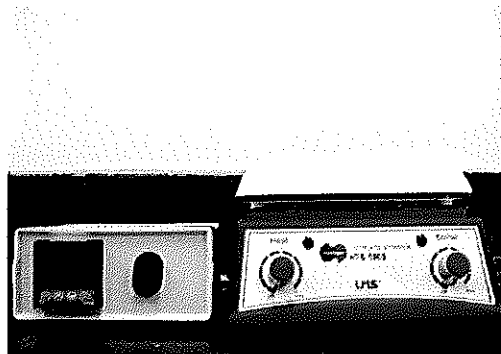
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

- 2.2.1 Electronic Balance (OHAUS, Pioneer, USA)
- 2.2.2 Filter Paper (Whatman, England)
- 2.2.3 Volumetric Flask (WITEG, England)
- 2.2.4 Beaker (Pyrex, England)
- 2.2.5 Test tube (Pyrex, England)
- 2.2.6 Magnetic Bar
- 2.2.7 Oven (Memmert, Mode: UNE 400, Germany)
- 2.2.8 Fourier Transform Raman Spectrometer (FT-Raman) (Spectrum GX, Perkin Elmer)

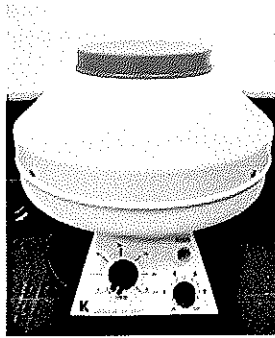
- 2.2.9 Teflon-line Stainless Steel Autoclave (Constructed by Dr. Sutham Niyomwas)
- 2.2.10 Hotplate-stirrer (LMS, Model: HTS-1003, Japan)
- 2.2.11 Temperature Controller (Sigma; Series: SFN48)
- 2.2.12 Table Top Centrifuge (K centrifuge, Model: PCL-03, Tiawan)
- 2.2.13 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) (Spectrum One, Perkin Elmer)
- 2.2.14 X-Ray Diffractometer (XRD) (Philips, X'Pert MPD)
- 2.2.15 Transmission Electron Microscopy (TEM) (JEOL, JEM-2010)
- 2.2.16 Brunauer-EmmettTeller (BET) surface area (Coulter, SA3100)
- 2.2.17 UV-Vis spectrophotometer (Thermo SCIENTIFIC, GENESYS 10UV)
- 2.2.18 UV-Vis spectroscopy (Shimadzu, UV-2450)
- 2.2.19 Low Temperature Furnace (Constructed by Dr. Sutham Niyomwas)
- 2.2.20 X-ray Fluorescence Spectrometer (Philips, PW 2400)



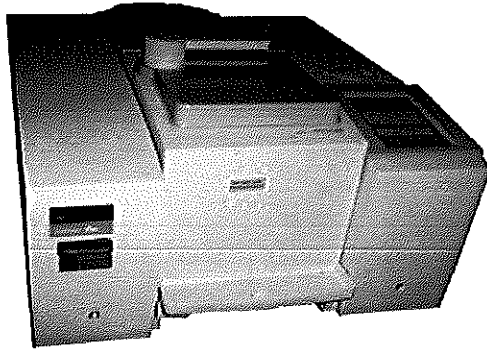
รูปที่ 2.1 อุปกรณ์ teflon-line stainless steel autoclave



รูปที่ 2.2 Hotplate-stirrer และ Temperature controller



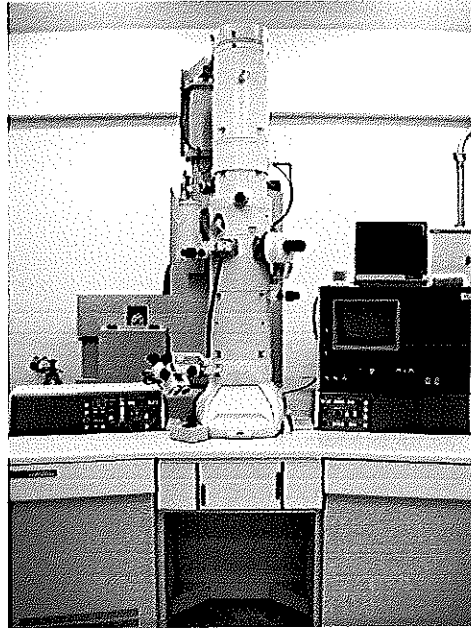
รูปที่ 2.3 Table Top Centrifuge ยี่ห้อ K Centrifuge รุ่น PLC-03



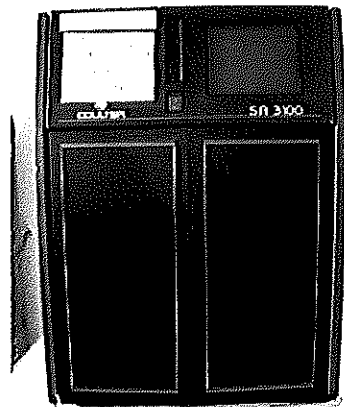
รูปที่ 2.4 เครื่อง FT-IR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum One



รูปที่ 2.5 เครื่อง X-Ray Diffractometer ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD



รูปที่ 2.6 เครื่อง Transmission Electron Microscopy ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2010



รูปที่ 2.7 เครื่อง Brunauer-EmmettTeller (BET) surface area ยี่ห้อ Coulter รุ่น SA3100



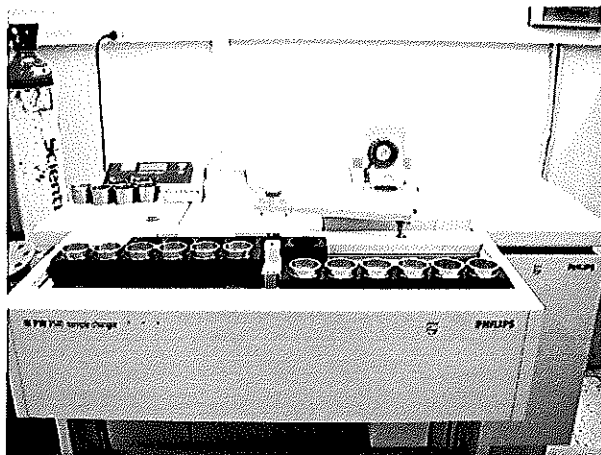
รูปที่ 2.8 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ยี่ห้อ Thermo SCIENTIFIC รุ่น GENESYS 10UV



รูปที่ 2.9 เครื่อง UV-Vis spectroscopy ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2450



รูปที่ 2.10 Low Temperature Furnace



รูปที่ 2.11 เครื่อง X-ray Fluorescence Spectrometer ยี่ห้อ Philips รุ่น PW 2400

2.3 วิธีดำเนินการสังเคราะห์ผง

การสังเคราะห์สารแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งแปรค่าอุณหภูมิเป็น 130 – 200 °C และเวลาเป็น 24 48 และ 72 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ไปให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอิทธิพลต่าง ๆ ต่อการเกิดเฟสของสารประกอบ โดยวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของสารประกอบด้วยเครื่อง XRD การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง TEM วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง Brunauer-EmmettTeller (BET) specific surface area และการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลู จากการตรวจสอบการสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ขั้นตอนที่ 2 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน(N-TiO₂) และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ (TiO₂/WO₃) โดยเลือกใช้เงื่อนไขที่ดีที่สุดจากขั้นตอนที่ 1 สำหรับขั้นตอนที่ 3 การสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนโคปและคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์ (N-TiO₂/WO₃)

2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีขนาดอนุภาค 10-40 μm นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ เป็นตัวมินอโรลไลเซอร์หรือตัวทำละลาย โดยใช้อัตราส่วนของผงไทเทเนียมไดออกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 กรัมต่อ 25 มิลลิลิตร นำสารทั้งสองใส่ในหม้อนิ่งอัดไอ หรือ teflon-line stainless steel autoclave ขนาดความจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อนพร้อมการปั่นด้วยเครื่อง hotplate-stirrer ที่มีเครื่องควบคุมอุณหภูมิ โดยการแปรค่าอุณหภูมิ 130 150 180 และ 200 °C และการแปรค่าเวลาเป็น 24 48 และ 72 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ไปให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 2.12

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และศึกษาอิทธิพลอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน โดยวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของสารประกอบ ค่าพื้นที่ผิว ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

โดยทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต (หลอดรังสียูวีขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบการสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไนโตรเจน และผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

2.3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไนโตรเจน

การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไนโตรเจน ($N-TiO_2$) โดยใช้สารตั้งต้นผงจากการสังเคราะห์ (as-synthesized) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ขั้นตอนที่ 2.3.1) หรือผงไฮโดรเจนไทเทเนต และสารโคปไนโตรเจนของสารละลายกัวนีนีน คาร์บอนเนตและ ยูเรีย โดยแปรค่าความเข้มข้นเป็น 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ อัตราส่วนของผงไฮโดรเจนไทเทเนตต่อสารโคปไนโตรเจนเป็น 1 กรัมต่อ 25 มิลลิลิตร โดยการปั่นผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นอบสารผสมให้แห้งที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ นำผงที่ได้ให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงผังรูปที่ 2.14

ศึกษาอิทธิพลชนิดและความเข้มข้นของสารโคป โดยวิเคราะห์พันธะของ O – N ด้วยเครื่อง FT-IR วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสด้วยเครื่อง XD ค่าพื้นที่ผิว ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค การวัดค่าการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy และการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงสีขาว (หลอดฟลูออเรสเซนต์ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบการสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

2.3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

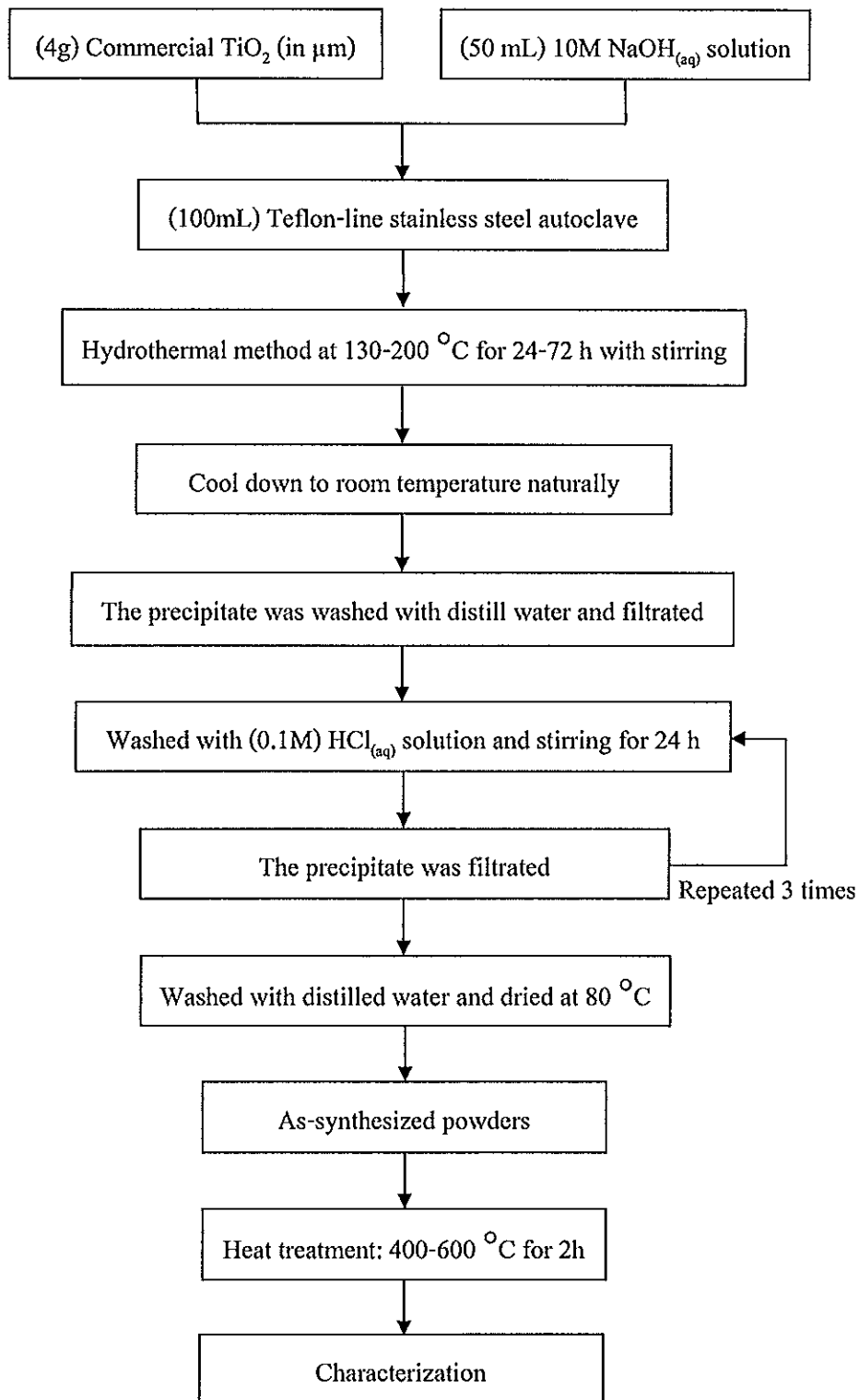
การสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ (TiO_2/WO_3) โดยใช้สารตั้งต้นผงจากการสังเคราะห์ (as-synthesized) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ขั้นตอนที่ 2.3.1) หรือผงไฮโดรเจนไทเทเนต และสารคอปป์ถึงทังสเตนออกไซด์โดยใช้ ammonium metatungstate hydrate โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมล (molar ratio) ของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ ($TiO_2:WO_3$) เป็น 1:3 1:1 และ 3:1 โดยนำสารตั้งต้นทั้งสองปั่นผสมเป็นเวลา

12 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ในปริมาณ 12.5 มิลลิลิตร และเอทานอลปริมาณ 12.5 มิลลิลิตร ใส่ในออคเคลฟที่มีขนาดความจุ 50 มิลลิลิตร จากนั้นสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงนำตะกอนที่เย็นแล้วล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล จากนั้นจึงอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C นำผงที่ได้ให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2.13

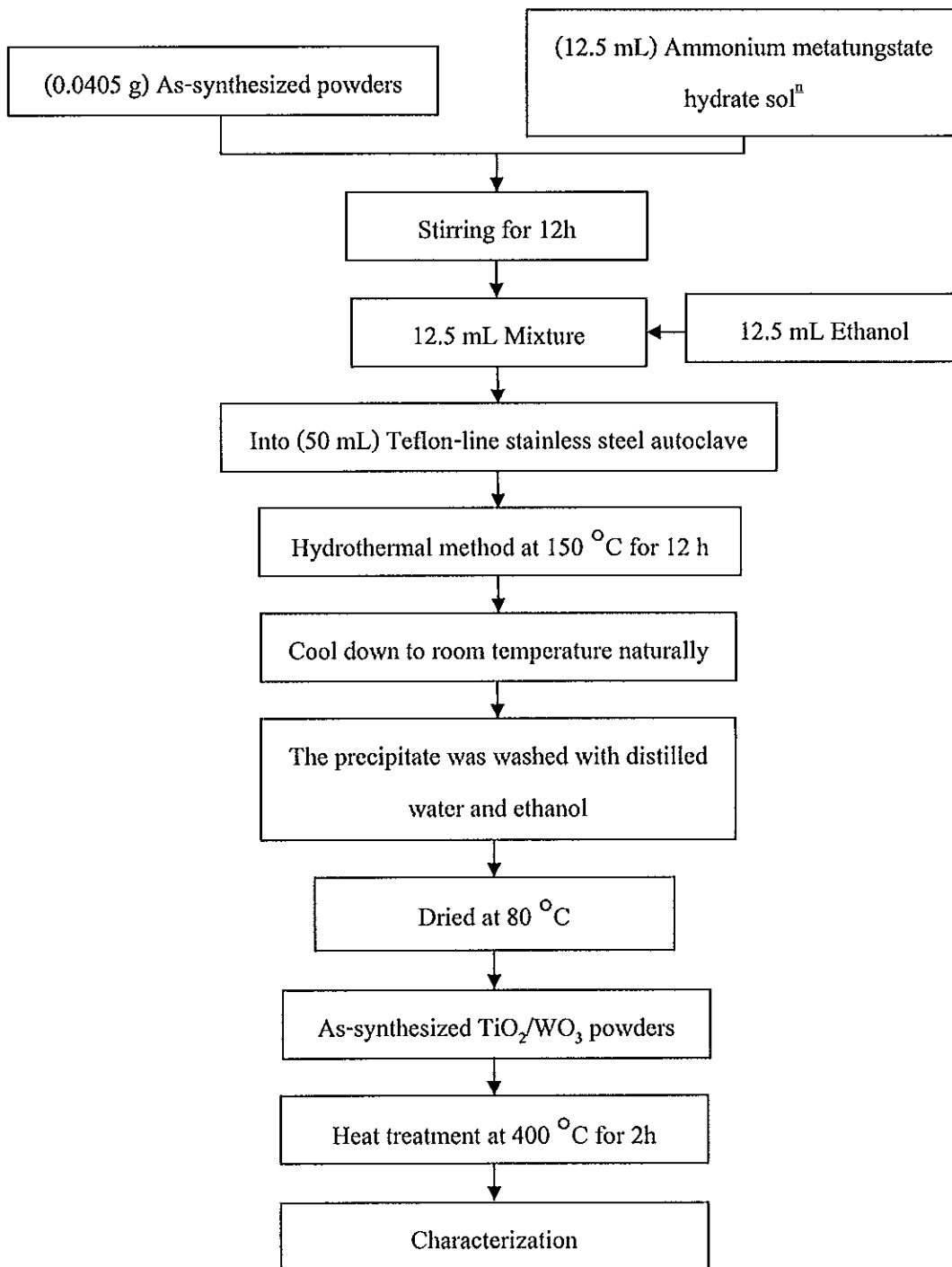
ศึกษาอิทธิพลของปริมาณทั้งสแตโนออกไซด์ต่อการคัปปลิงผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์องค์ประกอบของสารประกอบด้วยเครื่อง XRF ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค การวัดค่าการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy และปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงสีขาว (หลอดฟลูออเรสเซนต์ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบการสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

2.3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃

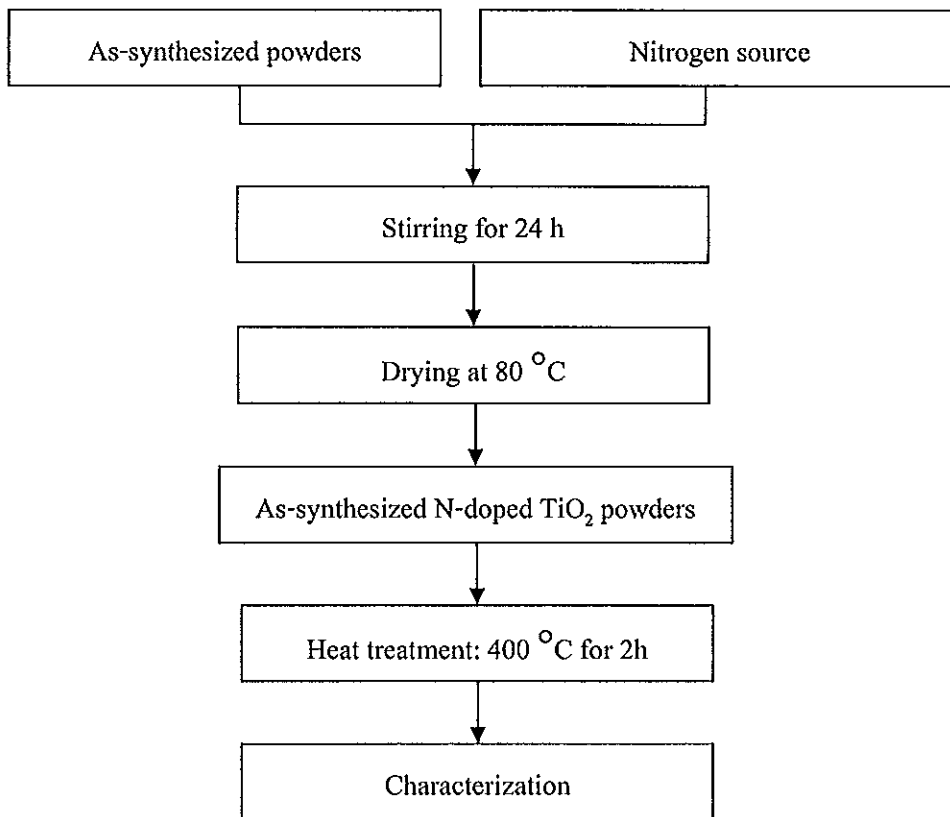
สารตั้งต้นแบ่งออกเป็นสองกลุ่ม คือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน (N-TiO₂) และ ทั้งสแตโนออกไซด์ (WO₃) โดยนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนคัปปลิงด้วยทั้งสแตโนออกไซด์ดังขั้นตอนข้อ 2.3.2.2 โดยวิเคราะห์พื้นระและการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ โดยทดสอบการสลายสีเมทิลีนบลูภายใต้แสงสีขาว (หลอดฟลูออเรสเซนต์ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ตรวจสอบการสลายสีโดยวัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer



รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์



รูปที่ 2.14 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วยไนโตรเจน

2.4 การตรวจสอบคุณลักษณะของผง

2.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เครื่องทดสอบด้าน X-ray โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟสของสารประกอบ และวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของเฟส โดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ (Semi-quantitative analysis) โดยประมาณจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD Pattern) โดยใช้สูตรคำนวณ ดังสมการที่ (2.1) และ (2.2)

$$R_{\text{anatase}} = \frac{A_{\text{anatase}}}{A_{\text{anatase}} + A_{\text{monoclinic}}} \times 100\% \quad (2.1)$$

$$R_{\text{monoclinic}} = \frac{A_{\text{monoclinic}}}{A_{\text{anatase}} + A_{\text{monoclinic}}} \times 100\% \quad (2.2)$$

- เมื่อ R_{anatase} คือ ปริมาณ โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส
 $R_{\text{monoclinic}}$ คือ ปริมาณ โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก
 A_{anatase} คือ พื้นที่ใต้กราฟของพีคอะนาเทส
 $A_{\text{monoclinic}}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟของพีคโมโนคลินิก

2.4.2 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (TEM; JEOL, JEM-2010) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางตรวจสอบขนาด ลักษณะพื้นผิว และ โครงสร้างจุลภาคของผง

2.4.3 Brunauer-Emmett Teller (BET) surface area

การตรวจสอบค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ และผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดปด้วยไนโตรเจน ด้วยเครื่อง Brunauer-Emmett Teller (BET) surface area ยี่ห้อ Coulter รุ่น SA3100

2.4.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

เทคนิค FT-IR เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน และ โครงสร้างทางเคมีของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะของแข็ง หรือของเหลว หรือแก๊ส โดยอาศัยหลักการเกี่ยวกับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีภายในโมเลกุล ซึ่งค่าความถี่ต่างๆ ของการสั่นในสเปกตรัมนั้นสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของสารที่แน่นอนได้

2.4.5 เครื่อง UV-VIS spectroscopy

เครื่อง UV-VIS spectroscopy ใช้เทคนิคในการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสม จะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้ว เปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า

2.4.6 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

เครื่อง UV-VIS spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มข้นในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนของตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้

2.4.7 เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF)

X-ray Fluorescence เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง

2.4.8 เครื่อง Fourier Transform Raman Spectrometer (FT-Raman)

FT-Raman สามารถวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน และโครงสร้างทางเคมีของสาร โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ อาศัยหลักการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสาร จากนั้นพลังงานบางส่วนจะถูกถ่ายเทไปยังโมเลกุลทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลแล้วเกิดกระเจิงออกไป

2.5 ปฏิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสีของเมทิลีนบลู

2.5.1 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ผงจากการสังเคราะห์นำมาทดสอบปฏิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู โดยปริมาณผงที่ใช้ทดสอบ 0.0375 กรัม ใส่สารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยเตรียมตัวอย่างจำนวน 6 ตัวอย่าง นำตัวอย่างรับรังสียูวีขนาด 10 วัตต์ ที่มีความเข้มแสง 3.89 mW/cm^2 โดยความยาวคลื่นย่านยูวี (310 - 400 นาโนเมตร) จำนวน 5 หลอด วัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ทุก ๆ 1 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองกระทำซ้ำ 3 ครั้ง

การคำนวณหา %Degradation ของ methylene blue โดยใช้สูตรคำนวณ ดังสมการที่ (2.3) (Hu และคณะ, 2004 และ Zhiyuan และคณะ, 2007)

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

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

2.5.2 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ และผงวัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$

การทดสอบปฏิริยาการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ และผงวัสดุผสมระดับนาโนของ $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ หลังผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ผงหนัก 0.0375 กรัม ใส่สารละลายเมทิลีนบลู ที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยเตรียมตัวอย่างจำนวน 7 ตัวอย่าง นำตัวอย่างรับแสงสีขาวจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด วัดความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis

spectrophotometer โดยวัดค่าการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ
ผงที่ไม่ได้รับแสงสีขาว (0 ชั่วโมง) และวัดค่าการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความ
เข้มข้นเริ่มต้นทุก ๆ 1 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง แล้วบันทึกผล เพื่อศึกษาอัตราการลดลงของความ
เข้มข้นของเมทิลีนบลูเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น การทดลองกระทำซ้ำ 3 ครั้ง

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลการทดลองในครั้งนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนที่ 2 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้นาโตรเจนและผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ ส่วนที่ 3 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้นาโตรเจนและคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์

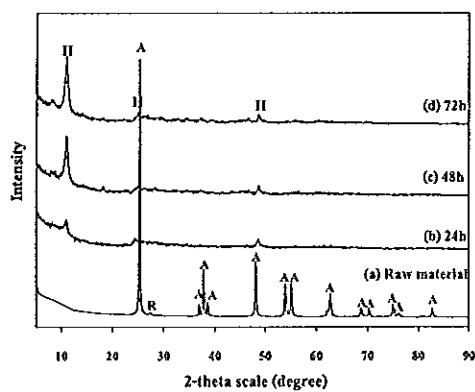
3.1 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ในการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นจากไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีขนาดอนุภาค 10-40 μm โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งแปรค่าเวลาและอุณหภูมิต่อการเกิดเฟสของสารประกอบจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (as-synthesized)

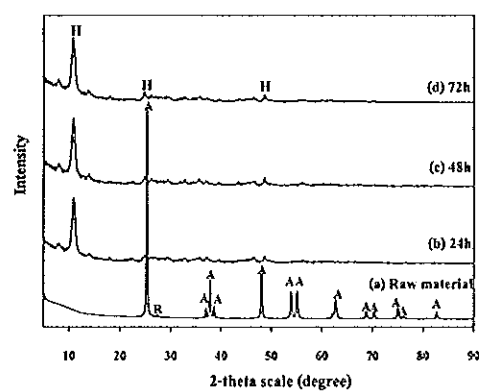
3.1.1 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดเฟสของสารประกอบจากการสังเคราะห์ (as-synthesized) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของสารประกอบจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น 130 150 180 และ 200 $^{\circ}\text{C}$ และแปรค่าเวลาเป็น 24 48 และ 72 ชั่วโมง สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 3.1 จากการสังเคราะห์สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จะทำให้เกิดการแตกสลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และตกตะกอนกลับมาเป็นสารประกอบของโซเดียมไฮโดรเจนไทเทเนต หรือ $\text{Na}_y\text{H}_{2-y}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ เมื่อล้างตะกอนดังกล่าวด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ซึ่งเป็นขั้นตอนของการชะล้างไอออนของโซเดียม (Na^+) (Yoshida และคณะ, 2005) สุดท้ายจะได้ตะกอนของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต หรือ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Marchand และคณะ, 1980 O'Regan

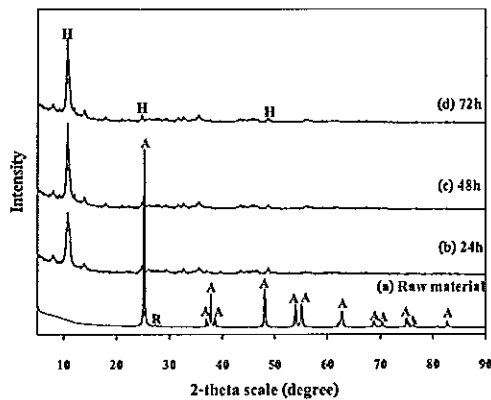
และคณะ, 1991 Yu และคณะ, 2007 Wang และคณะ, 2008) แสดงดังสมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 72 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตำแหน่งพีค $2\theta = 11^\circ$ ของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต มีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่ความเข้มของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 150 และ 180 °C ตามลำดับ สำหรับกรณีอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 200 °C เมื่อเวลาการสังเคราะห์นานกว่า 24 ชั่วโมง ตำแหน่งพีค $2\theta = 11^\circ$ ของสารไฮโดรเจนไทเทเนต ลดลง



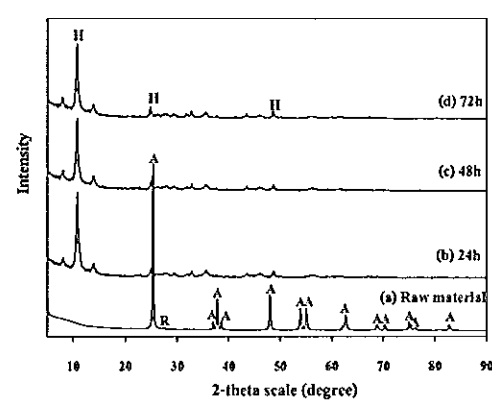
ก) TiO_2 : 130 °C



ข) TiO_2 : 150 °C

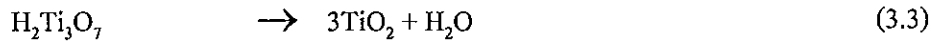
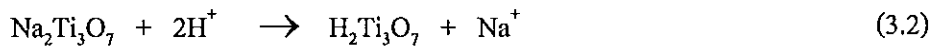


ค) TiO_2 : 180 °C



ง) TiO_2 : 200 °C

รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของ:(a) สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า และสารประกอบจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาทาส R: โครงสร้างผลึกของเฟสรูไทล์ และ H: สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต



3.1.2 การศึกษาอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนต่อการเกิดเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์

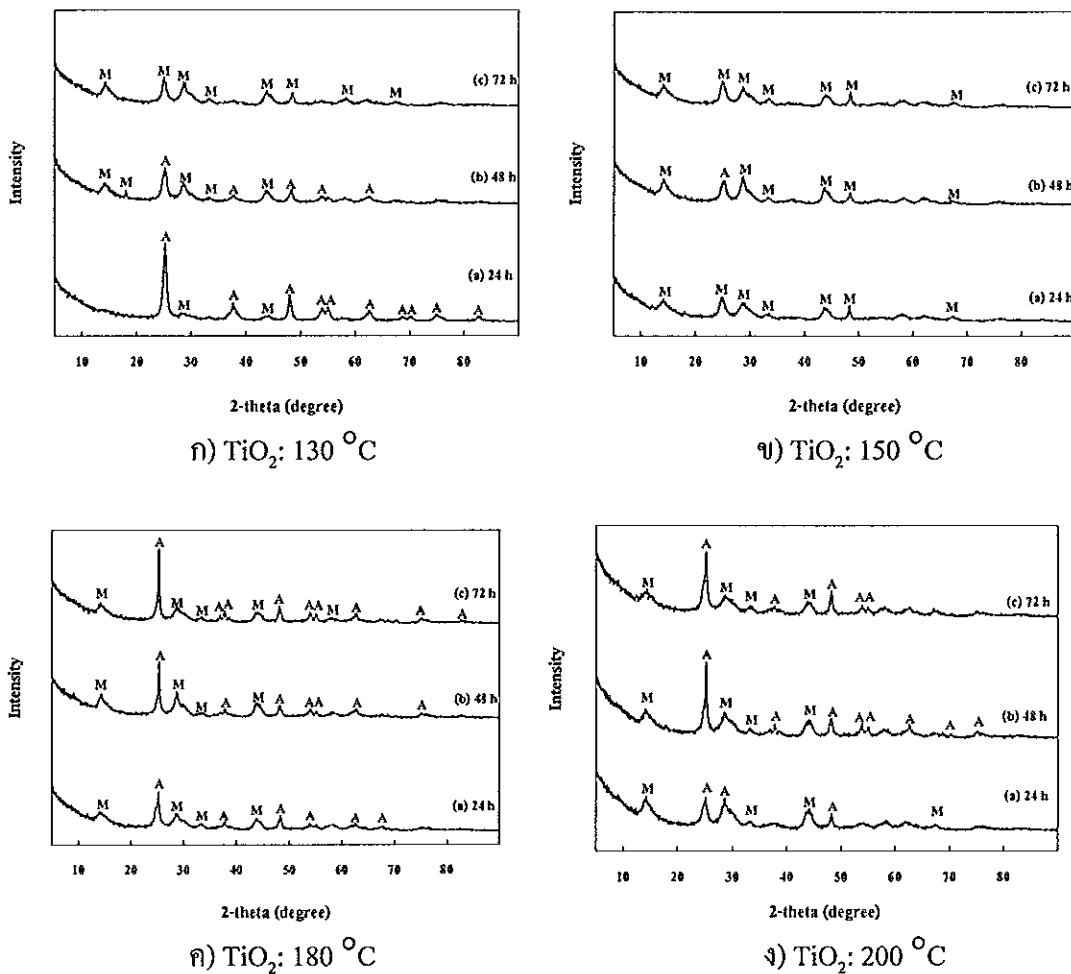
กรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) โดยการให้ความร้อนแก่สารประกอบไฮดรเจนไทเทเนตที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น 400 500 และ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เพื่อศึกษาการเกิดเฟสของสารประกอบหลังกรรมวิธีทางความร้อน และวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของเฟสจากพื้นที่ได้กราฟ XRD

3.1.2.1 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

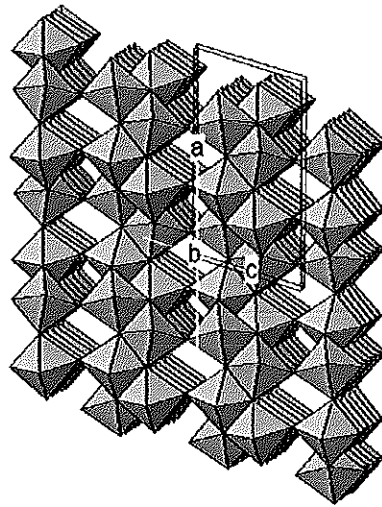
สารประกอบไฮดรเจนไทเทเนตจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ 130 - 200 °C และแปรค่าเวลา 24 - 72 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 3.2 พบว่า สารประกอบไฮดรเจนไทเทเนตเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบด้วยเฟสอะนาเทสและโมโนคลินิก จากเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 130 °C โดยแปรค่าเวลา แสดงดังรูปที่ 3.2 ก) พบว่า โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสลดลงเมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น โดยปริมาณองค์ประกอบของเฟสแสดงดังตารางที่ 3.1 ทั้งนี้ การสังเคราะห์เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ปรากฏเพียงโครงสร้างผลึกของเฟส โมโนคลินิกเท่านั้น เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 °C แสดงดังรูปที่ 3.2 ข) ซึ่งการสังเคราะห์เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เกิดโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสเพียง 29.05% และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 180 และ 200 °C แสดงดังรูปที่ 3.2 ค) และ ง) ตามลำดับ พบว่า แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเฟสของโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารประกอบไฮดรเจนไทเทเนตเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกรรมวิธีทางความร้อน แสดงดังสมการต่อไปนี $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow 3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (สมการที่ (3.3)) โดยงานวิจัยของ K. Asagoe และคณะ (2007) กล่าวว่า $\text{TiO}_2(\text{B})$ ซึ่งจัดเป็น

โครงสร้างกึ่งเสถียร หรือ metastable polymorph ของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการสังเคราะห์ครั้งแรกของ Marchand และคณะ (1980) กล่าวถึงรูปแบบการขจัดน้ำ (dehydration) ของไฮโดรเจนไทเทเนต ($H_2Ti_nO_{2n+1}$) ต่อมาในปี ค.ศ. 1991 Banfield และคณะ ได้อธิบายว่า $TiO_2(B)$ เป็นผลึกโครงสร้างธรรมชาติของอะนาเทส จึงอาจเรียกว่า “the fourth TiO_2 mineral” หรือ “monoclinic TiO_2 ” โดยโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 รูปแบบการเติบโตด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก



รูปที่ 3.3 โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกของไทเทเนียมไดออกไซด์: $a = 12.163 \text{ \AA}$ $b = 3.735 \text{ \AA}$ $c = 6.513 \text{ \AA}$ และ $\beta = 107.29^\circ$ ($Z = 8$) (Asagoe และคณะ, 2007 และ Marchand และคณะ, 1980)

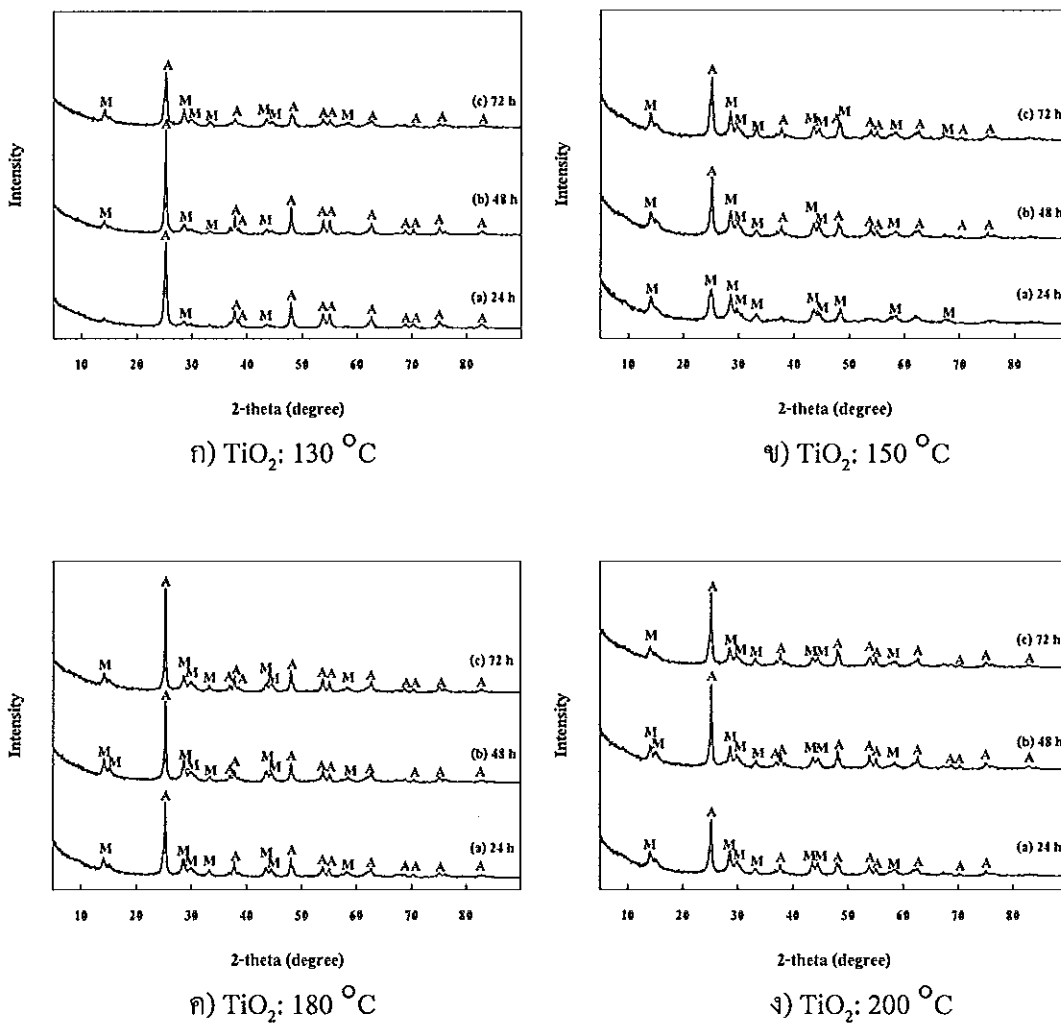
ตารางที่ 3.1 ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ

เวลาการสังเคราะห์	อุณหภูมิการสังเคราะห์							
	130°C		150°C		180°C		200°C	
	A	M	A	M	A	M	A	M
24 ชั่วโมง	99.49	0.51	0	100	59.15	40.85	30.58	69.42
48 ชั่วโมง	66.04	33.96	29.05	70.95	48.65	51.35	66.62	33.38
72 ชั่วโมง	0	100	0	100	79.37	20.63	54.94	45.06

3.1.2.2 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับกรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้สารประกอบไฮดรเจนไทเทเนตเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสและโมโนคลินิก โดยการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 3.4 พบว่า โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสเกิดขึ้นมากกว่าการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ปริมาณ โครงสร้างผลึกของเฟสจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ พบว่า

การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสลดลงเมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงนั้น ปรากฏเพียงโครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิกเท่านั้น สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 และ 200 °C พบว่า กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น



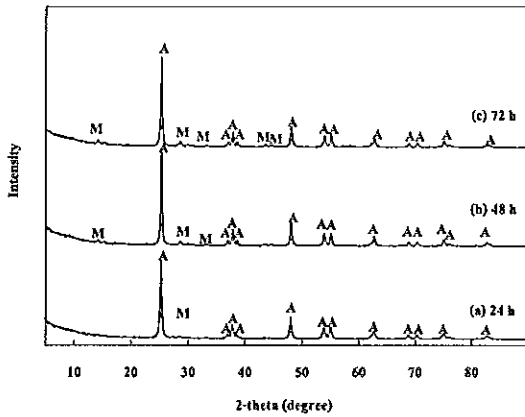
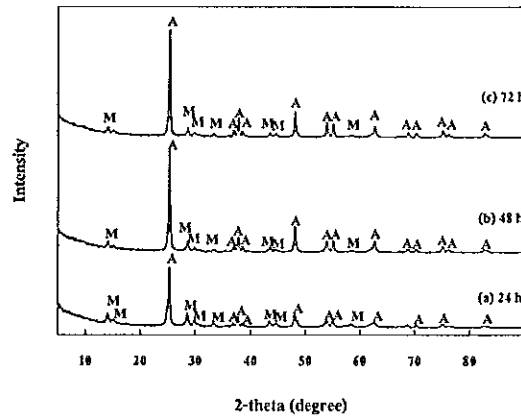
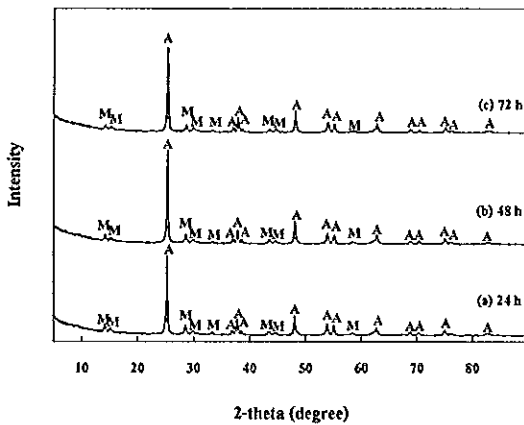
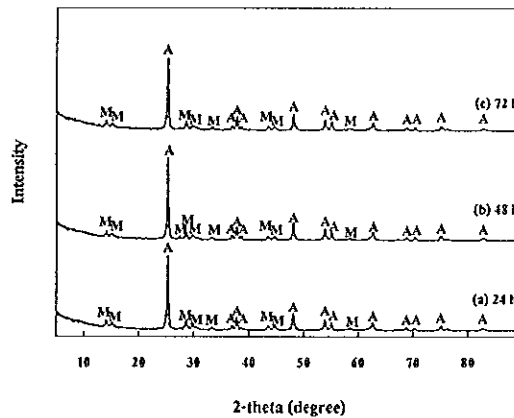
รูปที่ 3.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟส โมโนคลินิก

ตารางที่ 3.2 ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ

เวลาการสังเคราะห์	อุณหภูมิการสังเคราะห์							
	130 °C		150 °C		180 °C		200 °C	
	A	M	A	M	A	M	A	M
24 ชั่วโมง	96.04	3.96	0	100	55.50	44.50	44.58	55.42
48 ชั่วโมง	87.35	12.65	52.54	47.46	60.53	39.47	53.74	46.26
72 ชั่วโมง	58.98	41.62	41.21	58.72	71.82	28.18	57.53	42.47

3.1.2.3 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยแปรค่าอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 130 - 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น 24 - 72 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง XRD แสดงดังรูปที่ 3.5 พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาทาส 99.06% (ตารางที่ 3.3) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีเชิงกึ่งปริมาณ จะเห็นได้ว่า โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาทาสของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง เมื่อเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนานขึ้นเป็น 48 และ 72 ชั่วโมง ตามลำดับ สำหรับกรณีการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 150 - 200 °C พบว่า โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาทาสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น

ก) TiO_2 : 130 °Cข) TiO_2 : 150 °Cค) TiO_2 : 180 °Cง) TiO_2 : 200 °C

รูปที่ 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียม ไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C และแปรค่าเวลาเป็น (a) 24h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส และ M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิค

ตารางที่ 3.3 ปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิธีเชิงกิ่งปริมาณ

เวลาการสังเคราะห์	อุณหภูมิการสังเคราะห์							
	130 °C		150 °C		180 °C		200 °C	
	A	M	A	M	A	M	A	M
24 ชั่วโมง	99.06	0.94	68.68	31.32	80.04	19.96	78.54	21.46
48 ชั่วโมง	93.60	6.40	87.11	12.89	68.84	31.16	80.48	19.52
72 ชั่วโมง	93.34	6.66	87.82	12.18	84.38	15.62	77.55	22.45

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นนำผงที่ได้ไปให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) โดยแปรค่าอุณหภูมิ เพื่อศึกษากรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่า การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยการแปรค่าอุณหภูมิและเวลา ซึ่งการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อนำผงที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้เกิดเฟสอะนาเทส 99.49% โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน (500 และ 600 °C) มีแนวโน้มการเกิดเฟสอะนาเทสที่ลดลง ในทางกลับกัน การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล 150 - 200 °C เป็นเวลา 24 - 72 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่า การเกิดเฟสอะนาเทสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มตามอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนที่เพิ่มขึ้นเป็น 400 500 และ 600 °C ตามลำดับ กล่าวคือ การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำ (130 °C) และเวลาน้อย (24 ชั่วโมง) หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (400 °C) สามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสที่สมบูรณ์ที่สุด หากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูงและเวลานานขึ้น จะต้องใช้อุณหภูมิทางกรรมวิธีทางความร้อนที่สูงกว่าจึงสามารถสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสได้ 80%

3.1.3 การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของผงจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (as-synthesized) หรือสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต และผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 - 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารไฮโดรเจนไทเทเนต มีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ 231.81 m²/g และเมื่อผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 - 600 °C ส่งผลต่อค่าพื้นที่ผิวลดลงเป็น 97.88 63.12 และ 52.67 m²/g ตามลำดับ ซึ่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa มีค่าพื้นที่ผิว 50 m²/g นั่นคือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีค่าพื้นที่ผิวที่มากกว่าเนื่องจากอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีลักษณะอนุภาคแบบแท่งนาโน (รูปที่ 3.6) นอกจากนี้ งานวิจัยของ Tsai และคณะ (2006) กล่าวถึงการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa โดยวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์หรือสารไฮโดรเจนไทเทเนตมีลักษณะอนุภาคแบบท่อนาโนที่มีค่าพื้นที่ผิว 119 m²/g ในขณะที่การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า สารไฮโดรเจนไทเทเนต มีค่าพื้นที่ผิวลดลงเป็น 37.67 m²/g และเมื่อผ่านกรรมวิธีทางความร้อนส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลง เมื่อกรรมวิธีทางความร้อนนั้นมีอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่การให้ความร้อนจากกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์ของวิธีไฮโดรเทอร์มอลส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลง แสดงดังตารางที่ 3.4

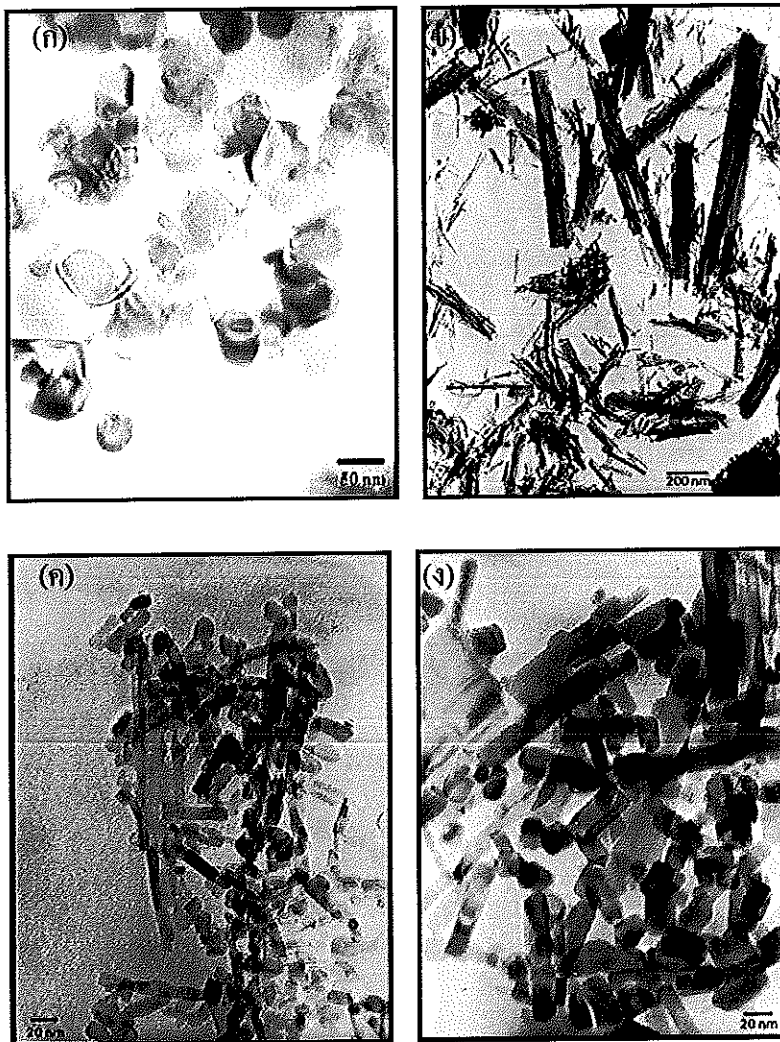
ตารางที่ 3.4 ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

วิธีไฮโดรเทอร์มอล	สารไฮโดรเจนไทเทเนต (m ² /g)	กรรมวิธีทางความร้อน (m ² /g)		
		400 °C, 2h	500 °C, 2h	600 °C, 2h
130 °C, 24h	231.81	97.88	63.12	52.67
150 °C, 24h	37.67	34.59	33.81	28.27

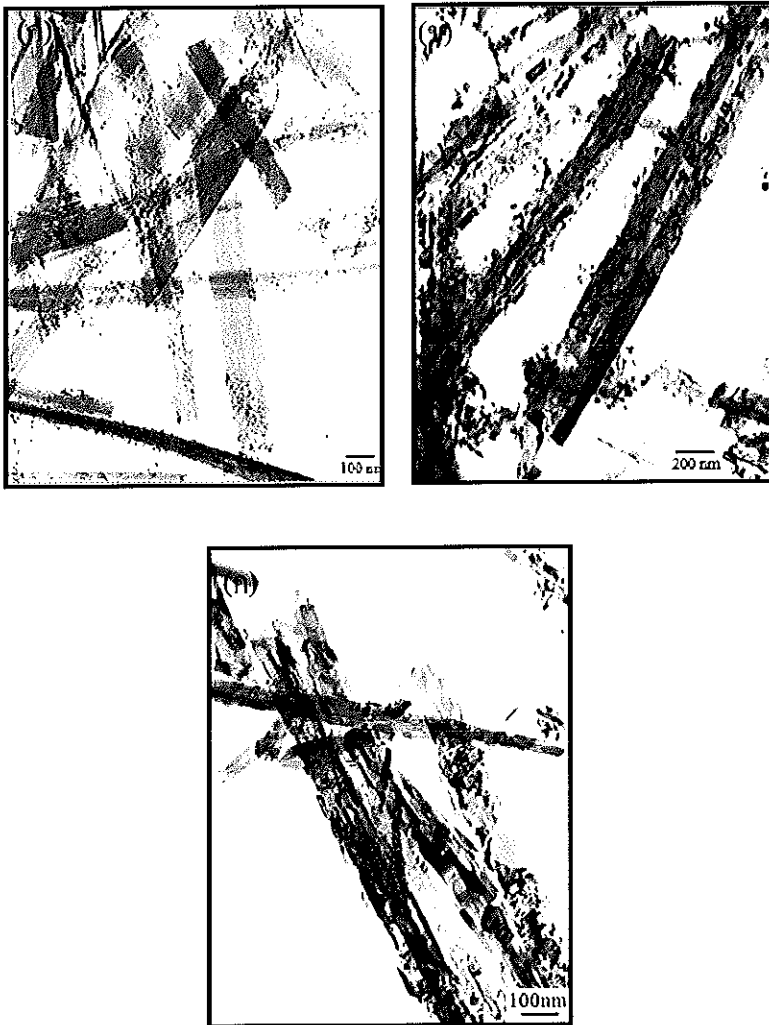
3.1.4 โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

รูปที่ 3.6 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าหรือสารตั้งต้น พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า (รูปที่ 3.6 (ก)) ที่มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคแบบกลม ที่มีขนาดระดับไมครอน หลังกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โครงสร้างจุลภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นแท่งนาโน โดยผงไฮโดรเจนไทเทเนต หรือ $H_2Ti_2O_7$ มีลักษณะเป็นแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 – 200 nm และความยาวหลายร้อยนาโนเมตร (รูปที่ 3.6 (ข)) เมื่อผ่านกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 - 10 nm และความยาวประมาณ 20 nm (รูปที่ 3.6 (ค)) ทั้งนี้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600 °C พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 nm (รูปที่ 3.6 (ง)) นั่นคือโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C จะมีขนาดอนุภาคโตกว่าที่อุณหภูมิ 400 °C โดยการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากแท่งนาโน โดยเกิดการแตกหักหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแท่งนาโนมีลักษณะที่สั้นลง (Yan และคณะ, 2007 และ Yu และคณะ, 2009) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากกรรมวิธีทางความร้อนเป็น 600 °C ส่งผลให้เกิดการขยายตัวในทิศทางของเส้นผ่านศูนย์กลางที่โตขึ้นประมาณ 2 เท่า

นอกจากนี้ การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.7 พบว่า โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลหรือสารไฮโดรเจนไทเทเนต (รูปที่ 3.7 (ก)) มีลักษณะแบบสายนาโนหรือ nanobelts ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 nm และความยาวระดับไมครอน และอนุภาคหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะอนุภาคแบบสายที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 nm และมีลักษณะผิวขรุขระ (รูปที่ 3.7 (ข)) ทั้งนี้ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนเป็น 600 °C ส่งผลให้อนุภาคมีลักษณะความขรุขระเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.7 (ค))



รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) พงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า และพงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง: (ข) พงไฮโดรเจนไทเทเนต และกรรมวิธีทางความร้อนโดยแปรค่าอุณหภูมิ: (ค) 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ง) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



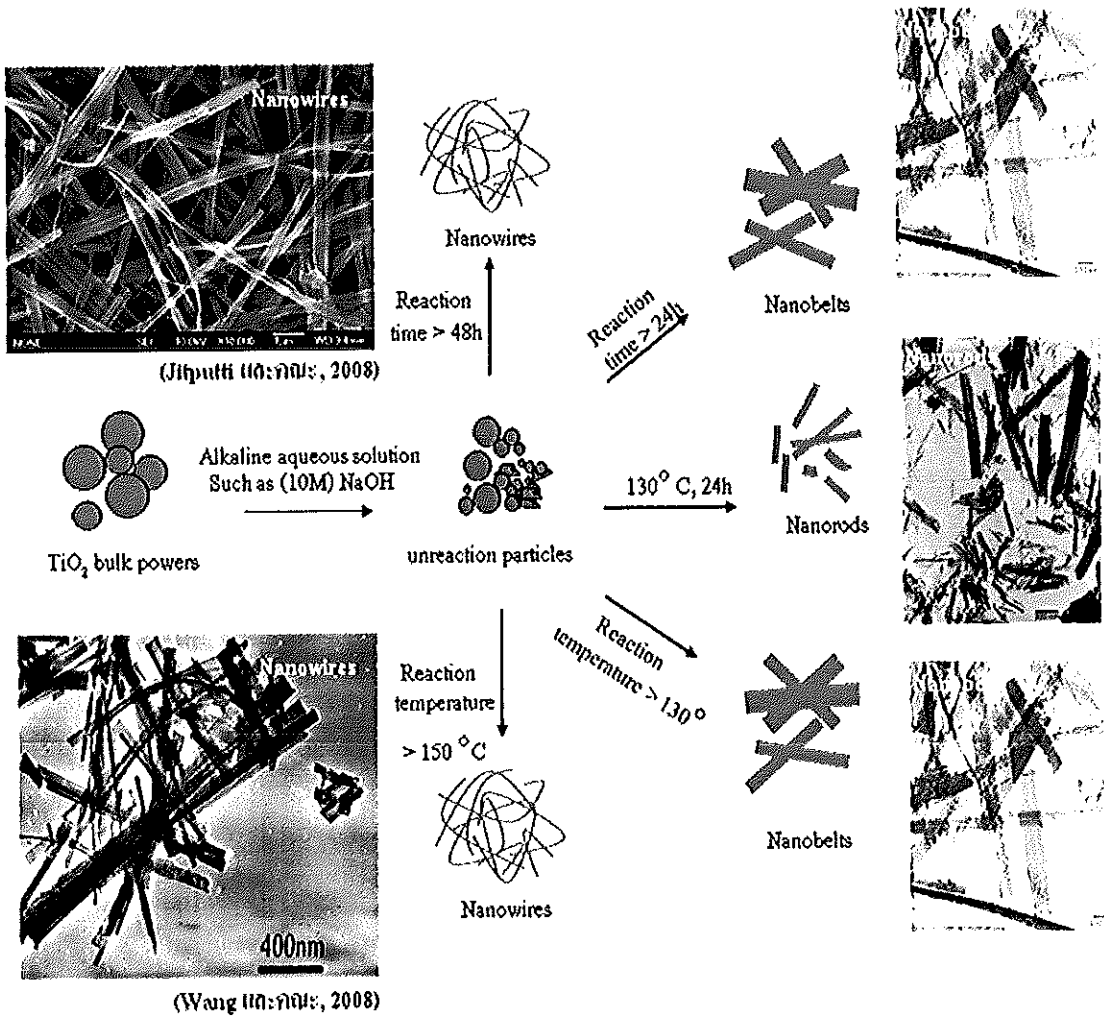
รูปที่ 3.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของฝงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง: (ก) ฝงไฮโดรเจนไทเทเนต และกรรมวิธีทางความร้อนโดยแปรค่าอุณหภูมิ: (ข) 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ค) 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การเปลี่ยนแปลงลักษณะอนุภาคของฝงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นของฝงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าที่มีขนาดอนุภาคระดับไมครอน (10 - 40 μm) ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ อนุภาคของฝงจะเกิดการสลายตัวโดยการเปลี่ยนแปลงลักษณะอนุภาคของฝงไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้ความดันสูง (high pressure) แสดงดังรูปที่ 3.8 จะเห็นได้ว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลส่งผลให้ลักษณะ

อนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงจากแท่งนาโน ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$) \rightarrow สายนาโน ($>130\text{ }^{\circ}\text{C}$) \rightarrow ลวดนาโน ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$) นอกจากนี้ ปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะอนุภาค คือ ชนิดของสารตั้งต้น และความดัน ยังคงมีผลต่อการก่อรูปที่แตกต่างกัน จากงานวิจัยของ Wang และคณะ (2008) กล่าวถึงการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa (อนุภาคระดับนาโน) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์หรือสารไฮโดรเจนไทเทเนตมีลักษณะอนุภาคแบบสายนาโน (nanobelts) ซึ่งต่อมาในปี ค.ศ. 2009 การวิจัยของ Wang และคณะ สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยลดอุณหภูมิเป็น $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบท่อนาโน (nanotubes) จากงานวิจัยข้างต้น อาจกล่าวได้ว่า การใช้สารตั้งต้นในระดับนาโน รวมถึงตัวแปรอีกส่วนหนึ่งเนื่องจากความดันภายใต้ โดยการควบคุมอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารมีเนอรอล ไลเซอร์ต่อพื้นที่ว่างภายในอโตเคลฟ คือ 80:20 ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล นับว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อลักษณะอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ได้

อีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญเช่นเดียวกัน นั่นคือ เวลาของการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งจากงานวิจัยของ Yu และคณะ (2007) กล่าวถึงการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคแบบท่อนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ที่มีอนุภาคระดับนาโน ซึ่งจากงานวิจัยของ Jitputti และคณะ (2008) สังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะอนุภาคแบบเส้นลวดนาโน (nanowires) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้สารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa เมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Yu และคณะ พบว่าการเพิ่มขึ้นของเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (48 ชั่วโมง \rightarrow 72 ชั่วโมง) ส่งผลให้ อนุภาคที่ได้มีลักษณะอนุภาคแบบเส้นลวดนาโน

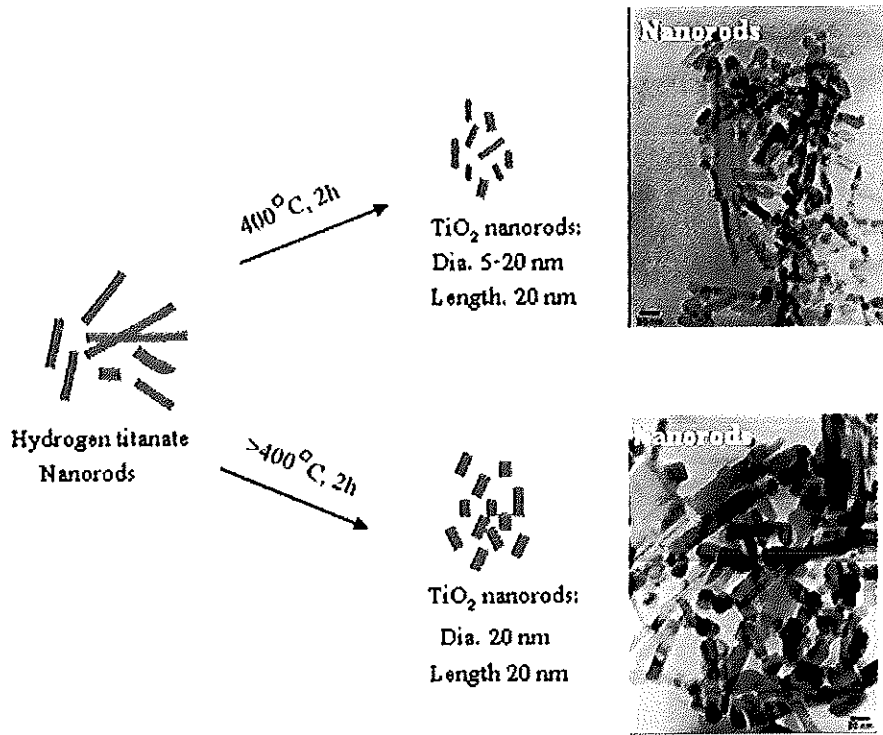
สารไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าหลังกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสดังสมการ (3.1) - (3.3) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำผงไฮโดรเจนไทเทเนตที่ได้อบอ่อนที่อุณหภูมิ 400 500 และ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า หลังการอบอ่อนจะส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการแตกหักที่มีขนาดเล็กลง (Yan และคณะ, 2007 และ Yu และคณะ, 2009) โดยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงมีโครงสร้างจุลภาคแบบแท่งนาโน แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการอบอ่อนที่สูงกว่า $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการขยายตัวในทิศทางของเส้นผ่านศูนย์กลาง ดังแสดงในรูปที่ 3.9



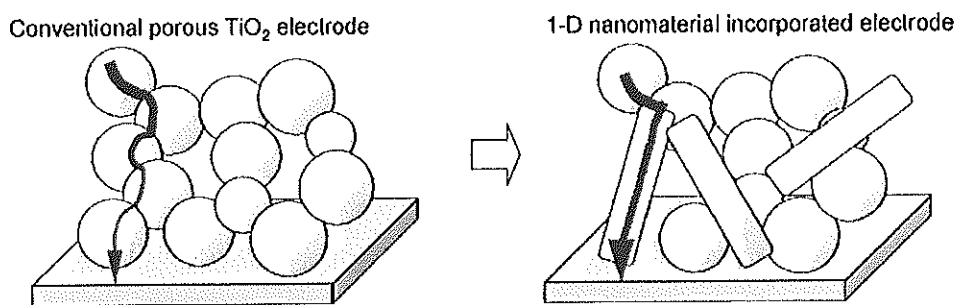
รูปที่ 3.8 ภาพจำลองจากการทดลองของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ

ลักษณะอนุภาคแบบต่าง ๆ ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น ท่อนาโน (nanotubes) แท่งนาโน (nanorods) เส้นใยนาโน (nanofibers) เส้นลวดนาโน (nanowires) และสายนาโน (nanobelts) โดยเรียกว่า “1-Dimension nanocrystalline” ซึ่งเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) ซึ่งงานวิจัยของ O'Regan และ Grätzel (1991) ได้กล่าวถึงการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสงโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุพูนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโน (nanocrystalline porous TiO_2) เพื่อศึกษาทิศทางการส่งถ่ายอิเล็กตรอนผ่านขั้วอิเล็กโทรดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสง โดยการเตรียมแผ่นฟิล์มซึ่งประกอบด้วยสารประเภท 1-Dimension nanocrystalline

พบว่า การใช้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 1-Dimension nanocrystalline มีการส่งถ่ายอิเล็กตรอนได้เร็วกว่า ดังแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 ภาพจำลองจากการทดลองของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังกรรมวิธีทางความร้อน



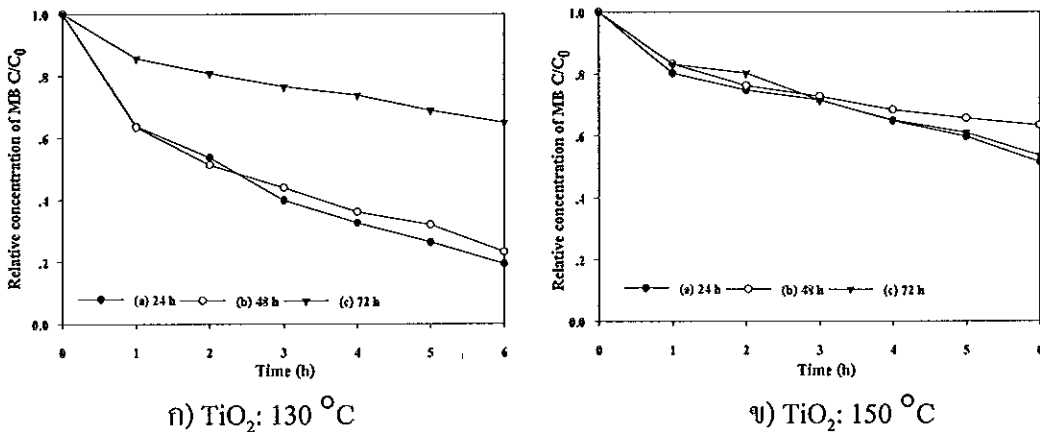
รูปที่ 3.10 ภาพจำลองทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Suzuki และคณะ, 2006)

3.1.5 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

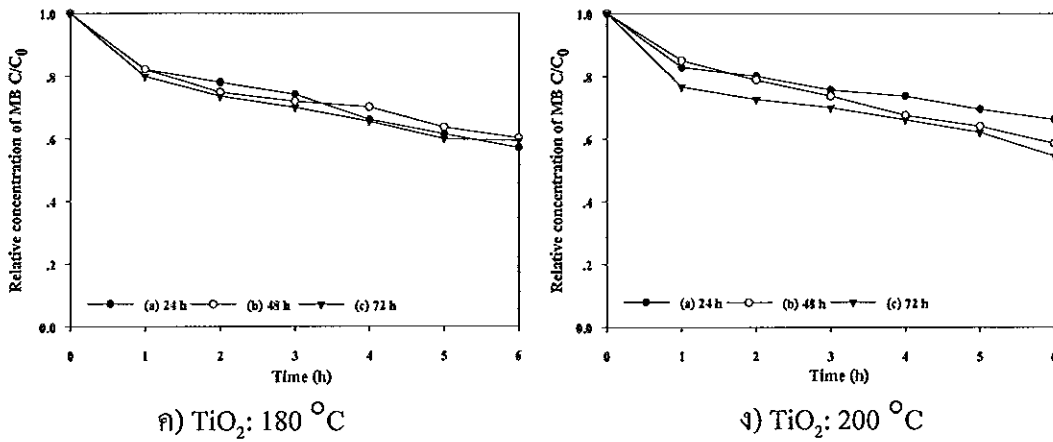
การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยวัดการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ทุก ๆ 1 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง โดยทำการทดลองภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1.5.1 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากกระบวนการการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ 130 - 200 °C เป็นเวลา 24 - 72 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยวัดการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสี แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



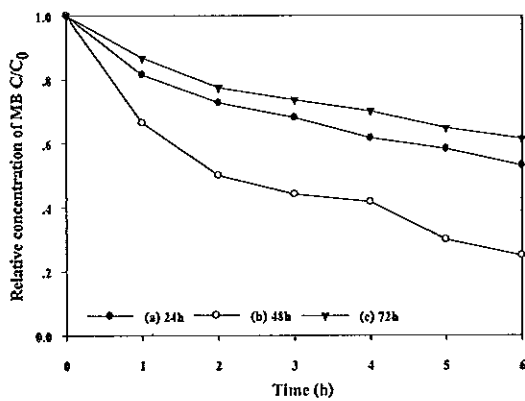
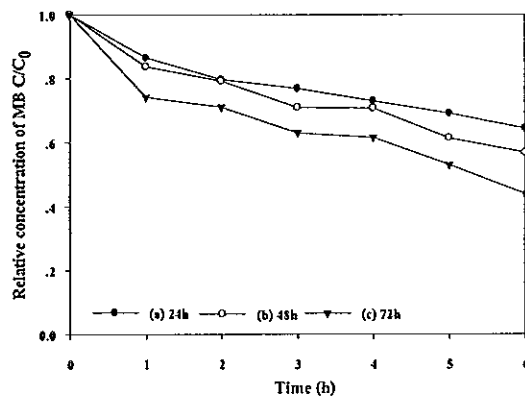
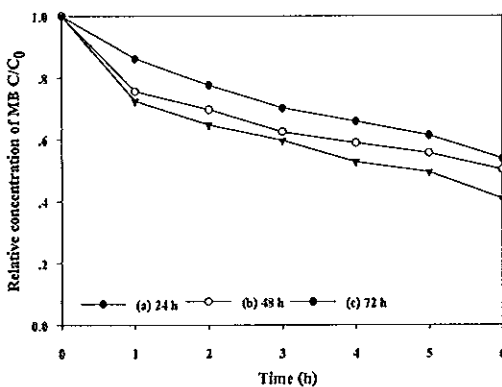
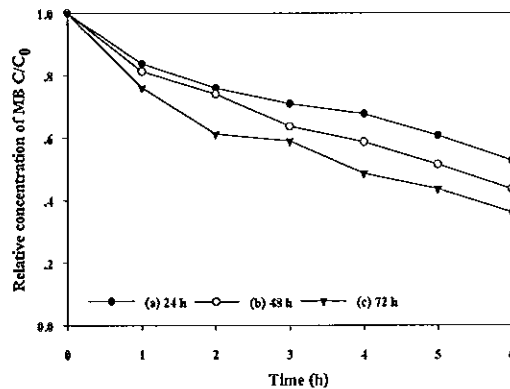
รูปที่ 3.11 (ต่อ)

การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C และแปรค่าเวลาการสังเคราะห์ (รูปที่ 3.11 ก)) พบว่า การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูลดลง เช่นเดียวกับปริมาณโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทซของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ลดลงเมื่อเวลาการสังเคราะห์นานขึ้น ซึ่งผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูหลังการรับรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ความเข้มข้นสุดท้ายมีค่าเป็น 0.193×10^{-5} M คิดเป็น 80% ของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูจากความเข้มข้นเริ่มต้น ในขณะที่อุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 150 180 และ 200 °C แสดงดังรูปที่ 3.11 ข) – ง) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ผลการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูหลังการรับรังสีอัลตราไวโอเล็ตมีค่าความเข้มข้นมากกว่า 0.5×10^{-5} M คิดเป็น 50%

3.1.5.2 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 3.12 แสดงการลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิการสังเคราะห์ 130 - 200 °C เป็นเวลา 24 - 72 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนเป็น 500 °C ส่งผลให้การสลายสีเมทิลีนบลูหลังการรับรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วย

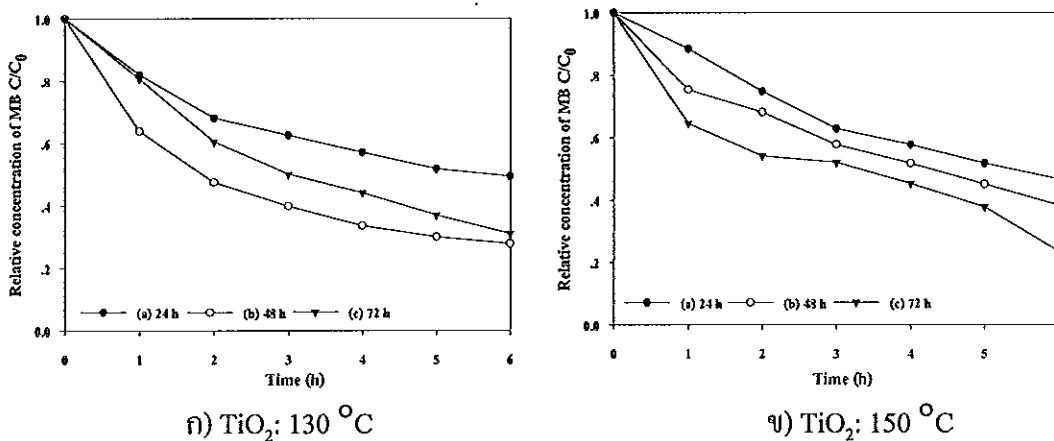
วิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยความเข้มข้นสุดท้าย การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูมีค่าเป็น $0.250 \times 10^{-5}\text{ M}$ คิดเป็น 74.99% ของการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู จากความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น $150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า การสังเคราะห์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 72 ชั่วโมงและจากกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงผลการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเพียง 55.99% และผลการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูลดลงตามเวลา การสังเคราะห์ที่ลดลง

ก) $\text{TiO}_2: 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ข) $\text{TiO}_2: 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ค) $\text{TiO}_2: 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ง) $\text{TiO}_2: 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

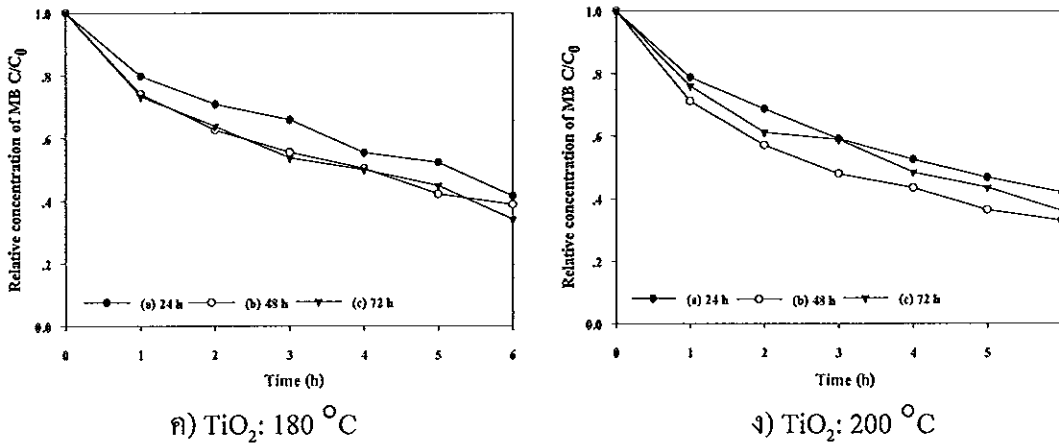
รูปที่ 3.12 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการ รมรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิ เป็น ก) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ข) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ค) $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ ง) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.1.5.3 กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิการสังเคราะห์ 130 - 200 °C เป็นเวลา 24 - 72 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.13 จะเห็นได้ว่าการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์หลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง สามารถสลายสีเมทิลีนบลู (คิดเป็น 72.20%) ที่ใกล้เคียงจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง (คิดเป็น 76.%) ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C โดยแปรค่าเวลาการสังเคราะห์เป็น 24 และ 72 ชั่วโมง โดยมีค่าความเข้มข้นสุดท้ายคือ 0.494×10^{-5} M และ 0.310×10^{-5} M ตามลำดับ สำหรับการแปรค่าอุณหภูมิการสังเคราะห์ 150 - 200 °C และการแปรค่าเวลาการสังเคราะห์ 24-72 ชั่วโมง พบว่า แนวโน้มการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูมีค่าความเข้มข้นสุดท้ายในช่วง 0.3×10^{-5} M ถึง 0.5×10^{-5} M คิดเป็น 60-50%



รูปที่ 3.13 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น ก) 130 °C ข) 150 °C ค) 180 °C และ ง) 200 °C แปรค่าเวลาเป็น (a) 24 h (b) 48h และ (c) 72h และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.13 (ต่อ)

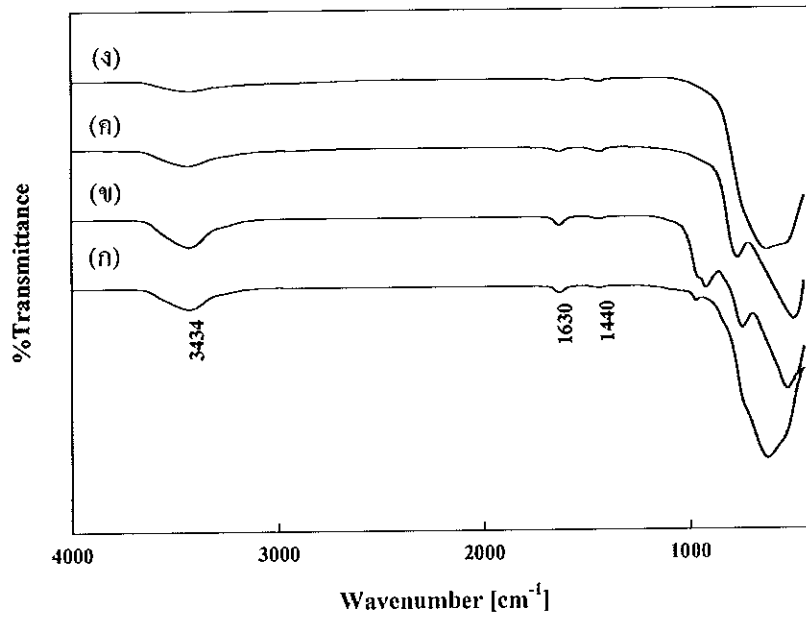
จากศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และอิทธิพลของอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อนต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่า กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และหลังจากกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์แบบแท่งนาโน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 - 10 nm และค่าพื้นที่ผิว 97.88 m^2/g มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อการสลายสีเมทิลีนบลู 80% ทั้งนี้ หลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C อนุภาคแบบแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 nm และค่าพื้นที่ผิว 52.67 m^2/g ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลง (คิดเป็น 50%) เมื่ออนุภาคใหญ่และค่าพื้นที่ผิวน้อยลง ซึ่งการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็น 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และหลังจากกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ค่าพื้นที่ผิวลดลง (34.59 m^2/g) แสดงถึงประสิทธิภาพการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู 48% ทั้งนี้ จากงานวิจัยของ Wang และคณะ (1997) กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก นั่นคือ อนุภาคขนาดใหญ่และค่าพื้นที่ผิวน้อย (21 nm, 70 m^2/g) มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ต่ำกว่าอนุภาคขนาดเล็กและค่าพื้นที่ผิวมาก (6 nm, 253 m^2/g) ทั้งนี้พบว่าขนาดอนุภาคและค่าพื้นที่ผิวระดับกลาง (11 nm, 157 m^2/g) แสดงให้เห็นผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่สูงสุด

3.2 ผลการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

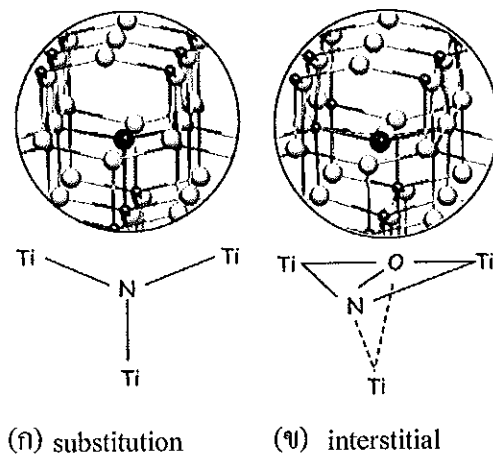
ศึกษาการโคปไนโตรเจนของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการศึกษาชนิดของสารโคป 2 ชนิด คือ สารกัวนีนีน คาร์บอนเนต และยูเรีย และศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารโคป โดยแปรค่าเป็น 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ โดยผสมผงไฮโดรเจนไทเทเนตและสารละลายของสารโคป จากนั้นปั่นผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังการปั่นผสมนำสารที่ได้อบแห้งด้วยตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วจึงให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิเคราะห์พันธะของออกซิเจนและไนโตรเจน (O – N) ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer และการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy ศึกษาลักษณะอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยเครื่องถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยเครื่อง XRD และวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง BET surface area การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยวัดการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ทุก ๆ 1 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง

3.2.1 การวิเคราะห์พันธะของออกซิเจนและไนโตรเจน

การโคปไนโตรเจนในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์พันธะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยเครื่อง FT-IR แสดงดังรูปที่ 3.14 จากงานวิจัยของ Li และคณะ (2006) กล่าวว่า การโคปไนโตรเจนในโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง FT-IR แสดงพีค wavenumber ที่ 1450 1220 และ 1160 cm^{-1} ทั้งนี้ งานวิจัยของ Matsumoto และคณะ (2007) และ Geng และคณะ (2009) กล่าวถึง พีค wavenumber ที่ 1440 cm^{-1} คือ ตำแหน่งที่แสดงพันธะของออกซิเจนและไนโตรเจน จากการทดลองพบว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนมีผลสอดคล้องกับงานวิจัยข้างต้น นั่นคือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการโคปไนโตรเจนโดยการแทนที่อะตอมไนโตรเจน ณ ตำแหน่งของอะตอมออกซิเจน (รูปที่ 3.15 (ก)) โดยที่ตำแหน่งพีคช่วง 3400 – 1600 cm^{-1} คือพันธะของ – OH (hydroxyl) และพันธะของน้ำ (Hu และคณะ, 2004 Shao และคณะ, 2008 Xu และคณะ, 2009) สำหรับตำแหน่งพีคช่วง 400-600 คือพันธะของ Ti – O – Ti (Zhiyuan และคณะ, 2007 Shao และคณะ, 2008)



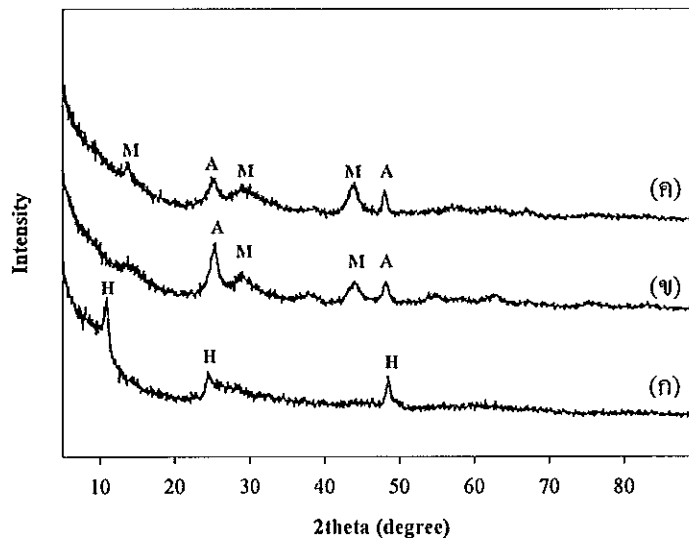
รูปที่ 3.14 กราฟแสดงพันธะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยเครื่อง FT-IR โดยแปรค่าชนิดและความเข้มข้นของสารโคปไนโตรเจน (ก) 0.5 และ (ข) 2.0 โมลาร์ ของสารกัวนีนีน คาร์บอนต (ค) 0.5 และ (ง) 2.0 โมลาร์ ของสารยูเรีย



รูปที่ 3.15 แบบจำลองโครงสร้างตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) โครงสร้างแบบแทนที่ และ (ข) โครงสร้างแบบแทรก (Valentin และคณะ, 2007)

3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

โครงสร้างผลึกและเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 3.16 พบว่า สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต (รูปที่ 3.16 (ก)) เมื่อนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน และผ่านการให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า โครงสร้างของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอะนาเทสและโมโนคลินิก (Yu และคณะ, 2009) โดยการ โคปกัวนิติน คาร์บอนเนต และยูเรีย แสดงดังรูปที่ 3.16 (ข) และ (ค) ตามลำดับ



รูปที่ 3.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน และสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต: (ก) สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต (ข) 0.5 โมลาร์ ของสารกัวนิติน คาร์บอนเนต และ (ค) 0.5 โมลาร์ ของสารยูเรีย โดยที่ A: โครงสร้างผลึกของเฟสอะนาเทส M: โครงสร้างผลึกของเฟสโมโนคลินิก และ H: สารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต

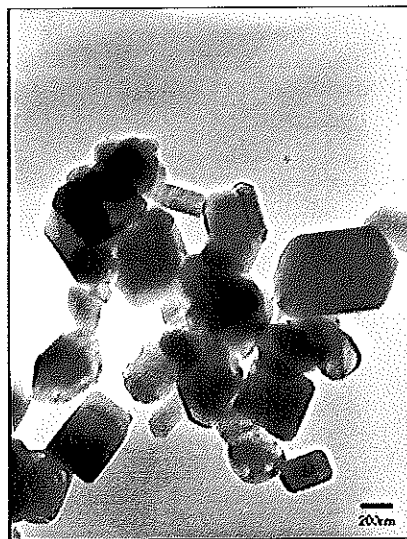
3.2.3 การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

จากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต และยูเรียโดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคป พบว่า การโคปไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนตที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ มีค่าพื้นที่ผิว

เท่ากับ $5.812 \text{ m}^2/\text{g}$ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารโคปเป็น 2.0 โมลาร์ พบว่าค่าพื้นที่ผิวของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนลดลงมีค่าเท่ากับ $2.94 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งการโคปด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนตที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แม้จะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ดีขึ้น แต่ทั้งนี้อาจส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวของสารไนโตรเจนโคปไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง สำหรับการโคปด้วยสารยูเรียที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าค่าพื้นที่ผิวมีค่าเท่ากับ $7.45 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งมีค่ามากกว่าการโคปด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนตที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เพียงเล็กน้อย

3.2.4 โครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

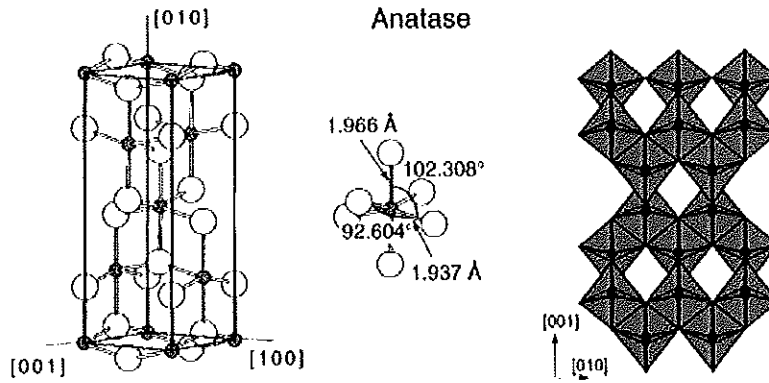
รูปที่ 3.17 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนตที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนมีลักษณะอนุภาคแบบลูกบาศก์ หรือ cubic shape (Wu และคณะ, 2008) ที่มีขนาดอนุภาค 50 - 500 nm



รูปที่ 3.17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนตที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

จากงานวิจัยของ Li และคณะ (2006) กล่าวถึง การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเป็นลักษณะอนุภาคแบบลูกบาศก์ เนื่องจากผลึกแบบอะนาเทสประกอบด้วยเซลล์ลูกบาศก์ (cubic cells) แสดงดังรูปที่ 3.18 ซึ่งการปรับปรุงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการโคปด้วยไนโตรเจนสามารถปรับปรุงกระบวนการเกิดตก

ผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอะนาทาสและการขยายตัวของผลึกได้ จึงส่งผลให้ขนาดอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โคปด้วยไนโตรเจนมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์



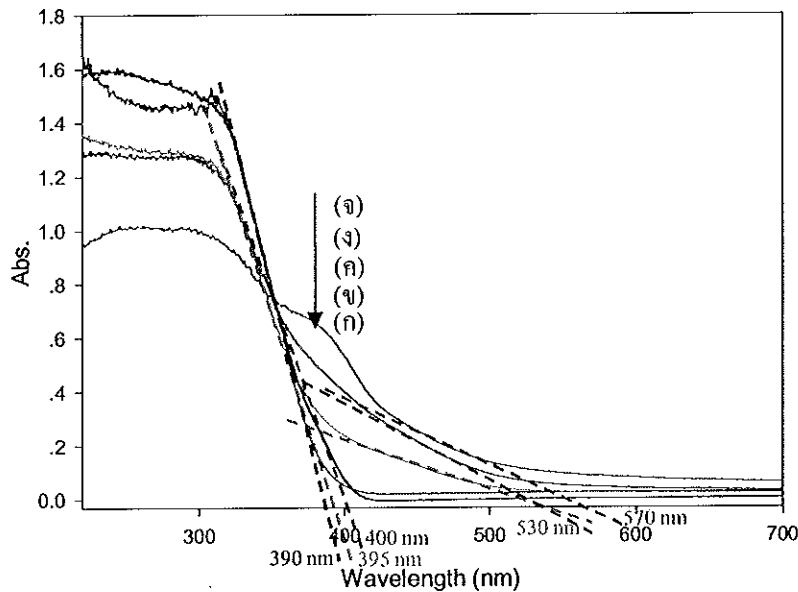
รูปที่ 3.18 แบบจำลองหน่วยเซลล์ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Li และคณะ, 2006)

3.2.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

3.2.5.1 อิทธิพลของชนิดสารโคปไนโตรเจนด้วยสารกัวนิติน คาร์บอน

รูปที่ 3.19 แสดงการดูดกลืนรังสีของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอน ซึ่งแปรค่าความเข้มข้นของสารโคปจากการทดลองพบว่า สารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa ซึ่งเป็นผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้านั้น มีค่าการดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่น 395 nm หรือช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) สำหรับสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีค่าการดูดกลืนรังสีในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 390 nm สำหรับสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน พบว่า ค่าการดูดกลืนรังสีมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นของสารโคปที่เพิ่มขึ้นเป็น 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ ตามลำดับ โดยการดูดกลืนรังสีมี 2 ช่วงความยาวคลื่น นั่นคือ ช่วงแรกของการดูดกลืนรังสี คือ 395 400 และ 500 nm ตามลำดับ และช่วงที่สองของการดูดกลืนรังสี คือ 530 530 และ 570 nm ตามลำดับ การดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่น 390-400 nm เนื่องจากผลของออกไซด์ สำหรับการดูดกลืนช่วงที่สองของความยาวคลื่น 400-500 nm มีผลจาก

การโคปอะตอมไนโตรเจน (Shao และคณะ, 2008) ซึ่งการดูดกลืนรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนในช่วงแสงสีขาว เนื่องจากรูปแบบของสถานะของอิเล็กตรอนใหม่ที่อยู่นิ่งบนแถบวาเลนซ์ โดยเกิดจากการโคปไนโตรเจน (Wu และคณะ, 2008)

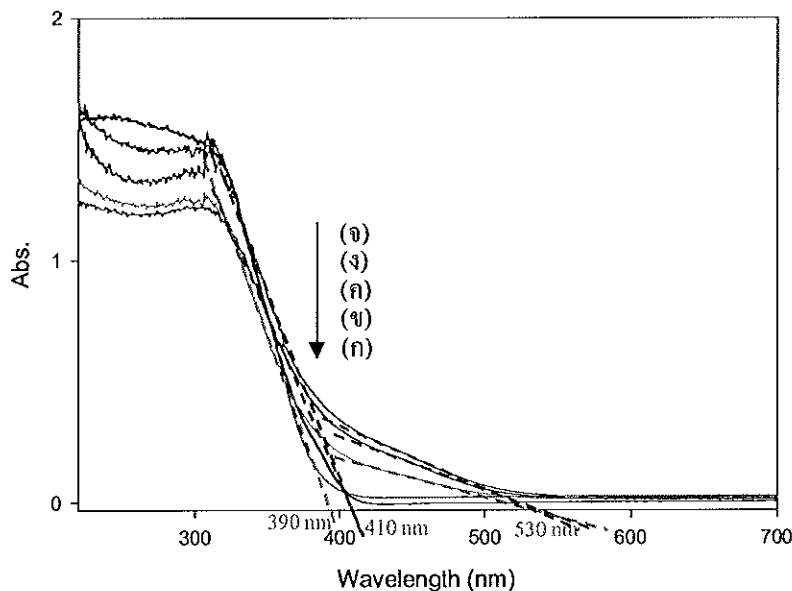


รูปที่ 3.19 กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) สารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคป: (ค) 0.5 (ง) 1.0 และ (จ) 2.0 โมลาร์

3.2.5.2 อิทธิพลของชนิดสารโคปไนโตรเจนด้วยสารยูเรีย

การโคปไนโตรเจนโดยสารยูเรีย โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคป 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ ซึ่งเปรียบเทียบการดูดกลืนรังสีกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงดังรูปที่ 3.20 พบว่า การดูดกลืนรังสีมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีที่ดีกว่าสารไทเทเนียมไดออกไซด์ นั่นคือ การดูดกลืนรังสีของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยการโคปด้วยสารยูเรียแสดงเป็นสองช่วงความยาวคลื่น โดยขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสารโคปที่เพิ่มขึ้น 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ ตามลำดับ ซึ่งของการดูดกลืนรังสี คือ 395 410 และ 410 nm ตามลำดับ สำหรับช่วงสองนั้นค่าการดูดกลืนรังสีของทุก ๆ ความเข้มข้นมีเพียงค่าเดียวที่ 530 nm

จากการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy พบว่า การแปรค่าชนิดสาร โดปด้วยกำมะถัน คาร์บอนและยูเรีย ซึ่งแปรค่าความเข้มข้นของชนิดสาร โดป 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ แสดงให้เห็นการดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นในช่วงแสงสีขาวยุติ ซึ่งมีค่าการดูดกลืนรังสีที่ดีกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีความสามารถในการดูดกลืนรังสีในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตสำหรับผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดปด้วยไนโตรเจนด้วยสารกำมะถัน คาร์บอน พบว่า ค่าการดูดกลืนรังสีมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นของสาร โดป กรณีการ โดปด้วยสารยูเรียมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเข้มข้นเพียงเล็กน้อย นั่นคือ การ โดปใน ไตรเจนด้วยสารกำมะถัน คาร์บอนมีประสิทธิภาพในการดูดกลืนรังสีในช่วงแสงสีขาวยุติได้ดีกว่าการ โดปด้วยสารยูเรีย



รูปที่ 3.20 กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) สารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) สารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์โดปด้วยไนโตรเจน โดยโดปด้วยสารยูเรีย โดยแปรค่าความเข้มข้นของสาร โดป: (ค) 0.5 (ง) 1.0 และ (จ) 2.0 โมลาร์

แถบช่องว่างพลังงานหรือ Band gap energy (E_g) โดยวิธีของ Jayant Dharna สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (3.1) ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โดปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลชนิดและความเข้มข้นของสาร โดป โดยเปรียบเทียบกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดร

เทอร์มอล แสดงดังตารางที่ 3.5 พบว่า แถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนมีค่าน้อยกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

$$\text{Band gap energy } (E_g) = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

โดยที่ h = Planks constant (6.626×10^{-34} J·s)
 c = Speed of light (3.0×10^8 m/s)
 λ = cut off wavelength (m)

ตารางที่ 3.5 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

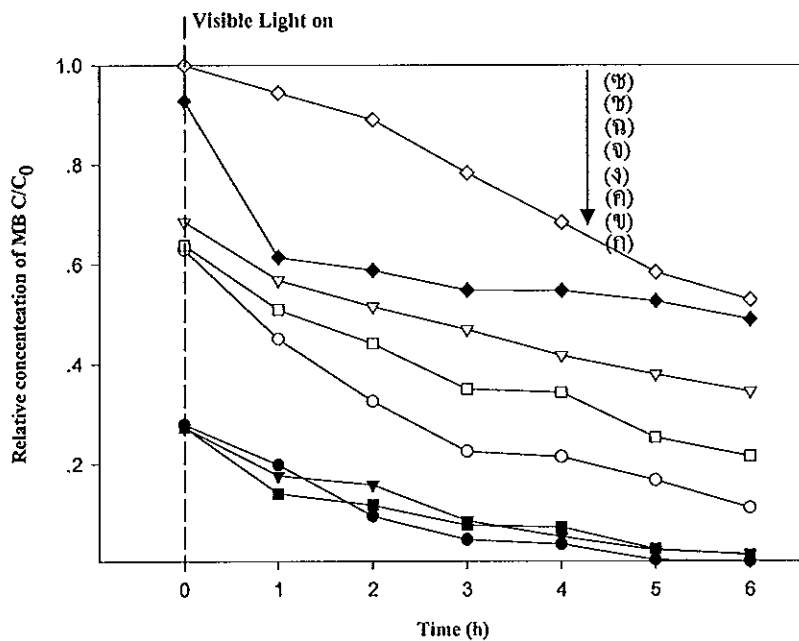
สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่น (nm)		แถบช่องว่างพลังงาน (E_g , eV)	
	ช่วงแรก	ช่วงสอง	ช่วงแรก	ช่วงสอง
P25-Degussa	395		3.145	
TiO ₂ :HM-130°C,24h	390		3.186	
N-TiO ₂ :(0.5M)Gua-Car	395	530	3.145	2.344
N-TiO ₂ :(1.0M)Gua-Car	400	530	3.106	2.344
N-TiO ₂ :(2.0M)Gua-Car	500	570	2.484	2.179
N-TiO ₂ :(0.5M)Urea	395	530	3.145	2.344
N-TiO ₂ :(1.0M)Urea	410	530	3.030	2.344
N-TiO ₂ :(2.0M)Urea	410	530	3.030	2.344

- หมายเหตุ HM คือ Hydrothermal method Gua-Car คือ กัวนิติน คาร์บอนเนต และ M คือ โมลาร์

3.2.6 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน

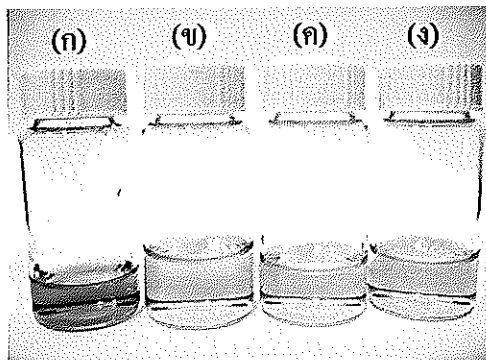
การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยวัดการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer ทุก ๆ 1 ชั่วโมง จนครบ 6 ชั่วโมง โดยทำการทดลองภายใต้แสงสีขาวจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ขนาด 10 วัตต์ จำนวน 5 หลอด โดยศึกษาอิทธิพลชนิดและความเข้มข้นของสารโคป

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยเปรียบเทียบกับสารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 3.21) พบว่า การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยโคปด้วยสารกัวนีนีน คาร์บอนเนต สามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด ซึ่งการรับแสงสีขาจากหลอดฟลูออเรสเซนต์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าความสัมพันธ์ของความเข้มข้นต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) มีค่าเท่ากับ 0.2 0.18 และ 0.16 ตามลำดับของความเข้มข้นของสารโคปที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Nosaka และคณะ (2005) ได้ทำการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนด้วยวิธีบ่มผสมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้าและสารโคปไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารโคป พบว่าความเข้มข้นของสารโคปที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกลดลง

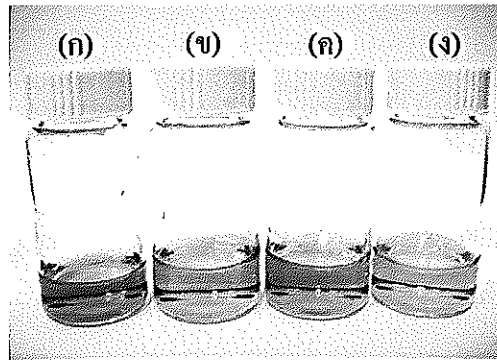


รูปที่ 3.21 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารโคป: (ก) 0.5 (ข) 1.0 และ (ค) 2.0 โมลาร์ ของสารโคปกัวนีนีน คาร์บอนเนต และ (ง) 0.5 (จ) 2.0 และ (ฉ) 1.0 โมลาร์ ของสารโคปยูเรีย โดยทำการเปรียบเทียบกับ: (ช) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (ฉ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa

สำหรับสาร โคปยูเรีย พบว่าการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูมีค่าน้อยกว่าการโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนต จากความเข้มข้นของสารโคป 0.5 1.0 และ 2.0 โมลาร์ มีค่าความสัมพันธ์ของความเข้มข้นต่อความเข้มข้นเริ่มต้น (C/C_0) เท่ากับ 0.5 0.62 และ 0.5 ตามลำดับ นอกจากนี้ การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยไม่ได้รับแสงสีขาวยกจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ พบว่า การโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนตสามารถสลายสีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} M ส่งผลให้ค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงเป็น $\approx 0.27 \times 10^{-5}$ M คิดเป็น 72% (รูปที่ 3.22 (ข)) สำหรับการโคปด้วยสารยูเรีย สามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ $\approx 35\%$ (รูปที่ 3.23 (ข)) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่า การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเพียง 7.21% โดยการโคปด้วยสารกัวนิติน คาร์บอนเนตมีประสิทธิภาพสูงกว่าถึง 10 เท่า นั่นคือ การปรับปรุงประสิทธิภาพของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการโคปไนโตรเจน แสดงให้เห็นปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงสีขาวยุติกว่าสารไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa และสารไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 3.22 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนโดยไม่รับแสงสีสีขาว โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคปกัวนิติน คาร์บอนเนต และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 0.5 (ค) 1.0 และ (ง) 2.0 โมลาร์



รูปที่ 3.23 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนโดยไม่รับแสงสีขาว โดยแปรค่าความเข้มข้นของสารโคปยูเรีย และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 0.5 (ค) 1.0 และ (ง) 2.0 โมลาร์

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารโคป พบว่า การโคปไนโตรเจนด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนต ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวได้ดีกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa เนื่องจากการโคปไนโตรเจนโดยการแทนที่อะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาสลดลงเป็น 2.484 eV ทั้งนี้ จากการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy แสดงให้เห็นถึงการดูดกลืนรังสีจากช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นช่วงแสงสีขาว นอกจากนี้ กลุ่มไฮดรอกซิล หรือ -OH จะส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเช่นกัน จากงานวิจัยของ Xu และคณะ (2008) กล่าวว่า พันธะของกลุ่มไฮดรอกซิล หรือ -OH ที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้น เนื่องจากพันธะของกลุ่มไฮดรอกซิลสามารถลดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอน-โฮล จากการโคปด้วยสารกัวนิตินคาร์บอนเนตที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่า พันธะของกลุ่มไฮดรอกซิล หรือ -OH (รูปที่ 3.14 (ก)) มีค่าสูงสุด จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก โดยการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูที่ดี

3.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

การสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยการสังเคราะห์แบบหลายขั้นตอน (multi-step process) โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงสีขาว ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ผงไฮโดรเจนไทเทเนตจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล นำมาป่นผสมกับสารละลายของแอมโมเนียม เมตาทังสเตน ไฮเดรต (ammonium metatungstate hydrate) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยแปรค่าปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์ โดยอัตราส่วนโดยโมล คือ 1:1 1:3 และ 3:1 จากนั้นนำสารผสมและเอทานอลในอัตราส่วน 50/50 ใส่ในออโตเคลฟเพื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับแล้วจึงอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C จากนั้นนำผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ที่ได้ให้ความร้อนด้วยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคด้วยเครื่อง TEM และปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว

3.3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

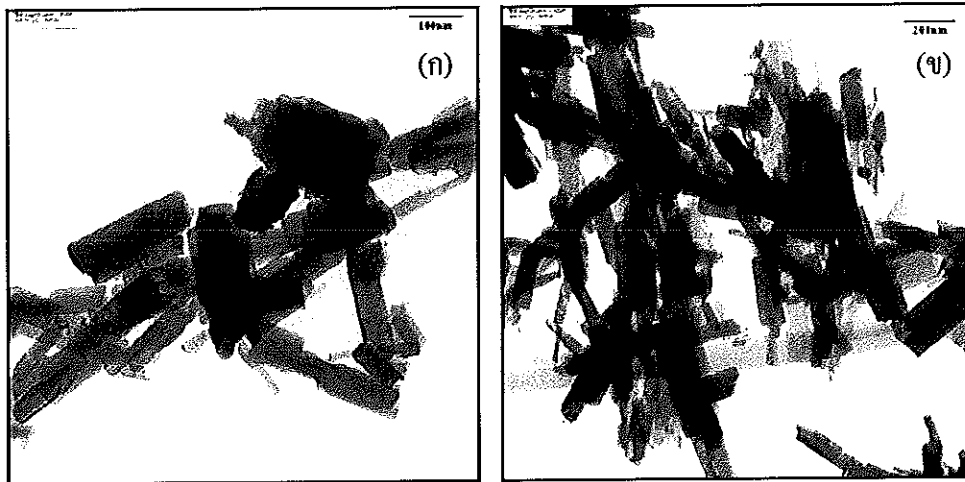
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์เป็น 1:1 แสดงดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 องค์ประกอบของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ไทเทเนียมไดออกไซด์	4.06
ทังสเตนออกไซด์	95.94

3.3.2 โครงสร้างจุลภาคของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

ลักษณะอนุภาคของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.24 จะเห็นได้ว่า อนุภาคจากการแปรค่าอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ 1:1 (รูปที่ 3.24 (ก)) มีลักษณะแบบแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 - 50 nm และความยาว 100 - 200 nm ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ (3:1) แสดงดังรูปที่ 3.24 (ข) พบว่า อนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 - 50 nm และความยาว 100 - 200 nm

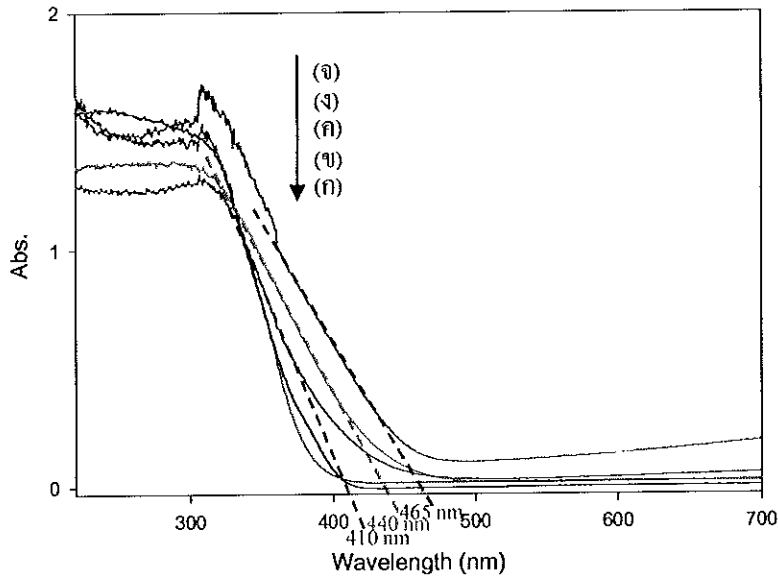


รูปที่ 3.24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์: (ก) 1:1 และ (ข) 3:1

3.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

การดูดกลืนรังสีของวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์ คือ 1:1 1:3 และ 3:1 (รูปที่ 3.25 (ค) (ง) และ (จ)) โดยเปรียบเทียบกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa (รูปที่ 3.25 (ก)) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (รูปที่ 3.25 (ข)) แสดงให้เห็นว่า การดูดกลืนรังสีในช่วงแสงสีขาวยุคความยาวคลื่น 465 440 และ 410 nm โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์เป็น 1:3 1:1 และ 3:1 ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มปริมาณของทังสเตนออกไซด์ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นมากขึ้น

จากการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนรังสีของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และ
 ทั้งสเดนออกไซด์ สามารถคำนวณแถบช่องว่างพลังงานหรือ band gap energy (E_g) โดยวิธีของ
 Jayant Dharna ดังสมการที่ (3.1) พบว่า ค่าพลังงานลดลงเมื่ออัตราส่วนของทั้งสเดนออกไซด์เพิ่ม
 มากขึ้น แสดงดังตารางที่ 3.7



รูปที่ 3.25 กราฟแสดงการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy: (ก) ผงไทเทเนียมได
 ออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa
 และวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทั้งสเดนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วน โดยโมลของ
 ไทเทเนียมไดออกไซด์และทั้งสเดนออกไซด์: (ค) 3:1 (ง) 1:1 และ (จ) 1:3

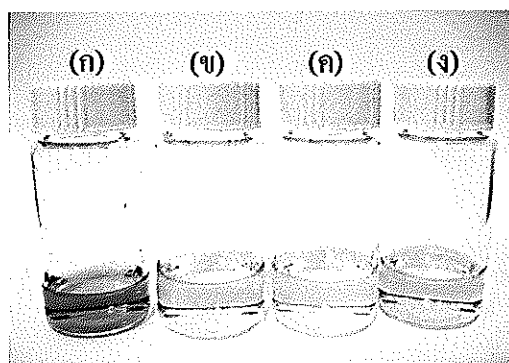
ตารางที่ 3.7 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทั้งสเดนออกไซด์

สารตัวอย่าง	ความยาวคลื่น (nm)	แถบช่องว่างพลังงาน (E_g , eV)
P25-Degussa	400	3.106
TiO ₂ :HM-130°C, 24h	390	3.186
TiO ₂ /WO ₃ = 1:1	440	2.824
TiO ₂ /WO ₃ = 3:1	410	3.030
TiO ₂ /WO ₃ = 1:3	465	2.672

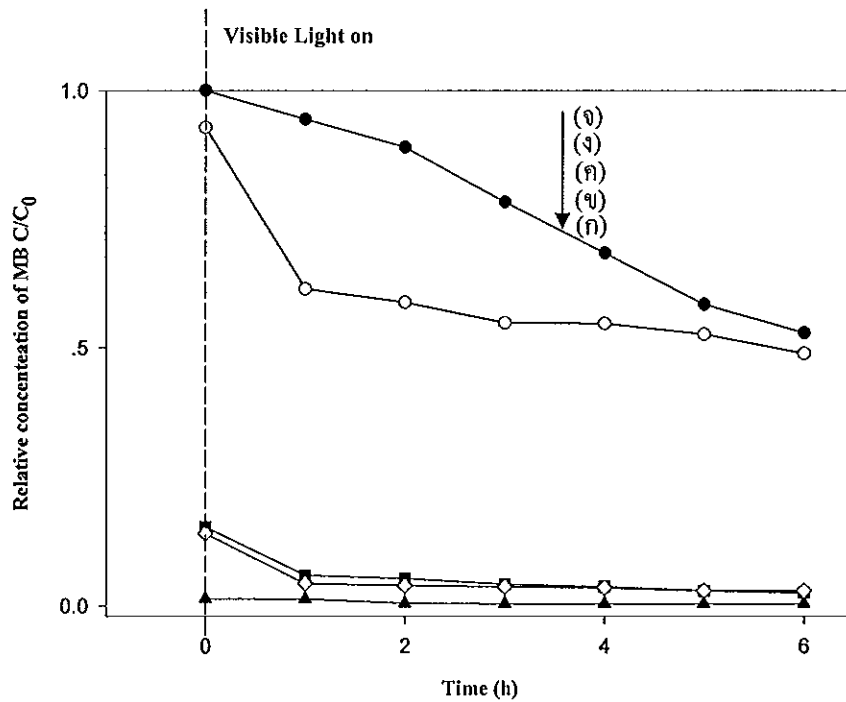
- หมายถึง HM คือ Hydrothermal method

3.3.4 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ จะเห็นได้ว่าการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยไม่ได้รับแสงสีขาวจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ (รูปที่ 3.26) โดยมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูเป็น 98.56 86.46 และ 85.94% ของอัตราส่วนโดยโมล 3:1 1:1 และ 1:3 (รูปที่ 3.27 (ก) (ข) และ (ง)) ตามลำดับ นั่นคือ ปริมาณของทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลกระทบต่ออัตราการลดลงของสีในช่วงแสงสีขาวที่ความยาวคลื่นมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณของทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.27 (ค)) ไม่ได้ส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวที่ดีขึ้น เนื่องจากการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูมีผลใกล้เคียงกับผลการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 (รูปที่ 3.27 (ข)) ในทางกลับกัน การเพิ่มขึ้นของปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 3.27 (ก)) สามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีกว่าปริมาณของทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่การสลายสีเมทิลีนบลูจากการรับแสงสีขาว พบว่า การสลายสีเมทิลีนบลูเป็นเวลา 1 - 6 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการสลายสีเมทิลีนบลูมีแนวโน้มที่ นอกจากนี้ ผลการทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ดีกว่าผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa



รูปที่ 3.26 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยไม่รับแสงสีขาว โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ และสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น: (ก) สารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ข) 1:1 (ค) 3:1 และ (ง) 1:3



รูปที่ 3.27 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาวของผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และสังกะสีออกไซด์: (ก) 3:1 (ข) 1:3 และ (ค) 1:1 โดยทำการเปรียบเทียบกับ: (ง) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (จ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa

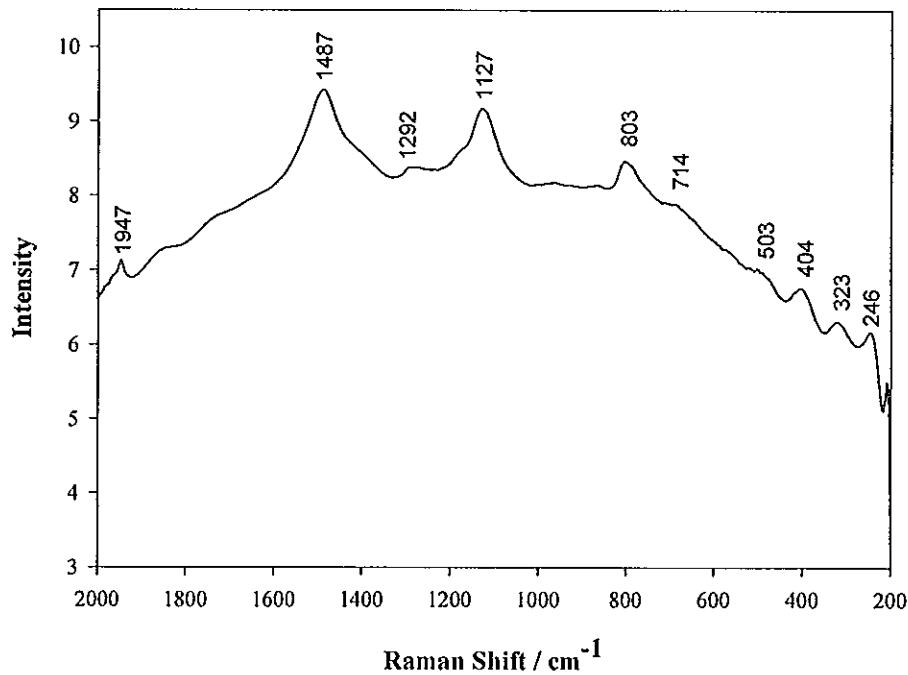
จากการสังเคราะห์วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ในโตรเจน โดยศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงสีขาว พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อสังกะสีออกไซด์เป็น 3:1 ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวได้ดีที่สุด โดยสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่น 410 nm ในช่วงแสงสีขาว และจากการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกด้วยการวัดการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด

3.4 ผลการสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃

การสังเคราะห์ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนและทังสเตนออกไซด์ (N-TiO₂/WO₃) โดยการสังเคราะห์แบบหลายขั้นตอน (multi-step process) โดยนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนหลังกรรมวิธีทางความร้อน (อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ปั่นผสมกับสารละลายของแอมโมเนียม เมตาทังสเตน ไฮเดรต (ammonium metatungstate hydrate) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อทังสเตนออกไซด์เป็น 3:1 จากนั้นนำสารละลายที่ได้และเอทานอลในอัตราส่วน 50/50 ใส่ในออตเคลฟเพื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ตามลำดับ แล้วจึงอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C จากนั้นนำผงที่ได้ให้ความร้อนโดยกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์พันธะของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ และวิเคราะห์ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว

3.4.1 การวิเคราะห์พันธะของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃

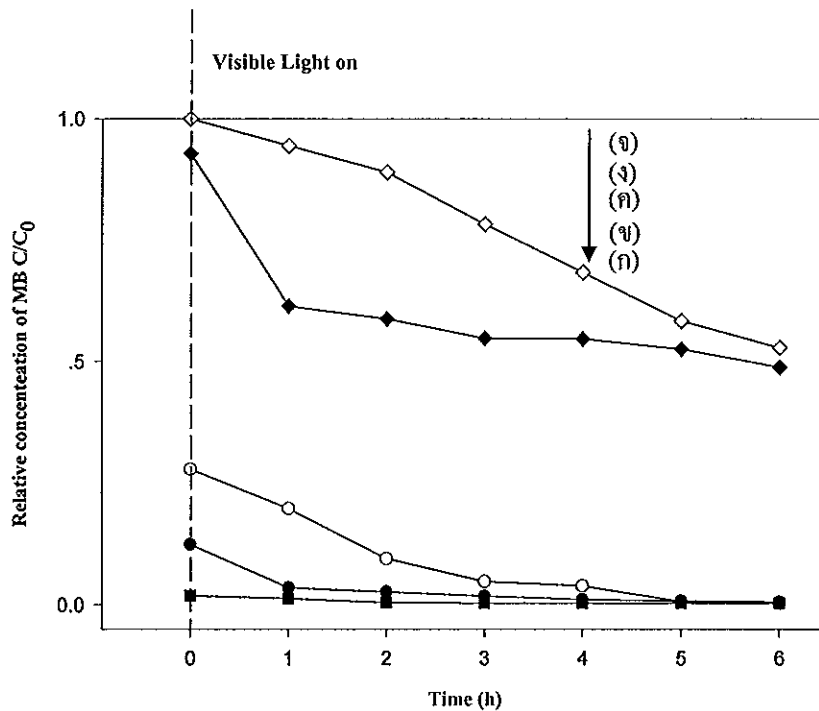
การวิเคราะห์พันธะของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ด้วยเครื่อง FT-Raman โดยแบ่งการวิเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน (N-TiO₂) และทังสเตนออกไซด์ (WO₃) แสดงดังรูปที่ 3.28 จากงานวิจัยของ Cong และคณะ (2007) กล่าวถึงการวิเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman แสดงพีคที่ตำแหน่ง 151 404 513 และ 643 cm⁻¹ พบว่าเส้นกราฟ Raman shift ของสารไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 404 cm⁻¹ ทั้งนี้ จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 3.16 (ข) จะให้เห็นว่า ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-Raman ของสารทังสเตนออกไซด์ โดยงานวิจัยของ Yang และคณะ (2005) กล่าวว่า การวิเคราะห์สารทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิค FT-Raman (Raman Shift (cm⁻¹)) คือ 267 327 714 และ 804) มีค่าใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า แสดงผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang และคณะ นั่นคือ ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 323 714 และ 803 cm⁻¹



รูปที่ 3.28 กราฟวิเคราะห์พื้นระของวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ด้วยเครื่อง FT-Raman

3.4.2 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ แสดงดังรูปที่ 3.29 จะเห็นได้ว่าการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ โดยไม่ได้รับแสงสีขาวจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ (รูปที่ 3.29 (ข)) สามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ 87.64% ในขณะที่ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยช่วยไนโตรเจนสามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้เพียง 72.05% ในทางกลับกัน ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์สามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ถึง 98.56% ซึ่งจากการกระตุ้นด้วยแสงสีขาวเป็นเวลา 1 - 6 ชั่วโมง พบว่าการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ และผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 3.29 การลดลงของความเข้มข้นของเมทิลีนบลูต่อความเข้มข้นเริ่มต้น เมื่อเทียบกับเวลาในการรับแสงสีขาว: (ก) ผงวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ (อัตราส่วนโดยโมล 3:1) (ข) ผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ (ค) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยโคปในโตรเจน (0.5 โมลาร์ สารโคปแก้วนิติน คาร์บอนเนต) (ง) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ (จ) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa

การสังเคราะห์ผงวัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อปรับปรุงปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว พบว่า การสังเคราะห์สารที่รวมสมบัติจากการโคปในโตรเจนและการคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์ มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีกว่าการโคปในโตรเจนเพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตาม การคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์ยังคงมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาวที่ดีกว่าวัสดุผสมของ N-TiO₂/WO₃ อาจกล่าวได้ว่า การปรับปรุงสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกต่อแสงสีขาว โดยการคัปปลิงด้วยทังสเตนออกไซด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้เป็นอย่างดี

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผล

จากการทดลองในงานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของผง $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นจากผงไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า ขนาดอนุภาคระดับไมครอน เพื่อศึกษาอุณหภูมิและเวลาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล รวมทั้งศึกษาอุณหภูมิของกรรมวิธีทางความร้อน ศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสารโคปในโตรเจน และศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโน โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตของผงไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลู 80% โดยผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะอนุภาคแบบแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 - 10 nm และความยาว 20 nm

4.1.2 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจน โดยศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสารโคป โดยใช้สารตั้งต้นจากผงไฮโดรเจนไทเทเนตจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข้อ 4.1.1) ซึ่งวิเคราะห์พันธะของออกซิเจนและไนโตรเจน โดยแสดงผลการแทนที่อะตอมไนโตรเจน ณ ตำแหน่งอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทซของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี FT-IR และจากการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาว พบว่า การย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โคปด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพถึง 99.65% โดยการโคปไนโตรเจนด้วยสารกัวนีนีน คาร์บอนเนต ที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ แต่อย่างไรก็ตาม

การทดลองปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยช่วยในโคโรเจน โดยไม่รับแสงสีขาวยสามารถย่อยสลายสีเมทิลีนบลูได้ถึง 72.06% ซึ่งลักษณะอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยช่วยในโคโรเจนมีอนุภาคแบบลูกบาศก์ขนาด 50-500 nm

4.1.3 การศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นจากผงไฮโดรเจนไทเทเนตจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ข้อ 4.1.1) ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์เป็น 3:1 ส่งผลต่อปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาวได้ดีที่สุด (คิดเป็น 99.60%) ทั้งนี้ การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกโดยไม่รับแสงสีขาวมีประสิทธิภาพถึง 98.55% โดยอนุภาคจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีหลายขั้นตอน (multi-step process) พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะแบบแท่งนาโน (nanorods) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-50 nm และความยาว 100-200 nm

การสังเคราะห์วัสดุผสมระดับนาโนของผง $N-TiO_2/WO_3$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยศึกษาผลการทดลองจากข้อ 4.1.1-4.1.3 สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมใหม่จากการโคเปอะคอมในโคโรเจนในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และทับปดด้วยทังสเตนออกไซด์ เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพทางด้านปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในช่วงแสงสีขาว จากงานวิจัยพบว่า วัสดุผสมระดับนาโน $N-TiO_2/WO_3$ มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีเมทิลีนบลูของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกภายใต้แสงสีขาว 99.46%

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 การสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิว จะเห็นว่าสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนตมีค่าเป็น 231.81 m²/g และหลังกรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวลดลงเป็น 98.88 m²/g ดังนั้น กรรมวิธีทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C เช่น 350 °C อาจจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมและส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวและปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเพิ่มขึ้น

4.2.2 จากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของสารประกอบไฮโดรเจนไทเทเนต จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวมีค่า 231.81 m²/g อาจจะมีลักษณะอนุภาคแบบท่อนาโน (nanotubes) จึงส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวที่มาก

4.2.3 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ อาจตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะอนุภาคแบบสายนาโน (nanobelt) แบบ 3 มิติ ซึ่งแสดงให้เห็นความหนาของสายนาโน

4.2.4 การโคปในโครเจนด้วยสารยูเรีย โดยการป้อนผสมผงไฮโดรเจนไทเทเนตและสารโคป จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่น้อยกว่าการโคปด้วยสารกัวนีนีน คาร์บอนเนต ดังนั้น การสังเคราะห์วิธีไฮโดรเทอร์มอลแทนวิธีการป้อนผสม อาจส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีขึ้น

บรรณานุกรม

- บุรภัทร์ อินทรีย์สังวร (2548), การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ หน้า 1-3
- สุธรรม นิยมวาส (2552), เอกสารประกอบการสอน รายวิชา 237-510 กระบวนการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา
- สุพล อนันตา (2540), กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง, เอกสารประกอบการสอน รายวิชา ว.ศ. 210443 (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่, 27-28
- Asagoe, K., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S., "Addition of TiO₂ nanowires in different polymorphs for dye-sensitized solar cell", *Cent. Eur. J. Chem.*, 2, pp. 605-619, 2007.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide", *Science*, 293, pp. 269-273, 2001.
- Banifield, J.F., Bischoff, B.L., Anderson, M.A., "TiO₂ Accessory Minerals: Coarsening, and Transformation Kinetics in Pure and Doped Synthetic Nanocrystalline Materials", *Chem. Geology.*, 110, pp.211-231, 1993.
- Banifield, J.F., Veblen, D.R., "Conversion of Perovskite to Anatase and TiO₂ (B): A TEM Study and the Use of Fundamental Building-Blocks for Understanding Relationship among the TiO₂ Minerals", *Am. Mineral.*, 77, pp. 545-557, 1992.
- Banifield, J.F., Veblen, D.R., Smith, D.J., "The Identification of Naturally Occuring TiO₂ (B) by Structure Determination Using High-Resolution Electron Microscopy, Image Simulation, and Distance-Least-Squares Refinement", *Am. Mineral.*, 76, pp.343-353, 1991.
- Bayer, K.J., *A textbook of hydrometallurgy*, Cannada, Libraire Universitaire du Quebec, 1993, pp. 10.
- Bendix, T., Bendix, A., Labriola, M., Hastrup, C. and Ebbelohj, N., "Functional restoration versus outpatient physical training in chronic low back pain: a randomised comparative study", *Spine*, 25, pp. 2494-2500, 2000.

- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.*, 32, pp. 33-177, 2004.
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M., "Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible light Activity", *J. Phys. Chem C*, 222, pp. 6976-6982, 2007.
- Costa, L.L., Prado, A.G.S., "TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye", *J. Photochem. Photobiol., A*, 201, pp. 45-49, 2009.
- Dharma, J. "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer". Internet: http://las.perkinelmer.com/content/applicationnotes/app_uvvisnirmeasurebandgapenergyvalue.pdf, Sep 11, 2010.
- Geng, J., Yang, D., Zhu, J., Chen, D., Jiang, Z., "Nitrogen-doped TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method", *Mater. Res. Bull.*, 44, pp. 146-150, 2009.
- Hom, M., Schwerdtfeger, C.F., Meagher, E.P., "Zeitschrift für Kristallographie", *Am. Mineral.*, 136, pp. 273-281, 1972.
- Hsiao, P., Wang, K., Chen, C., Teng, H., "Nanocrystalline anatase TiO₂ derived from a titanate-directed route for dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol., A*, 188, pp. 19-24, 2007.
- Hsieh, C., Fan, W., Chen, W., "Impact of mesoporous pore distribution on adsorption of methylene blue onto titania nanotubes in aqueous solution", *Microporous Mesoporous Mater.*, 116, pp. 677-683, 2008.
- Hu, S., Wang, A., Li, X., Löwe, H., "Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light", *J. Phys. Chem. Solid.*, 71, pp. 156-162, 2004.
- Inagaki, M., Kondo, N., Nonaka, R., Ito, E., Toyoda, M., Sogabe, K., Tsumura, T., "Structure and photoactivity of titania derived from nanotubes and nanofibers", *J. Hazard. Mater.*, 161, pp. 1514-1521, 2009.

- Jeon, J., Kim, J., Ihm, S., "Continuous one-step synthesis of N-doped titania under supercritical and subcritical water conditions for photocatalytic reaction under visible light", *J. Phys. Chem. Solids.*, 71, pp. 608-611, 2010.
- Jitputti, J., Suzuki, Y., Yoshikawa, S., "Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution", *Catal. Commun.*, 9, pp. 1265-1271, 2008.
- Ke, D., Liu, H., Peng, T., Liu, X., Dai, K., "Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles", *Mater. Lett.*, 62, pp. 447-450, 2008.
- Khalil, L.B., Mourad, W.E., Rophael, M.W., "Photocatalytic reduction of environment pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination", *Appl. Catal., B*, 17, pp. 267-273, 1998.
- Kim, G., Kim, Y., Seo, H., Shin, H., "Hydrothermal synthesis of titanat nanotubes followed by electrodeposition process", *Korean J. Chem. Eng.*, 23, pp. 1037-1045, 2006.
- Li, H., Li, J., Hao, Y., "Highly Active TiO₂N Photocatalysts Prepared by Treating TiO₂ Precursors in NH₃/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions", *J. Phys. Chem. B*, 110, pp.1559-1656, 2006.
- Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C.L., Ge, W.K., "Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation", *J. Photochem. Photobiol., A*, 141, pp. 209-217, 2001.
- Marchand, R., Brohan, L., Tournoux, M., "TiO₂ (B) A New Form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K₂Ti₈O₁₇", *Mater. Res. Bull.*, 15, pp. 1129-1133, 1980.
- Matsumoto, T., Iyi, N., Kaneko, Y., Kitamura, K., Ishihara, S., Takasu, Y., Murakami, Y., "High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostere nanocomposite", *Catal. Today*, 120, pp. 226-232, 2007.
- Meagher, E.P., Lager, G.A., "The Canadian Mineralogist", *Am. Mineral.*, 17, pp. 77-85, 1979.
- Mogilevsky, G., Chen, Q., Kleinhammes, A., Wu, Y., "The structure of multilayered titania nanotube based on delaminated anatase", *Chem. Phys. Lett.*, 460, pp. 517-520, 2008.
- Nosaka, Y., Matsushita, M., Nishino, J., Nosaka A.Y., "Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6, pp. 143-148, 2005.

- O'Regan, B., Grätzel, M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353, pp. 737-740, 1991.
- Schaffhau, K.F.E., *Gelehrte Anzeigen Bayer Akad*, 1845, pp. 557
- Shao, G., Zhang, X., Yuan, Z., "Preparation and photocatalytic of hierarchically mesoporous-macroporous TiO_{2-x}N_x", *Appl. Catal., B*, 82, pp. 208-218, 2008.
- Shifu, C., Lei, C., Shen, G., Gengyu, C., "The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling", *Powder Technol.*, 160, pp. 198-202, 2005.
- Somiya, S., *Hydrothermal preparation of fine powders*, UK, In: Adv. Ceram. 3rd Meet1988, Elsevier, 1990, pp. 207.
- Song, H., Jiang, H., Liu, X., Meng, G., "Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation", *J. Photochem. Photobiol., A*, 181, pp. 421-428, 2006.
- Suzuki, Y., Ngamsinlapasathian, S., Yoshida, R., Yoshikawa, S., "Partially nanowire-structured TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells", *Cent. Eur. J. Chem.*, 3, pp. 476-488, 2006.
- Tryba, B., Piszcz, M., Morawski, A.W., "Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ Composites", *Int. J. Photoenergy*, 2009, pp. 1-7, 2009.
- Tsai, C., Niam, J., Teng, H., "Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO₂ with NaOH", *Appl. Surf. Sci.*, 253, pp. 1898-1902, 2006.
- Valentin, C.D., Feinazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M.C., Giamello, E., "N-doped TiO₂: Theory and experiment", *Chem. Phys.*, 339, pp. 44-56, 2007.
- Wang, C.C., Zhang, Z., Ying J.Y., "Photocatalytic Decomposition of Halogenated Organics Over Nanocrystalline Titania", *Nanostruct. Mater.*, 9, pp. 583-586, 1997.
- Wang, D., Yu, B., Zhou, F., Wang, C., Liu, W., "Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells", *Mater. Chem. Phys.*, 113, pp. 602-606, 2009.
- Wang, D., Zhou, F., Liu, Y., Liu, W., "Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder", *Mater. Lett.*, 62, pp. 1891-1822, 2008.

- Wang, D., Zhou, F., Wang, C., Liu, W., "Synthesis and characterization of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO₂ nanobelts", *Microporous Mesoporous Mater.*, 116, pp. 658-664, 2008
- Wang, Y., Wu, M., Zhanh, W.F. "Preparation and electrochemical characterization of TiO₂ nanowires as an electrode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, 53, pp. 7863-7868, 2008.
- Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Guo, S., "Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrustals prepared by oxidation of titanium nitride", *J. Hazard. Mater.*, 157, pp. 57-63, 2008.
- Xiao, M., Wang, L., Huang, X., Wu, Y., Dang, Z., "Synthesis and characterization of WO₃/titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties", *J. Alloys Compd.*, 470, pp. 486-491, 2009.
- Xing, M., Zhang, J., Chen, F., "New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light", *Appl. Catal., B*, 89, pp. 563-569, 2009.
- Xu, J., Ao, Y., Fu, D., Yuan, C., "Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation", *Appl. Surf. Sci.*, 255, pp. 2365-2369, 2008.
- Xu, J., Dia, W., Li, J., Cao, Y., Li, H., He, H., Fan, K., "Simple fabrication of thermally stable aperture N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation", *Catal. Commun.*, 9, pp. 146-152, 2008.
- Yan, W., Jiwei, Z., Zhensheng, J., Zhishen, W., Shunli, Z., "Visible light photocatalytic decoloration of methylene blue on novel N-doped TiO₂", *Chin. Sci. Bull.*, 52, pp. 2157-2160, 2007.
- Yang, H., Shi, R., Zhang, K., Tang, A., Li, X., "Synthesis of WO₃-TiO₂ nanocomposites via sol-gel method", *J. Alloys Compd.*, 398, pp. 200-202, 2005.
- Yang, H., Zhang, D., Wang, L., "Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites", *Mater. Lett.*, 57, pp. 674-678, 2002.
- Yang, X., Dai, W., Guo, C., Chen, H., Cao, Y., Li, H., He, H., Fan, K., "Synthesis of novel-shell structured WO₃/TiO₂ spheroids and its application in the catalytic oxidation of

- cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous H_2O_2 ", *J. Catal.*, 234, pp. 438-450, 2005.
- Yoshida, R., Suzhki, Y., Yoshikawa, S., "Syntheses of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowires and TiO_2 anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments", *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 2179-2185, 2005.
- Yoshida, R. Suzuki, Y., Yoshikawa, S., "Effect of synthetic conduction and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotube", *Mater. Chem. Phys.*, 91, pp. 409-416, 2005.
- Yoshimura, M., Byrappa, K., "Hydrothermal processing of materials: past, present and future", *J. Mater. Sci.*, 43, pp. 2085-2103. 2008.
- Yu, A., Wu, G., Zhang, F., Yang, Y., Guan, N., "Synthesis and Characterization of N-doped TiO_2 Nanowires with Visible Light Response", *Catal. Lett.* 129, pp. 507-512, 2009.
- Yu, H., Yu, J., Cheng, B., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel TiO_2 nanoparticle-coated titanate nanorods", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 253, pp. 99-106, 2006.
- Yu, H., Yu, J., Cheng, B., Lin, J., "Synthesis, characteriazation and photocatalytic activity of mesoporous titania nanorod/titanate nanotube composites", *J. Hazard. Mater.*, 147, pp. 581-587, 2007.
- Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhou, M., Zhao, X., "Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 powder (P25) by hydrothermal treatment", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 253, pp. 112-118, 2006.
- Yu, Y., Xu, D., "Single-crystalline TiO_2 nanorods: Highly active and easily recycled photocatalysts", *Appl. Catal., B*, 73, pp. 166-171, 2007.
- Zhiyuan, Y., Anning, Z., "Effect of Nitrogen Doping on Microstructure and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO_2 Powders". *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sct. Ed.*, 14, pp. 457-461, 2007.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

การคำนวณปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

การคำนวณปริมาณองค์ประกอบของเฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีเชิง
กึ่งปริมาณ โดยประมาณจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ โดยใช้
สูตรคำนวณ (ก1) และ (ก2)

$$R_{\text{anatase}} = \frac{A_{\text{anatase}}}{A_{\text{anatase}} + A_{\text{monoclinic}}} \times 100\% \quad (\text{ก1})$$

$$R_{\text{anatase}} = \frac{A_{\text{monoclinic}}}{A_{\text{anatase}} + A_{\text{monoclinic}}} \times 100\% \quad (\text{ก2})$$

- เมื่อ R_{anatase} คือ ปริมาณ โครงสร้างผลึกแบบอะนาทาส
 $R_{\text{monoclinic}}$ คือ ปริมาณ โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก
 A_{anatase} คือ พื้นที่ใต้กราฟของพีคอะนาทาส
 $A_{\text{monoclinic}}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟของพีค โมโนคลินิก

ตารางที่ ก ข้อมูลดิบจากพื้นที่ใต้กราฟของพีคจากรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์^a

Heat treatment	A_{anatase}	$A_{\text{monoclinic}}$	R_{anatase}	$R_{\text{monoclinic}}$
400 °C, 2h	1105.36	5.65	99.49	0.51
500 °C, 2h	1293.98	53.29	96.04	3.96
600 °C, 2h	1780.56	16.94	99.06	0.94

กำหนดให้ a คือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตัวอย่างการคำนวณ: Heat treatment 400 °C, 2h

$$R_{\text{anatase}} = \frac{1105.36}{(1105.36 + 5.65)} \times 100\% = 99.49\%$$

ภาคผนวก ข
การคำนวณเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีเมทิลีนบลู โดยวัดค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู ณ เวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยใช้สูตรคำนวณ (ข1)

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

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

ตารางที่ ข1 ข้อมูลค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู^{a,b}

Heat treatment	C_0	C^b	%Degradation
400 °C, 2h	9.926×10^{-6}	1.793×10^{-6}	80.61
500 °C, 2h	9.926×10^{-6}	4.919×10^{-6}	46.32
600 °C, 2h	9.926×10^{-6}	4.570×10^{-6}	50.57

กำหนดให้ a คือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

b คือ เวลาบ่มรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตัวอย่างการคำนวณ: Heat treatment 400 °C, 2h

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(9.926 \times 10^{-6} M) - (1.793 \times 10^{-6} M)}{9.926 \times 10^{-6} M} \times 100\% = 80.61\%$$

ตารางที่ ข2 ข้อมูลค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู^{c,d}

Hydrothermal method	Heat treatment		
	400 °C, 2h	500 °C, 2h	600 °C, 2h
130 °C, 24h	80.61	46.32	50.57
150 °C, 24h	48.48	35.51	53.26
180 °C, 24h	42.89	46.34	58.37
200 °C, 24h	33.72	47.25	57.93
130 °C, 48h	76.70	74.99	72.20
150 °C, 48h	36.74	43.07	65.31
180 °C, 48h	41.42	51.50	61.15
200 °C, 48h	41.42	56.50	66.89
130 °C, 72h	35.10	38.42	69.04
150 °C, 72h	46.52	55.99	76.34
180 °C, 72h	40.74	59.33	65.78
200 °C, 72h	45.45	51.70	63.91

กำหนดให้ c คือ มงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยแปรค่าอุณหภูมิและเวลา
d คือ เวลาบรรจุสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ ข3 ข้อมูลค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู^{e,f}

N source	Concentration (M)	%Degradation
Guanidine Carbonate	0.5	99.65
	1.0	98.25
	2.0	98.33
Urea	0.5	88.94
	1.0	65.50
	2.0	78.55

กำหนดให้ e คือ มงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเจน โดยแปรค่าชนิดและความเข้มข้นของสารโคป
f คือ เวลารับแสงสีขาวยังเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ ข4 ข้อมูลค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู^{g,h}

TiO ₂ :WO ₃	%Degradation
1:1	97.53
3:1	99.60
1:3	97.14

กำหนดให้ g คือ วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วน โดย โมล
h คือ เวลารับแสงสีขาวเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ ข5 ข้อมูลค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู^j

Samples	%Degradation
N-TiO ₂ /WO ₃	99.43

กำหนดให้ i คือ วัสดุผสมระดับนาโนของ N-TiO₂/WO₃
j คือ เวลารับแสงสีขาวเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค
การคำนวณแถบช่องว่างพลังงาน

การคำนวณแถบช่องว่างพลังงาน

การคำนวณแถบช่องว่างพลังงานหรือ Band gap energy (E_g) โดยวิธีของ Jayant Dharna โดยสูตรคำนวณ (ค1) โดยใช้ค่าการดูดกลืนรังสีจากเครื่อง UV-VIS spectroscopy

$$\text{Band gap energy } (E_g) = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

โดยที่ h = Planks constant (6.626×10^{-34} J·s)
 c = Speed of light (3.0×10^8 m/s)
 λ = cut off wavelength (m)

ตารางที่ ค1 ข้อมูลค่าแถบช่องว่างพลังงาน

Samples	cut off wavelength (nm)	E_g (eV)
TiO ₂ -HM:130°C,24h ^a	390	3.186
P25-Degussa ^b	400	3.106

กำหนดให้ a คือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และผ่าน
 การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

b คือ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P25-Degussa

ตัวอย่างการคำนวณ: TiO₂-HM:130 °C, 24h

$$E_g = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3.0 \times 10^8 \text{ m/s})}{(390 \times 10^{-9} \text{ m})} = 5.097 \times 10^{-19} \text{ J}$$

จากค่าพลังงาน $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ คิดเป็น 1 eV

ดังนั้น ค่าพลังงาน $5.097 \times 10^{-19} \text{ J}$ คิดเป็น $\frac{(1 \text{ eV})(5.097 \times 10^{-19} \text{ J})}{1.6 \times 10^{-19} \text{ J}}$

$$\therefore E_g = 3.186 \text{ eV}$$

ตารางที่ ก2 ข้อมูลค่าแถบช่องว่างพลังงาน^c

N source	Concentration (M)	cut off wavelength (nm) ^d	E_g (eV)
Guanidine Carbonate	0.5	395	3.145
	1.0	400	3.106
	2.0	500	2.484
Urea	0.5	395	3.145
	1.0	410	3.030
	2.0	410	3.030

กำหนดให้ ^c คือ พลังงานแถบช่องว่างของโพลีเมอร์ไนโตรเจน

^d คือ ค่าการดูดกลืนรังสีช่วงแรกของโพลีเมอร์ไนโตรเจน

ตารางที่ ก3 ข้อมูลค่าแถบช่องว่างพลังงาน^{e,f}

TiO ₂ /WO ₃	cut off wavelength (nm) ^f	E_g (eV)
1:1	440	2.824
3:1	410	3.030
1:3	465	2.672

กำหนดให้ ^e คือ พลังงานแถบช่องว่างของโพลีเมอร์ไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ โดยแปรค่าอัตราส่วน โดยโมล

^f คือ ค่าการดูดกลืนรังสีของโพลีเมอร์ไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนออกไซด์

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวศิริพรรณ ชัยณรงค์	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5110120045	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับระหว่างการศึกษา)

1. ทุนอุดหนุนผู้ช่วยวิจัย ศูนย์เครือข่ายความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีภาคใต้ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Chainarong, S., Niyomwas, S., Sikong, L., and Pawasupree, S., "Synthesis of Anatase TiO₂ Nanorods by Hydrothermal Method and Post-Heat Treatment" *Proc., the 4th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment and 2nd Asian Symposium on Materials and Processing (RAMM & ASMP2009), 1st-3rd June 2009 Penang, Malaysia, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia, pp. NM5:1-6, 2009.*
- Chainarong, S., Niyomwas, S., Sikong, L., and Pawasupree, S., "The Effect of Parameter on Photocatalytic Activity by Hydrothermal Method" *Proc., 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, Chiang Mai, Thailand 19-22 Nov. 2009, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand, pp. 221-226, 2009.*
- Chainarong, S., Niyomwas, S., Sikong, L., and Pawasupree, S., "Synthesis and Characterization of TiO₂/WO₃ nanocomposites on Visible Light Prepared by Hydrothermal Method" *Proc. of the 5th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011), Phuket, Thailand, May 2-3, 2011, pp. 684-686, 2011.*