

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์
ระดับนาโนเมตร

นางสาวชื่อนภา กิตติสิทธิพงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED ZnO/TiO₂ COMPOSITES

Miss Chuennapha Kittisittipong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตร
โดย	นางสาวชัชฌา กิตติสิทธิพงษ์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจิตวรกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริฉวี งามศิริเลิศ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจิตวรกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ชุมพล บุชปก)

ชื่อนานา กิตติสิทธิพงษ์ : การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนเมตร . (SYNTHESIS AND OF CHARACTERIZATION NANOSIZED ZnO/TiO₂ COMPOSITES) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก : ผศ. ดร.พรนภา สุจริตวรกุล อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.ศิริพร ลากเกียรติถาวร,
 98 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ซิงก์ออกไซด์ และ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆในการเตรียม ได้แก่ ชนิดสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ใช้ตกตะกอน ค่าความเป็นกรดต่าง สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม จากผลการศึกษาพบว่าตัวแปรต่างๆเหล่านี้ ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ และโฟโตคะตะลิสต์ของอนุภาคที่เตรียมได้ โดยวัสดุ เชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมด้วยกระบวนการอิมเพกเนชันผงไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ ได้แก่ ST-01 P-25 และที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นไทเทเนียมออกไซด์ซัลเฟต ในสารละลายซิงก์ซัลเฟต ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.2:1, 0.1:1 จากนั้นอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ถูกนำไปศึกษาเฟส ลักษณะรูปร่างอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าประจุที่พื้นผิวอนุภาค ซึ่งพบว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 และสารละลายซิงก์ซัลเฟตที่สัดส่วน โดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียม เท่ากับ 0.1:1 แสดงประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงที่สุด โดยที่เมื่อสัดส่วนของ ซิงก์ต่อไทเทเนียม เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพลดลง และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบไม่ได้ช่วยส่งเสริม การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ทั้งนี้เนื่องจากปัจจัยสำคัญซึ่งส่งผลต่อ ประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าประจุที่พื้นผิวของอนุภาค

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5372426223 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : PHOTOCATALYST / ZnO/TiO₂ / COOMPOSITES / HYDROTHERMAL

CHUENNAPHA KITTISITTIPONG : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED ZnO/TiO₂ COMPOSITES. ADVISOR : ASST. PROF. PORNAPA SUJARIDWORAKUN, Ph.D., CO-ADVISOR : SIRIPORN LARPKIATTAWORN, Ph.D., 98 pp.

This research studied on the synthesis and characterization of nanosized TiO₂, ZnO, and ZnO/TiO₂ composites by hydrothermal process. The effect of preparation parameters i.e. type of precursors, type and concentration of precipitants, precipitation pH, molar ratios of Zn:Ti on properties and photocatalytic activity of the obtained products were performed. The ZnO/TiO₂ composites were prepared by impregnation of TiO₂ powders such as ST-01, P-25, and synthesized from TiOSO₄ precursor in ZnSO₄ solution via hydrothermal process at 150 °C for 6 h with various molar ratios of Zn:Ti (0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.2:1, 0.1:1). The obtained composite particles were characterized for phase, microstructure, morphology, specific surface area, and zeta potential. It was demonstrated that the composite prepared from TiO₂ (ST-01) and ZnSO₄ solution at 0.1:1 molar ratio of Zn:Ti had the highest photocatalytic activity for degradation of methylene blue solution. The increasing in Zn:Ti ratio had resulted in drastically decrease in its photocatalytic activity due to the agglomeration of ZnO on TiO₂ particles. From the results, it was obtained that preparation of the ZnO/TiO₂ composites was not beneficial to enhance the photoreactivity, since the specific surface area and zeta potential are important factors responding for photocatalytic efficiency.

Department : Materials Science..... Student's Signature

Field of Study : Ceramic Technology..... Advisor's Signature

Academic Year : 2012..... Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ต้องขอขอบคุณ ความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และดร.ศิริพร ลากเกียรติถาวร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัยมา

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่สละเวลาอันมีค่า มาให้ความรู้ คำชี้แนะรวมทั้งการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ ผศ.ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา ดร.สุจาริณี คชวัฒน์ และ ผศ.ดร. นิสานาถ ไตรผล ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้ข้อเสนอแนะ ความรู้ ความช่วยเหลือ และเอื้อเฟื้อเครื่องมือในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนทั้งทางด้านบุคลากร สถานที่และเครื่องมือในระหว่างทำวิจัย ศูนย์ความเป็นเลิศ ด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และโครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว) กับสถาบันการศึกษาสำหรับทุนการศึกษาและทุนวิจัย

ขอขอบคุณ คุณวิระพงษ์ ครพนม และคุณธนากร เทพามาตย์ กรุณาให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือและแนะนำการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับความช่วยเหลือในการทำทดลอง และเป็นกำลังใจที่ดีมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่อบรมสั่งสอนเป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนช่วยเหลือในทุกด้าน ทำให้การศึกษานี้ประสบผลสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3. ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂) และซิงก์ออกไซด์ (ZnO)	3
2.2. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงหรือโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)	7
2.2.1. พลังงานแสง	7
2.2.2. พลังงานกระตุ้น.....	8
2.2.3. ขั้นตอนการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	8
2.2.4. ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	10
2.3. การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการต่างๆ	11
2.3.1. วิธีซัลเฟต.....	11
2.3.2. วิธีคลอไรด์.....	14
2.3.3. วิธีอัลคอกไซด์	16
2.4. กระบวนการปรับปรุงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์... ..	16
2.4.1. การปรับแต่งผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการใช้โลหะ.....	16
2.4.2. การโดปด้วยโลหะทรานซิชัน.....	17
2.4.3. การโดปร่วมกัน (Coupling or co-doping) ของสารกึ่งตัวนำสองชนิด.....	17
2.5. วิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	19

2.6. กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	21
2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ...	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	26
3.1. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	26
3.2. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์	26
3.2.1. ผลของค่าพีเอชในการตกตะกอน	26
3.3. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมซิงก์ออกไซด์	27
3.3.1. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอน	27
3.3.2. ผลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์	27
3.4. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ .	28
3.4.1. ผลของสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม	28
3.4.2. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์	28
3.5. แผนผังงานวิจัย	30
3.6. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงที่สังเคราะห์ได้	35
3.6.1. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก	35
3.6.2. วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และสัณฐานวิทยา (Morphology) ..	35
3.6.3. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี	36
3.6.4. วิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิว (Zeta potential)	38
3.6.5. วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)	38
3.6.6. วิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)	38
3.6.7. วิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; E_g)	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	42
4.1. ผลของตัวแปรในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์	42
4.1.1. ผลของค่าพีเอชในการตกตะกอน	42
4.2. ผลของตัวแปรในการเตรียมซิงก์ออกไซด์	46
4.2.1. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอน	46
4.2.2. ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์	53
4.3. ผลของตัวแปรในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์	56

4.3.1. ผลของสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม	56
4.3.2. ผลของชนิดของสารตั้งต้น	69
4.3.2.1. ผลของชนิดของสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์.....	69
4.3.2.2. ผลของชนิดของสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์	76
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	85
5.1. สรุปผลการวิจัย	85
5.2. ข้อเสนอแนะ	86
รายการอ้างอิง.....	87
ภาคผนวก.....	91
ภาคผนวก ก	92
ภาคผนวก ข	96
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	98

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกซิงก์ออกไซด์.....	6
ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 pH ต่างๆ.....	44
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นและสารที่ใช้ตกตะกอนชนิดต่างๆ.	51
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะของ ZnO ที่เตรียมที่ความเข้มข้นไฮเดรตออกไซด์โมลาร์ต่างๆ.	55
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของ ZnO/TiO_2	61
ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (ST-01), ZnO (ZnSO_4) และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti) โดยโมลต่างๆ	65
ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (ST-01) และ ZnO/TiO_2 จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ.....	73
ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (P-25) และ ZnO/TiO_2 จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ.....	74
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบทางเคมีของ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti = 0.1:1)	78
ตารางที่ 4.9 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti = 0.1:1).....	81
ตารางที่ 4.10 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของ TiO_2 , ZnO และ ZnO/TiO_2	84

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ	3
ภาพที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์	4
ภาพที่ 2.3 ไดอะแกรมระดับพลังงานของอะนาเทสและรูไทล์กับพลังงานศักย์ของ ปฏิกิริยารีดอกซ์	5
ภาพที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์	6
ภาพที่ 2.5 แสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ	8
ภาพที่ 2.6 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	10
ภาพที่ 2.7 กระบวนการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีซัลเฟต	13
ภาพที่ 2.8 กระบวนการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีคลอไรด์	15
ภาพที่ 2.9 โลหะเป็นตัววัดกัลลิเลียมทรอน	16
ภาพที่ 2.10 การโคปร่วมกันของทั้งสแตโนไตรออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์	18
ภาพที่ 2.11 กลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและโฮลของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	18
ภาพที่ 2.12 กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไนโตรเจนออกไซด์ บนไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ที่โคปรด้วยซิงก์ออกไซด์	20
ภาพที่ 2.13 กลไกการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนและโฮลสำหรับ กระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยการใช้ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	21
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ค่าพีเอชต่างกัน	30
ภาพที่ 3.2 แผนผังแสดงการเตรียมซิงก์ออกไซด์ด้วยสารตั้งต้นและ สารที่ใช้ตกตะกอนต่างชนิดกัน.....	31
ภาพที่ 3.3 แผนผังแสดงการเตรียมซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน..	32
ภาพที่ 3.4 แผนผังแสดงการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์	33
ภาพที่ 3.5 แผนผังแสดงการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์	34
ภาพที่ 3.6 ส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF	36
ภาพที่ 3.7 Energy Dispersive System	37
ภาพที่ 3.8 ส่วนประกอบหลักในเครื่อง EDS	37
ภาพที่ 3.9 ZetaPALS	38

ภาพที่ 3.10 ผงตัวอย่างกระจายบนผงแบเรียมซัลเฟต 39

ภาพที่ 3.11 ผงตัวอย่างกระจายบนผงแบเรียมซัลเฟต 40

ภาพที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ TiO_2 ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนที่ pH 42

ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ TiO_2 ที่เตรียมที่ pH (ก) 5 (ข) 7 (ค) 9 44

ภาพที่ 4.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 pH ต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา) 45

ภาพที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารละลายตั้งต้นของ (ก) $ZnSO_4$ (ข) $Zn(CH_3COO)_2$ (ค) $Zn(NO_3)_2$ (ง) $ZnCl_2$ 47

ภาพที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารละลายตั้งต้นของ (ก) $ZnSO_4$ (ข) $Zn(CH_3COO)_2$ (ค) $Zn(NO_3)_2$ (ง) $ZnCl_2$ 47

ภาพที่ 4.6 สัดส่วนของ Zn (II) ions species ที่พีเอชต่างๆ วัดที่ 25°C 48

ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารตั้งต้น (ก) $ZnSO_4$ (ข) $Zn(CH_3COO)_2$ (ค) $Zn(NO_3)_2$ (ง) $ZnCl_2$ 49

ภาพที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารตั้งต้น (ก) $ZnSO_4$ (ข) $Zn(CH_3COO)_2$ (ค) $Zn(NO_3)_2$ (ง) $ZnCl_2$ 50

ภาพที่ 4.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา) 52

ภาพที่ 4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา) 52

ภาพที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้น (ก) 2 M (ข) 4 M (ค) 8 M (ง) 12 M 53

ภาพที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้น (ก) 2 M (ข) 4 M (ค) 8 M (ง) 12 M 54

ภาพที่ 4.13 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้นโมลาร์ต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา) 56

ภาพที่ 4.14 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 (ST-01) และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti) โดยโมลที่ (ข) 0.1:1 (ค) 0.2:1 (ง) 0.3:1 (จ) 0.4:1 (ฉ) 0.5:1 57

ภาพที่ 4.15 (ก) ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.5:1) และ EDS (mapping) โดยที่ (ข1) Zn (ข2) Ti (ข3) O (ค) EDS (scan area).....	59
ภาพที่ 4.16 (ก) ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1) และ EDS (mapping) โดยที่ (ข1) Zn (ข2) Ti (ข3) O (ค) EDS (scan area).....	60
ภาพที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ (ก) TiO ₂ (ST-01) และ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti) โดยโมลที่ (ข) 0.1:1 (ค) 0.2:1 (ง) 0.3:1 (จ) 0.4:1 (ฉ) 0.5:1	62
ภาพที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1) ที่กำลังขยายต่างๆ.....	63
ภาพที่ 4.19 ภาพถ่าย TEM และ EDS ของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1)	64
ภาพที่ 4.20 ค่า zeta potential ของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.5:1 และ 0.1:1) ที่พีเอชต่างๆ	67
ภาพที่ 4.21 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO ₂ (ST-01), ZnO (ZnSO ₄) และ ZnO/TiO ₂ ที่สัดส่วน Zn:Ti โดยโมลต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)	68
ภาพที่ 4.22 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO ₂ (ST-01) (ข) ZnO (ZnSO ₄)/TiO ₂ (ST-01)	69
ภาพที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO ₂ (P-25) (ข) ZnO (ZnSO ₄)/TiO ₂ (P-25).....	70
ภาพที่ 4.24 ภาพถ่ายSEM ที่กำลังขยาย 3000 เท่า ของ (ก)TiO ₂ (ST-01) (ข)ZnO (ZnSO ₄)/TiO ₂ (ST-01) (ค)ZnO (Zn(CH ₃ COO) ₂)/TiO ₂ (ST-01)(ง)ZnO (Zn(NO ₃) ₂)/TiO ₂ (ST-01) (Zn:Ti = 0.1:1)... ..	71
ภาพที่ 4.25 ภาพถ่ายSEM ที่กำลังขยาย 3000 เท่า ของ (ก)TiO ₂ (P-25) (ข)ZnO (ZnSO ₄)/TiO ₂ (P-25) (ค)ZnO (Zn(CH ₃ COO) ₂)/TiO ₂ (P-25)(ง)ZnO (Zn(NO ₃) ₂)/TiO ₂ (P-25) (Zn:Ti = 0.1:1)	72
ภาพที่ 4.26 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1)	75
ภาพที่ 4.27 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1)	76
ภาพที่ 4.28 รูปแบบ XRD ของ (ก) ZnO/ TiO ₂ (Synthesized) (ข) ZnO/ TiO ₂ (ST-01).....	77
ภาพที่ 4.29 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ TiO ₂ และ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1) (ก) TiO ₂ (P-25) (ข) ZnO/ TiO ₂ (P-25) (ค) TiO ₂ (ST-01) (ง) ZnO/TiO ₂ (ST-01) (จ) TiO ₂ (Synthesized) (ฉ) ZnO/TiO ₂ (Synthesized).....	79
ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยาย 62,000 เท่า ของ (ก) ZnO/ TiO ₂ (P-25).....	80
ภาพที่ 4.31 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti = 0.1:1)	82
ภาพที่ 4.32 Ultraviolet-visible absorption spectra ของ TiO ₂ , ZnO และ ZnO/TiO ₂	83
ภาพที่ 4.33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ และ $(h\nu A)^2$ สำหรับ การประเมินค่าแถบช่องว่างพลังงานของ TiO ₂ , ZnO และ ZnO/TiO ₂	84

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพถูกนำมาใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ ตลอดจนเชื้อโรคต่างๆ ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และได้ผลผลิตเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ตลอดจนวัสดุสองชนิดนี้มีความเสถียร เชื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี เป็นสารที่ไม่เป็นพิษ จึงถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในการบำบัดมลภาวะทางน้ำ อากาศ⁽¹⁻³⁾ แต่ปัญหาที่พบในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส คือ การรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดจากกระบวนการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสต่ำลง โดยงานวิจัยที่ผ่านมารายงานว่า การเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยลดปัญหาดังกล่าว ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิส เมื่อเทียบกับการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เพียงชนิดเดียว⁽⁴⁻⁶⁾ นอกจากนี้ซิงก์ออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรยังแสดงสมบัติในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้โดยไม่ต้องอาศัยการกระตุ้นด้วยแสงเหมือนไทเทเนียมไดออกไซด์⁽⁷⁾ จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียให้กับวัสดุเชิงประกอบอีกทางหนึ่ง โดยกระบวนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวทำได้หลายวิธี แต่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ต้นทุนต่ำ และใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูง ไม่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ สารที่ได้มีสมบัติที่ดี สามารถควบคุมสัณฐานของอนุภาคได้⁽⁸⁾ จึงเป็นกระบวนการที่นิยมใช้งานวิจัยทั่วไป

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษารังสักระยะหนึ่งของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพต่างๆ ที่ส่งผลต่อสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

1.2. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์และผลของตัวแปรต่างๆ ต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้

1.3. ขอบเขตของการวิจัย

- 1) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์
- 2) ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ ชนิดสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ใช้ตกตะกอน ค่าความเป็นกรดต่าง สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

1.4. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

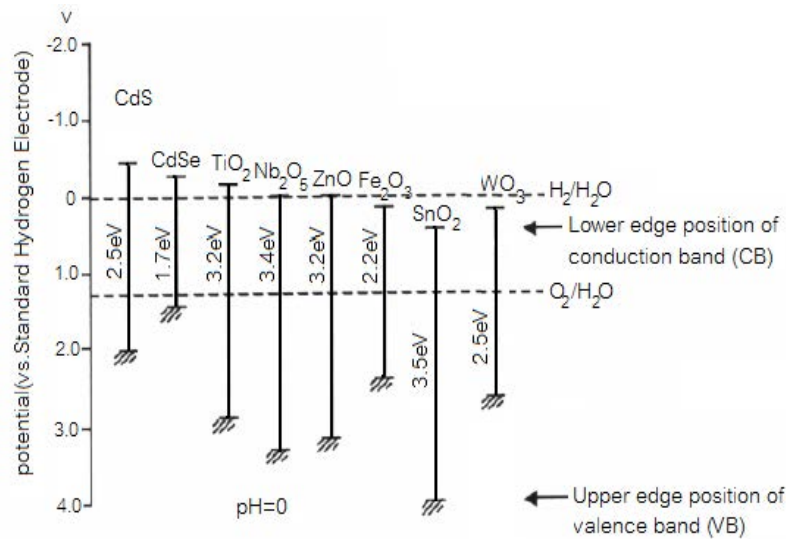
ได้วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับการนำไปใช้งานเป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) และซิงก์ออกไซด์ (ZnO)

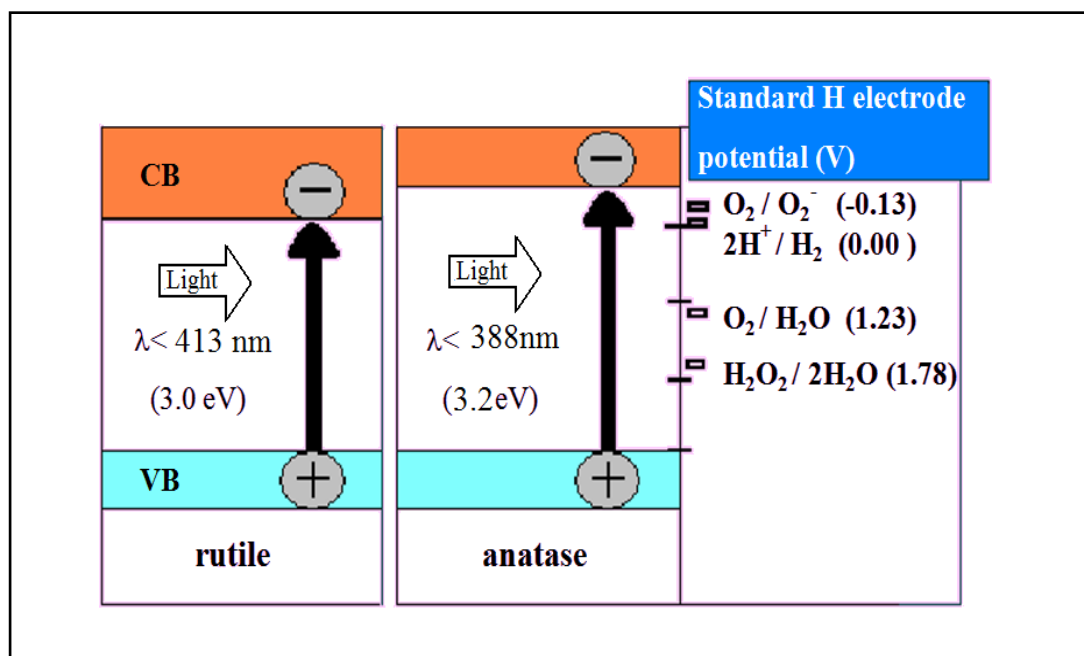
ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูงในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในรูปแบบของอนุภาคนาโนทางด้านต่างๆอย่างแพร่หลาย อาทิเช่น ด้านอุตสาหกรรม ได้แก่ อิเล็กทรอนิกส์ เครื่องสำอาง สี สิ่งทอ พลาสติก ยาง แก้ว เซรามิก ด้านสิ่งแวดล้อม ได้แก่ การบำบัดน้ำเสียหรือมลพิษทางอากาศ การย่อยสลายสารอินทรีย์ และด้านการแพทย์ ได้แก่ การฆ่าเชื้อแบคทีเรียหรือเชื้อรา เป็นต้น นอกจากนี้ด้วยสมบัติซึ่งคล้ายคลึงกันของไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ คือ มีความเสถียร เชื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี เป็นสารที่ไม่เป็นพิษ และมีราคาต้นทุนการผลิตต่ำ รวมทั้งมี ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; E_g) ที่ใกล้เคียงกันประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)⁽⁹⁾ ดังภาพที่ 2.1 ดังนั้นสารกึ่งตัวนำสองชนิดนี้จึงถูกนำมาใช้ร่วมกันเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพทางกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงหรือโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)



ภาพที่ 2.1 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ⁽¹⁰⁾

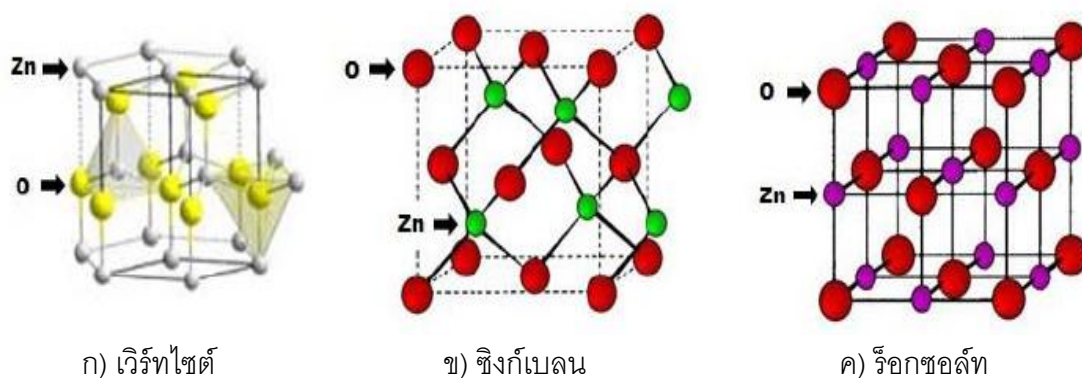
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์⁽¹⁰⁾

Properties	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂
Crystalline form	Tetragonal system	Tetragonal system	Orthorhombic system
Density (g/cm ³)	4.27	3.90	4.13
Refractive index	2.72	2.52	2.63
Mons'hardness	7.0-7.5	5.5-6.0	5.5-6.0
Permittivity	114	48	78
Band gap energy (eV)	3.0	3.2	3.1
Melting point (°C)	1858	Changes to rutile at high temperature	Changes to rutile at high temperature



ภาพที่ 2.3 ไดอะแกรมระดับพลังงานของอะนาเทสและรูไทล์กับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์⁽¹²⁾

ส่วนโครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) แบ่งได้เป็น 3 ชนิดเช่นกัน ได้แก่ เฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์ (Hexagonal Wurtzite) คิวบิกซิงก์เบลน (Cubic Zincblend) และคิวบิกร็อกซอลท์ (Cubic Rocksalt) ซึ่งทั้งหมดมีรูปแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ตามที่แสดงดังภาพ 2.4 และสมบัติทางกายภาพตามตารางที่ 2.2 โดยเวิร์ทไซต์เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุดที่สภาวะปกติ พบทั่วไปมากที่สุด ส่วนร็อกซอลท์ สามารถเกิดได้ที่ความดันสูงประมาณ 10 จิกะปาสกาล (GPa)⁽¹⁴⁻¹⁷⁾



ภาพที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึกซิงก์ออกไซด์⁽¹²⁾

Properties	ZnO
Crystalline form	Tetrahedral system
Density (g/cm ³)	5.606
Refractive index	2.0041
Band gap energy (eV)	3.3
Solubility in water	0.16 mg/100 mL (30 °C)
Melting point (°C)	1975
Boiling point (°C)	2360

2.2. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงหรือโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis)

เป็นกระบวนการทางเคมี ที่ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ทั้งในน้ำหรืออากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์ (Catalyst) ทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) ของการเกิดปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ ซึ่งในการเกิด กระบวนการ โฟโตคะตะไลซิสประกอบด้วย 4 องค์ประกอบหลักที่สำคัญ คือ

- 1) พลังงานแสง
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์
- 3) น้ำ
- 4) ออกซิเจน

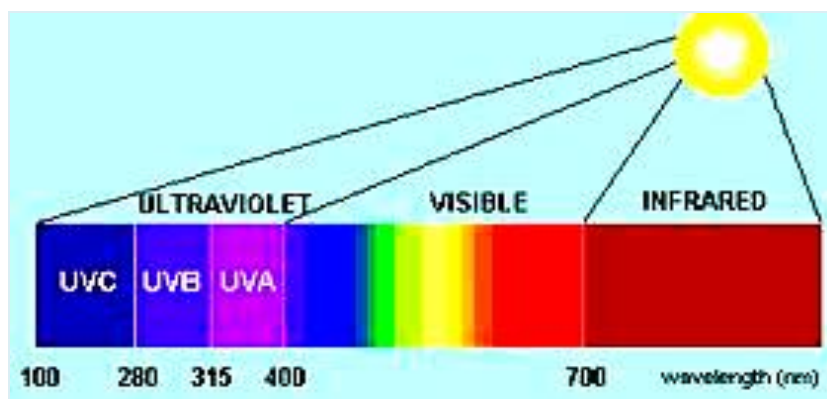
2.2.1. พลังงานแสง

แสงอาทิตย์ประกอบด้วยแสงที่มีช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ดังนี้

1) UVC มีความยาวคลื่น 100 - 280 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้โดยมากจะถูกดูดซับโดยก๊าซ โอโซนในบรรยากาศ ดังนั้นแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มาถึงโลกจะอยู่ระหว่างช่วงความยาวคลื่น 290 - 400 นาโนเมตร

- 2) UVB มีความยาวคลื่น 280 - 315 นาโนเมตร
- 3) UVA มีความยาวคลื่น 315 - 400 นาโนเมตร
- 4) Visible light มีความยาวคลื่น 400 - 700 นาโนเมตร
- 5) Infrared light มีความยาวคลื่น 700 - 1,700 นาโนเมตร

แสงที่ได้รับความสนใจในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือ แสงวิสิเบิล (Visible light) หรือแสงที่ตาเราสามารถมองเห็นได้ มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400 - 700 นาโนเมตร ประกอบด้วย 7 สี คือ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด และแดง และแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงยูวี (UV light) เป็นแสงที่มีความถี่สูงกว่าแสงวิสิเบิล และมีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 100 - 400 นาโนเมตร แต่เนื่องจากแสงยูวีที่มีความยาวคลื่น 100 - 280 นาโนเมตร แสงในช่วงนี้โดยมากจะถูกดูดซับโดยก๊าซโอโซนในบรรยากาศ ดังนั้นแสงยูวีที่มาถึงโลกจะอยู่ระหว่างช่วงความยาวคลื่น 280 - 400 นาโนเมตร ดังแสดงภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 แสงในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ⁽¹⁸⁾

2.2.2. พลังงานกระตุ้น

ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสนั้นจะมีการให้พลังงานแสงกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (Photon Energy) ในระดับมากพอที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ซึ่งพลังงานดังกล่าวนี้เรียกว่า พลังงานกระตุ้น ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการของพลังค์ (Planck's equation)

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{สมการ 2.1})$$

- เมื่อ
- E คือ พลังงานโฟตอน (Photon Energy), จูล
 - h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} จูล-วินาที
 - v คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹
 - λ คือ ความยาวคลื่นแสง, นาโนเมตร
 - c คือ ความเร็วของคลื่นแสง = 3×10^8 เมตรต่อวินาที

2.2.3. ขั้นตอนการเกิดกระบวนการโฟโตคะไลซิส⁽¹⁹⁾

1) กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

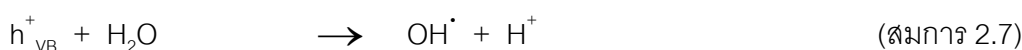
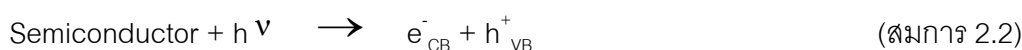
การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการสะสมตัวของสาร หรือความเข้มข้นของสารที่บริเวณพื้นผิวหรือระหว่างผิวหน้า (interface) กระบวนการนี้สามารถเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง 2 สภาวะใดๆ เช่น ของเหลวกับของเหลว ก๊าซกับของเหลว ก๊าซกับของแข็ง หรือของเหลวกับของแข็ง โดยโมเลกุลหรือคอลลอยด์ที่ถูกดูดซับเรียกว่า **สารถูกดูดซับ (adsorbate)** ส่วนสารที่ทำหน้าที่ดูดซับเรียกว่า **สารดูดซับ (adsorbent)**

ปัจจัยสำคัญในการบอกชนิดของกระบวนการดูดซับจะพิจารณาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับ ถ้าแรงยึดเหนี่ยวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals Forces) จะเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้

เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) ซึ่งกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสการดูดซับจะเกิดจากแสงทางเคมีเป็นหลัก

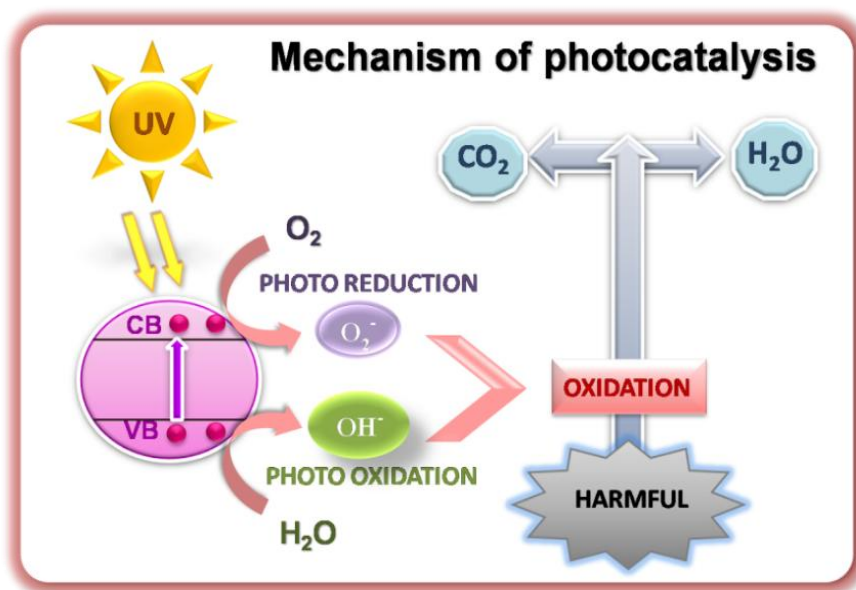
2) กระบวนการฉายแสง (Irradiation process)

เริ่มเมื่อ อนุภาคของแสงซึ่งมีพลังงาน โฟตอน ($h\nu$) เท่ากับหรือสูงกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ตกกระทบที่ผิวหน้าของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ ทำให้อิเล็กตรอน (e^-) ถูกกระตุ้นเคลื่อนย้ายจากแถบเวเลนซ์ (Valence band, VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction band, CB) ทำให้ที่แถบเวเลนซ์เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่เรียกว่า โฮล (Hole; h^+) ดังแสดงในสมการ 2.2 จากนั้นอิเล็กตรอน (e^-) จะทำปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) กับ ออกซิเจน (O_2) ที่ละลายอยู่ในน้ำและอากาศบริเวณผิวของ อนุภาคสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดเป็น ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) และสามารถที่จะทำปฏิกิริยาต่อไป กับน้ำได้เป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) จากนั้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถถูกเปลี่ยนเป็น ไฮดรอกซิล เรดิคัล (Hydroxyl radical, OH^\cdot) ดังแสดงในสมการ 2.3 - 2.5 ส่วนโฮล (h^+) จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) กับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ (H_2O) ที่ถูกดูดซับรอบๆอนุภาคสารกึ่งตัวนำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ดังแสดงในสมการ 2.6 และ 2.7 ซึ่งไฮดรอกซิลเรดิคัลนี้จะเป็นตัวออกซิไดส์ที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถออกซิไดส์สารอินทรีย์ที่เป็นพิษให้กลายเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษ ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และ น้ำ ดังแสดงภาพที่ 2.6



อิเล็กตรอนและโฮลสามารถ ที่จะกลับมารวมตัวกัน ใหม่ได้อีกครั้งที่ สภาวะเดิม เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ดังแสดงในสมการ 2.7 ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญของกระบวนการ โฟโตคะตะไลซิส





ภาพที่ 2.6 กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

2.2.4. ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

ปัจจัยหลักพื้นฐานสำคัญ 3 ประการที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส คือ สมบัติในการดูดซับแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮล และอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งปัจจัยพื้นฐานเหล่านี้ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อปัจจัยทั้งหมด⁽²⁰⁾

1) พื้นที่ผิว

เมื่อพื้นที่ผิวมากและความหนาแน่นของพื้นที่ผิวซับสเตรต (substrate) คงที่ นำไปสู่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนและโฮลเร็วขึ้น เนื่องจากจำนวนของซับสเตรตที่ล้อมรอบด้วยคู่อิเล็กตรอนและโฮล ดังนั้นพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จำนวนของซับสเตรตที่ดูดซับแสงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพิ่มขึ้น จึงมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเพิ่มขึ้น

2) อัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

การประเมินอัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลโดยตรงนั้นสามารถทำได้ยาก การเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะทางโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุดคือ ความเป็นผลึก (crystallinity) เนื่องจากอนุภาคที่มี ผลึกไม่สมบูรณ์ หรือ

เป็นอสัณฐาน (amorphous) มีจุดบกพร่อง (defect) ในอนุภาค จะทำให้เกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ง่าย ดังนั้นเราจึงสามารถประเมินจำนวนจุดบกพร่องในอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงแทน

จากการอธิบายข้างต้นเกี่ยวกับพื้นที่ผิวได้กล่าวว่า พื้นที่ผิวที่มากกว่า จะ ทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันของอิเล็กตรอนและโฮล มากกว่า แต่ในอีกด้านหนึ่งพื้นที่ผิวที่มากกว่า จะทำให้ การเกิดรีคอมบิเนชันเร็วกว่าด้วย ดังนั้นการประเมินสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงทั้งหมดควรจะทำอย่างระมัดระวัง เมื่อการเกิดปฏิกิริยาด้านพื้นที่ผิวดเด่นชัดกว่า การเกิดรีคอมบิเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีพื้นที่ผิวมากกว่าจะดีกว่า และแทนที่ในทางกลับกัน

3) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

งานวิจัยมากมายได้อ้างอิงถึงลักษณะทางโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส ได้แก่ โครงสร้างผลึก ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิว เป็นต้น แต่สมบัติทางกายภาพอย่างน้อยที่สุด 2 ปัจจัย ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวและการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่มีผลทำให้ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูง คือ พื้นที่ผิวมากและความเป็นผลึกสูง ปัจจัยทั้งสองนี้มีความสำคัญควบคู่กันต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง พื้นที่ผิวที่มากกว่าสัมพันธ์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของอิเล็กตรอนและโฮลที่สูงกว่า และความเป็นผลึกสูงนั่นคือ จุดบกพร่องทางผลึกลดน้อยทำให้การเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลช้ากว่า

ในกระบวนการพื้นฐานของการเตรียมโลหะออกไซด์ โลหะไฮดรอกไซด์จะถูกตกตะกอนในขั้นตอนแรก ต่อจากนั้นตามด้วยการเผาแคลไซน์ โดยทั่วไปตะกอนที่เกิดขึ้นในตอนแรกจะมีพื้นที่ผิวมากและความเป็นผลึกต่ำ ส่วนการเผาแคลไซน์ต่อมาจะลดพื้นที่ผิวและปรับปรุงความเป็นผลึก ดังนั้นการเตรียมผงโลหะออกไซด์ที่ทำให้มีทั้งพื้นที่ผิวมากและความเป็นผลึกสูงต้องควบคุมภาวะการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสม

2.3. การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยกระบวนการต่างๆ⁽²⁰⁾

ในอุตสาหกรรมผงไทเทเนียมไดออกไซด์โดยส่วนใหญ่ถูกผลิตขึ้นด้วยกระบวนการซัลเฟตและคลอไรด์ ส่วนในระดับห้องปฏิบัติการมักใช้ไทเทเนียมอัลคอกไซด์เป็นสารตั้งต้น

2.3.1. วิธีซัลเฟต

เริ่มจากการเตรียมสารละลายไทเทเนียมออกไซด์ซัลเฟต (TiOSO_4) โดยการละลายแร่ ilmenite (FeTiO_3) ในกรดซัลฟิวริก แล้วเปลี่ยนไปเป็นไทเทเนียมออกไซด์ซัลเฟตและเพอร์ซัลเฟต

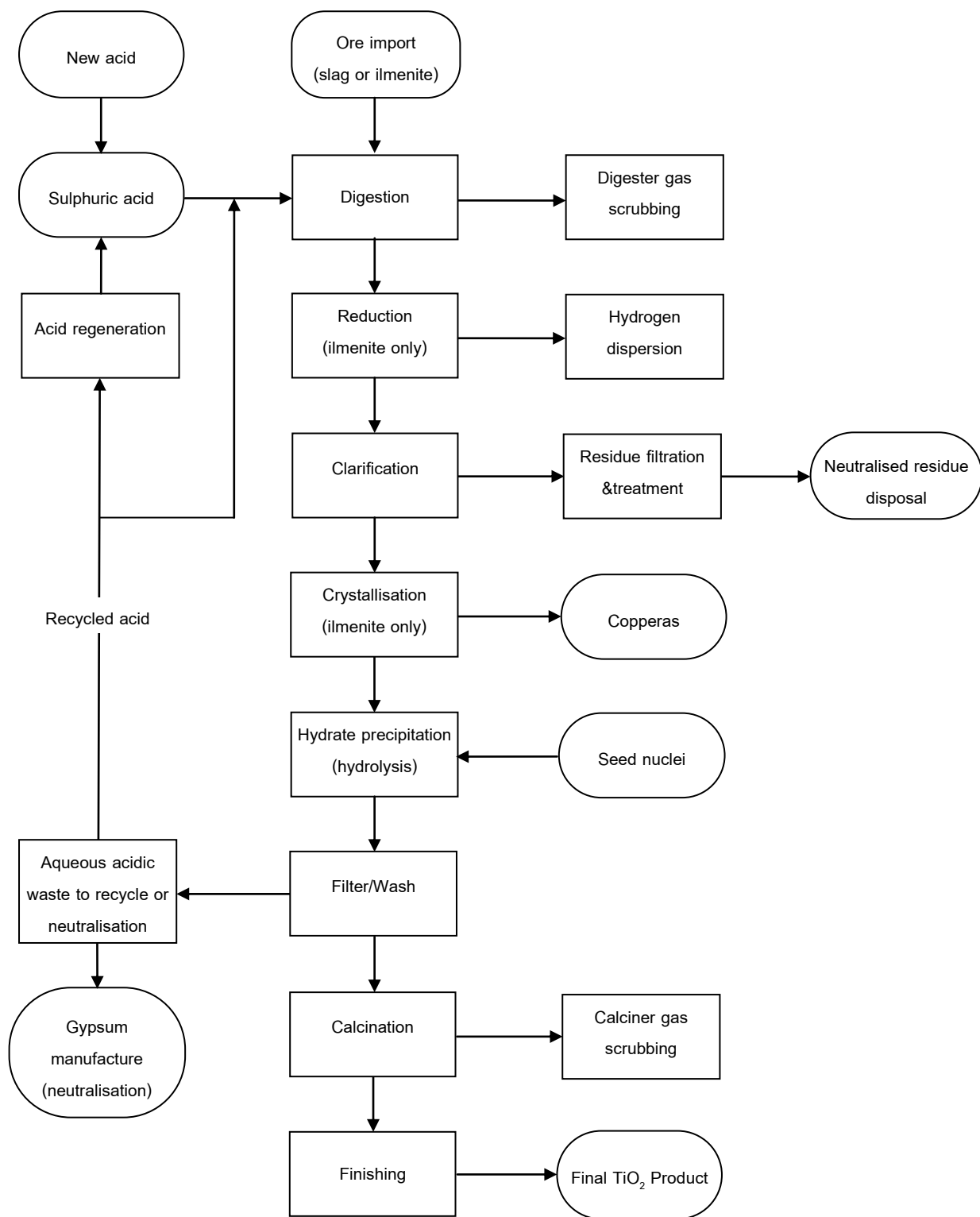
จากนั้นผ่านกระบวนการแยกสิ่งปนเปื้อนที่ตกตะกอนออก และสารละลายเข้าสู่กระบวนการ hydrolysis โดยออกซีซัลเฟตจะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ และปลดปล่อยกรดซัลฟิวริก แล้วเผาแคลไซน์ไฮดรอกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นแอนไฮไดรต์ไทเทเนียมไดออกไซด์

สมการเคมีทั้งหมดของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีซัลเฟตแสดงดังนี้



กระบวนการนี้ไอออนของซัลเฟตมักจะคงเหลือตกค้างในผลิตภัณฑ์ระหว่าง

กระบวนการ และยากที่จะกำจัดโดยการล้างและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีพื้นที่ผิวมาก แต่ก็มี จุดบกพร่อง (defect) จำนวนมากที่กระทำตัวเป็นศูนย์กลางการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลด้วย ส่งผลให้เกิดประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิสไม่สูงมาก โดยทั่วไปไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไฮดรอกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์มักประกอบไปด้วยสารปนเปื้อน เช่น เหล็กที่มาจากสารตั้งต้น และซัลเฟตไอออนที่ตกค้าง นอกจากนี้ก็อีกวิธีการหนึ่งนอกเหนือจากการเผาแคลไซน์ คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เกิดการไฮโดรไลซิสสารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟตด้วยการให้ความร้อนใน หม้อน้ำไอน้ำ (autoclave) ที่อุณหภูมิสูง เกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์

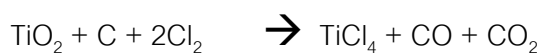


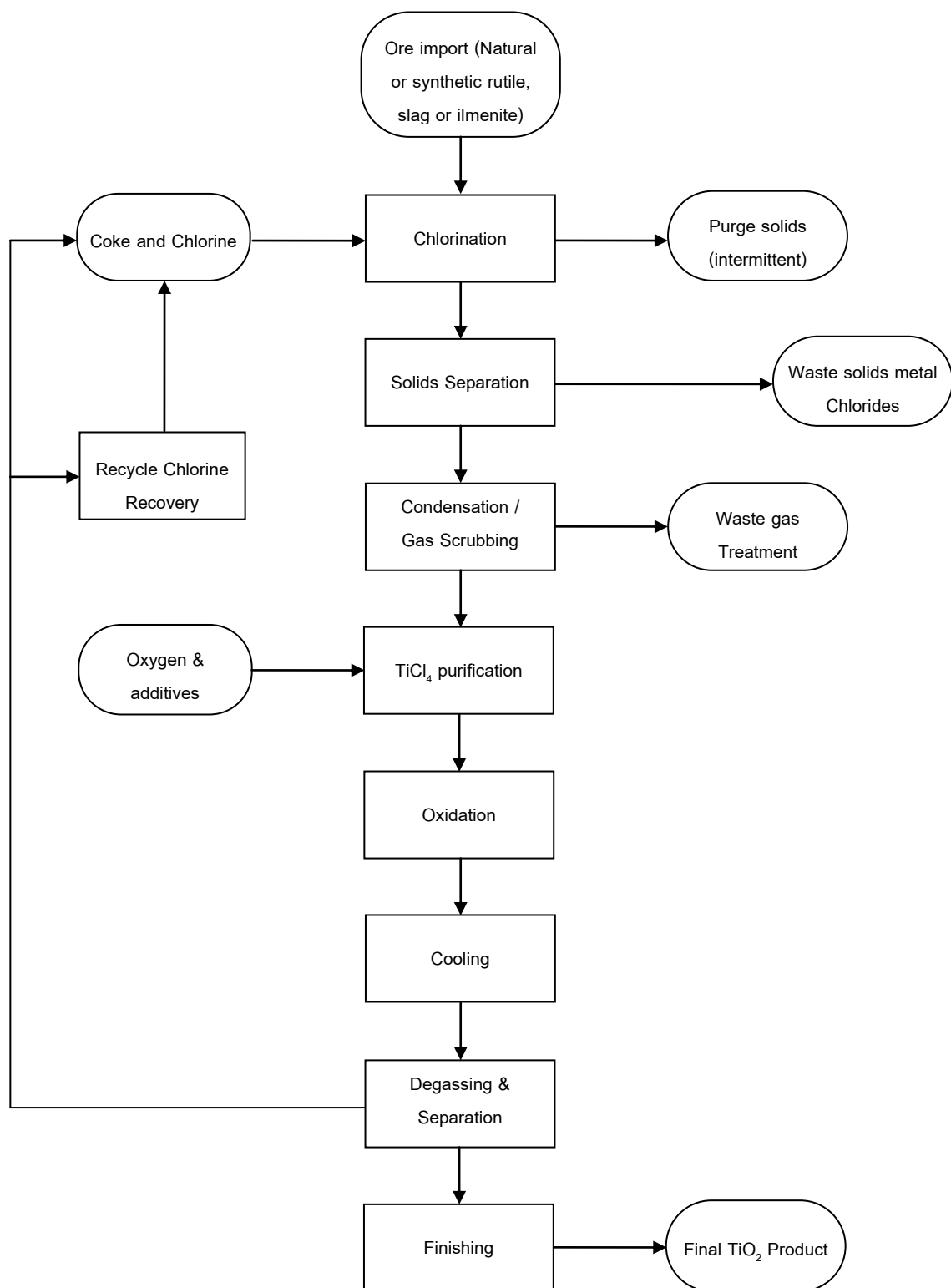
ภาพที่ 2.7 กระบวนการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีซัลเฟต⁽²¹⁾

2.3.2. วิธีคลอไรด์

การสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition) ของไอโทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของแร่ไทเทเนียมและก๊าซคลอรีนที่อุณหภูมิ 973 - 1273 เคลวิน การตกผลึกเกิดทั้งอะนาเทสและรูไทล์ไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากกระบวนการเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซึ่ง Degussa P-25 ที่ประกอบด้วยทั้งสองเฟสถูกผลิตด้วยกระบวนการนี้ นับเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงทางโฟคะตะลิสต์ในหลากหลายปฏิกิริยาและเป็นที่ยอมรับในงานวิจัยกว้างขวาง โดยที่ P-25 มีพื้นที่ผิวที่สูงพอสมควร คือ ประมาณ 50 m²/g และมีจุดบกพร่องในผลึกเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการผลิตที่อุณหภูมิสูง โดยทั่วไปวิธีนี้ไม่ได้ถูกใช้ในการทดลองระดับห้องวิจัยเพราะมันยากที่จะควบคุมภาวะการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ และการนำกลับมาแปรใช้ใหม่ของผลิตภัณฑ์ กระบวนการนี้การไฮโดรไลซิสของไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ภายใต้บรรยากาศปกติทำให้เกิดไฮดรตไทเทเนียมไดออกไซด์ และการเกิดอนุภาคแบบละเอียดหรือ คอลลอยด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับภาวะในการเตรียม

สมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดของการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีคลอไรด์แสดงดังนี้





ภาพที่ 2.8 กระบวนการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีคลอไรด์⁽²¹⁾

2.3.3. วิธีอัลคอกไซด์

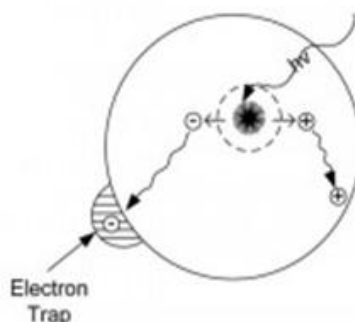
ชนิดของโลหะออกไซด์มากมายถูกเตรียมโดยการไฮโดรไลซิสหรือแยกสลายด้วยน้ำของโลหะอัลคอกไซด์และตามด้วยกระบวนการทำให้เกิดเจล โทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีนี้มีความบริสุทธิ์สูง อัลคอกไซด์จะถูกละลายในสารละลายที่เหมาะสม เช่น แอลกอฮอล์ และสารละลายจะถูกผสมกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นที่ประกอบไปด้วยน้ำ แล้วอัลคอกไซด์ถูกไฮโดรไลซ์เกิดเป็นโทเทเนียมไดออกไซด์โซลหรือตกตะกอน เมื่อนำไปเคลือบบนแผ่นรองก็จะกลายเป็นเจล และเป็นฟิล์มบางเกิดขึ้น โดยที่อัตราการเกิดเจลขึ้นอยู่กับภาวะในการเตรียม เช่น ความเข้มข้นของอัลคอกไซด์ หรือสัดส่วนของอัลคอกไซด์และน้ำในการเกิดการพอร์มเป็นไฮเดรต โทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งกระบวนการนี้จะไม่เกิดปัญหาของแอนไอออน (counter anions) ที่ส่งผลต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์

2.4. กระบวนการปรับปรุงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของโทเทเนียมไดออกไซด์

เนื่องจากปัญหาที่เกิดขึ้นของกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ คือ การกลับมารวมตัวกันคู่อิเล็กตรอนและโฮล หลังจากทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะแก้ไขปัญหานี้ด้วยการปรับปรุงประสิทธิภาพของโทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 วิธี คือ

2.4.1. การปรับแต่งผิวหน้าของโทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้โลหะ

โลหะจะเป็นตัวดักอิเล็กตรอน (electron trap) ที่ผิวหน้าของโทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลแยกตัวกัน แล้วเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของโทเทเนียมไดออกไซด์ ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 โลหะเป็นตัวดักอิเล็กตรอน⁽²²⁾

ในการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนไปที่พื้นผิวต้องการพลังงานควอนตัมเพื่อทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งโลหะจะเป็นตัวดักอิเล็กตรอนทำให้หยุดยั้งการเกิด รีคอมบิเนชัน ของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

อิเล็กตรอนและโฮล จากนั้นโฮลสามารถเคลื่อนย้ายไปที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์และทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ที่ถูกดูดซับรอบๆผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ โลหะสามารถเปลี่ยนสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการเปลี่ยนสมบัติทางไฟฟ้า ของมัน เนื่องจาก การกระจายตัวของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นที่เฮเทอโรจังชัน (heterojunction) ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi levels) ของโลหะและสารกึ่งตัวนำอยู่ในแนวเดียวกันส่งผลให้เกิด การไหลตัวของอิเล็กตรอน จากไทเทเนียมไดออกไซด์ไปสู่โลหะ สิ่งนี้นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส

2.4.2. การโดปด้วยโลหะทรานซิชัน

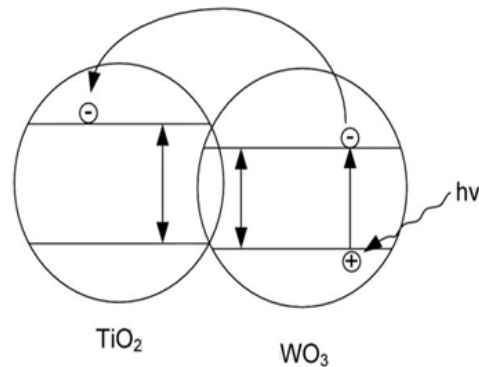
การโดปด้วยโลหะทรานซิชันได้มีการศึกษากันมาก มีกลไกคล้ายการโดปด้วยโลหะ ซึ่งเป็นการช่วยลดการเกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล แต่ปริมาณการโดปถูกจำกัดในปริมาณที่ต่ำจึงจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส แต่ไม่ใช่โลหะทรานซิชันทุกตัวที่สามารถให้ผลในทางบวก ซึ่งโลหะบางตัวอาจจะไปเพิ่มการเกิดรีคอมบิเนชัน โดยการเป็นศูนย์กลางการเกิดรีคอมบิเนชันทำให้ประสิทธิภาพต่ำลง

จากตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมา ได้แก่ งานวิจัยของนางสาวณัฐพรพรรณ สิริกวินกอบกุล⁽²³⁾ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิลิกาที่โดปด้วย Fe^{3+} และ Cu^{2+} ในปริมาณ 0 - 1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสไทเทเนียมไตรคลอไรด์ในภาวะที่มีซิลิกาเป็นซับสเตรตกับสารละลายไนเตรตของโลหะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อลดแถบช่องว่างพลังงานและอัตราเร็วในการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน และโฮล ส่งผลให้ ปรับปรุงประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้สามารถใช้งานในช่วงแสงวิสิเบิลได้

2.4.3. การโดปร่วมกัน (Coupling or co-doping) ของสารกึ่งตัวนำสองชนิด

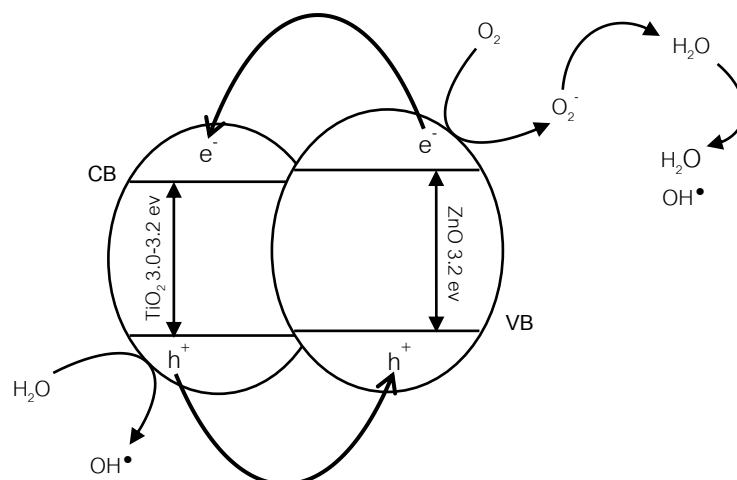
วิธีนี้ถูกใช้เพื่อนำประโยชน์ จาก วัสดุที่มี แถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่าให้เพิ่มประสิทธิภาพทางสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในวัสดุที่มีแถบช่องว่าง พลังงานกว้างกว่า โดยการเพิ่มการแยกตัวของประจุและการขยายช่วงพลังงานของการกระตุ้นทางแสงสำหรับระบบ ซึ่งสารกึ่งตัวนำหลายชนิดได้ถูกนำมาใช้ในการเตรียมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Cu_2O และ WO_3 เป็นต้น ภาพที่ 2.10 แสดงตำแหน่งแถบเวเลนซ์และแถบการนำสำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนไดรอกไซด์ ถ้าโฟตอนไม่มีพลังงานเพียงพอที่จะกระตุ้นไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่เพียงพอที่จะกระตุ้น ทังสเตนไดรอกไซด์ โฮลที่ถูกสร้างในแถบเวเลนซ์ของ ทังสเตนไดรอกไซด์ จะถูกกระตุ้นไปที่ แถบแถบเวเลนซ์ ของไทเทเนียมไดออกไซด์

ในขณะที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนย้ายไปที่ แถบการนำ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนนี้เองที่ช่วยเพิ่มการแยกตัวของประจุและเพิ่มประสิทธิภาพทางกระบวนการโฟโตคะตะลิส หลังจากการแยกตัวของประจุนี้ อิเล็กตรอนอิสระทำให้สารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับไว้ลดลงและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะออกซิไดส์



ภาพที่ 2.10 การโคปร่วมกันของทั้งสแตนไดรอกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์⁽²²⁾

ในงานวิจัยนี้ได้นำซิงก์ออกไซด์มาใช้เตรียมร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยาทางกระบวนการโฟโตคะตะลิส เนื่องจากซิงก์ออกไซด์มีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูง มีแถบช่องว่างพลังงานใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ และกลไกทางโฟโตคะตะลิสของปฏิกิริยาคคล้ายคลึงกันกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยเพิ่มชั่วชีวิต (lifetime) ของอิเล็กตรอนและไฮโดรเจน ทำให้ไม่สามารถกลับมารวมตัวกันได้ง่าย แสดงดังภาพที่ 2.11

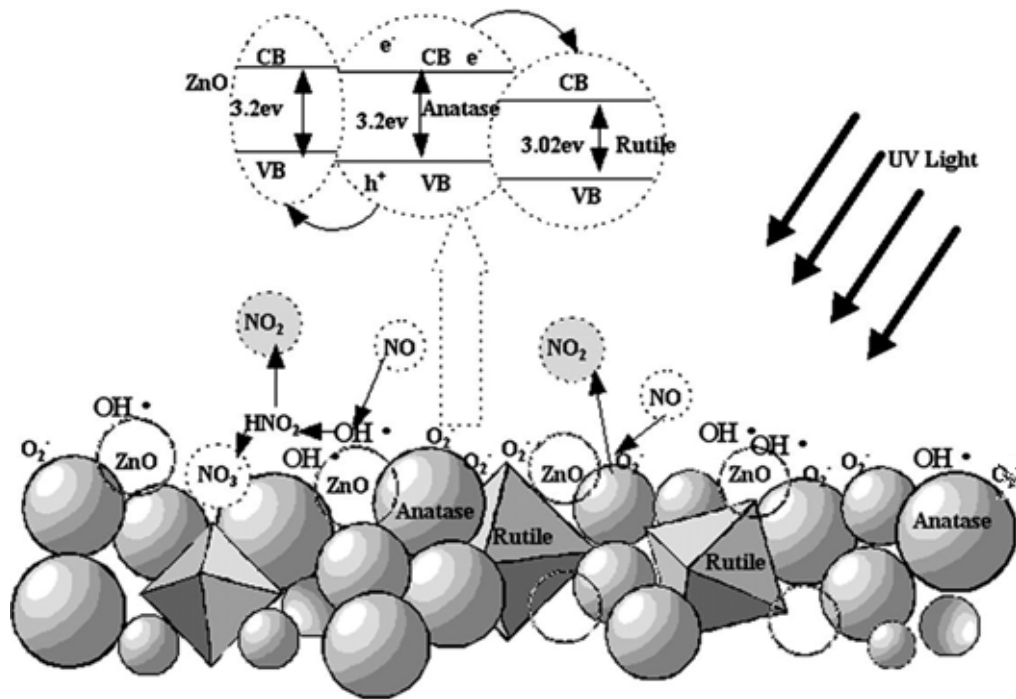


ภาพที่ 2.11 กลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนและไฮโดรเจนของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการโฟโตคะตะลิส

2.5. วิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

วิธีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียม ไดออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ โซล-เจล (Sol-gel) การแยกสลายด้วยน้ำ-การตกตะกอน (Hydrolysis-precipitation) โซลโวเทอร์มัล (Solvothormal) การตกสะสมของไอทางเคมี (Chemical Vapour Deposition; CVD) การตกสะสมของไอทางกายภาพ (Physical Vapour Deposition; PVD) การตกสะสมของการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยเครื่องพ่น (Spray Pyrolysis Deposition; SPD) อิมเพรกเนชัน (Impregnation) และไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียม ไดออกไซด์โดยวิธีอิมเพรกเนชันและตามด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

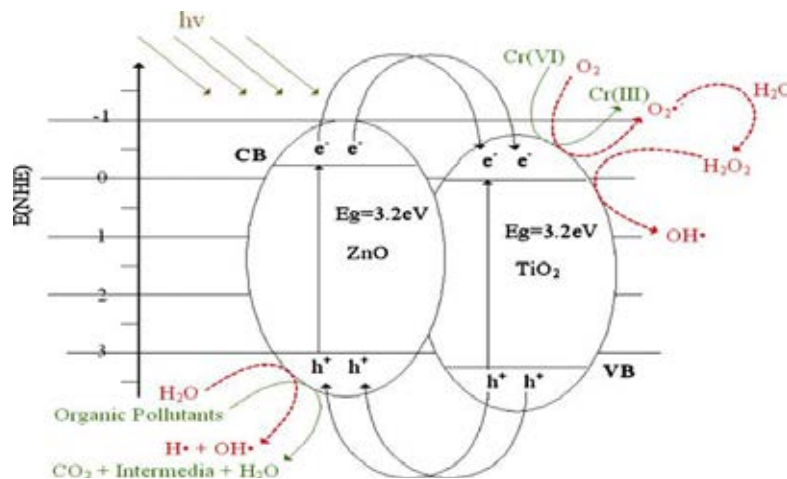
ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียม ไดออกไซด์โดยวิธีอิมเพรกเนชัน ได้แก่ งานวิจัยของ H. Wang และคณะ⁽²⁴⁾ ศึกษาการหาลักษณะเฉพาะของสารกึ่งตัวนำ 3 เฟสองค์ประกอบ ซิงก์ออกไซด์ -อะนาเทส-รูไทล์ โดยวิธี wet impregnation ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์บนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ด้วยปริมาณของซิงก์ไอออนที่แตกต่างกัน พบว่าประสิทธิภาพสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ที่โดปด้วยซิงก์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 เนื่องจากความแตกต่างในตำแหน่งแถบพลังงานของซิงก์ออกไซด์ อะนาเทส และรูไทล์ แถบเวเลนซ์ของซิงก์ออกไซด์อยู่สูงกว่าอะนาเทส และแถบการนำของอะนาเทสอยู่สูงกว่ารูไทล์ แสดงดังภาพที่ 2.10 เมื่อฉายแสงยูวีเอเล็กตรอนและโฮลถูกกระตุ้นบนพื้นผิวอะนาเทส จากนั้นโฮลสามารถเคลื่อนย้ายจากอะนาเทสไปยังซิงก์ออกไซด์ และอิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายจากอะนาเทสไปยังรูไทล์ผลอันเนื่องมาจากความสัมพันธ์ระหว่าง 3 เฟสองค์ประกอบนี้ ส่งผลให้อัตราการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลลดลง ทำให้ชีวิตของอิเล็กตรอนและโฮลยาวนานขึ้น และผลิตปริมาณไฮดรอกซิลเรดิคอลลสูงขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งช่วยให้เกิดการออกซิไดซ์ NO และขัดขวางการเกิดไนโตรไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับบนผิวของซิงก์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามการโดปด้วยความเข้มข้นสูงก็ไม่เป็นผลดีต่อประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิส เพราะอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่มากเกินไปบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์จะกลายเป็นศูนย์กลางการเกิดรีคอมบิเนชันใหม่สำหรับอิเล็กตรอนและโฮล



ภาพที่ 2.12 กลไกปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไนโตรเจนออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ที่โดปด้วยซิงก์ออกไซด์⁽²⁴⁾

งานวิจัยของ Y. Ku และคณะ⁽²⁵⁾ ศึกษาการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของ ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันทางโฟโตคะตะไลซิสของโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ (Cr(VI)) ในสารละลายในน้ำ โดยวิธี wetness impregnation ของสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ด้วยปริมาณซิงก์ออกไซด์ต่างๆ ได้แก่ 0.5, 2.0, 4.0 และ 10.0 mol% และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 – 700 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะพบว่าไอออนของซิงก์ไม่ได้เข้าไปในแลตทิซของไทเทเนียมไดออกไซด์ และอาจเป็นไปได้มากกว่าที่จะสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจนเพื่อทำให้เกิดซิงก์ออกไซด์บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการโดปร่วมกันของซิงก์ออกไซด์ซิงก์ออกไซด์บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์จะช่วยยับยั้งการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์จากอะนาทาสไปเป็นรูไทล์สำหรับการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงก์ออกไซด์ 2.0 mol% แสดงปฏิกิริยารีดักชันทางโฟโตคะตะไลซิสของโครเมียมเฮกซะเวเลนซ์ในสารละลายในน้ำสูงที่สุด เนื่องจากการทำให้เพิ่มขึ้นของการแยกประจุโดยการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคแสดงดังภาพที่ 2.11 อย่างไรก็ตามปริมาณซิงก์ออกไซด์ที่มากเกินไปอาจจะส่งเสริมเป็นศูนย์กลางการ เกิดรีคอมบิเนชันของคู่อิเล็กตรอนและโฮล

ใหม่ที่จะลดปฏิกิริยารีดักชันทางโฟโตคะตะไลซิสของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์ นอกจากนี้การลดลงของปฏิกิริยารีดักชันทางโฟโตคะตะไลซิสของโครเมียมเฮกซะวาเลนต์โดยการใช้ ซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ เมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นถูกให้เหตุผลว่าเพราะการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์จากการรวมกลุ่มและการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค



ภาพที่ 2.13 กลไกการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนและโฮลสำหรับกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสโดยการใช้ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์⁽²⁵⁾

2.6. กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

เป็นการสังเคราะห์สารภายใต้สภาวะที่มีน้ำ อุณหภูมิ และความดันในภาชนะปิดที่เรียกว่า autoclave ความเป็นผลึกของสารถูกทำให้เพิ่มขึ้นและโตขึ้นด้วยกลไกการสลายตัวและตกผลึก (dissolution-recrystallization) ข้อดีของไฮโดรเทอร์มัล คือ เป็นวิธีที่ง่าย ใช้ อุณหภูมิต่ำ ได้สารที่มีความเป็นผลึกและมีความสม่ำเสมอ (homogeneous) สูง สามารถควบคุมขนาด รูปร่างผลึกและการกระจายตัวของอนุภาคได้ดี

นอกจากนี้อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์สารยังส่งผลต่อขนาดผลึกและรูปร่างของอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไป จากงานวิจัยของอุบลวรรณ ชูดีพันธุ์ภิญโญ⁽²⁶⁾ ได้ศึกษาเรื่องผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดีที่สุดด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มัล พบว่าอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทำให้ได้ผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดีที่สุด

ตัวอย่างงานวิจัยการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัล ได้แก่ Y. Kolen'ko

และคณะ⁽²⁷⁾ ศึกษาการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์นาโน จากสารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟตภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล มีผลทำให้ขนาดผลึกอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้น และน้ำกับไอออนของซัลเฟตที่ตกค้างอยู่ลดลง ส่วนการแยกสลายด้วยน้ำของสารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟตในกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิ 523 เคลวิน เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอะนาเทสบางส่วนไปเป็นรูไทล์

Y. Chen และคณะ⁽²⁸⁾ ศึกษาการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากสารตั้งต้นซิงก์ไนเตรต ไฮดรอกไซด์ ซีนไฮเดรต ($N_2H_4 \cdot H_2O$) และสารลดแรงตึงผิวโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้าง เฮกซะโกนอลเวอริทไซต์และมีลักษณะรูปร่างเป็นกลุ่มก้อนแท่งคล้ายดอกไม้ ซึ่งพบว่าไอออนไอโอดีนของโพแทสเซียมไอโอไดด์มีส่วนสำคัญที่จะทำให้เกิดกลุ่มก้อนแท่งของซิงก์ออกไซด์ ด้วยขนาดที่แตกต่างกันไป

X. Xu และคณะ⁽²⁹⁾ ศึกษาการเตรียม ผงวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ด้วยสัดส่วนอะตอมของไทเทเนียม ต่อซิงก์เท่ากับสามต่อหนึ่ง จากสารตั้งต้นเตตระบิวทิลไทเทเนตและซิงก์อะซิเตรต โดย กระบวนการโซลเจลตามด้วยไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 - 200 องศาเซลเซียส และเผาแคลไซน์ที่ 350 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลไม่ได้ทำให้ขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สามารถมองเห็นได้เปลี่ยนแปลง แต่ช่วย ปรับปรุงความเป็นผลึกของผงวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ ทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์เพิ่มขึ้น

2.7. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียม ไดออกไซด์

M. Zhang และคณะ⁽⁴⁾ ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวัสดุ เชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นเตตระบิวทิลไทเทเนต ซิงก์อะซิเตรต และ HAc โดยวิธี 2 ขั้นตอนคือ ไฮโมจีเนียสไฮโดรไลซิสและการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ จากการศึกษาพบว่าความเป็นผลึกและขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์กับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้เพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการตกผลึก วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25

D.L. Liao และคณะ⁽⁵⁾ ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร และสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิส สำหรับการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ โดย

วิธีโซลเจล ด้วยสารตั้งต้น ไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ซิงก์ไนเตรต และสารลดแรงตึงผิว sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS) กับ sodium dodecyl sulfonate (SDS) ที่สัดส่วนโมลาร์ต่างๆของซิงก์กับไทเทเนียมบิวทอกไซด์ จากการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวทำให้รูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโน วัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนโมลาร์ต่างๆของซิงก์กับไทเทเนียมบิวทอกไซด์ และสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิส สำหรับการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ของวัสดุเชิงประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยที่สัดส่วนโมลาร์เท่ากับ 0.25:1 แสดงสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสสูงที่สุด

S. Darzi และ A. Mahjoub⁽⁶⁾ ศึกษาการหาลักษณะของการเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสของวัสดุเชิงประกอบนาโน ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการกำจัดคองโกเรด (congo red) ซึ่งเตรียมโดยวิธีโซลเจลจากสารตั้งต้นไทเทเนียมเตตระคลอไรด์และซิงก์อะซิเตรตและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แก่ 60, 160, 220, 420, 620, 680, 750, 800 และ 900 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2.12 พบว่าจากการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ 60 และ 160 องศาเซลเซียสมีเฟสของซิงก์ไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) เกิดขึ้น ต่อมาที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสเฟสของซิงก์ไฮดรอกไซด์หายไป พบแค่เฟสของซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไซด์และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ อะนาเทสเท่านั้น และตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 220 ขึ้นไปถึง 680 องศาเซลเซียสความเข้มของพีคอะนาเทสลดลงขณะที่ซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้นซึ่งมันพิสูจน์ว่าจะตอมของซิงก์ชอบมากกว่าที่จะแทนที่อะตอมไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 680 องศาเซลเซียสเกิดเฟสของซิงก์ไทเทเนต ($ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4) เมื่ออุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเฟสของซิงก์ไทเทเนตสลายตัวกลายเป็นไทเทเนียมซิงก์ออกไซด์ จากผลของสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสสำหรับการกำจัดคองโกเรดสรุปได้ว่า ประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงวัสดุเชิงประกอบนาโน ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ เคาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียสมีประสิทธิภาพสูงที่สุด และสูงกว่าที่อุณหภูมิ 220, 800 องศาเซลเซียส หรือซิงก์ออกไซด์ทางการค้า เนื่องจากอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สูงกว่าทำให้ความเป็นผลึกดีกว่าแต่ทำให้พื้นที่ผิวลดลง ดังนั้น การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส จึงมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ดีกว่าที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ส่วนวัสดุเชิงประกอบนาโน ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า ซิงก์ออกไซด์ทางการค้า เพราะการแยกตัวของประจุทำให้ชีวิตเพิ่มขึ้น และ การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีประสิทธิภาพต่ำที่สุดเพราะเกิดเฟสของซิงก์ไทเทเนต ($ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4) ซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างกว่าซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์

C.S. Lim⁽³⁰⁾ ศึกษาการสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ โดยวิธีทางเคมี 2 ขั้นตอน คือ การเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) ของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ และการเคลือบโซลเจลด้วยชั้นนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตถูกใช้เป็นสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์ และผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจลจากสารตั้งต้นไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ (TTIP) สำหรับการสังเคราะห์ ผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เคลือบบนซิงก์ออกไซด์ ความแตกต่างในประจุพื้นผิวเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชที่จะทำการเคลือบอย่างสม่ำเสมอของไทเทเนียมไดออกไซด์คอลลอยด์บนพื้นผิวของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์โซลไม่เสถียรมากทางเคมีในช่วงค่าพีเอชที่เป็นกลาง ดังนั้นมันจะเกาะกลุ่มกันได้ง่ายเมื่อเปลี่ยนสภาวะไปเป็นกรด แต่อย่างไรก็ตามความไม่เสถียรนี้สามารถควบคุมได้โดยการเติมกรดซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์โซลถูกปรับที่ค่าพีเอช 3 อนุภาคเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous) ซึ่งประจุทางไฟฟ้าบวกและลบเกิดพันธะกันด้วยแรงดึงดูดคู่อมบ่ออย่างแข็งแรงและองศาของการเกาะกลุ่มกันสัมพันธ์กับ การทำให้เป็นกลางของประจุเหล่านี้ จากการวิเคราะห์ประจุพื้นผิว การเปลี่ยนแปลงใน zeta potential ของซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยค่าพีเอชแสดง จุดไอโซอิเล็กทริก (IEP) ที่ 9.3 และ 3.5 ตามลำดับ เพื่อที่จะให้ได้รับความแตกต่างของประจุพื้นผิวระหว่างซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์มากที่สุด ดังนั้นจึงเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) จนกระทั่งค่าพีเอชเป็นกลาง ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยระหว่างสภาวะพีเอชของสารละลายทั้งสอง พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงสัญญาณวิทยาที่กระจายอย่างสม่ำเสมอโดยปราศจากการเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซิงก์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ประมาณ 120 – 140 นาโนเมตร ซึ่งขนาดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์คือ 100 นาโนเมตร และขนาดของการเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์คือ ต่ำกว่า 10 – 20 นาโนเมตร การโดปร่วมกันของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนอนุภาคนาโน ซิงก์ออกไซด์ที่มีลักษณะเหมือนกับชั้นต่อชั้น จะทำให้การแยกตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลภายใต้การฉายรังสียูวีมีประสิทธิภาพมากกว่า และมีสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสที่สูงกว่า

J. Tian และคณะ⁽³¹⁾ ศึกษาการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะของ ฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์ ผ่านกระบวนการโซลเจลโดยการใช้แก้วเป็นซับสเตรต และสารตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์โซลคือ เตตระบิวทิลไทเทเนต ส่วนสารตั้งต้นของซิงก์ ออกไซด์โซลคือ ซิงก์อะซิเตเตรต พบว่าฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ประกอบด้วยอนุภาคนาโน และ ฟิล์มนาโนซิงก์ออกไซด์ ประกอบด้วยอนุภาคนาโนเกาะกลุ่มกัน

ขนาดใหญ่ สำหรับ สัณฐานวิทยาทางโครงสร้างจุลภาคและความเป็นผลึกของฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิงก์ออกไซด์สัมพันธ์กับสัดส่วนไทเทเนียมต่อซิงก์ โดยที่สัดส่วนไทเทเนียมต่อซิงก์น้อยกว่า 1:1 จะไม่มีรอยแตกเกิดขึ้นในฟิล์ม เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่บางส่วนกระจายอย่างโสมเจเนียส ส่วนที่สัดส่วนไทเทเนียมต่อซิงก์ เท่ากับ 1:1 และ 3:1 จะพบว่าความเป็นผลึกไม่สมบูรณ์

C. Karunakaran และคณะ⁽³²⁾ ศึกษาการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของ วัสดุเชิงประกอบนาโนซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ สำหรับการฆ่าเชื้อ แบคทีเรียและ การขจัดพิษไซยาไนด์ โดยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งวัสดุเชิงประกอบนาโนซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกเตรียมจากสารตั้งต้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 และสารประกอบเชิงซ้อน $Zn(NH_3)_4^{2+}$ โดยวิธี modified ammonia-evaporation-induced synthetic และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ พบว่าการตกสะสม (deposition) ของซิงก์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ นำไปสู่การดูดซับแสงวิสิเบิล ความต้านทาน (resistance) การเคลื่อนย้ายประจุมากกว่า และความจุ (capacitance) ต่ำกว่า ซึ่งสัมพันธ์กับจุดบกพร่องของผลึก เนื่องจากจุดบกพร่องในผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุและสมบัติทางโฟโตคะตะไลซิสของสารกึ่งตัวนำ วัสดุเชิงประกอบนาโนซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมได้ มีประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและการขจัดพิษไซยาไนด์ภายใต้แสงวิสิเบิลสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 แต่ประสิทธิภาพในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ซันเซตเยลโล (sunset yellow) และโรดามีนบี (rhodamine B) ภายใต้แสงยูวีต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) ไทเทเนียมออกซีซัลเฟตไฮเดรต ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-aldrich)
- 2) ซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-aldrich)
- 3) ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-aldrich)
- 4) ซิงก์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ajax Finechem)
- 5) ซิงก์คลอไรด์ (ZnCl_2 , Sigma-aldrich)
- 6) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH , Grade AR, Ajax Finechem)
- 7) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH , Grade AR, Ajax Finechem)
- 8) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 (TiO_2 (ST-01), Ishihara Sangyo)
- 9) ไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 (TiO_2 (P-25), Evonik GmBH)
- 10) เอทานอล (Ethanol absolute, Grade AR, Merck)
- 11) เมทิลีนบลู (Methelene blue, BDH Certistain)
- 12) ไนโตรเจนเหลว (ความบริสุทธิ์ 90-95%)
- 13) กรดไนตริก (HNO_3 65%, Grade AR, QReC)

3.2. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

3.2.1. ผลของค่าพีเอชในการตกตะกอน

1) เตรียมสารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟตไฮเดรตที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยการละลายผงไทเทเนียมออกซีซัลเฟตไฮเดรตในน้ำกลั่น

2) นำสารละลายที่ได้มาปรับค่าพีเอช ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ให้ตกตะกอนจนกระทั่งค่าพีเอชเท่ากับ 5, 7 และ 9 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

3) เทสารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทฟลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งไอน้ำ (autoclave) สแตนเลสสตีล ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำออกจากเตา

4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

5) บดตะกอนด้วยโกร่ง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

3.3. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมซิงก์ออกไซด์

3.3.1. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอน

1) เตรียมสารละลายซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต ซิงก์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และซิงก์คลอไรด์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยการละลายผงซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต ซิงก์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และซิงก์คลอไรด์ในน้ำกลั่น

2) นำสารละลายที่ได้มาปรับค่าพีเอช ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ให้ตกตะกอนจนกระทั่งค่าพีเอชเท่ากับ 12 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

3) เทสารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทพลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งไอน้ำ (autoclave) สแตนเลสสตีล ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำออกจากเตา

4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

5) บดตะกอนด้วยโกร่ง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

3.3.2. ผลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์

1) เตรียมสารละลายซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรตที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยการละลายผงซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรตในน้ำกลั่น

2) นำสารละลายที่ได้มาปรับค่าพีเอช ด้วยการหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 2, 4, 8, 12 โมลาร์ ให้ตกตะกอนจนกระทั่งค่าพีเอชเท่ากับ 12 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

3) เทสารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทพลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งไอน้ำ (autoclave) สแตนเลสสตีล ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำออกจากเตา

4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

5) บดตะกอนด้วยโกร่ง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

3.4. ศึกษาผลของตัวแปรในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

3.4.1. ผลของสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม

1) เตรียมสารละลาย ซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต โดยการละลายผงซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรตในน้ำกลั่นที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมในสารประกอบที่ศึกษาเป็น 0.1:1, 0.2:1, 0.3:1, 0.4:1 และ 0.5:1 ซึ่งเตรียมจากการคำนวณสารละลายซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรตที่ความเข้มข้น 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยการละลายผงซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรตในน้ำกลั่น กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ปริมาณ 1 กรัม

2) นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ปริมาณ 1 กรัม อิมเพกเนตลงใน สารละลายซิงก์ซัลเฟต พร้อมด้วยการกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นปรับค่าพีเอชของสารละลาย ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 12 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

3) เทสารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในภาชนะเทพลอนที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งไอน้ำ (autoclave) สแตนเลสสตีล ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำออกจากเตา

4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

5) บดตะกอนด้วยโกร่ง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

3.4.2. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์

1) เตรียมสารละลายซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต และซิงก์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมที่ใช้ศึกษาเท่ากับ 0.1:1 โดยใช้สารละลายซิงก์ซัลเฟตโมโนไฮเดรต ซิงก์อะซิเตรตไดไฮเดรต และซิงก์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01, P-25 และที่ได้จากการสังเคราะห์ (สารละลายไทเทเนียมออกไซด์ซัลเฟต 1 โมลาร์ ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ ที่ค่าพีเอช 7 ไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง) ปริมาณ 1 กรัม

2) นำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01, P-25 และที่ได้จากการสังเคราะห์อิมเพกเนตลงใน สารละลาย ของซิงก์ไอออนที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน พร้อมด้วยการกวนอย่าง

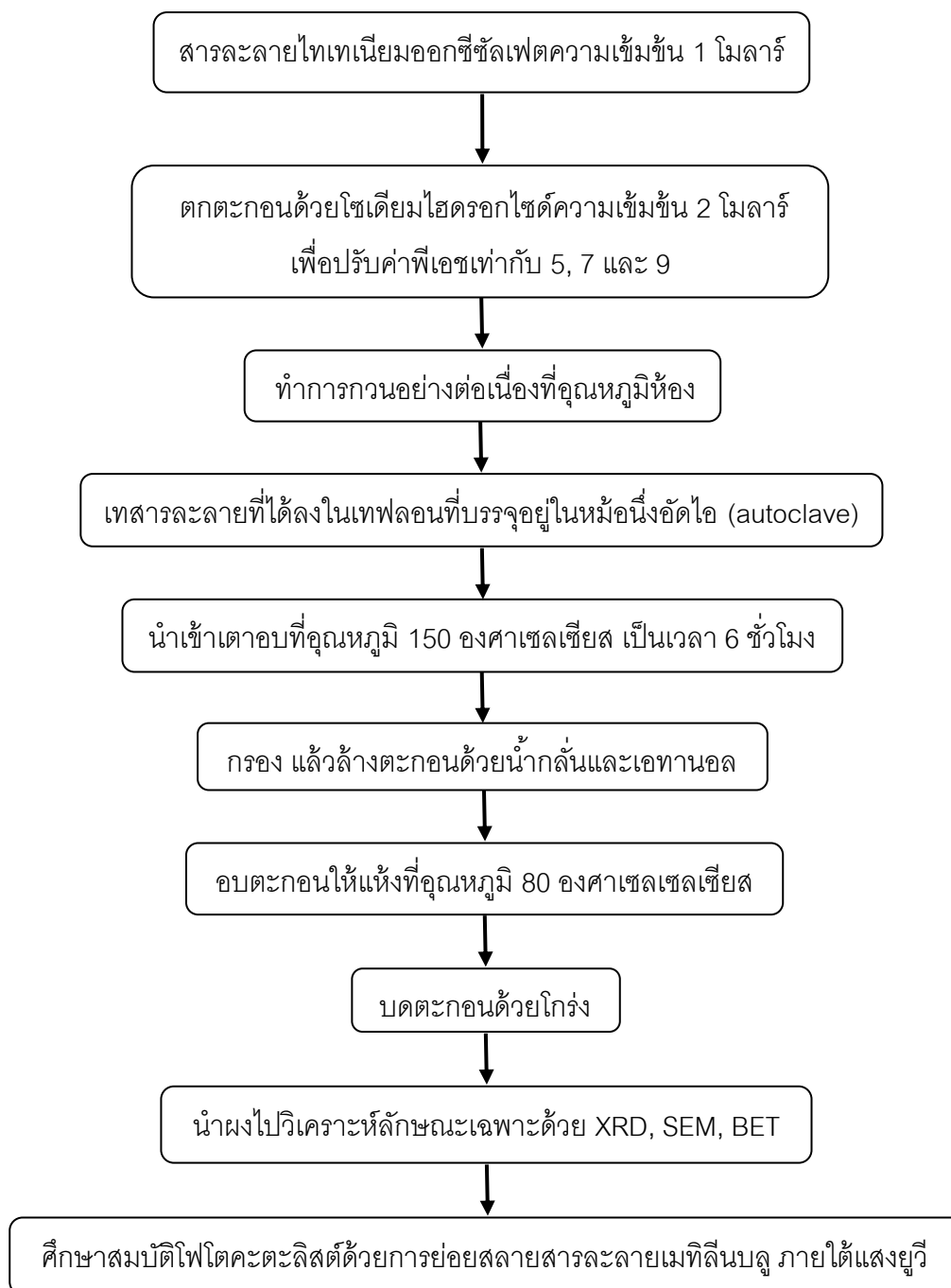
ต่อเนื่อง จากนั้นปรับค่าพีเอชของสารละลาย ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 12 ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องกวนแม่เหล็ก

3) เทสารแขวนลอยที่ตกตะกอนได้ ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในภาชนะที่บรรจุอยู่ในหม้อนึ่งไอน้ำ (autoclave) สเตนเลสตีล ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำออกจากเตา

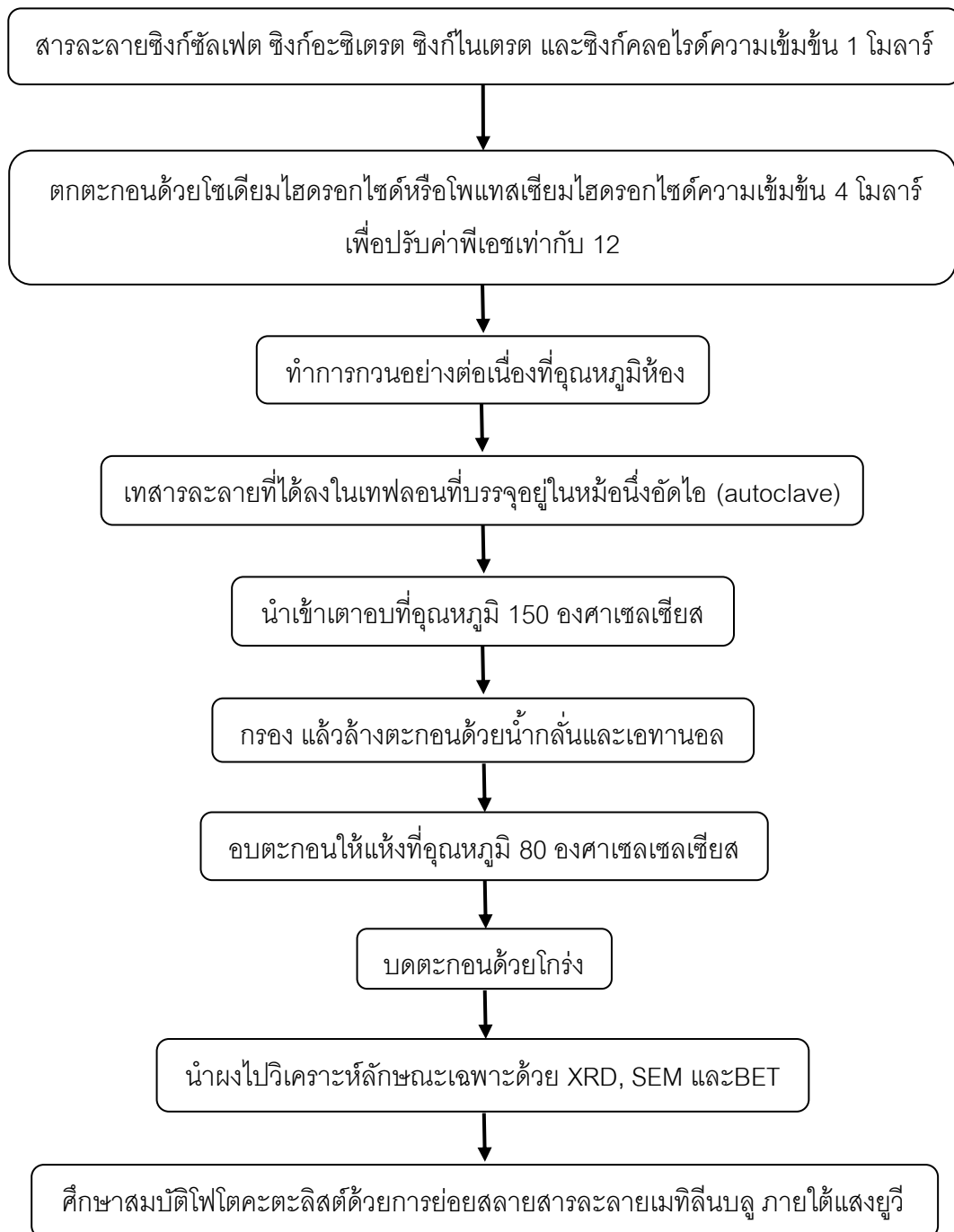
4) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

5) บดตะกอนด้วยโม่ร่ง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

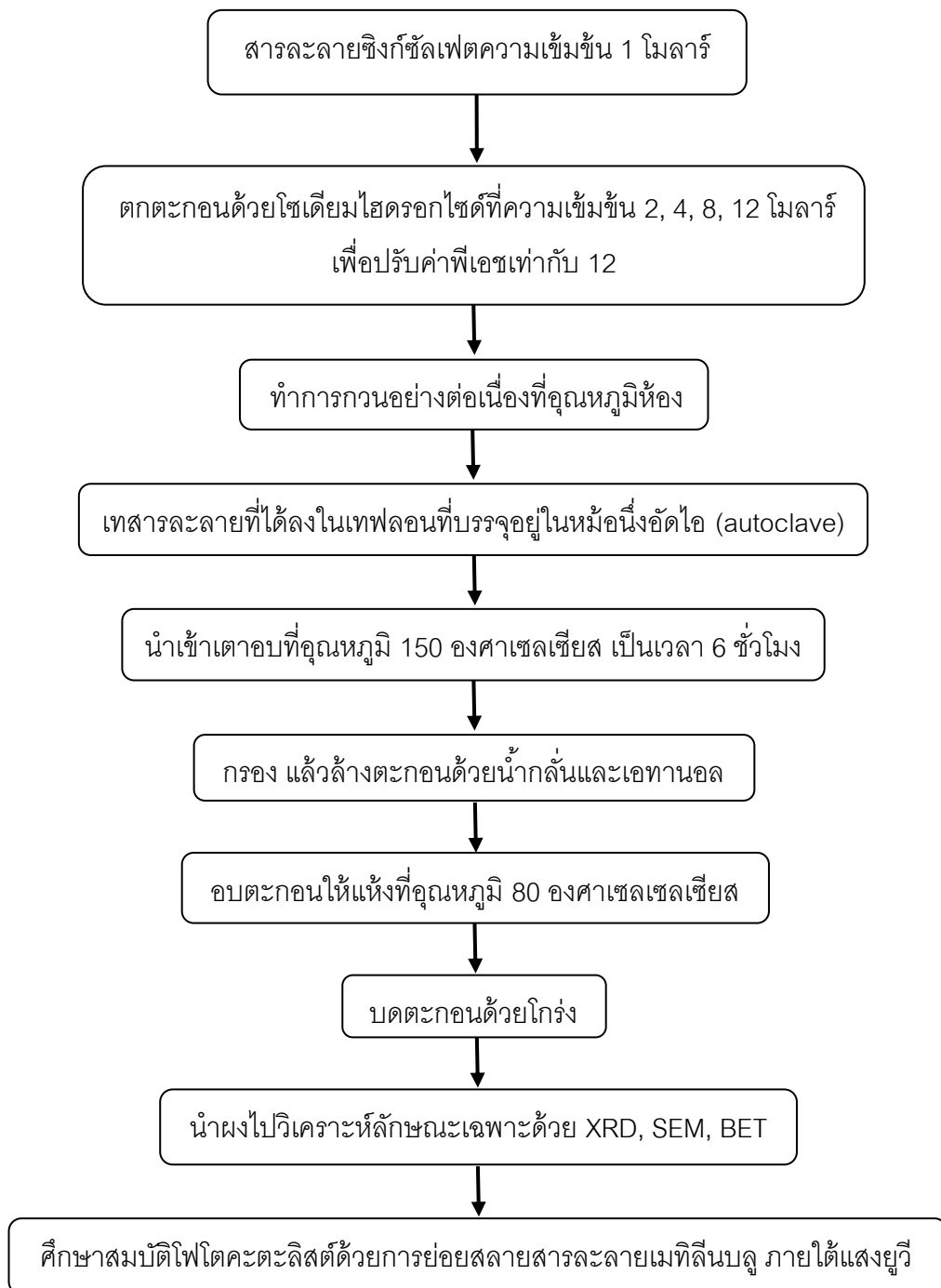
3.5. แผนผังงานวิจัย



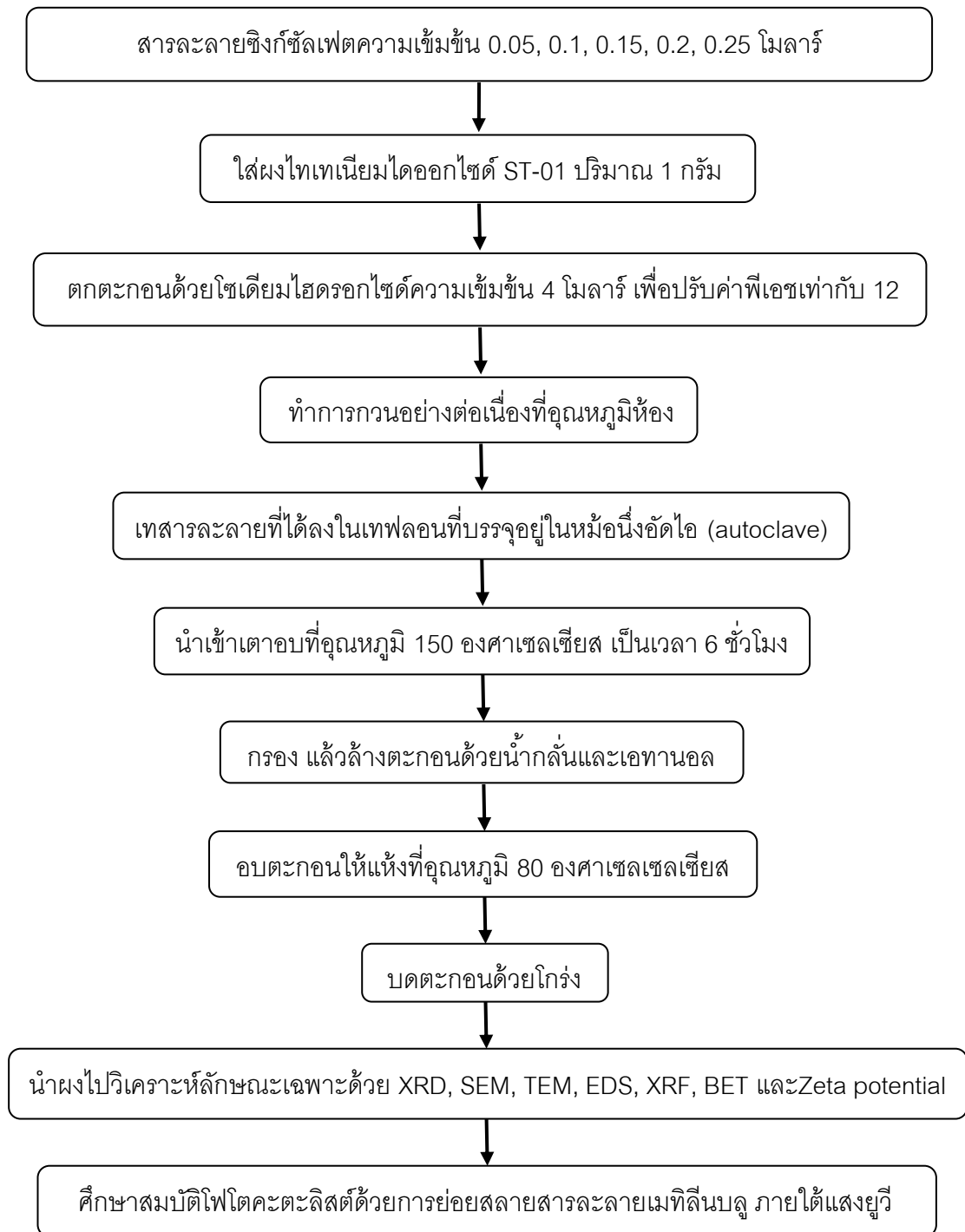
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ค่าพีเอชต่างกัน



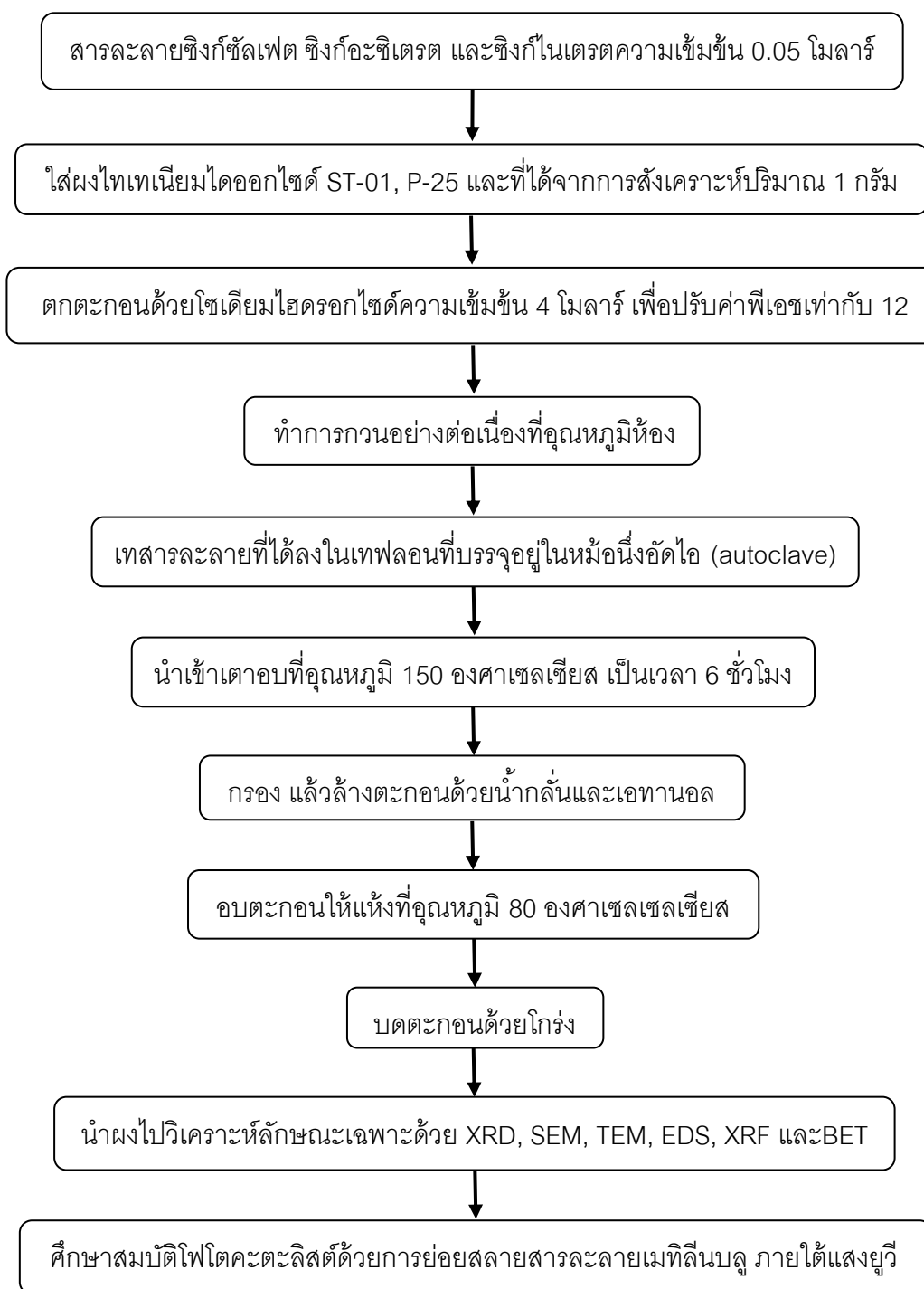
ภาพที่ 3.2 แผนผังแสดงการเตรียมซิงก์ออกไซด์ด้วยสารตั้งต้นและสารที่ใช้ตกตะกอนต่างชนิดกัน



ภาพที่ 3.3 แผนผังแสดงการเตรียมซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างกัน



ภาพที่ 3.4 แผนผังแสดงการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 3.5 แผนผังแสดงการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

3.6. วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผงที่สังเคราะห์ได้

3.6.1. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก

โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD; D8-Advance, Bruker AXS Model D8 Discover) โดยมีCu K_α radiation เป็นแหล่งกำเนิดแสง X-ray ที่ค่าความต่างศักย์เป็น 40 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้าเป็น 25 มิลลิแอมแปร์ อัตราการวิเคราะห์เฟสเป็น 0.2 องศาวินาที ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10 - 70 องศา และคำนวณหาขนาดผลึกด้วย Scherrer ดังสมการ 3.1⁽³³⁾

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{สมการ 3.1})$$

- เมื่อ D_c คือขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)
 K คือค่าคงที่ Scherrer มีค่าเท่ากับ 0.89
 λ คือความยาวคลื่น X-ray มีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร
 β คือความกว้างของความสูงครึ่งหนึ่งของพีค XRD
 (full width at half-maximum (FWHM))
 θ คือมุมสะท้อน (Diffraction angle)

3.6.2. วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และสัณฐานวิทยา (Morphology)

โดยใช้เทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอนด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM; JSM-6480LV, JEOL) และ Transmission electron microscope (TEM; S-4800, Hitachi) สามารถเตรียมเพื่อทำการวิเคราะห์ ดังนี้

- 1) ตัดกระจกสไลด์ให้เป็นแผ่นเล็กขนาดประมาณ 5×5 มิลลิเมตร
- 2) นำกระจกที่ได้ไปทำความสะอาด ด้วยการสันอัลตราโซนิก ในน้ำกลั่นและเอทานอล เป็นเวลาอย่างละ 10 นาที แล้วเป่าให้แห้ง
- 3) นำผงที่เตรียมได้ 0.01 กรัม ใส่ลงในเอทานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic probe) เป็นเวลา 5 นาที
- 4) จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปหยดลงบนกระจกที่เตรียมไว้ แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
- 5) นำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปติดกับแท่นรองที่มีเทปคาร์บอนติดอยู่ แล้วนำไปฉาบผิวด้วยทองคำ

6) นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าที่ 15 kV และถ่ายภาพที่ กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า

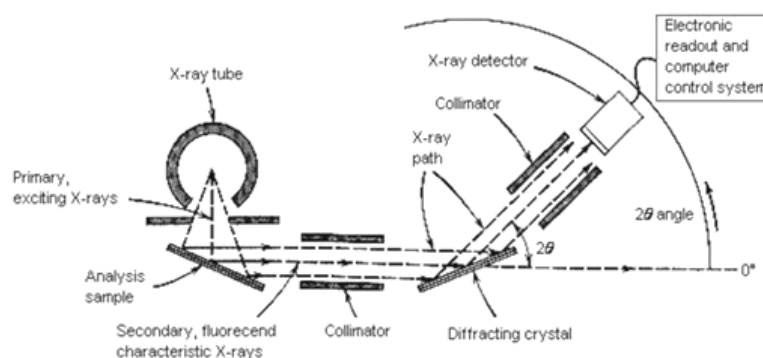
7) ส่วนการทดสอบด้วยเครื่อง Transmission electron microscope จะเตรียม เหมือนกับวิธีที่กล่าวมาข้างต้น แต่จะหยดสารละลายลงบนกริดคอปเปอร์ (grid) ที่ให้แห้งและ เก็บใน desiccator ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 คืน

3.6.3. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

โดยใช้เทคนิค Wavelength dispersive ด้วยเครื่อง X – Ray Fluorescence Spectrometer (XRF; PW2400, Philips) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสาร ตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อย ออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ของรังสีเอกซ์ ฟลูออเรสเซนซ์จากสารตัวอย่าง จะทำได้โดยแทนค่าในสมการ Bragg's law

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

ค่าความยาวคลื่นที่คำนวณได้จะสามารถชี้บอกได้ว่า รังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ของสาร ตัวอย่างประกอบด้วยธาตุใดบ้าง



ภาพที่ 3.6 ส่วนประกอบหลักในเครื่อง XRF

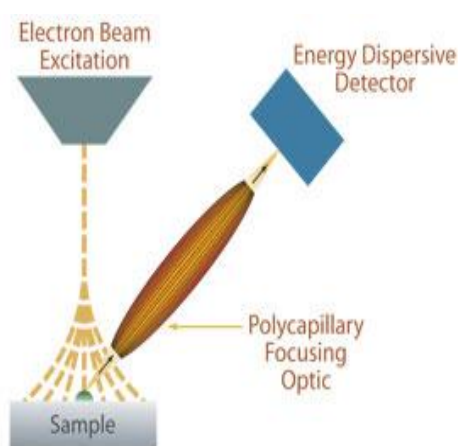
และ Energy Dispersive System (EDS; Oxford Instrument) ซึ่งติดตั้งคู่กับเครื่อง Scanning Electron Microscope แสดงดังภาพที่ 3.7 โดยใช้โหมดแบบสแกนพื้นที่ใน 3 บริเวณ EDS เป็น เทคนิคในระดับโครงสร้างจุลภาคที่มีพื้นฐานมาจากลักษณะเฉพาะของรังสีเอกซ์ ซึ่งคลื่นเมื่อลำ อีเล็กตรอนพลังงานสูงกระทบกับตัวอย่าง เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะให้ลายพิมพ์ของสเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะจึงใช้ระบุนชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ความหนาแน่นของยอดสเปกตรัมอาจ

ใช้หาความเข้มข้นของธาตุแต่ละชนิดในตัวอย่าง สัญญาณรังสีเอกซ์จะถูกตรวจจับโดยหัววัดซิลิกอน-ลิเทียม ในการสร้างให้มีประสิทธิภาพต้องตั้งค่าหัววัดในระดับต่ำกว่าเลขอะตอมของธาตุที่จะนำมาวัด โดยทั่วไปธาตุที่หนักกว่าคาร์บอน ($Z=5$) จะสามารถตรวจวัดได้



ภาพที่ 3.7 Energy Dispersive System

หลักการทำงานของเครื่องนี้คือ เมื่ออิเล็กตรอนชนกับตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานสูงขึ้น หากพลังงานนั้นมากพอจนสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวของนิวเคลียสได้ อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ อิเล็กตรอนในระดับพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่า รังสีเอกซ์ ดังแสดงภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 ส่วนประกอบหลักในเครื่อง EDS

3.6.4. วิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิว (Zeta potential)

โดยใช้เครื่อง Zeta potential Analyzer (ZetaPALS; Brookhaven Instrument) แสดงดังภาพที่ 3.9 ด้วยการเตรียมผงตัวอย่างประมาณ 0.002 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วนำไป sonicate จากนั้นปรับค่าพีเอชด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และกรดไนตริก (HNO_3) เพื่อทำการวิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิวของสารที่ค่าพีเอชต่างๆ



ภาพที่ 3.9 ZetaPALS

3.6.5. วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

โดยใช้เทคนิค Brunauer Emmett Teller (BET; Coulter SA 3100) เพื่อวัดความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนที่ผิว ด้วยการใส่ผงตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.1 - 1 กรัม โดยขึ้นอยู่กับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่างโดยประมาณ ถ้าผงตัวอย่างมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากกว่า 30 ตารางเมตรต่อกรัม จะใช้ผงตัวอย่าง จำนวน 0.1 - 0.2 กรัม ถ้าพื้นที่ผิวจำเพาะ 10 - 30 ตารางเมตรต่อกรัม จะใช้ผงตัวอย่าง 0.3 กรัม และถ้าพื้นที่ผิวจำเพาะ 3 - 9.9 ตารางเมตรต่อกรัม จะใช้ผงตัวอย่าง 1 กรัม

3.6.6. วิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

โดยการทดสอบการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้ การฉายแสงยูวีด้วยหลอด black lamp (1 mW/cm^2 , NEC 10 W) ซึ่งมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.02 มิลลิโมลาร์ แล้ววัดค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วง ระหว่างความยาวคลื่นแสงยูวีและวิสิเบิล 200-800 นาโนเมตร

2) นำผงตัวอย่าง 0.01 กรัม ใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูปริมาตร 40 มิลลิลิตร

- 3) กวนให้เข้ากันอย่างต่อเนื่องในที่มืดด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที
- 4) นำสารแขวนลอยที่ได้ ไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่องเซนตริฟิวก์ (centrifuge) เป็นเวลา 12 นาที เพื่อแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใสไป ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตรเช่นเดิม
- 5) กระทำเช่นเดิมนี้อตามขั้นตอน 3) - 4) จนกระทั่งผงตัวอย่างดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูจนอิ่มตัว ต่อจากนั้นเปลี่ยนจากการกวนในที่มืดเป็นภาวะภายใต้การฉายแสง ทุก 30 นาที โดยกระทำเช่นเดิมจนสีของสารละลายเมทิลีนบลูเปลี่ยนจากสีฟ้ากลายเป็นสารละลายใสไม่มีสี
- 6) จากนั้นนำค่าการดูดกลืน แสงที่วัดได้ทั้งหมดไปแปลงเป็นค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู เพื่อวิเคราะห์หา อัตราเร็วในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ 3.2⁽³⁴⁾ พร้อมทั้ง plot กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนไปกับเวลาที่ใช้ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (\text{สมการ 3.2})$$

- โดยที่
- C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู (มิลลิโมลาร์)
 - C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาต่างๆ (มิลลิโมลาร์)
 - k คือ อัตราเร็วในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู (นาที⁻¹)
 - t คือ เวลาที่ใช้ในการฉายแสง (นาที)

3.6.7. วิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; E_g)

โดยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer โหมด diffuse reflectance spectra ซึ่งมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

- 1) เตรียมผงตัวอย่างโดยการใส่ผงตัวอย่างให้กระจายบนผงแบเรียมซัลเฟต แสดงดังภาพที่ 3.10



ภาพที่ 3.10 ผงตัวอย่างกระจายบนผงแบเรียมซัลเฟต

2) นำ the integrating sphere attachment (ภาพที่ 3.10) ติดตั้งใน UV-VIS spectrophotometer แสดงดังภาพที่ 3.11 และ diffuse reflectance spectra ของผงตัวอย่างถูกบันทึกค่า โดยใช้แบเรียมซัลเฟตเป็นมาตรฐาน



ภาพที่ 3.11 ผงตัวอย่างกระจายบนผงแบเรียมซัลเฟต

3) จากนั้นนำค่า diffuse reflectance spectra ที่ได้ไปคำนวณเป็นค่าแถบช่องว่างพลังงานโดยใช้ Tauc Plot แสดงดังสมการ 3.3

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{สมการ 3.3})$$

- โดยที่ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} จูล-วินาที
 ν คือ ความถี่ของคลื่นแสง (เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹)
 α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ
 E_g คือ ค่าแถบช่องว่างพลังงาน
 A คือ ค่าคงที่ตามสัดส่วน
 n คือ เลขชี้กำลังทรานซิชัน = 1/2 (การทรานซิชันแบบอินยอสม)

โดยแปลงค่า diffuse reflectance spectrum ที่ได้ไปเป็น Kubelka-Munk function แสดงดังสมการ 3.4

$$(h\nu F(R\infty))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{สมการ 3.4})$$

4) plot กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ $(h\nu - (h\nu F(R\infty))^2)$ ในแนวแกนนอน และ $(h\nu F(R\infty))^2$ ในแนวแกนตั้ง เพื่อหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g)

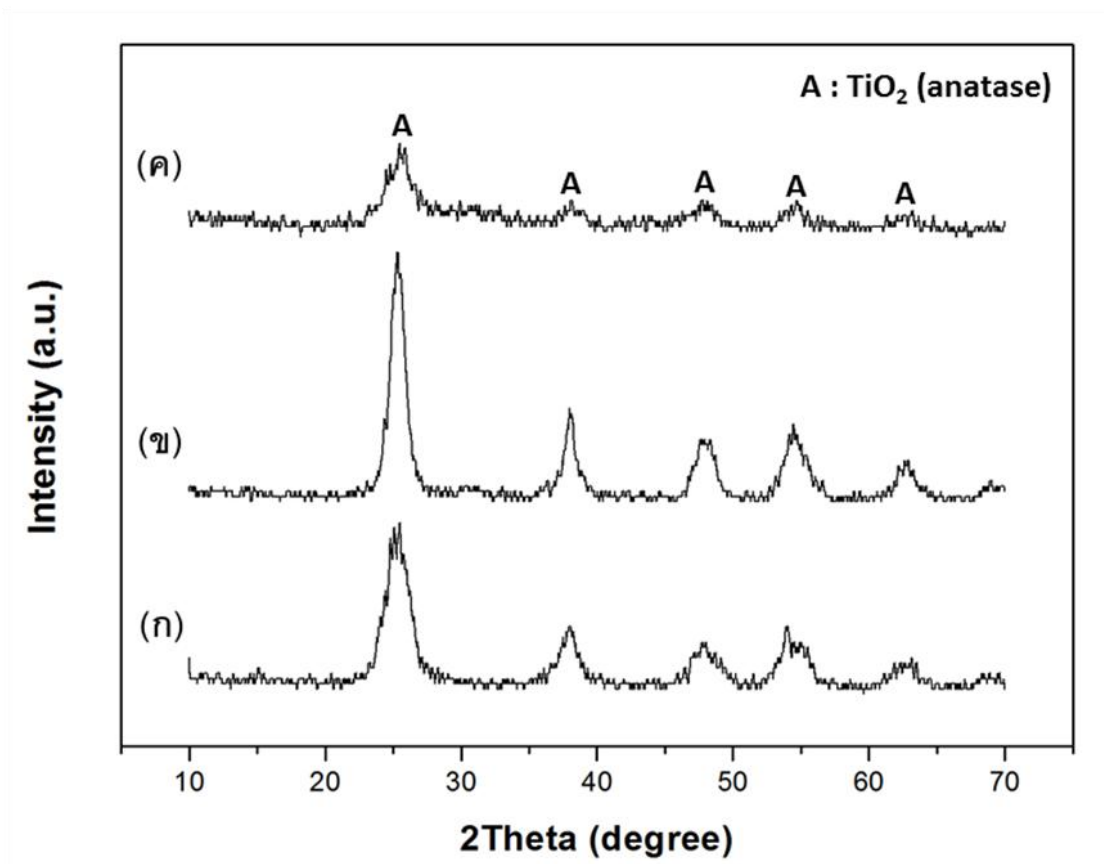
บทที่ 4
ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

4.1. ผลของตัวแปรในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

4.1.1. ผลของค่าพีเอชในการตกตะกอน

1) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผง ตัวอย่างซึ่ง สังเคราะห์ได้จากสารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟต โดยการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าพีเอชต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.1



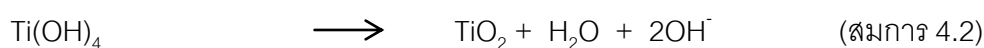
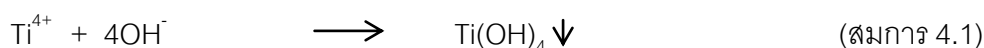
ภาพที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ TiO₂ ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนที่ pH

(ก) 5 (ข) 7 (ค) 9

จากกราฟในภาพที่ 4. 1 พบว่าพีคที่ได้จาก XRD ตรงกับเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาทาส (TiO₂, JCPDS: 01-089-4921) เท่านั้น จากการสังเกตลักษณะพีคโดยดูที่

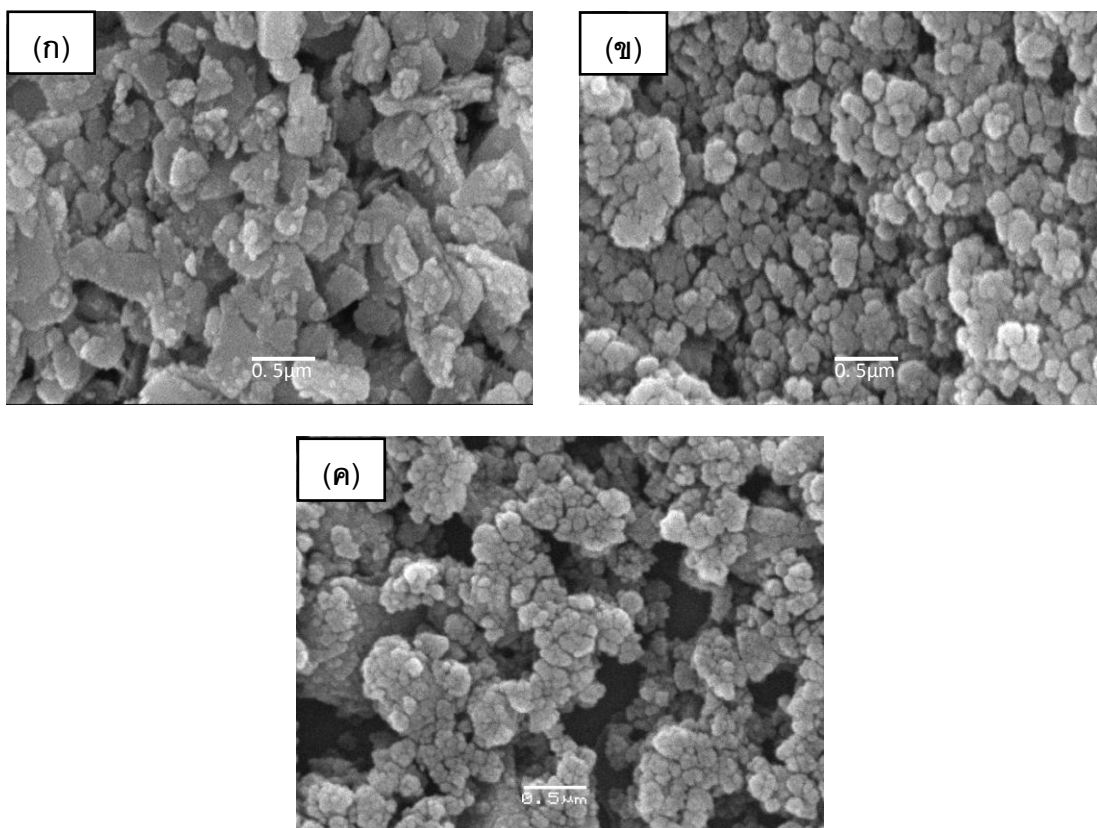
สัดส่วนความสูงต่อความกว้างที่พีค 2θ เท่ากับ 25.4 องศา ของอะนาเทส พบว่าสัดส่วนของพีคที่ได้แต่ละค่าพีเอชแตกต่างกันชัดเจน ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกของอะนาเทสที่ต่างกัน โดยที่ค่าพีเอช 7 สัดส่วนดังกล่าวสูงสุดแสดงถึงความเป็นผลึกสูงสุด และที่พีเอช 9 ความเป็นผลึกต่ำสุด ดังนั้นค่าพีเอชในการตกตะกอนจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าพีเอชที่ต่างกัน ส่งผลให้ความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ต่างกัน

โดยสามารถเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาของ การเกิด อนุภาค ไทเทเนียมได ออกไซด์ ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัลได้ดังนี้



2) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมที่ค่าพีเอชต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ด้วย SEM ที่กำลังขยาย $30,000$ เท่า แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จากการเตรียมที่ค่าพีเอชต่างกันส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของอนุภาคแตกต่างกัน โดยที่ค่าพีเอช 5 มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดไม่สม่ำเสมอและมีอนุภาคเล็กๆเกาะอยู่ ที่ค่าพีเอช 7 รูปร่างค่อนข้างกลมเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคใหญ่ และที่ค่าพีเอช 9 ค่อนข้างกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มเช่นกัน ซึ่งอนุภาคที่แสดงจากภาพถ่าย SEM ส่วนใหญ่แสดงถึงอนุภาคที่เกิดการเกาะกลุ่มกัน (secondary particle) ของอนุภาคที่แท้จริง (primary particle) ที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งต้องวิเคราะห์ด้วย TEM



ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ TiO_2 ที่เตรียมที่ pH (ก) 5 (ข) 7 (ค) 9

3) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

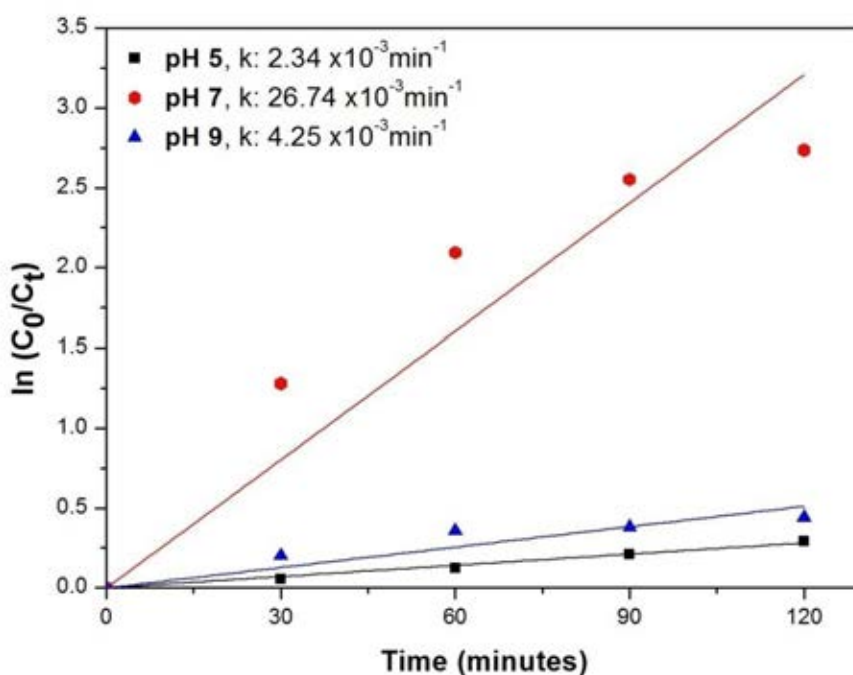
จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ค่าพีเอชต่างๆ แสดงค่าดังตารางที่ 4.1 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้มีค่าค่อนข้างสูงและไม่ต่างกันมาก โดยอนุภาคที่เตรียมที่ค่าพีเอช 5 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด และที่พีเอช 9 และ 7 มีค่ารองลงมาตามลำดับ จากการสังเกตจากภาพถ่าย SEM เนื่องจากอนุภาคที่เตรียมได้ที่พีเอช 7 และ 9 เกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ซึ่งน่าจะส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่ำกว่า

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 pH ต่างๆ

TiO_2	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
pH 5	250.09
pH 7	206.00
pH 9	227.95

4) ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ค่าพีเอชต่างๆ ด้วยการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวี โดยประสิทธิภาพแสดงด้วยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ดังแสดงในภาพที่ 4.3 พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากการตกตะกอนที่ค่าพีเอช 7 มีประสิทธิภาพสูงที่สุด ส่วนที่ค่าพีเอช 5 และ 9 มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ที่ต่ำกว่าซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน จากผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่ได้ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะอย่างเดียว เนื่องจากที่พีเอช 9 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดแต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าที่พีเอช 7 เนื่องจากที่ค่าพีเอช 7 มีความเป็นผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์สูงกว่าโดยสังเกตจากลักษณะพีค XRD ซึ่งงานวิจัยโดยทั่วไปที่ผ่านมาได้มีการรายงานถึงผลของความเป็นผลึกต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง



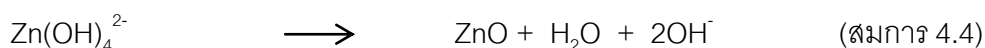
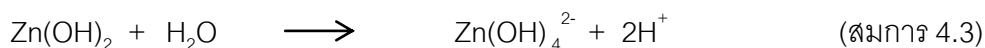
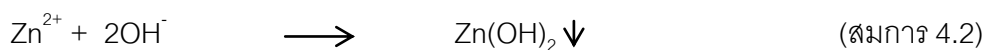
ภาพที่ 4.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 pH ต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

4.2. ผลของตัวแปรในการเตรียมซิงก์ออกไซด์

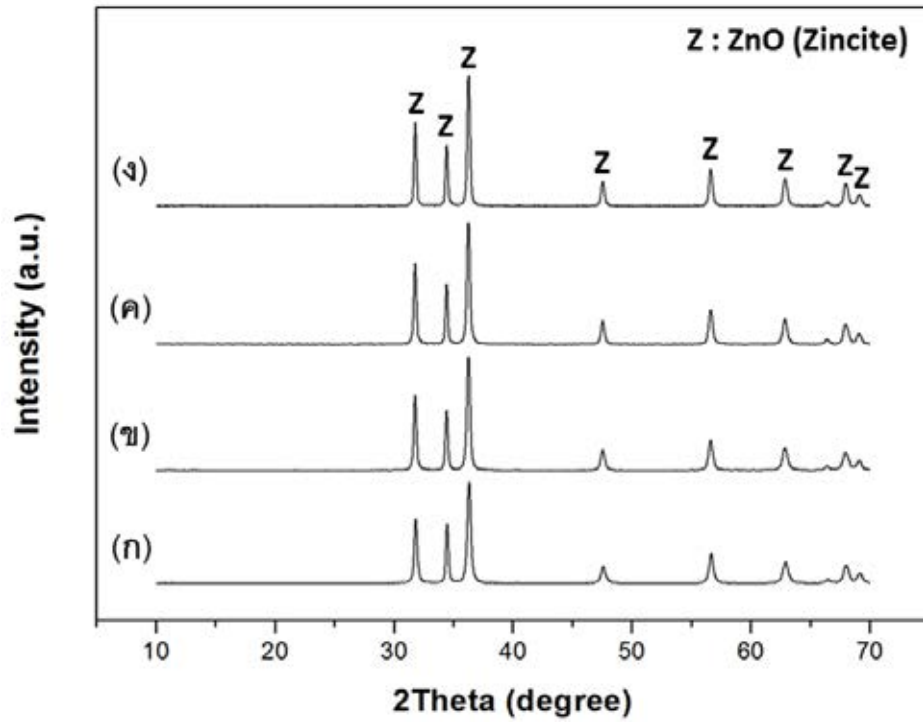
4.2.1. ผลของชนิดสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอน

1) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผง ตัวอย่างซึ่ง สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้น ซิงก์ออกไซด์ และสารที่ใช้ตกตะกอนชนิด ต่างๆ ด้วย XRD ดังแสดงในภาพที่ 4.4 และ 4.5 พบว่า ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งหมดมีเพียง เฟสของซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไฮดรอกไซด์ (ZnO, JCPDS: 00-036-1451) เท่านั้น จากการสังเกต ลักษณะของ พีคที่ 2Theta เท่ากับ 36.3 องศา ของซิงก์ออกไซด์ ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ ต่างชนิดกัน ทั้งสารที่ใช้ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าไม่ แตกต่างกันและมีความเป็นผลึกสูง โดยขนาดผลึกคำนวณ ด้วยสมการ Scherrer พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากซิงก์ซัลเฟต ซิงก์อะซิเตรต ซิงก์ไนเตรต และ ซิงก์คลอไรด์ ซึ่งถูกตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าเฉลี่ยประมาณ 44, 48, 56 และ 64 นาโนเมตร ตามลำดับ และสารตั้งต้นซิงก์ซัลเฟต ซิงก์อะซิเตรต ซิงก์ไนเตรต และซิงก์คลอไรด์ ซึ่งถูก ตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าเฉลี่ยประมาณ 40, 52, 47 และ 49 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยสามารถเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาของการเกิดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ ภายใต้ สภาวะ ไฮโดรเทอร์มัลได้ดังนี้⁽³⁵⁾

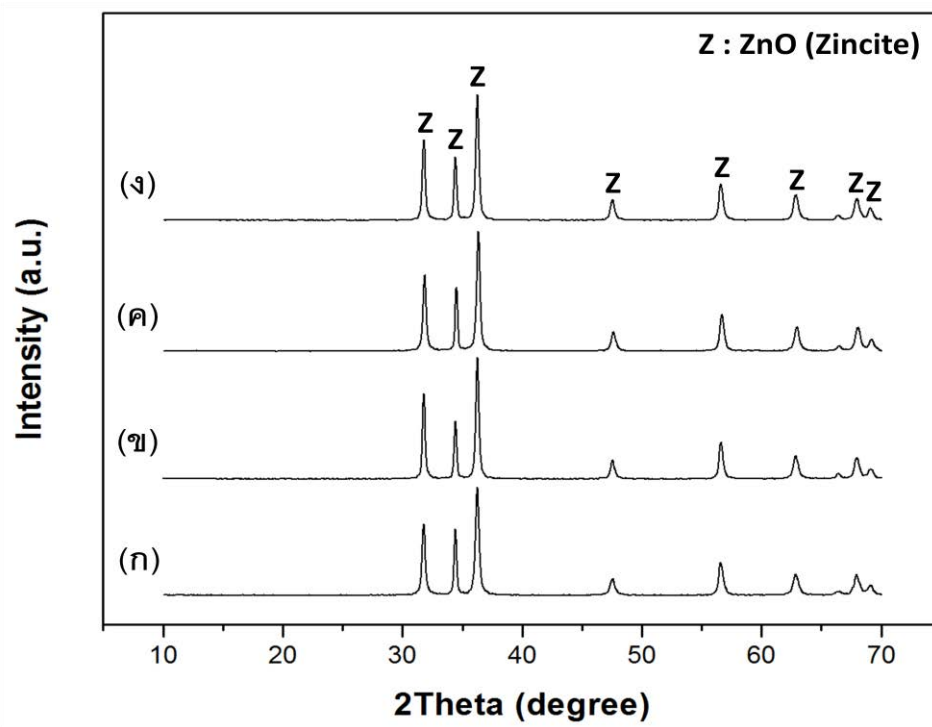


โดยทั่วไปเมื่ออัตราส่วนของ Zn^{2+} และ OH^- ประมาณ 1:2 Zn^{2+} และ OH^- จะตกตะกอน ร่วมกันและเกิดเป็นสารประกอบ Zn(OH)_2 จากนั้น Zn^{2+} และ OH^- ส่วนเกินจะเกิดเป็น สารประกอบ Zn(OH)_4^{2-} ในที่สุดสารประกอบของซิงก์จะถูก dehydrate และเกิดเป็นตะกอนของ ผลึก ZnO ซึ่ง การเกิดการตกตะกอนของซิงก์ออกไซด์ยังขึ้นกับปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) และจลนศาสตร์ (kinetic) ด้วย นอกจากนี้สถานะทางเคมีของไอออนของซิงก์ใน สารละลายขึ้นอยู่กับพีเอชและชนิดของไอออนลบ โดย species ของไอออนของซิงก์ที่พีเอชต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.6



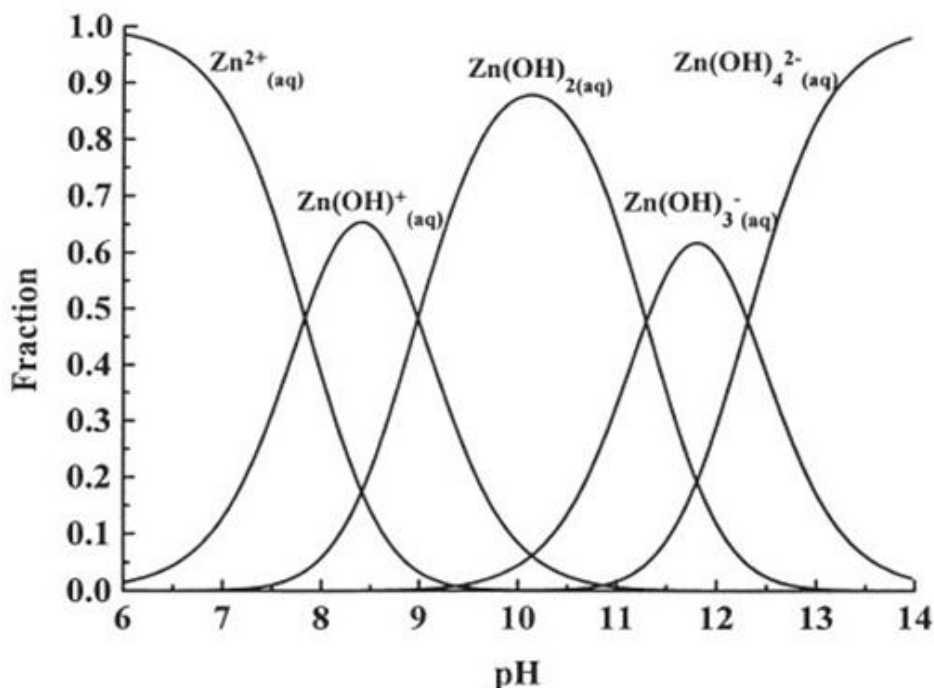
ภาพที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารละลายตั้งต้นของ

(ก) ZnSO_4 (ข) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ค) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ง) ZnCl_2



ภาพที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารละลายตั้งต้นของ

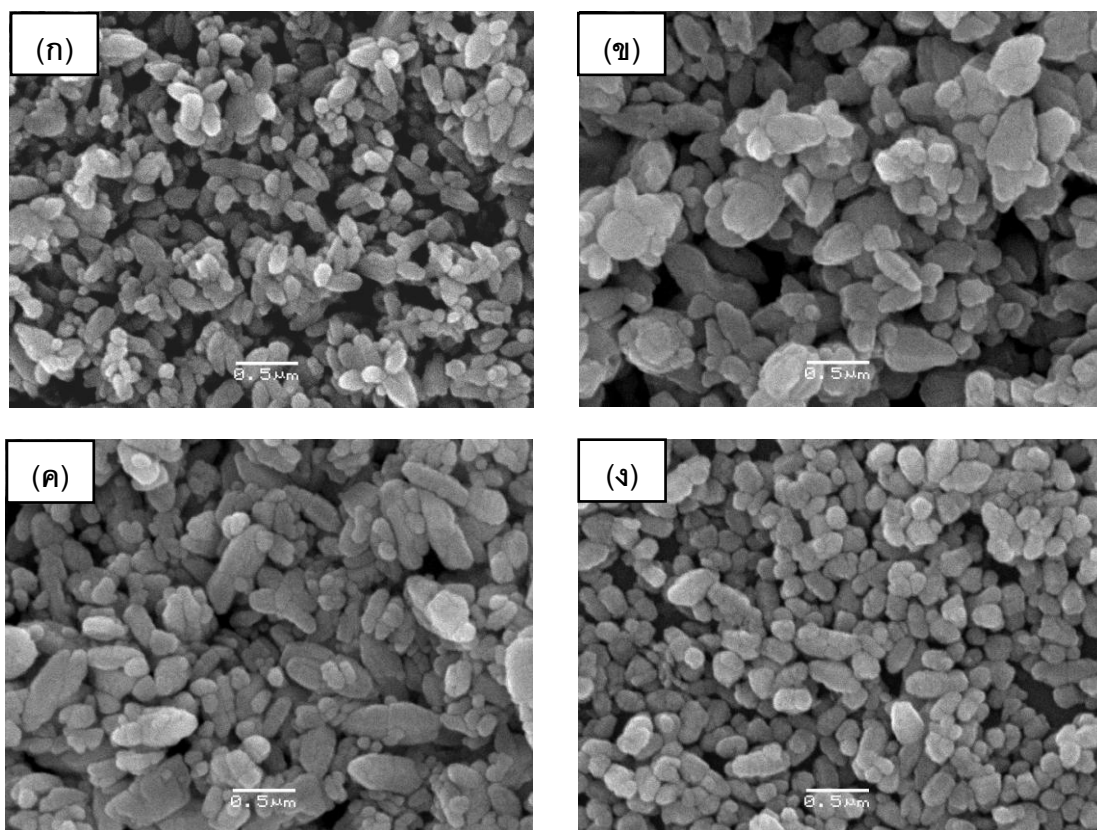
(ก) ZnSO_4 (ข) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ค) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ง) ZnCl_2



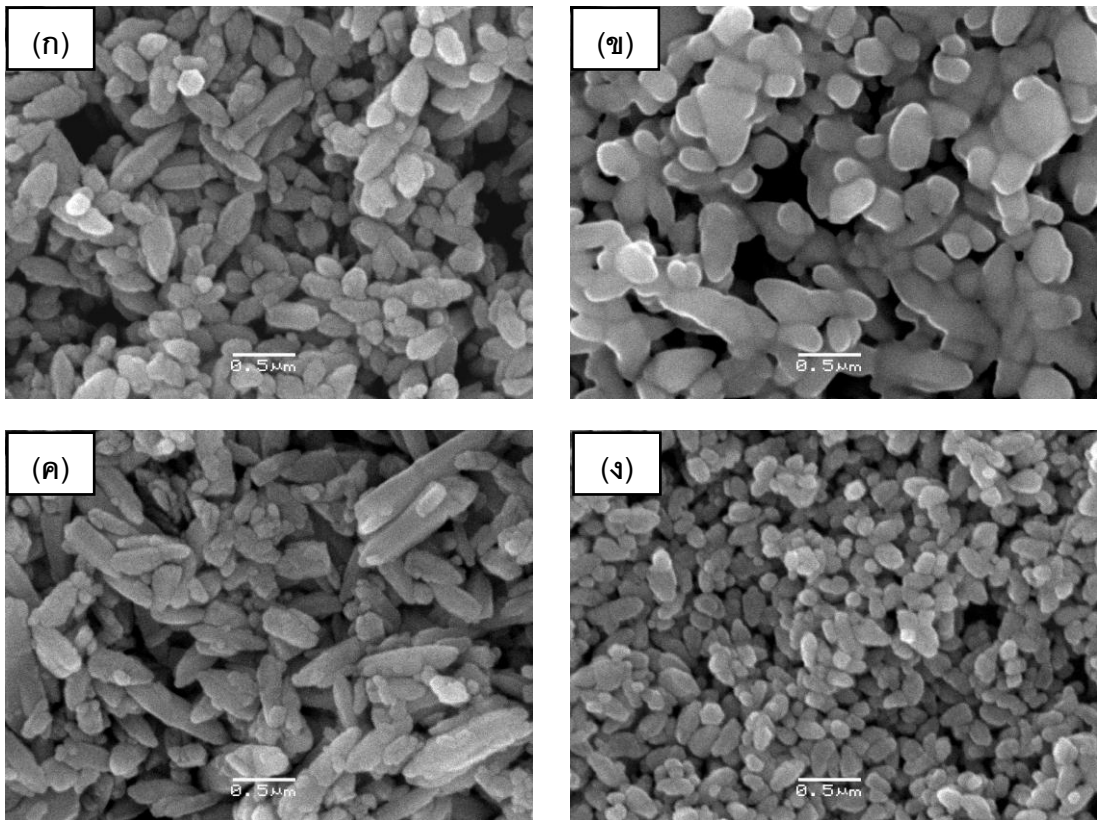
ภาพที่ 4.6 สัดส่วนของ Zn (II) ions species ที่พีเอชต่างๆ วัดที่ 25°C⁽³⁶⁾

2) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

เมื่อนำซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะรูปร่างแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอน ภาพที่ 4.7 แสดงอนุภาคซิงก์ออกไซด์จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ ซึ่งตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าอนุภาคที่ได้จากซิงก์ซัลเฟตมีลักษณะคล้ายแท่งขนาดเล็ก ซิงก์อะซิเตรตมีลักษณะเป็นแผ่น ซิงก์ไนเตรตมีลักษณะคล้ายแท่งขนาดใหญ่ปะปนกับแท่งขนาดเล็ก และซิงก์คลอไรด์มีลักษณะค่อนข้างกลมสม่ำเสมอ และภาพที่ 4.8 แสดงอนุภาคซิงก์ออกไซด์จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ ซึ่งตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะรูปร่างไม่แตกต่างจากอนุภาคซึ่งตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มากนัก แต่อนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากซิงก์ซัลเฟต และซิงก์ไนเตรตซึ่งตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าอนุภาคซึ่งตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์อย่างชัดเจน ดังนั้นชนิดของสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอนเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้



ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารตั้งต้น (ก) ZnSO_4 (ข) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ค) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ง) ZnCl_2



ภาพที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารตั้งต้น (ก) ZnSO₄ (ข) Zn(CH₃COO)₂ (ค) Zn(NO₃)₂ (ง) ZnCl₂

3) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

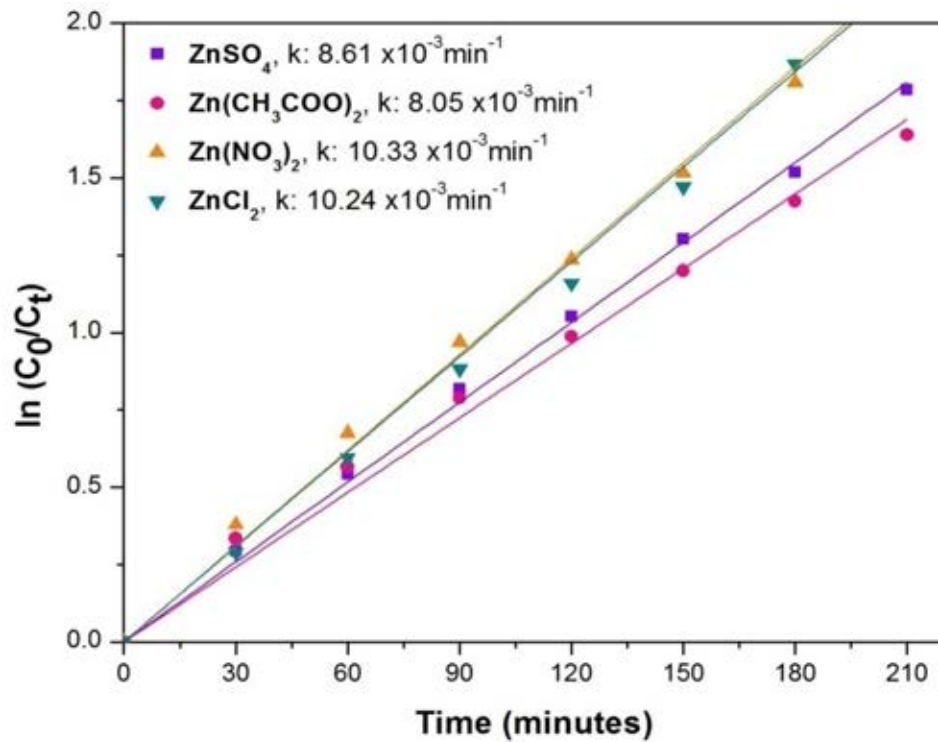
จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วย BET แสดงค่าดังตารางที่ 4.2 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคที่ได้จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ โดยการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด คือ ซิงก์คลอไรด์ อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมสม่ำเสมอ ร่องลงมา คือ ซิงก์ซัลเฟตและซิงก์ไนเตรต มีลักษณะอนุภาคเป็นแท่งคล้ายคลึงกัน และซิงก์อะซิเตรตมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำที่สุด เนื่องจากอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ ดังนั้นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้ขึ้นกับลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่แตกต่างกันไป

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นและสารที่ใช้ตกตะกอนชนิดต่างๆ

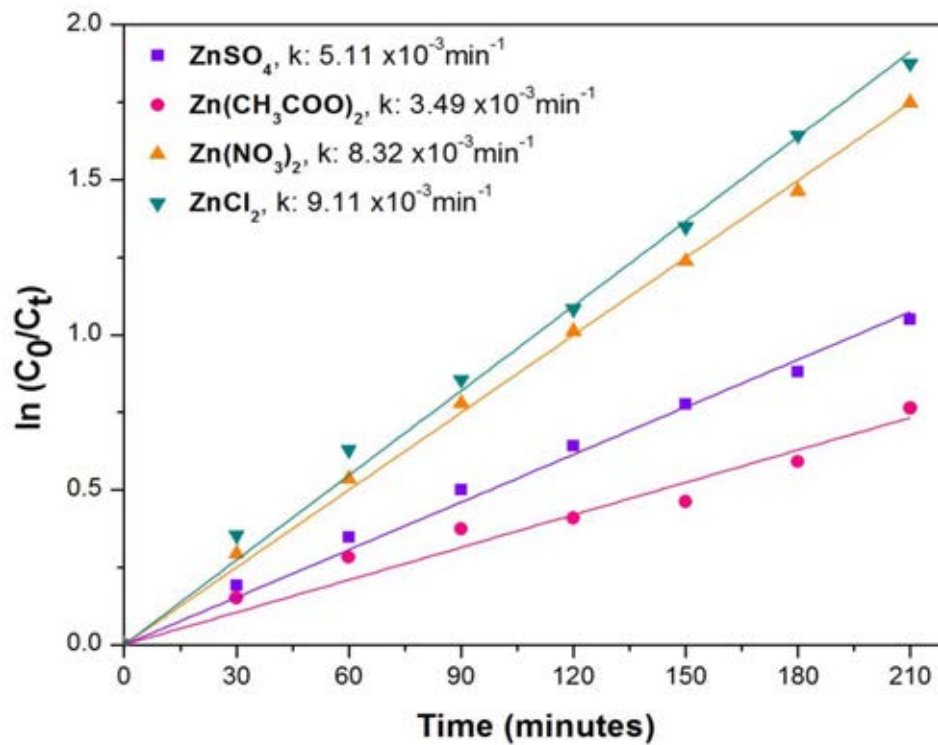
สารตั้งต้น ZnO	สารที่ใช้ตกตะกอน	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
ZnSO ₄	NaOH	8.44
	KOH	7.70
Zn(CH ₃ COO) ₂	NaOH	5.04
	KOH	5.46
Zn(NO ₃) ₂	NaOH	7.78
	KOH	7.85
ZnCl ₂	NaOH	9.82
	KOH	9.33

4) ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

จากการศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของซิงก์ออกไซด์ ด้วยการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวีดังแสดงในภาพที่ 4.9 และ 4.10 พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์สูงกว่าการตกตะกอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ซึ่งเตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ไนเตรต และซิงก์คลอไรด์แสดงประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์สูงกว่าซิงก์ซัลเฟตและซิงก์อะซิเตรตตามลำดับ ดังนั้นชนิดของสารตั้งต้นและสารที่ใช้ตกตะกอนส่งผลต่อลักษณะรูปร่างและพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์



ภาพที่ 4.9 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

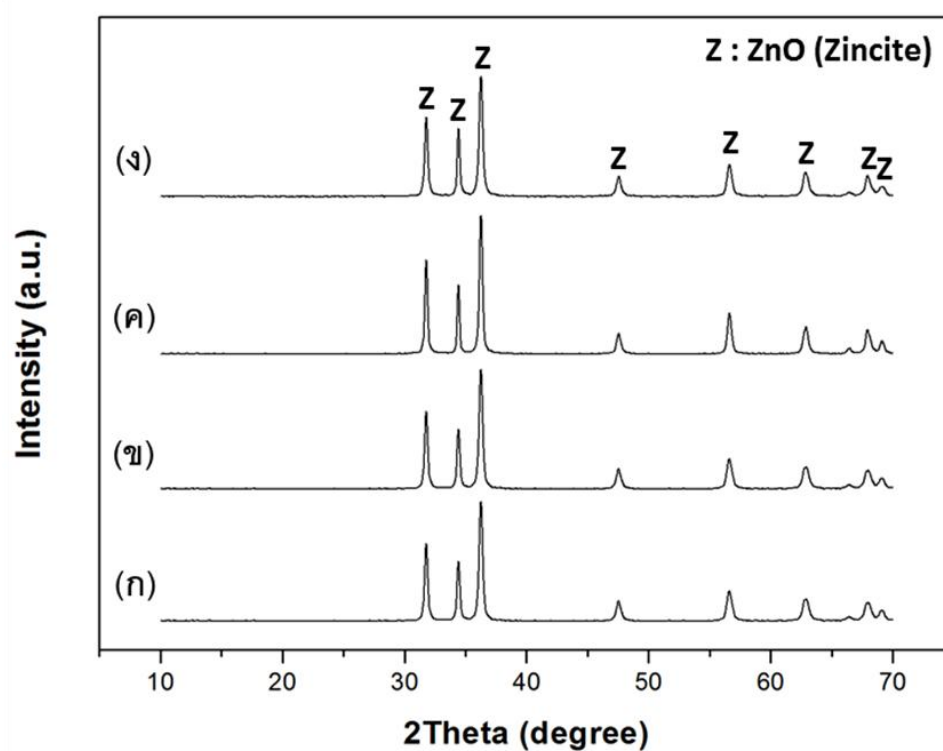


ภาพที่ 4.10 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย KOH จากสารตั้งต้นชนิดต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

4.2.2. ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

1) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสและขนาดผลึก

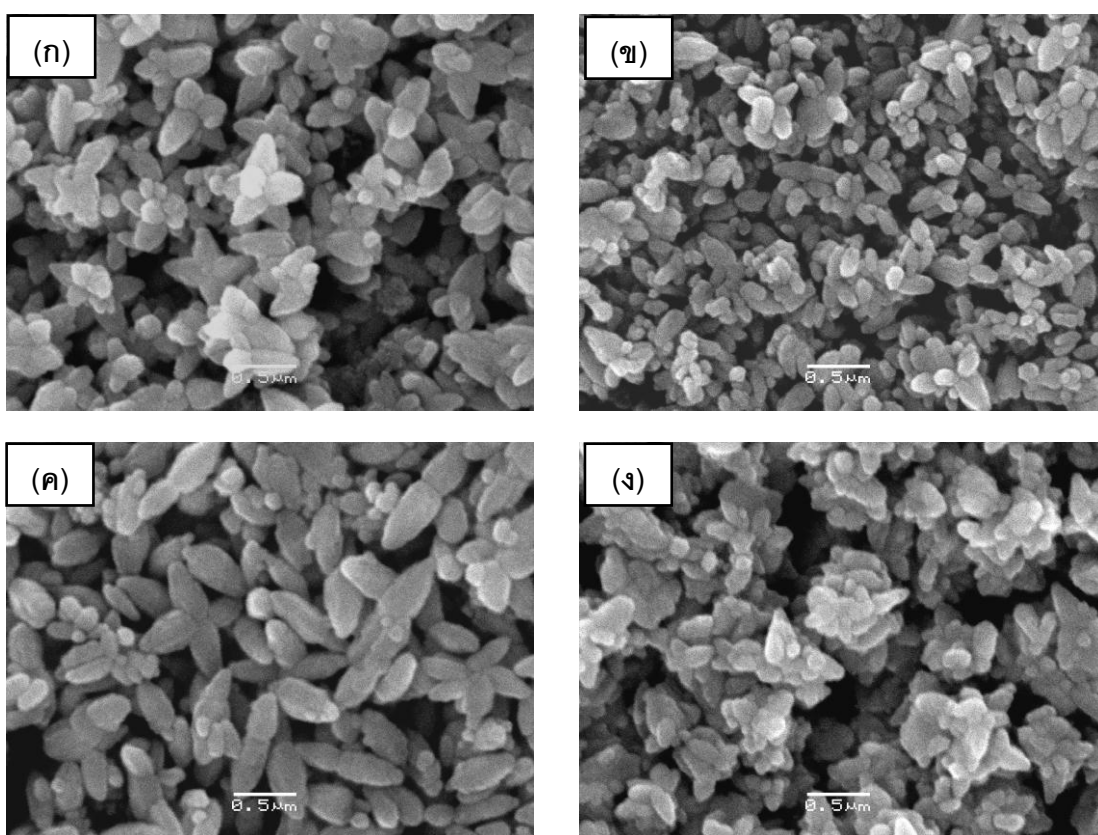
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผง ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จาก สารละลาย ซิงก์ซัลเฟตด้วยการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ ด้วย XRD ดังแสดงใน ภาพที่ 4.11 พบเพียงเฟสของซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไซด์ (ZnO, JCPDS: 00-036-1451) เท่านั้น และ จากลักษณะของพีคพบว่าซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งความเป็นผลึกไม่แตกต่างกัน จากการเตรียมที่มีความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต่างกัน โดยขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์ ที่เตรียมที่มีความเข้มข้น 2, 4, 8 และ 12 โมลาร์ ที่พีค 2 Theta เท่ากับ 36.3 องศา มีค่าเฉลี่ย ประมาณ 45, 44, 56 และ 45 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้น (ก) 2 M (ข) 4 M (ค) 8 M (ง) 12 M

2) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

นำซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะรูปร่างที่คล้ายกันคือเป็นแท่งขนาดเล็กซึ่งเกาะกลุ่มกันคล้ายดอกไม้⁽³⁷⁾ แต่มีขนาดที่แตกต่างกันไปขึ้นกับความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอน แสดงดังภาพที่ 4.12 ซึ่งอนุภาคที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ มีขนาดใหญ่ที่สุด ส่วนที่ความเข้มข้น 2 และ 12 โมลาร์ อนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน และที่ความเข้มข้น 4 โมลาร์ อนุภาคมีขนาดเล็กที่สุด



ภาพที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้น (ก) 2 M (ข) 4 M (ค) 8 M (ง) 12 M

3) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

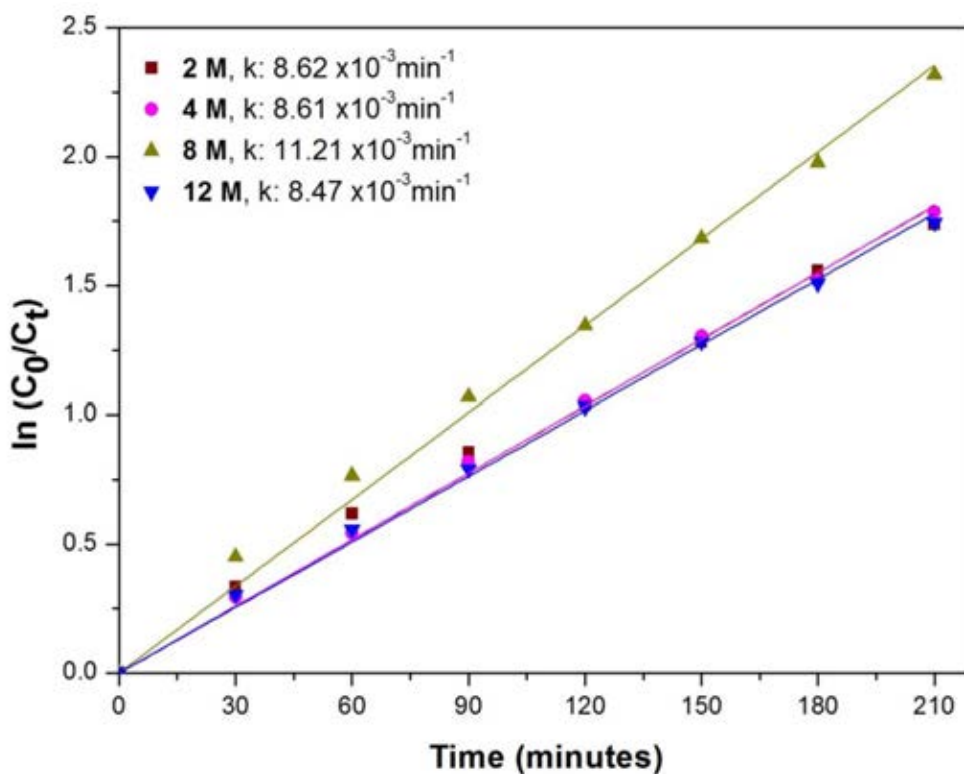
จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ที่โมลาร์ต่างๆ แสดงค่าดังตารางที่ 4.3 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้สอดคล้องกับขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่แสดงจากภาพ SEM (ภาพที่ 4.11) โดยที่ความเข้มข้นของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะจึงมีค่าสูงสุด และที่ความเข้มข้น 8 โมลาร์ มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะจึงมีค่าต่ำที่สุด และที่ความเข้มข้น 2 และ 12 มีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิวจำเพาะของ ZnO ที่เตรียมที่ความเข้มข้นไฮเดียมไฮดรอกไซด์โมลาร์ต่างๆ

NaOH (molar)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
2	6.06
4	8.44
8	5.52
12	7.01

4) ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ด้วยการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวีดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการตกตะกอนด้วยไฮเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 8 โมลาร์ มีประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการการย่อยสลายของเมทิลีนบลูสูงที่สุด เมื่อเทียบกับที่ความเข้มข้น 2, 4, และ 12 โมลาร์ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะ แต่มีปัจจัยอื่นที่สำคัญ ได้แก่ ความเป็นผลึกที่สมบูรณ์โดยปราศจากจุดบกพร่อง (defects) ซึ่งต้องทำการวิเคราะห์ต่อไป



ภาพที่ 4.13 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO ซึ่งถูกตกตะกอนด้วย NaOH ที่ความเข้มข้นโมลาร์ต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

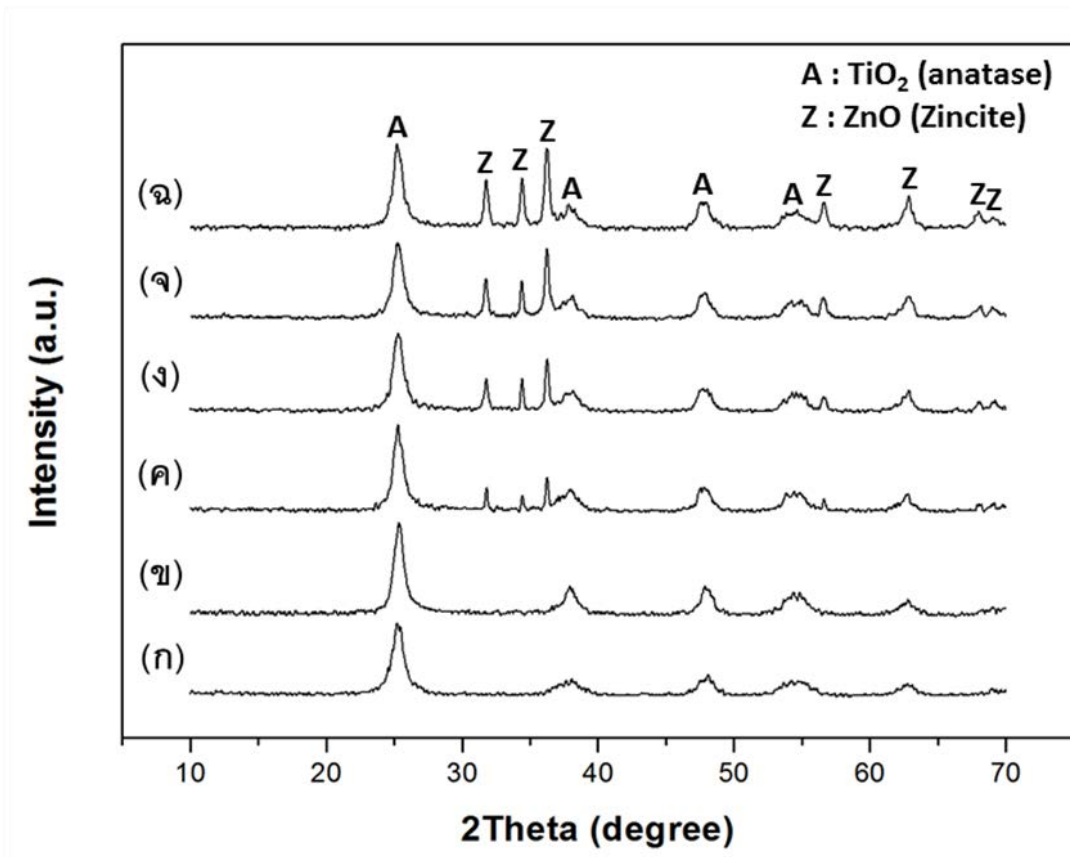
4.3. ผลของตัวแปรในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์

4.3.1. ผลของสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม

1) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของผงตัวอย่างซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ด้วยสัดส่วนที่แตกต่างกันโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียม พบว่าพีคที่ได้จาก XRD ตรงกับเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาเทส (TiO_2 , JCPDS: 01-089-4921) และซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไซด์ (ZnO , JCPDS: 00-036-1451) เท่านั้น จากการสังเกตสัดส่วนที่พีค 2Theta เท่ากับ 36.3 องศา ของ ซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไซด์ พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมสูงขึ้น แสดงว่าความเป็นผลึกของซิงก์ออกไซด์สูงขึ้น เมื่อปริมาณซิงก์ในวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น และจากการสังเกตลักษณะของพีคอะนาเทสที่ 2Theta เท่ากับ 25.4 องศา โดยดูจากสัดส่วนความสูงต่อความกว้างที่ครึ่งหนึ่งความสูงของพีคของอะนาเทสไม่เปลี่ยนแปลง โดยคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer มีค่าเฉลี่ยประมาณ 14-16 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ที่มีขนาดผลึกประมาณ 15 นาโนเมตร แสดง

ว่าการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบและการเพิ่มปริมาณซิงก์ในวัสดุเชิงประกอบ ไม่ได้ทำให้อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 เปลี่ยนแปลง และที่สัดส่วนเท่ากับ 0.1:1 ไม่แสดงเฟสของซิงก์ออกไซด์ อาจเนื่องด้วยปริมาณที่น้อยเกินไปของผลึกซิงก์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นตามสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมทำให้ผลการวิเคราะห์ XRD จากรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบผิวหน้าของอนุภาคไม่พบผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่เกาะกลุ่มกัน และพบแต่ผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เท่านั้น ซึ่งคล้ายคลึงกับผลการวิเคราะห์จากการทดลองในงานวิจัยที่ผ่านมาของ Y. Ku และคณะ⁽²³⁾ และเริ่มปรากฏพีคของซิงก์ออกไซด์ที่สัดส่วนตั้งแต่ 0.3:1 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณซิงก์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เกิดการเกาะกลุ่มกันบนอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์⁽²²⁾ แสดงดังภาพที่ 4.14

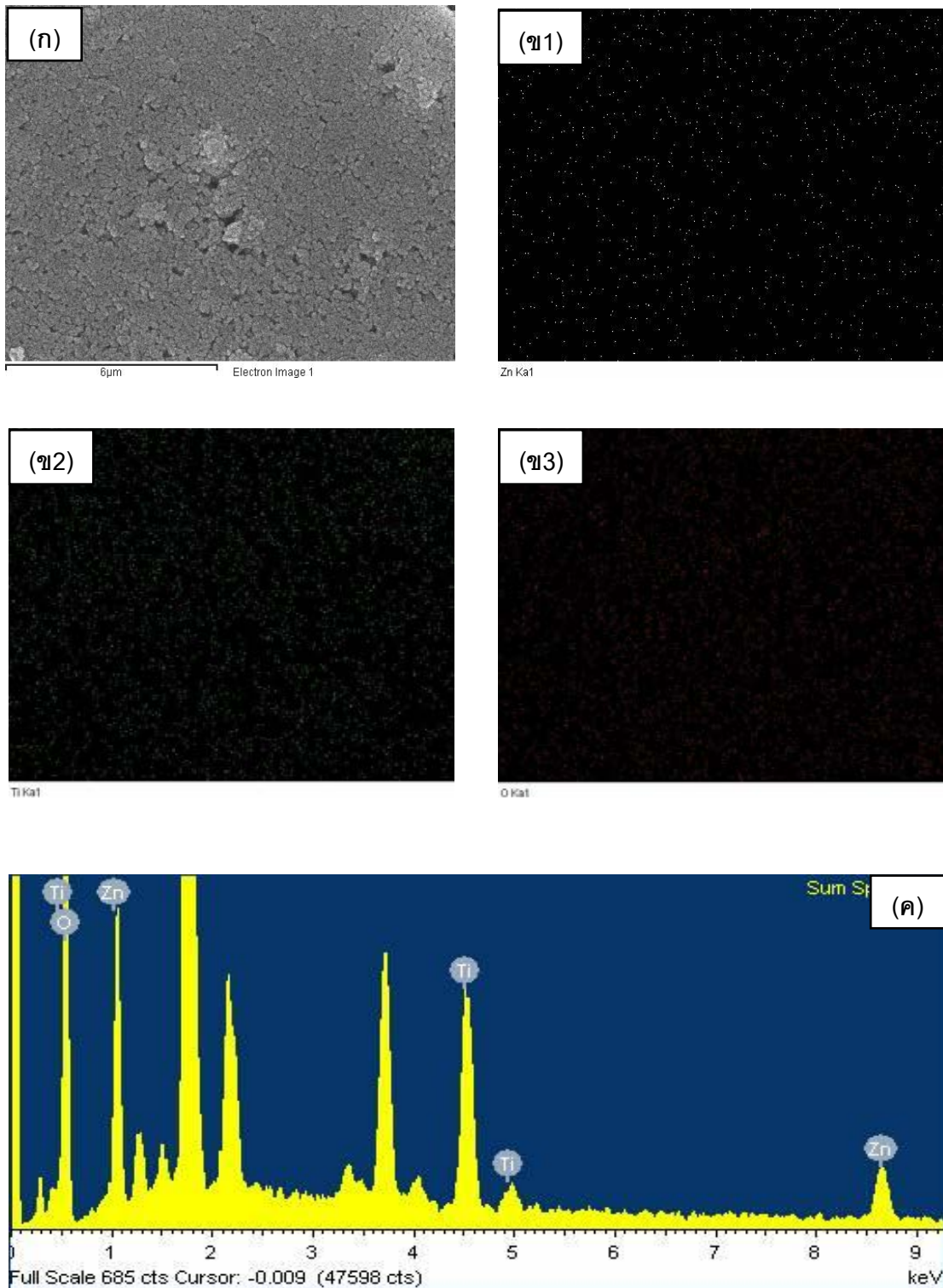


ภาพที่ 4.14 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 (ST-01) และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti) โดยโมลที่ (ข) 0.1:1 (ค) 0.2:1 (ง) 0.3:1 (จ) 0.4:1 (ฉ) 0.5:1

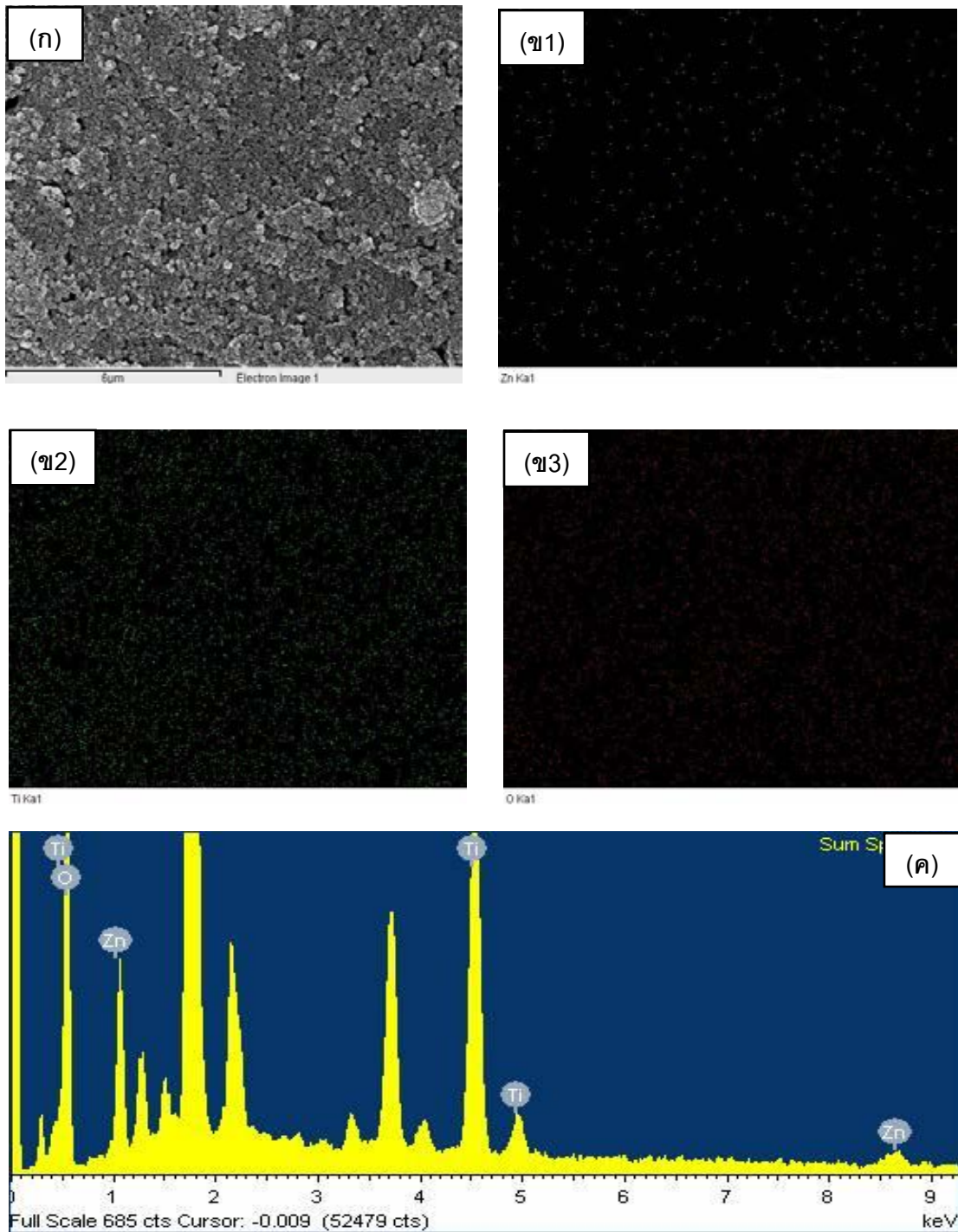
2) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของธาตุ ผงตัวอย่าง ซึ่งสังเคราะห์ได้จาก สารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียม เท่ากับ 0.5:1 และ 0.1:1 ด้วย EDS โดยใช้โหมดแบบ scan area ใน 3 บริเวณ และ mapping ยืนยันได้ว่ามีซิงก์ ไทเทเนียม และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในผงตัวอย่าง และปริมาณของ ซิงก์ที่พบสอดคล้องกับ สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมที่ใช้ในการเตรียม วัสดุเชิงประกอบ ซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจากการสังเกตภาพโดยการ mapping จะเห็นได้ว่า ที่ สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.5:1 มีปริมาณของซิงก์ที่พบกระจายอยู่อย่างหนาแน่นกว่า ที่ 0.1:1 และ ในทางกลับกันปริมาณของ ไทเทเนียมที่ 0.1:1 พบว่ากระจายอยู่อย่างหนาแน่นกว่า ที่ 0.5:1 แสดง ดังภาพที่ 4.15 และ 4.16

และจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงตัวอย่าง ำงด้วย XRF พบว่าวัสดุเชิง ประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ประกอบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และสารปนเปื้อนชนิดอื่นปริมาณเล็กน้อย (ภาคผนวก ข) และเปอร์เซ็นต์โดยโมลที่ได้สอดคล้องกับ สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมที่เตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมได ออกไซด์ และสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย EDS ซึ่งที่ สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียม เท่ากับ 0.5:1 มีปริมาณของซิงก์ออกไซด์มากกว่าและไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยกว่าที่ 0.1:1 แสดง ดังตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.15 (ก) ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.5:1) และ EDS (mapping) โดยที่ (ข1) Zn (ข2) Ti (ข3) O (ค) EDS (scan area)



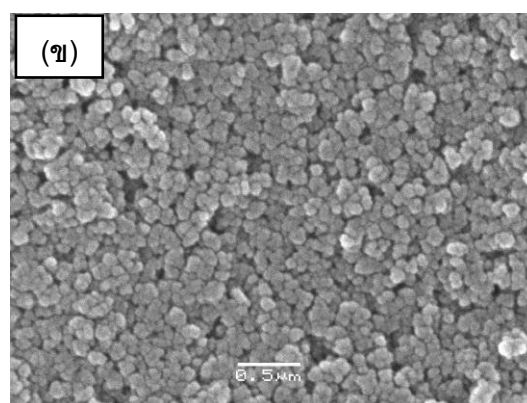
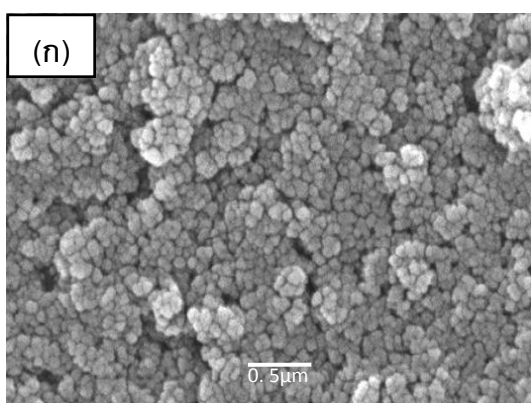
ภาพที่ 4.16 (ก) ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1) และ EDS (mapping) โดยที่ (ข1) Zn (ข2) Ti (ข3) O (ค) EDS (scan area)

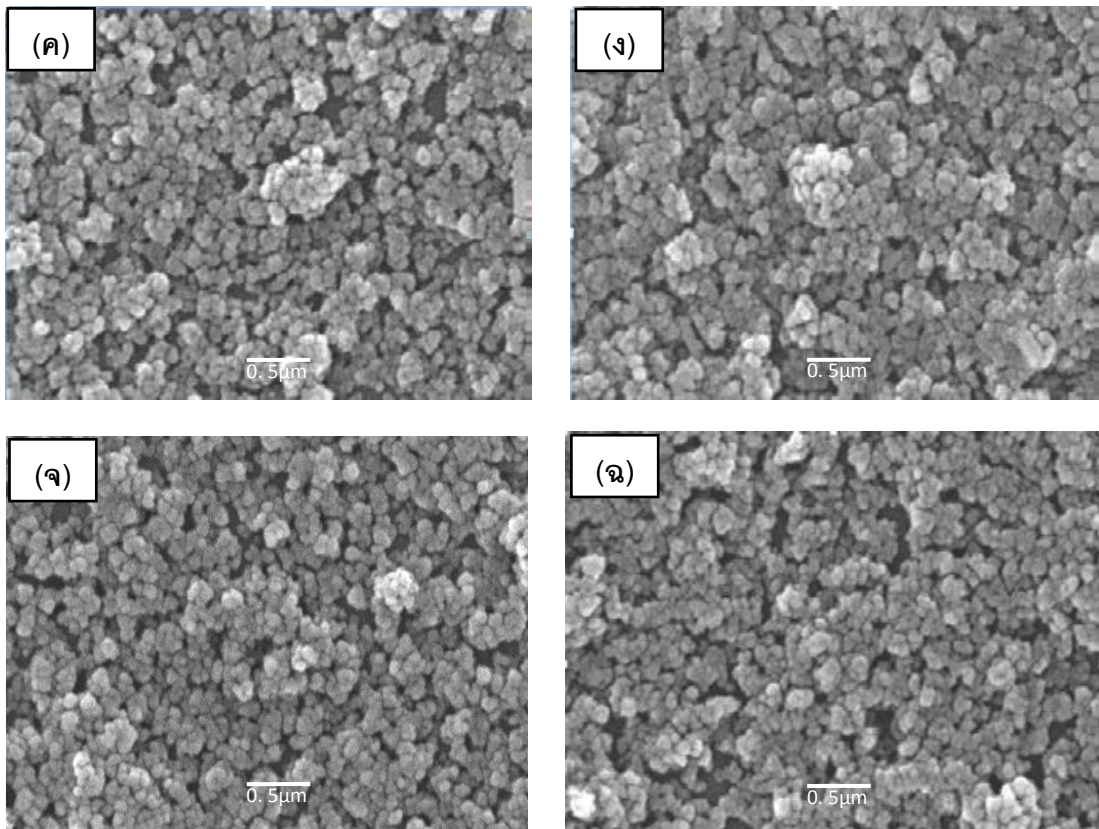
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของ ZnO/TiO₂

องค์ประกอบทางเคมี	Zn:Ti = 0.5:1	Zn:Ti = 0.1:1
TiO ₂ (mol%)	62.83	89.18
ZnO (mol%)	37.05	10.35

3) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

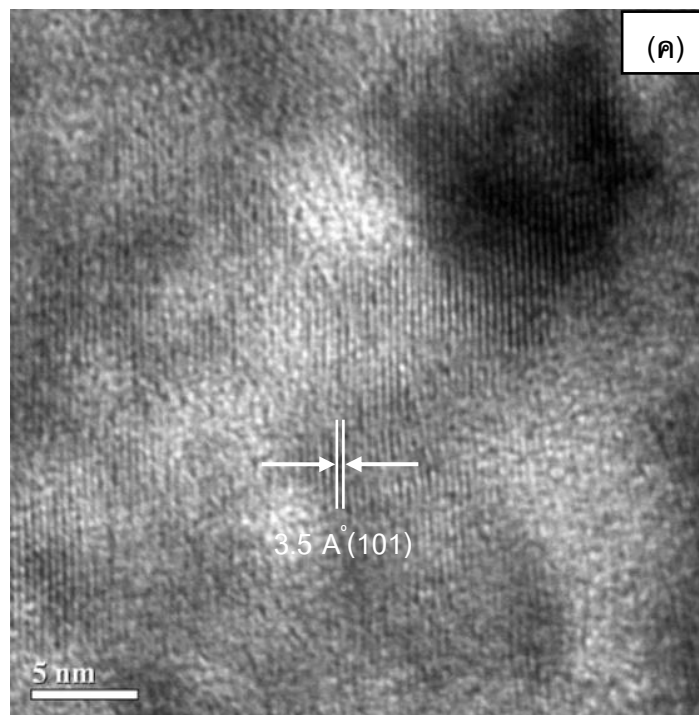
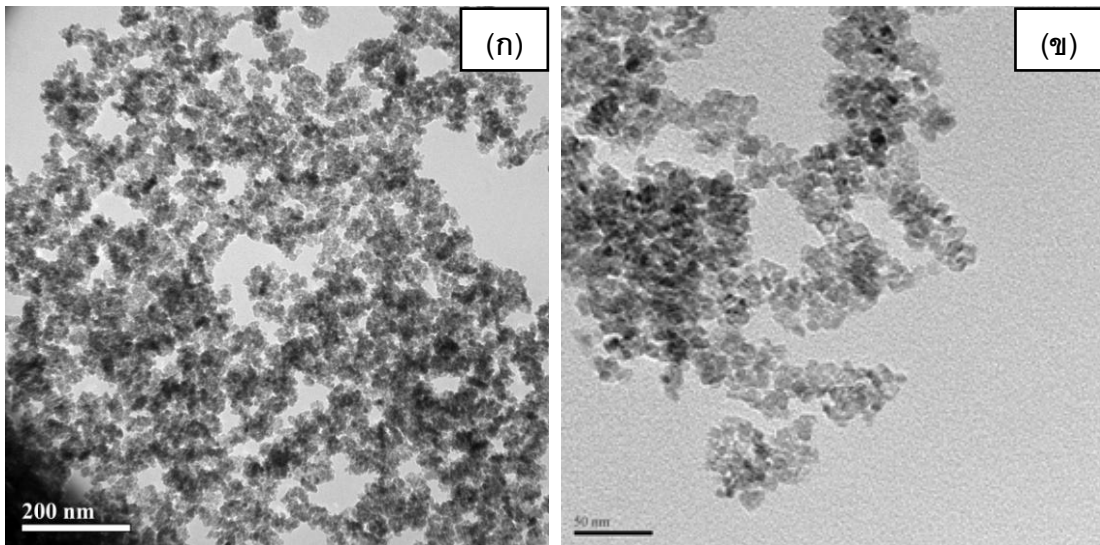
ผงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมโดยโมลต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.17 พบว่าอนุภาคทั้งหมดประกอบไปด้วยอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิงก์ออกไซด์ค่อนข้างกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันโดยที่ไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่างระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ได้ ผลจากเปรียบเทียบภาพถ่าย SEM ระหว่างอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมโดยโมลต่างๆ ไม่ได้แสดงความแตกต่างลักษณะรูปร่างของอนุภาค ซึ่งต้องศึกษาด้วย TEM ต่อไป แต่จากการศึกษาด้วย EDS ยืนยันได้ว่ามีซิงก์กระจายอยู่ในผงตัวอย่าง





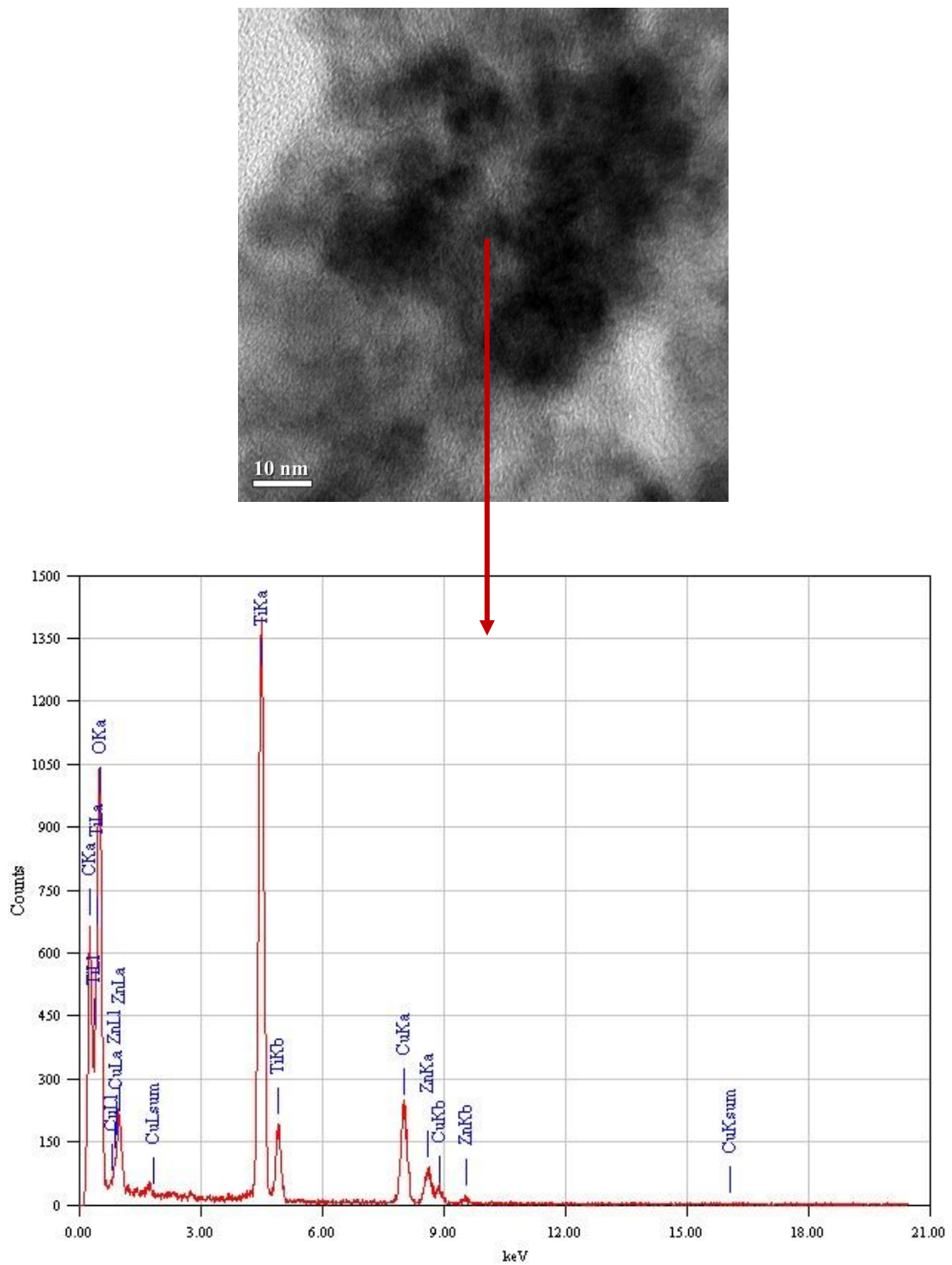
ภาพที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ (ก) TiO_2 (ST-01) และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti) โดยโมลที่ (ข) 0.1:1 (ค) 0.2:1 (ง) 0.3:1 (จ) 0.4:1 (ฉ) 0.5:1

วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียม โดยโมลเท่ากับ 0.1:1 ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบของธาตุด้วย TEM และ EDS แสดงดังภาพที่ 4.18 และ 4.19 พบว่าจากการสังเกตภาพถ่าย TEM สอดคล้องกับ SEM อนุภาคมีขนาดเล็ก เกาะกลุ่มกัน โดยที่ไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่าง ระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ได้ เมื่อคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) จากภาพกำลังขยายสูงมีค่าเท่ากับ 3.5 อังสตรอม ตรงกับ ระนาบ (101) ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ อะนาเทส (ภาคผนวก ก) ซึ่งสอดคล้องกับ XRD ไม่พบโครงสร้างของ จุดบกพร่องเกิดขึ้น ดังนั้นสิ่งนี้บ่งชี้ว่าซิงก์ออกไซด์ไม่ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ และจากการยืนยัน องค์ประกอบของธาตุด้วย EDS ยืนยันได้ว่า วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ประกอบด้วยซิงก์ ไทเทเนียม และออกซิเจน



ภาพที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1) ที่กำลังขยายต่างๆ

(ก) 12K-25K (ข) 50K-80K (ค) 500K-800K



ภาพที่ 4.19 ภาพถ่าย TEM และ EDS ของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1)

4) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

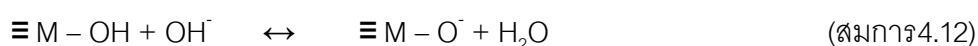
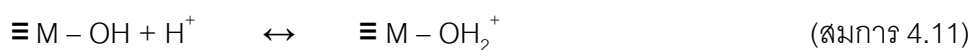
จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของผงวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยโมลต่างๆ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้มีค่าต่ำกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ก่อนการเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ และพื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อสัดส่วนของซิงก์ในวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือปริมาณของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังแสดงตามตารางที่ 4.5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Marci และคณะ⁽³⁸⁾ ได้ศึกษาการเตรียม วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีอิมเพกเนชัน จากซิงก์ไนเตรตและซิงก์อะซิเตรตกับไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาเทสและรูไทล์ พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และ พื้นที่ผิวจำเพาะจะ ลดลงเรื่อยๆ เมื่อปริมาณของซิงก์ออกไซด์ในวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้น (สารละลายซิงก์ซัลเฟต 1 โมลาร์ ตกตะกอนด้วยไฮเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ ที่ค่าพีเอช 12) มีพื้นที่ผิวที่ต่ำกว่า ST-01 มาก เมื่อปริมาณซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้พื้นที่ผิวของวัสดุเชิงประกอบลดลง ประกอบกับการตกตะกอนของซิงก์ออกไซด์เกิดการเกาะกลุ่มกันมากขึ้นบนอนุภาค ST-01

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (ST-01), ZnO (ZnSO_4) และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti) โดยโมลต่างๆ

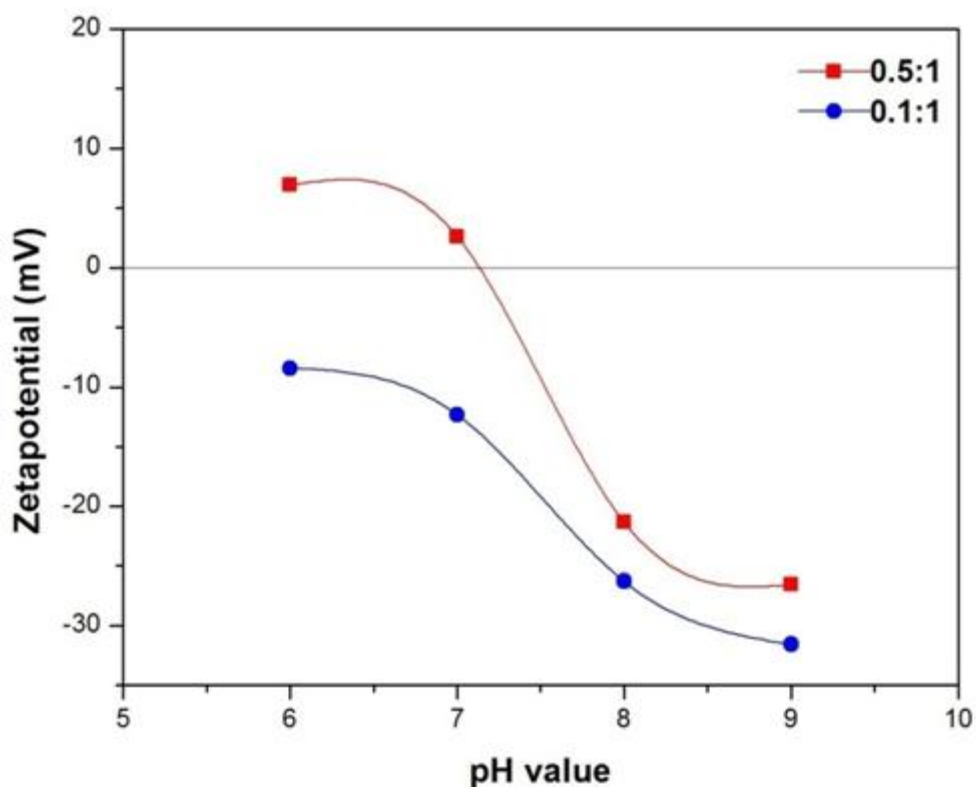
ZnO/TiO ₂ (Zn:Ti)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
*TiO ₂ (ST-01)	263.69
0.1:1	155.24
0.2:1	138.96
0.3:1	129.00
0.4:1	116.74
0.5:1	109.99
*ZnO (Synthesis)	8.44

5) ผลการวิเคราะห์ค่าประจุที่พื้นผิว (Zeta potential)

การวัดประจุที่ผิวของอนุภาค (surface charge) ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.5:1 และ 0.1:1 ทดสอบด้วยเครื่อง zeta potential และปรับค่าพีเอชในช่วง 6 ถึง 9 ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่า ค่าพีเอชระหว่างช่วง 6 ถึง 7 (ช่วงค่าพีเอชของการละลายเมทิลีนบลูในน้ำกลั่น) ของวัสดุเชิงประกอบที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.5:1 มีค่าประจุที่ผิวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่เป็นบวก และที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.1:1 มีค่าประจุที่ผิวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่เป็นลบ โดยความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคออกไซด์ในน้ำที่พีเอชต่ำและสูงกว่าที่ จุดที่ประจุที่ผิวของอนุภาคมีค่าเป็นศูนย์ (IEP) คือ จะมีค่าเป็นบวกและลบ ตามลำดับ แสดงดังสมการที่ 4.11 และ 4.12⁽³⁶⁾



เมื่อพิจารณาความเป็นประจุที่ผิวซึ่งน่าจะเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูที่ผิว เนื่องจากเมทิลีนบลูเป็น cationic dyes ที่มีประจุเป็นบวก ดังนั้นวัสดุเชิงประกอบที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.5:1 ซึ่งมีค่าประจุที่ผิวของอนุภาคระหว่างช่วงค่าพีเอช 6 ถึง 7 เป็นบวกเช่นเดียวกับ สารละลายเมทิลีนบลู ทำให้อนุภาคไม่สามารถดูดซับ สารละลายเมทิลีนบลู หรือความสามารถในการดูดซับต่ำ ส่วนวัสดุเชิงประกอบที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.1:1 ซึ่งมีค่าประจุที่ผิวของอนุภาคระหว่างช่วงค่าพีเอช 6 ถึง 7 เป็นลบ ซึ่งประจุตรงกันข้ามกับ สารละลายเมทิลีนบลู ทำให้อนุภาคสามารถดูดซับ สารละลายเมทิลีนบลู ได้ดีกว่าที่ 0.5:1 ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูบนผิวดัวอย่าง

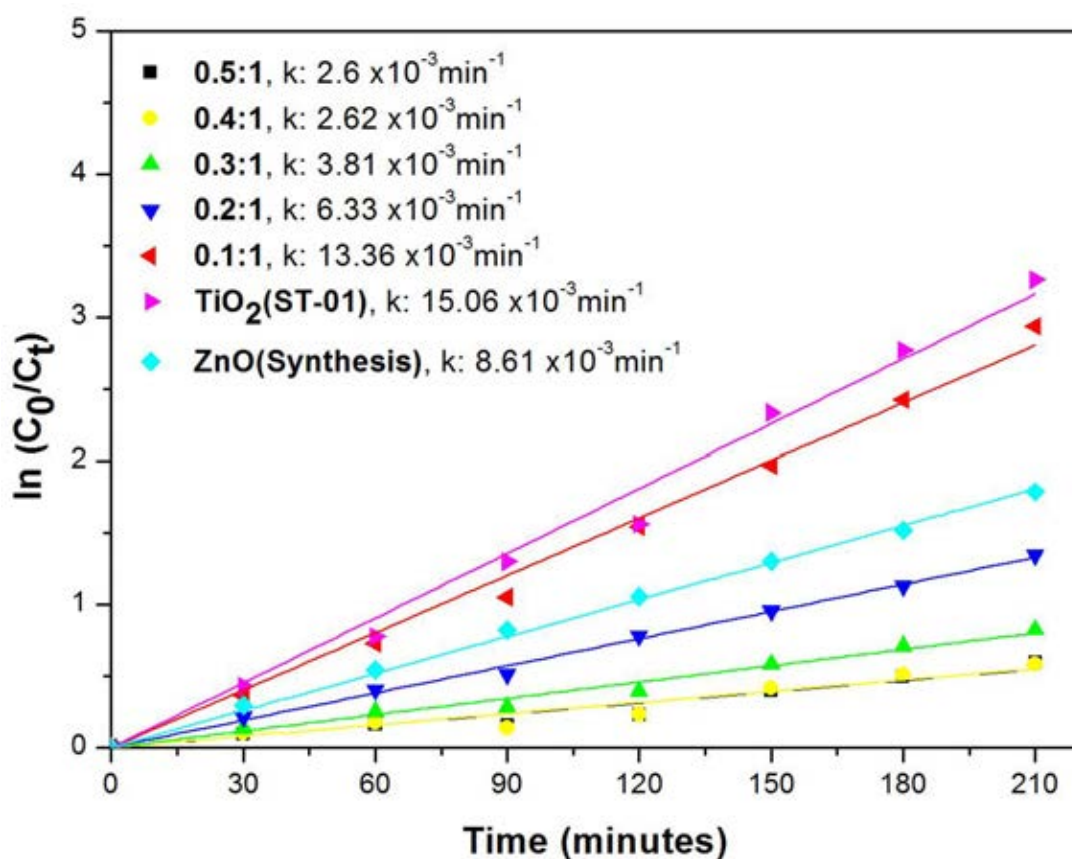


ภาพที่ 4.20 ค่า zeta potential ของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.5:1 และ 0.1:1) ที่พีเอชต่างๆ

6) ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

จากการศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมโดยโมลต่างๆ เปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ (ST-01) และซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ด้วยการย่อยสลายเมทิลีนบลู ภายใต้การฉายแสงยูวี พบว่าการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนซิงก์ต่อไทเทเนียมในวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้ประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ต่ำลง ซึ่งสามารถอธิบายด้วยเหตุผลว่า ซิงก์ออกไซด์มีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อปริมาณซิงก์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นในวัสดุเชิงประกอบ จึงทำให้ประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ต่ำลง อีกทั้งพื้นที่ผิวซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์มีค่าต่ำลง เมื่อปริมาณซิงก์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น และจากการวัดค่าประจุที่ผิวของอนุภาค ของวัสดุเชิงประกอบที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0.5:1 และ 0.1:1 เมื่อปริมาณซิงก์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ค่าประจุที่ผิวของอนุภาคในช่วงค่าพีเอช 6 ถึง 7 จะมีค่าเข้าใกล้บวกมากขึ้นทำให้อนุภาคไม่สามารถดูดซับ สารละลายเมทิลีนบลู ได้ดี ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของการย่อยสลาย เมทิลีนบลู ดังนั้นจากผล

การศึกษานี้แสดงให้เห็นว่า วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมที่สัดส่วนเหล่านี้ไม่ได้ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ แสดงดังภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.21 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO₂ (ST-01), ZnO (ZnSO₄) และ ZnO/TiO₂ ที่สัดส่วน Zn:Ti โดยโมลต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

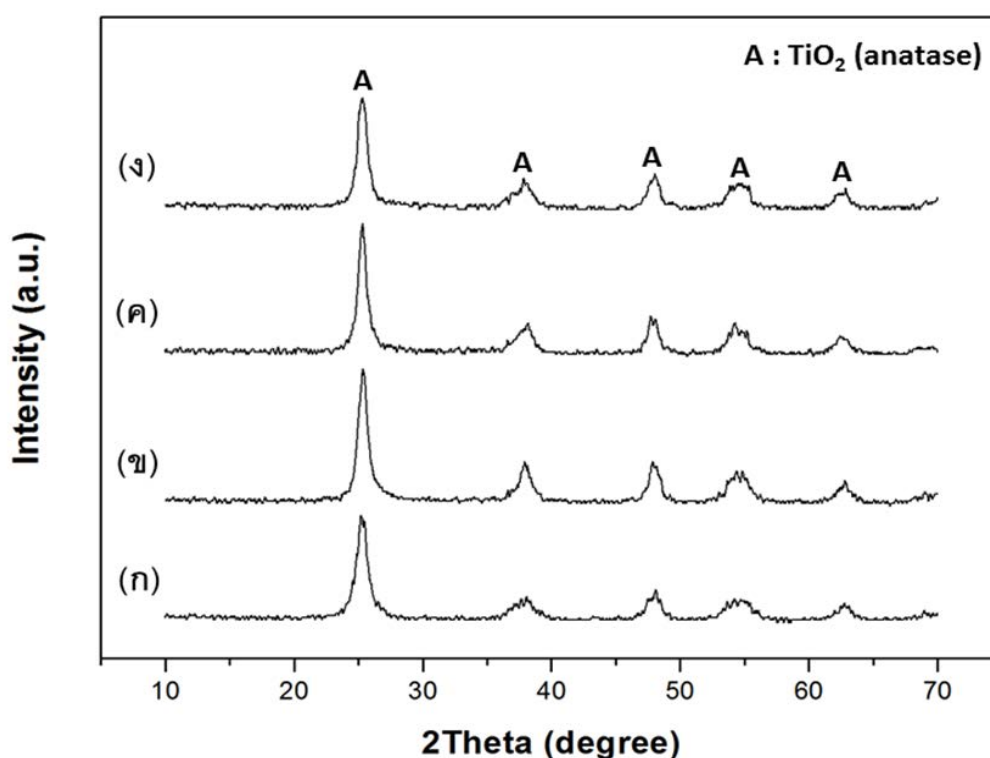
จากผลการ ศึกษา สมบัติ ทางโฟโตคะตะลิสต์ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมโดยโมลต่างๆ ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 4.3.1. พบว่าที่ สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.1:1 แสดงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของการย่อยสลาย เมทิลีนบลู สูงที่สุด ดังนั้นจึงเลือกการเตรียม วัสดุเชิงประกอบที่สัดส่วน 0.1:1 มาศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น (หัวข้อ 4.3.2.) เพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้น

4.3.2. ผลของชนิดของสารตั้งต้น

4.3.2.1. ผลของชนิดของสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์

1) ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟส

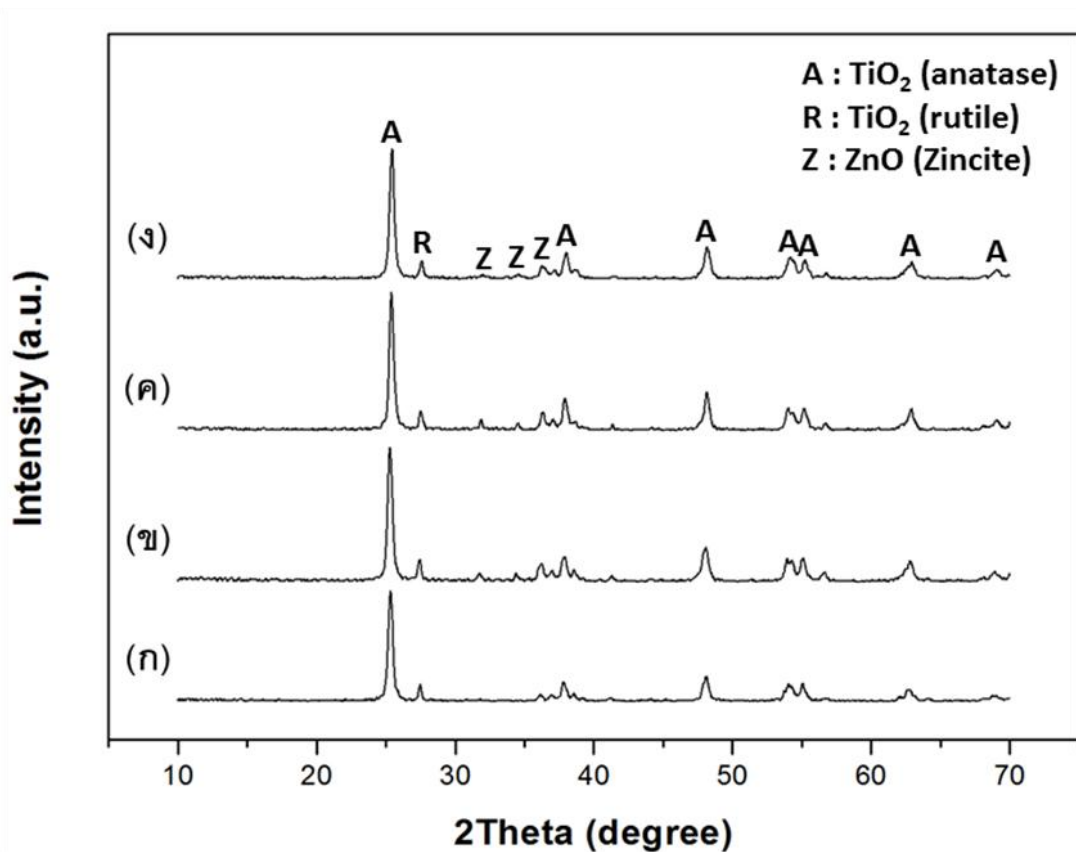
จากการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสด้วย XRD ของผงตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบที่ สัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมโดยโมลเท่ากับ 0.1:1 ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายของสารตั้งต้น ซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 แสดงดังภาพที่ 4.22 พบเฟสของอะนา เทส (TiO_2 , JCPDS: 01-089-4921) เท่านั้น และไม่พบเฟสของซิงก์ออกไซด์ เนื่องด้วยปริมาณที่ น้อยเกินไปของผลึกซิงก์ออกไซด์ตามที่ได้เคยกล่าวมาในหัวข้อ 4.3.1 แต่มีการยืนยันว่ามีซิงก์อยู่ใน ผงตัวอย่างที่เตรียมด้วย EDS จากการสังเกตสัดส่วนที่พีค 2Theta เท่ากับ 25.4 องศา ของอะนา เทส พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน โดยคำนวณขนาดผลึก ด้วยสมการ Scherrer มีค่าเฉลี่ยประมาณ 14- 17 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดผลึกเดิมของไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ที่นำไปเตรียมวัสดุ เชิงประกอบซึ่งมีค่าเฉลี่ยประมาณ 15 นาโนเมตร แสดงว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ใน วัสดุเชิงประกอบไม่ได้เปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 4.22 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 (ST-01) (ข) ZnO (ZnSO_4)/ TiO_2 (ST-01)

(ค) ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)/ TiO_2 (ST-01) (ง) ZnO ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)/ TiO_2 (ST-01); (Zn:Ti = 0.1:1)

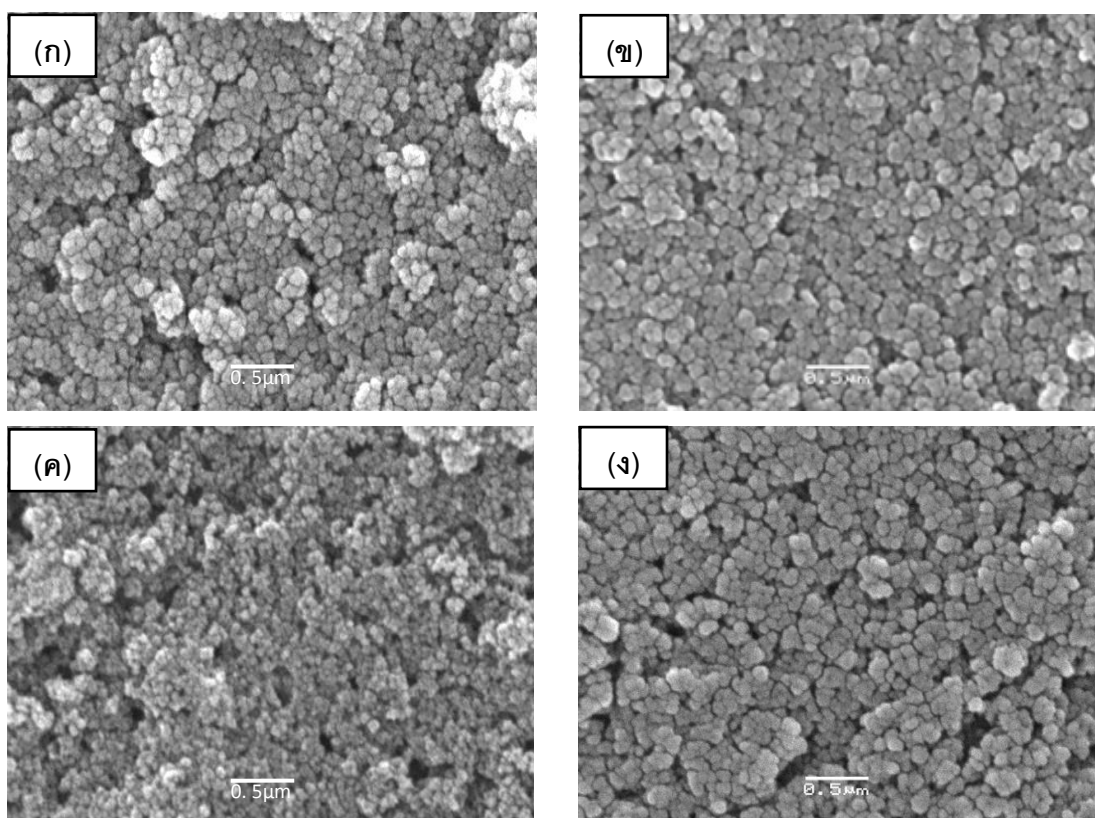
ภาพที่ 4.23 แสดงรูปแบบ XRD ของผงซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายของสารตั้งต้น ซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 พบว่าประกอบไปด้วย 3 เฟส คือ อะนาไทเทส (TiO_2 , JCPDS: 00-021-1272) รูไทล์ (TiO_2 , JCPDS: 00-021-1276) ซึ่งเป็นเฟสที่พบทั่วไปใน P-25 ทางการค้า และซิงก์ไซด์ (ZnO , JCPDS: 00-036-1451) จากการสังเกตสัดส่วนที่พีค 2Theta เท่ากับ 36.3 องศา ของ ซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไซด์ พบว่าในแต่ละวัสดุซึ่งประกอบที่เตรียมจากสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์ต่างชนิดกันมีค่าใกล้เคียงกัน โดยคำนวณขนาดผลึกของซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากซิงก์ซัลเฟต ซิงก์อะซิเตรต และซิงก์ไนเตรต ด้วยสมการ Scherrer มีค่าเฉลี่ยประมาณ 55, 50 และ 58 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.23 รูปแบบ XRD ของ (ก) TiO_2 (P-25) (ข) ZnO (ZnSO_4)/ TiO_2 (P-25)
 (ค) ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)/ TiO_2 (P-25) (ง) ZnO ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)/ TiO_2 (P-25); (Zn:Ti = 0.1:1)

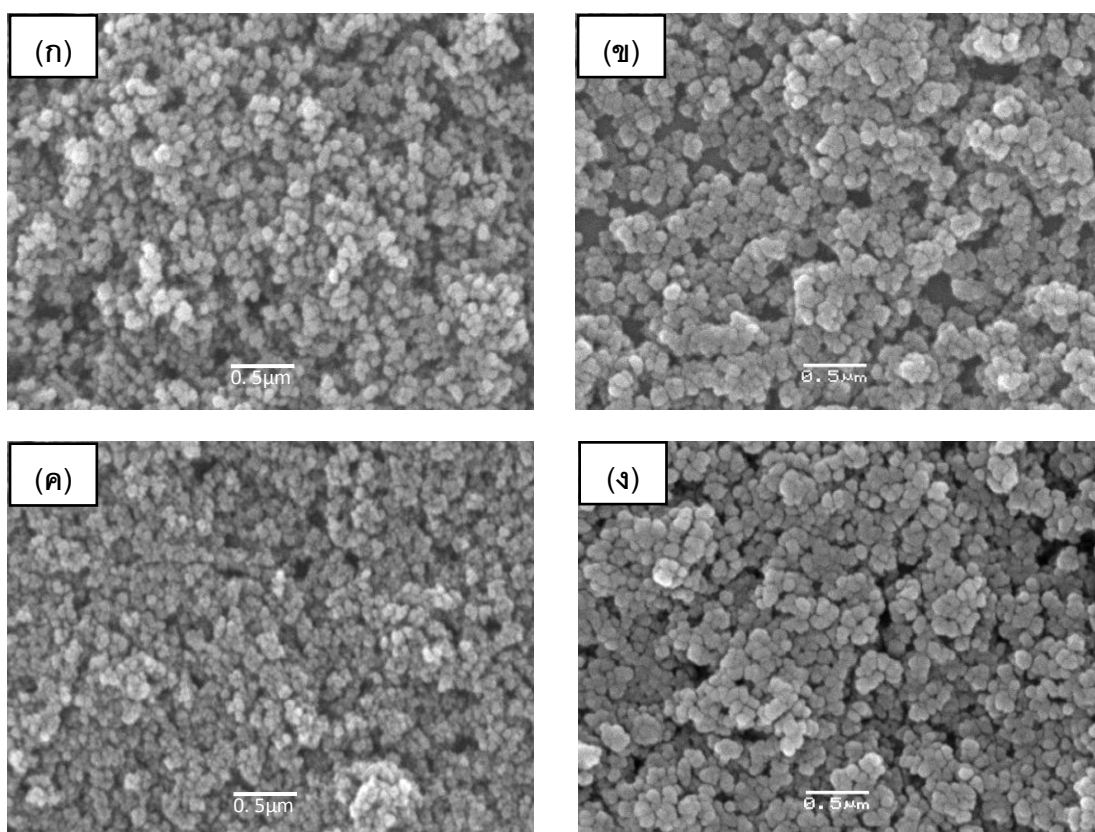
2) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

ผงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.24 จากการสังเกตด้วยภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคของผงวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ มีลักษณะไม่แตกต่างจากลักษณะอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ซึ่งมีลักษณะเกาะกลุ่มกันขนาดประมาณ 120 นาโนเมตร เป็นลักษณะของ secondary particle โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ทางการค้ามีขนาดอนุภาค 7 นาโนเมตร แต่ขนาดของอนุภาคจากภาพถ่าย SEM ใหญ่กว่าอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 อาจเนื่องด้วยอนุภาคทั้งหมดประกอบไปด้วยอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ที่เกาะกลุ่มกัน โดยที่ไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่างระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ได้



ภาพที่ 4.24 ภาพถ่ายSEMที่กำลังขยาย30,000เท่า ของ(ก) TiO_2 (ST-01)(ข) ZnO ($\text{ZnSO}_4/\text{TiO}_2$ (ST-01)) (ค) ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{TiO}_2$ (ST-01))(ง) ZnO ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ (ST-01)) (Zn:Ti=0.1:1)

ภาพที่ 4.25 แสดงผลของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายของสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า จากการสังเกตด้วยภาพถ่าย SEM พบว่าอนุภาคของผงวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ มีลักษณะค่อนข้างกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน ซึ่งแตกต่างจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 เล็กน้อย เนื่องจากอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นลักษณะของ secondary particle จึงมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ซึ่งมีขนาดเล็กมาก โดยที่ไม่สามารถสังเกตเห็นความแตกต่างของลักษณะรูปร่างระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ได้เช่นเดียวกับผงของอนุภาควัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01



ภาพที่ 4.25 ภาพถ่ายSEMที่กำลังขยาย30,000เท่า ของ(ก) TiO_2 (P-25)(ข) ZnO ($\text{ZnSO}_4/\text{TiO}_2$ (P-25))
(ค) ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{TiO}_2$ (P-25))(ง) ZnO ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ (P-25) ($\text{Zn}:\text{Ti}=0.1:1$)

3) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)

จากผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่าวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 มาก ซึ่งวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย อาจเนื่องด้วยอนุภาคของซิงก์ออกไซด์เกาะตัวกันกับอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 เป็นกลุ่มก้อนทำให้ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นกว่าอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ซึ่งวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ จากสารตั้งต้นซิงก์ซัลเฟตมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด รองลงมา คือ ซิงก์ไนเตรต และซิงก์อะซิเตรต ตามลำดับ เนื่องจากการสังเกตด้วยภาพถ่าย SEM ของผลจากสารตั้งต้นในการเตรียมซิงก์ออกไซด์พบว่า อนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากซิงก์ซัลเฟต มีรูปร่างคล้ายแท่งขนาดเล็กกว่าซิงก์ไนเตรต และซิงก์อะซิเตรต ซึ่งมีรูปร่างคล้ายแผ่นขนาดใหญ่ปะปนกับแท่งขนาดเล็กตามลำดับ ดังนั้นลักษณะรูปร่างของอนุภาคจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะ

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (ST-01) และ ZnO/TiO_2 จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ

ZnO/ TiO_2 (ST-01); (Zn:Ti = 0.1:1)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
* TiO_2 (ST-01)	263.69
ZnO (ZnSO_4)/ TiO_2	155.24
ZnO ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)/ TiO_2	140.30
ZnO ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)/ TiO_2	147.05

ตารางที่ 4.7 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ ชนิดต่างๆ ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 เพียงเล็กน้อย และมีพื้นที่ผิวจำเพาะไม่แตกต่างกันมาก เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 มีพื้นที่ผิวจำเพาะไม่สูง ดังนั้นปริมาณของซิงก์ออกไซด์ในวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงไม่ส่งผลทำให้พื้นที่ผิว

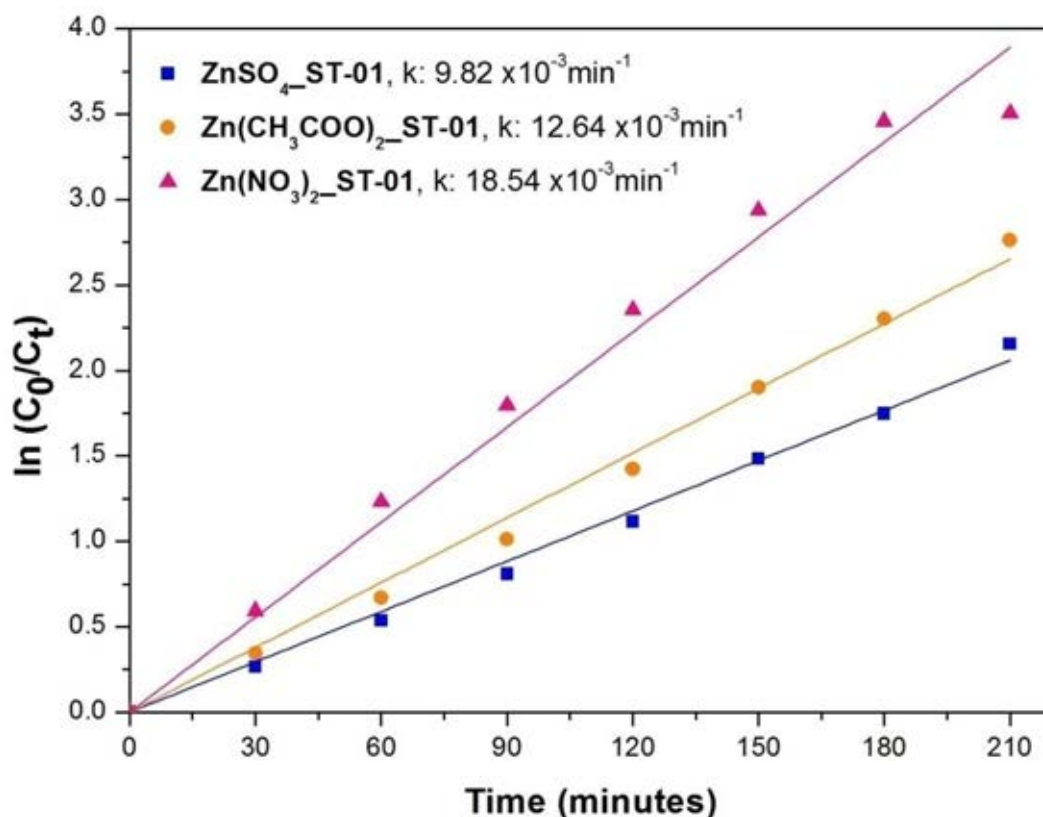
จำเพาะลดลงมากดังเช่นวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 (P-25) และ ZnO/TiO_2 จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ

ZnO/TiO_2 (P-25); (Zn:Ti = 0.1:1)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
* TiO_2 (P-25)	57.484
$\text{ZnO}(\text{ZnSO}_4)/\text{TiO}_2$	50.884
$\text{ZnO}(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)/\text{TiO}_2$	51.759
$\text{ZnO}(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)/\text{TiO}_2$	52.043

4) ผลการวิเคราะห์สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic activity)

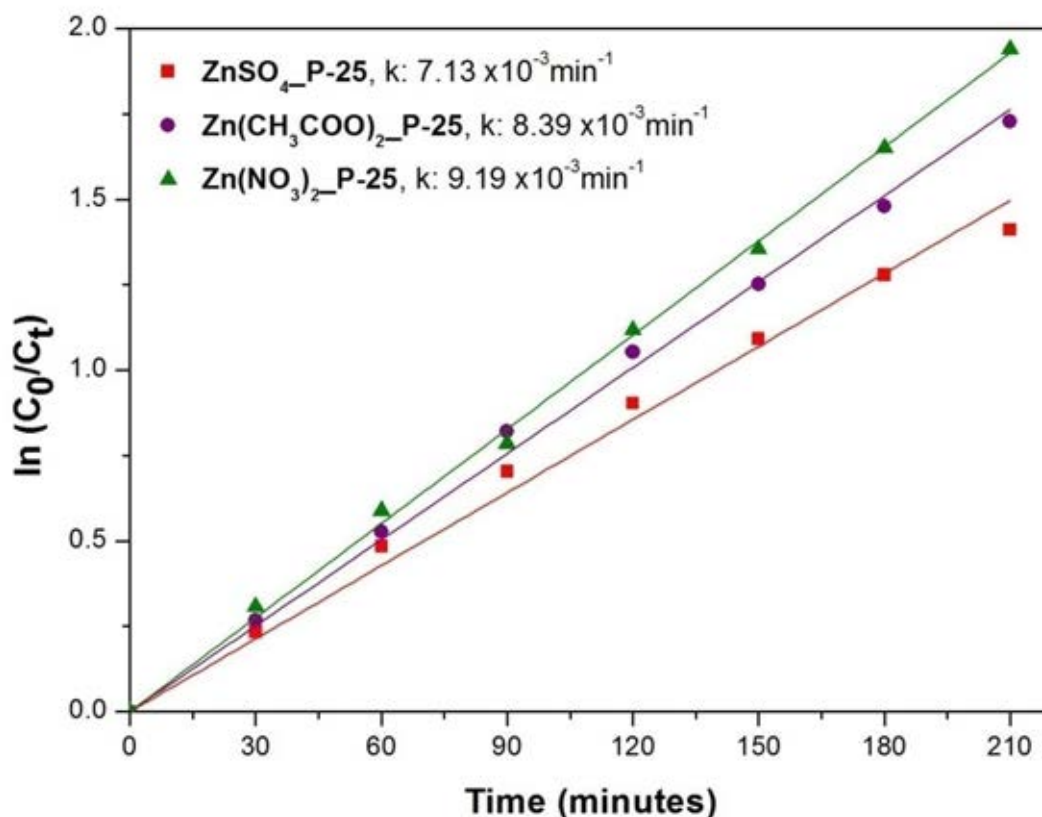
จากการศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของ ผงวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ด้วยการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงยูวี แสดงดังภาพที่ 4.26 พบว่าวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ คือ ซิงก์ไนเตรต มีประสิทธิภาพ การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สูงที่สุด รองลงมา คือ ซิงก์อะซิเตรต และซิงก์ซัลเฟต ตามลำดับ ซึ่งจากผลการศึกษานี้สอดคล้องกับผลของการศึกษาชนิดสารตั้งต้นในการเตรียมซิงก์ออกไซด์ พบว่าซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมจากซิงก์ไนเตรตมีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์สูงที่สุด



ภาพที่ 4.26 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1)

จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ กับผง TiO₂ (ST-01) (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

ภาพที่ 4.27 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับ ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 พบว่าวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจาก สารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ต่างชนิดกันมีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกัน เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกันมาก ซึ่งวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ซิงก์ไนเตรต มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์สูงที่สุด รองลงมา คือ ซิงก์อะซิเตรต และซิงก์ซัลเฟต ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์จากสารตั้งต้นซิงก์ออกไซด์ชนิดต่างๆ กับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01



ภาพที่ 4.27 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1)

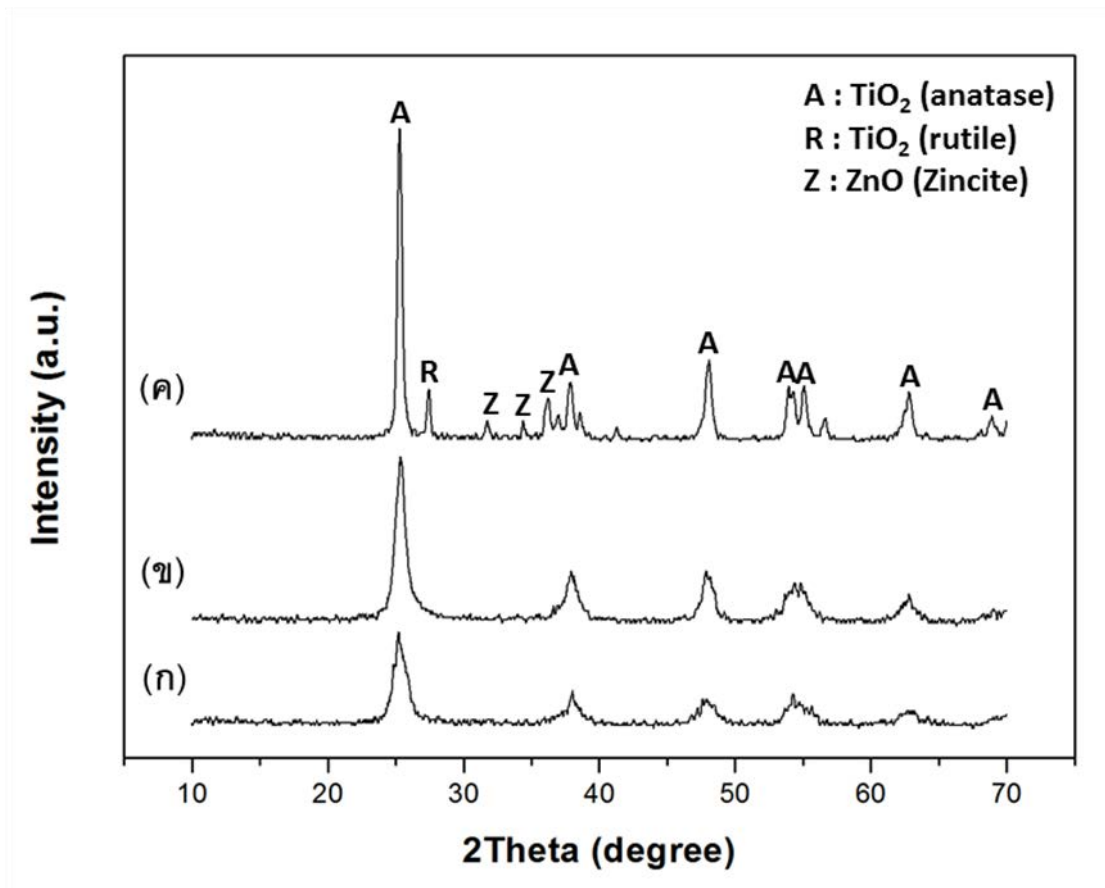
จากสารตั้งต้น ZnO ชนิดต่างๆ กับผง TiO₂ (P-25) (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

4.3.2.2. ผลของชนิดของสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์

1) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส

จากการเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของผงตัวอย่างซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 P-25 และที่ได้จากการสังเคราะห์ (สารละลายไทเทเนียมออกซีซัลเฟต 1 โมลาร์ ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ ที่ค่าพีเอช 7 ไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง) แสดงดังภาพที่ 4.28 พบเฟสอะนาเทส (TiO₂, JCPDS: 00-021-1272) เท่านั้นในผงตัวอย่างที่ได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เช่นเดียวกับ ST-01 และผงตัวอย่างที่ได้จาก P-25 พบเฟสอะนาเทส (TiO₂, JCPDS: 00-021-1272) รูไทล์ (TiO₂, JCPDS: 00-021-1276) และซิงก์ไซด์ (ZnO, JCPDS: 00-036-1451) ซึ่งมีสัดส่วนที่พีค 2Theta เท่ากับ 25.4 องศา ของอะนาเทสสูงกว่าผงที่ได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 และที่ได้จากการสังเคราะห์อย่างชัดเจน โดยคำนวณขนาดผลึกอะนาเทสของผง ที่ได้จาก

ไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ ST-01 และ P-25 ด้วยสมการ Scherrer มีค่าเฉลี่ยประมาณ 16, 15 และ 30 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.28 รูปแบบ XRD ของ (ก) ZnO/ TiO₂ (Synthesized) (ข) ZnO/ TiO₂ (ST-01)

(ค) ZnO/ TiO₂ (P-25); (Zn:Ti = 0.1:1)

2) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

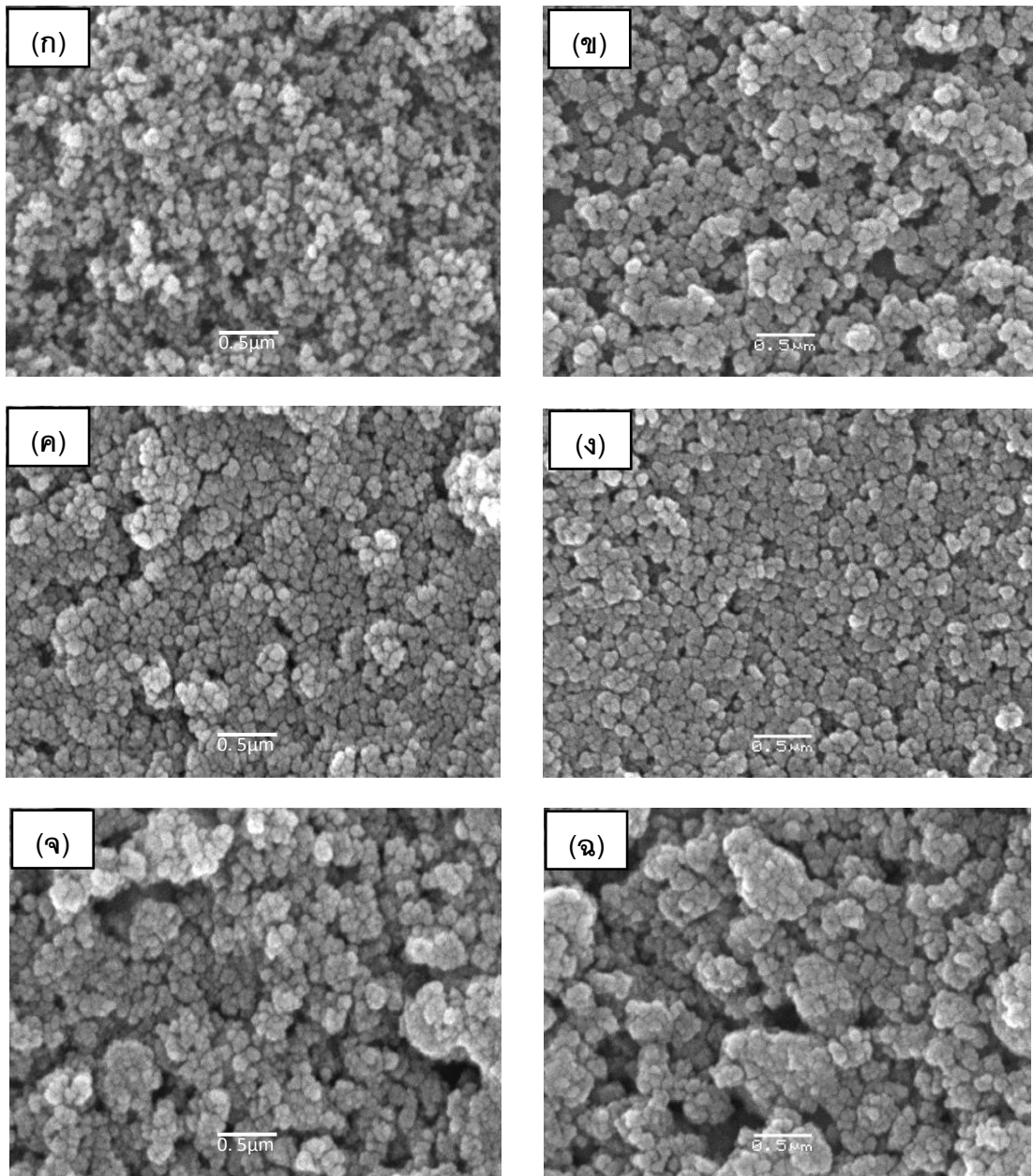
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงตัวอย่าง ซึ่งสังเคราะห์ได้จาก สารละลาย ซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ST-01 และ P-25 ด้วย XRF พบว่า วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ประกอบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และสารปนเปื้อนชนิดอื่นปริมาณเล็กน้อย (ภาคผนวก ข) โดยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ละชนิด มีค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์โดยมวลที่ได้ใกล้เคียงกัน ซึ่งสอดคล้องกับ สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมที่ใช้ในการเตรียม วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบทางเคมีของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1)

องค์ประกอบทางเคมี	ZnO/TiO ₂ (Synthesized)	ZnO/TiO ₂ (ST-01)	ZnO/TiO ₂ (P-25)
TiO ₂ (mol%)	89.92	89.18	90.57
ZnO (mol%)	9.62	10.35	9.29

3) ผลการ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) และ สัณฐานวิทยา (Morphology)

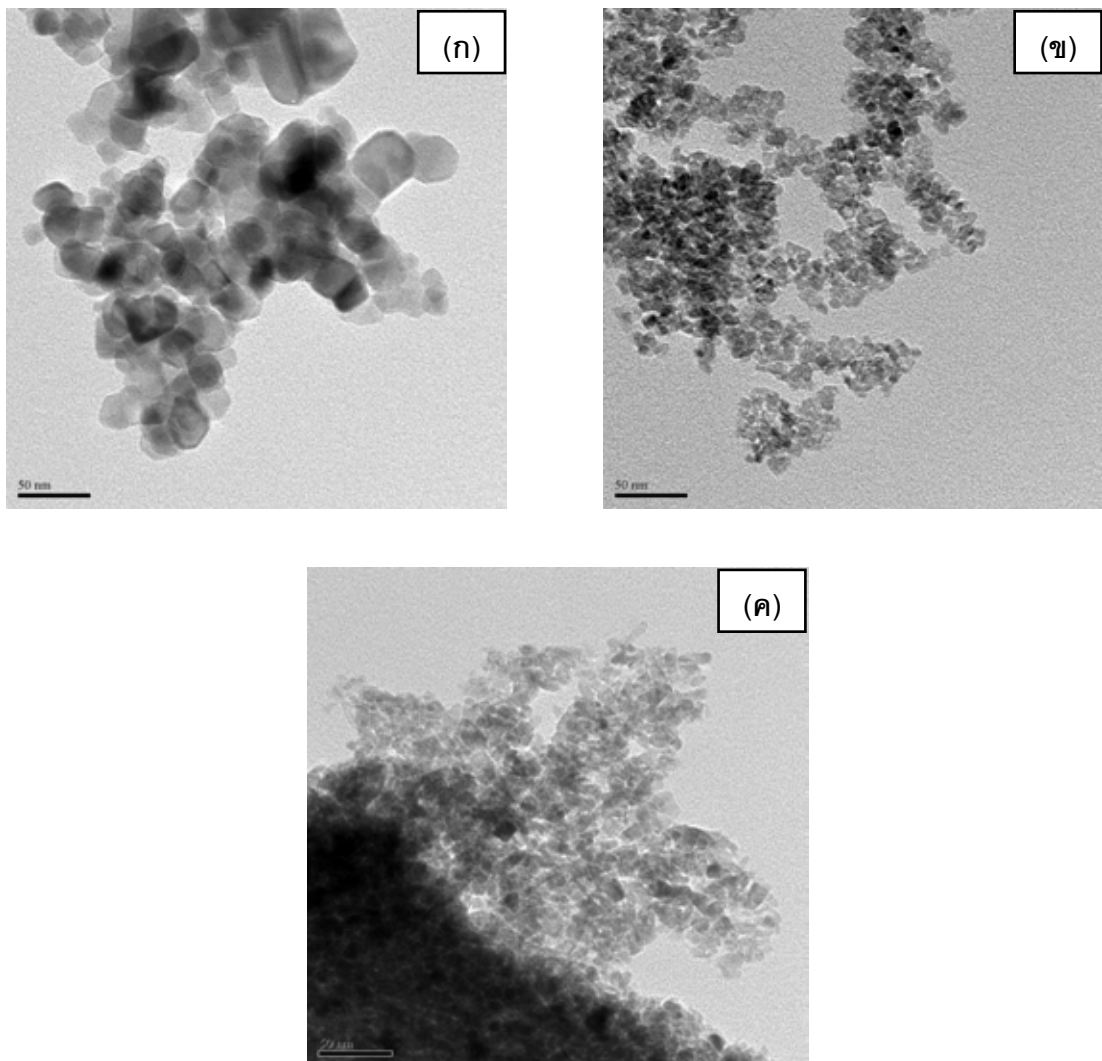
ภาพที่ 4.29 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างผงของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ชนิดต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า พบว่าผงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคค่อนข้างกลมเกาะตัวกัน และคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์เดิมที่นำไปเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ซึ่งวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีการเกาะตัวกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ที่สุดอย่างชัดเจน รองลงมา คือ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กกว่า และที่เตรียมจาก ST-01 มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนน้อยที่สุด



ภาพที่ 4.29 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของ TiO_2 และ ZnO/TiO_2 ($\text{Zn:Ti} = 0.1:1$)
 (ก) TiO_2 (P-25) (ข) ZnO/TiO_2 (P-25) (ค) TiO_2 (ST-01) (ง) ZnO/TiO_2 (ST-01) (จ) TiO_2
 (Synthesized) (ฉ) ZnO/TiO_2 (Synthesized)

ผงของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ชนิดต่างๆ ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย TEM ที่กำลังขยาย 62,000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.30 พบว่าวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า

อนุภาคของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 และที่ได้จากการสังเคราะห์ ซึ่งอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์มีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ สอดคล้องกับผลภาพถ่าย SEM



ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย TEM ที่กำลังขยาย 62,000 เท่า ของ (ก) ZnO/ TiO₂ (P-25)

(ข) ZnO/TiO₂ (ST-01) (ค) ZnO/TiO₂ (Synthesized); (Zn:Ti = 0.1:1)

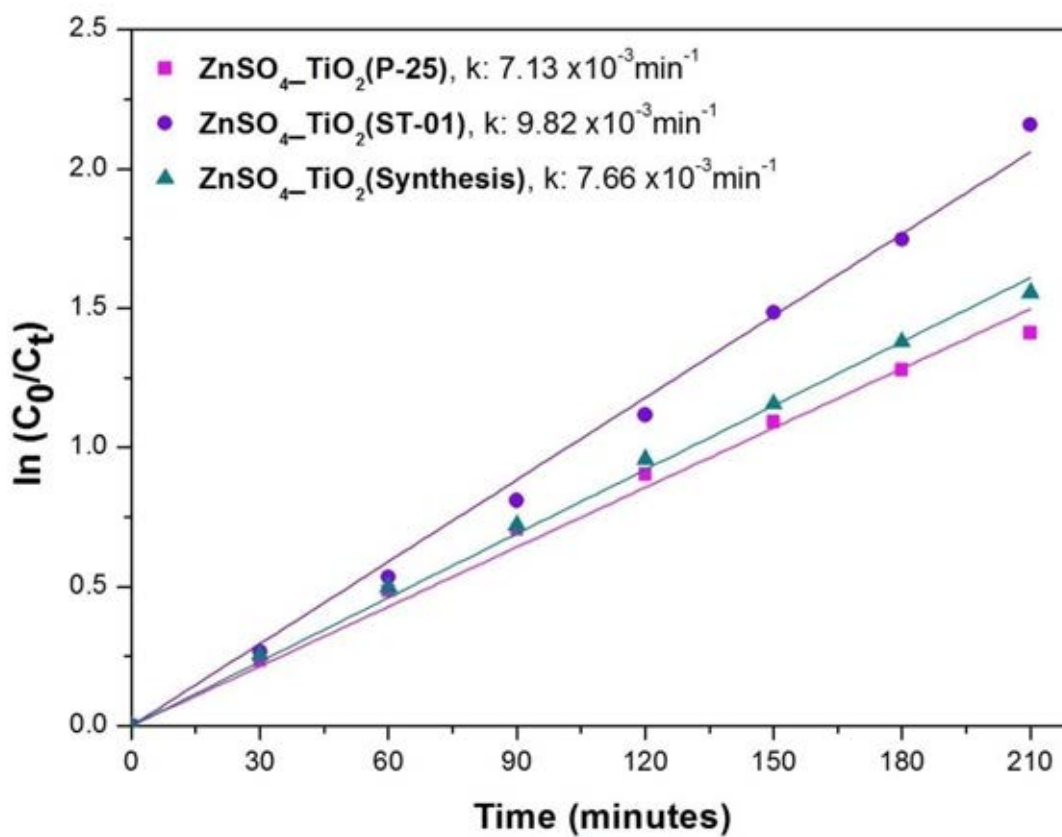
จากตารางที่ 4.9 พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ มีค่าต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่นำไปเตรียมวัสดุเชิงประกอบ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด ดังนั้นวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-

01 จึงมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดตามไปด้วย รองลงมา คือ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และ P-25 ตามลำดับ จากการสังเกตด้วยภาพถ่าย SEM และ TEM พบว่าอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่กว่าอนุภาควัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 และ P-25 อย่างชัดเจน ดังนั้นจึงทำให้วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และ P-25

ตารางที่ 4.9 พื้นที่ผิวจำเพาะของ TiO_2 และ ZnO/TiO_2 (Zn:Ti = 0.1:1)

ชนิดของ TiO_2	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	
	TiO_2	ZnO/TiO_2
P-25	57.484	50.884
ST-01	263.69	155.24
Synthesis	199.02	150.51

ผลจากการศึกษาสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ พบว่ามีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์สูงที่สุด รองลงมา คือ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ / ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะลิสต์ต่ำที่สุด ซึ่งผลของการศึกษาสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดคือ ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 ที่ได้จากการสังเคราะห์ และ P-25 ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.31



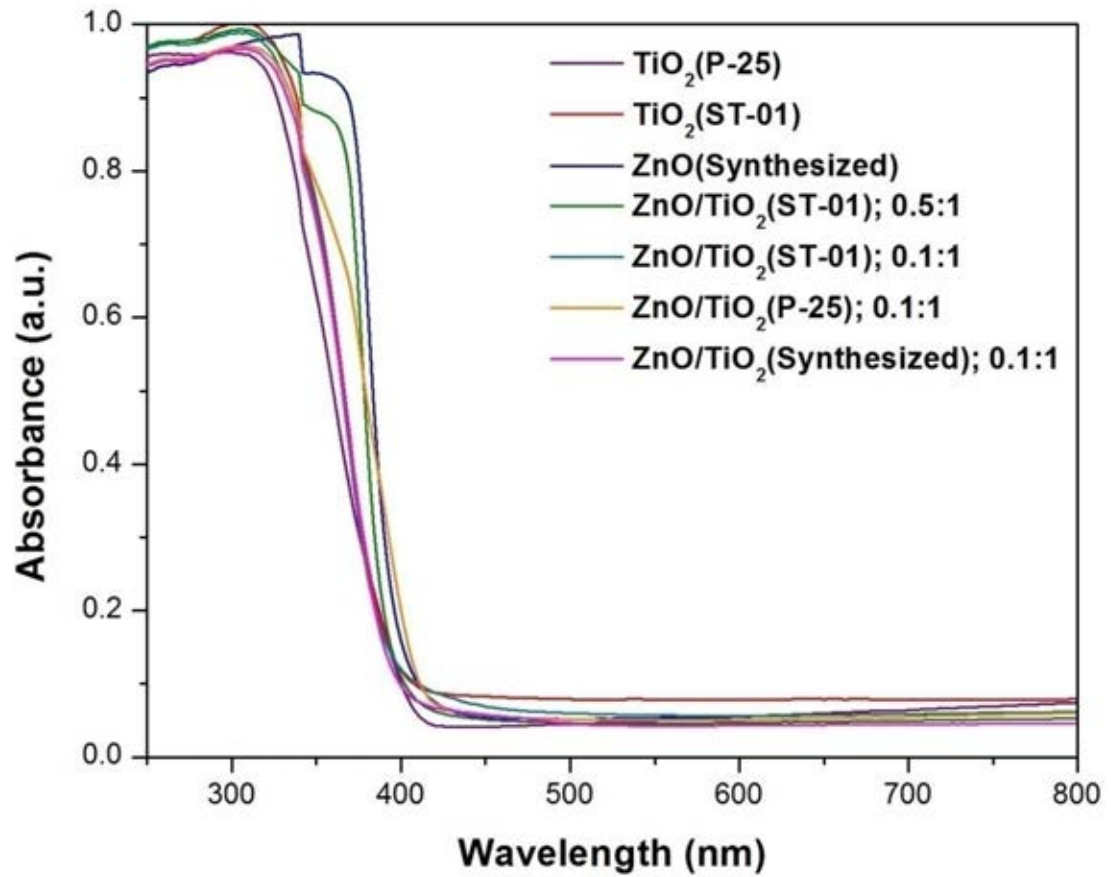
ภาพที่ 4.31 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงของ ZnO/TiO₂ (Zn:Ti = 0.1:1)

จาก ZnSO₄ กับผง TiO₂ ชนิดต่างๆ (k แสดงอัตราค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา)

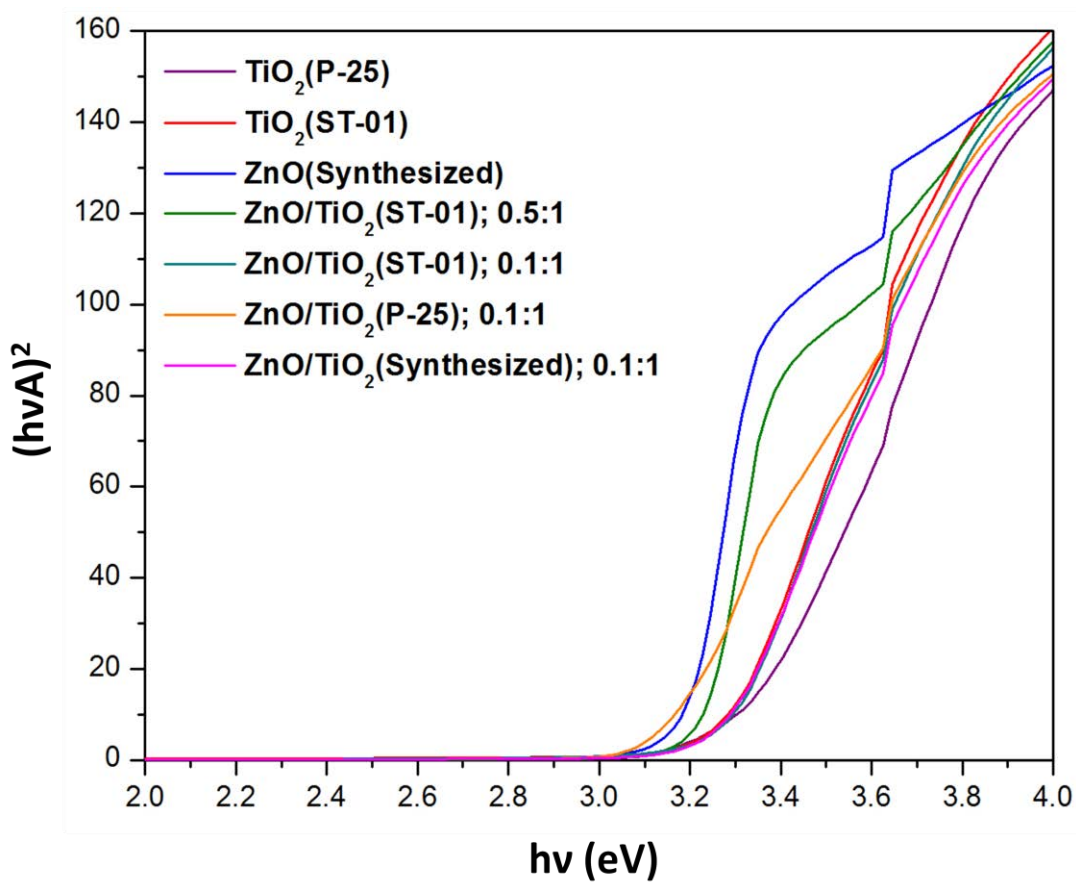
4) ผลการวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap; E_g)

UV-Vis spectroscopy ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบค่าแถบช่องว่างพลังงาน ของสาร โดยคำนวณจากการดูดกลืนแสงของสารในช่วงความยาวคลื่นยูวีถึงวิสิเบิล (200-800 นาโนเมตร) ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4.32 จากกราฟแสดงให้เห็นว่า absorption edge ของวัสดุเชิงประกอบค่อนข้างเปลี่ยนไปจากไทเทเนียมไดออกไซด์ (ST-01, P-25 และ synthesized) โดยเมื่อปริมาณของซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น absorption edge จะเคลื่อนไปยังทิศทางของซิงก์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตาม ค่าแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกับซิงก์ออกไซด์ ตามรายงานทั่วไปซึ่งมีค่าอยู่ที่ประมาณ 3.2 eV ดังนั้นค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุเชิงประกอบ ซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงไม่แตกต่างกันมากเมื่อมีการเกาะของซิงก์ออกไซด์บนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยค่า แถบช่องว่างพลังงานคำนวณโดยสมการ Tauc

plot และได้จากการ plot กราฟระหว่าง $h\nu$ และ $(h\nu A)^2$ ดังแสดงภาพที่ 4.33 ซึ่งแสดงค่าแถบช่องว่างพลังงานตามตารางที่ 4.10



ภาพที่ 4.32 Ultraviolet-visible absorption spectra ของ TiO_2 , ZnO และ ZnO/TiO_2



ภาพที่ 4.33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ และ $(h\nu A)^2$ สำหรับการประเมินค่าแถบช่องว่างพลังงานของ TiO_2 , ZnO และ ZnO/TiO_2

ตารางที่ 4.10 ค่าแถบช่องว่างพลังงานของ TiO_2 , ZnO และ ZnO/TiO_2

ชนิดของสาร	ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (eV)
TiO_2 (P-25)	3.31
TiO_2 (ST-01)	3.27
ZnO (Synthesized)	3.20
ZnO/ TiO_2 (ST-01); 0.5:1	3.23
ZnO/ TiO_2 (ST-01); 0.1:1	3.27
ZnO/ TiO_2 (P-25); 0.1:1	3.13
ZnO/ TiO_2 (Synthesis); 0.1:1	3.28

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของ โทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงก์ออกไซด์ และ วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /โทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆในการเตรียม ได้แก่ ชนิดสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์และโทเทเนียมไดออกไซด์ ชนิดและความเข้มข้นของสารที่ใช้ตกตะกอน ค่าความเป็นกรดต่าง สัดส่วนของซิงก์ต่อโทเทเนียม เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์สรุปผลได้ว่า

1. ค่าพีเอชในการตกตะกอนเป็นตัวแปรสำคัญในการเตรียมโทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าพีเอชที่ต่างกันส่งผลให้ความเป็นผลึก ลักษณะรูปร่าง และพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคโทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ต่างกัน ซึ่งโทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนที่ค่าพีเอช 7 แสดงประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์สูงสุด เนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงที่สุด

2. ในการเตรียมซิงก์ออกไซด์ ชนิดสารตั้งต้นของซิงก์ออกไซด์และสารที่ใช้ตกตะกอนเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำให้ลักษณะรูปร่างของอนุภาค ซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้แตกต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะที่เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิด ปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส โดยสารตั้งต้นที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด คือ ซิงก์คลอไรด์ และอนุภาคที่เตรียมได้จากการตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะแสดงประสิทธิภาพที่สูงกว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

3. จากการศึกษาค่าความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการตกตะกอนซิงก์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 โมลาร์ ซิงก์ออกไซด์ มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด และพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำที่สุด แต่แสดงประสิทธิภาพ โฟโตคะตะลิสต์ สูงที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพ โฟโตคะตะลิสต์ของซิงก์ออกไซด์ ไม่ได้ขึ้นอยู่กับค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะเท่านั้น แต่มีปัจจัยอื่นที่สำคัญ ได้แก่ ความเป็นผลึกที่สมบูรณ์โดยปราศจากจุดบกพร่อง เป็นต้น

4. การเตรียม วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /โทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสัดส่วนโดยโมล ของซิงก์ต่อโทเทเนียม ที่แตกต่างกัน โดยที่สัดส่วนของ ซิงก์ต่อโทเทเนียม เพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพโฟโตคะตะลิสต์ลดลง และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบไม่ได้ช่วยส่งเสริม การเกิดปฏิกิริยา โฟโตคะตะลิสต์ ทั้งนี้เนื่องจากปัจจัยสำคัญ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าประจุที่พื้นผิวของอนุภาค โดยเมื่อปริมาณซิงก์ออกไซด์ในวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะจะลดลง

และค่าประจุที่พื้นผิวของอนุภาคจะเข้าใกล้ช่วงบวกมากขึ้น ทำให้สามารถดูดซับเมทิลีนบลูได้เพียงเล็กน้อย ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

5. วัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์ /ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยสัดส่วนโดยโมล ของซิงก์ต่อไทเทเนียม เท่ากับ 0.1:1 โดยการอิมเพกเนตไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดต่างๆ ซึ่งวัสดุเชิงประกอบ ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ ST-01 มีประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิสสูงกว่าวัสดุเชิงประกอบ ที่เตรียมจากไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 และที่ได้จากการสังเคราะห์ ทั้งนี้เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่ส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะที่สำคัญของประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิสของวัสดุเชิงประกอบ

6. จากผลการวิเคราะห์ค่าแถบช่องว่างพลังงาน แสดงว่าการเตรียม ซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นวัสดุเชิงประกอบไม่ได้ทำให้ ค่าแถบช่องว่างพลังงานเปลี่ยนแปลง เนื่องจาก ซิงก์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ใกล้เคียงกันมาก

5.2. ข้อเสนอแนะ

1. พื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลอย่างมากต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ดังนั้นจึงควรปรับปรุงประสิทธิภาพทางโฟโตคะตะไลซิสของวัสดุเชิงประกอบ ด้วยการเติมสารช่วยกระจายตัวในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อให้ซิงก์ออกไซด์กระจายบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งเป็นผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเชิงประกอบลดลง หรือการปรับปรุงดัดแปรพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้อนุภาคซิงก์ออกไซด์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

2. ปรับหาปริมาณสัดส่วนของซิงก์ต่อไทเทเนียมที่เหมาะสม

รายการอ้างอิง

- (1) Wu, J.J. and Tseng, C.H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. Applied Catalysis B 66 (2006): 51.
- (2) Wang, Y.W., Zhang, L.Z., Deng, K.J., Chen, X.Y., and Zou, Z.G. Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorod superstructures. The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007): 2709.
- (3) Aal, A.A., Barakat, M.A., and Mohamed, R.M. Applied Surface Science 15 (2008): 4577.
- (4) Zhang, M., An, T., Liu, X., Hu, X., Sheng, G., Fu, J. Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization. Materials Letters 64 (2010): 1883-1886.
- (5) Liao, D.L., Badour, C.A., Liao, B.Q. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 194 (2008): 11-19.
- (6) Janitabar-Darzi, S., Mahjoub, A.R. Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol-gel prepared nanostructured ZnO/TiO₂ composites. Journal of Alloys and Compounds 486 (2009): 805-808.
- (7) Huh, A.J. and Kwon, Y.J. "Nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. Journal of Controlled Release 156 (2011): 128-145.
- (8) Byrappa, K. and Yoshimura, M. Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 2001.
- (9) Marci, G., et al. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. Surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regime. Journal of Physical Chemistry B 105 (2001): 1033-1040.

- (10) Mori, K. Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis. Journal of Social Powder Technology 41 (2004): 750-756.
- (11) Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group [Online]. Available from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html/>. [2007, August 11]
- (12) Wikipedia. Zinc Oxide [Online]. Available from: en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide [2012, October 1]
- (13) Fujishishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T. TiO₂ Photocatalysis Fundamental and applications. BKC, Inc., 1999.
- (14) ดร.สุพิณ แสงสุข. ผลเสียของซิงก์ออกไซด์ [Online]. 2010. Available from: <http://ryusaki.siam2web.com/?cid=627782> [28 กุมภาพันธ์ 2555]
- (15) Morkoc, H. and Özgür, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- (16) Chemexplore. Electron-Doped Antifluorites as Superconductors [Online]. 2010. Available from: <http://www.chemexplore.net/antifluorites.htm> [2012, May 3]
- (17) Andrew, R., Barron, K., and Carissa, S. Crystal Structure [Online]. 2010. Available from: <http://cnx.org/content/m16927/latest/> [2012, May 3]
- (18) Forward Mail. UV [Online]. 2010. Available from: <http://www.homesolariums.com> [2012, Oct 7]
- (19) Pradthana. กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process) [Online]. 2008. Available from: <http://pradthana.wordpress.com> [3 ตุลาคม 2555]
- (20) Kaneko, M. and Okura, I. Photocatalysis Science and Technology. February 2002.
- (21) McNulty, G. Production of titanium dioxide [Online].
- (22) Yang Yang Zhang. TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Applications [Online]. 2010. Available from: <http://yangyang.blog.usf.edu> [2011, Jul 5]
- (23) ณัฐพรรณ สิริวาทินกอบกุล. การสังเคราะห์และการหาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงไทเทเนียมดัดแปรด้วยทองแดงและเหล็ก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ , จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.

- (24) Wang, H., Wu, Z., Liu, Y., and Sheng, Z. The characterization of ZnO–anatase–rutile three-component semiconductor and enhanced photocatalytic activity of nitrogen oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 287 (2008): 176-181.
- (25) Ku, Y., Huang, Y.-H., and Chou, Y.-C. Preparation and characterization of ZnO/TiO₂ for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 342–343 (2011): 18-22
- (26) อุบลวรรณ ชูติพันธุ์ภิญโญ . การสังเคราะห์อนุภาคแอนาเทสขนาดนาโนจากผงไทล์เซิงพาณิชย์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ , สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- (27) Kolen'ko, Y. V., Burukhin, A. A., Churagulov, B. R., and Oleynikov, N. N. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions. *Materials Letters* 57 (2003): 1124-1129.
- (28) Chen, Y., Yu, R., Shi, Q., Qin, J., and Zheng, F. Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters. *Materials Letters* 61 (2007): 4438-4441.
- (29) Xu, X., Wang, J., Tian, J., Wang, X., Dai, J., and Liu, X. Hydrothermal and post-heat treatments of TiO₂/ZnO composite powder and its photodegradation behavior on methyl orange. *Ceramics International* 37 (2011): 2201-2206.
- (30) Lim, C. S. Synthesis and characterization of TiO₂-ZnO nanocomposite by a two-step chemical method. *Journal of Ceramic Processing Research* 11 (2010): 631-635.
- (31) Tian, J., Chen, L., Dai, J., Wang, X., Yin, Y., and Wu, P. Preparation and characterization of TiO₂, ZnO, and TiO₂/ZnO nanofilms via sol-gel process. *Ceramics International* 35 (2009): 2261-2270.
- (32) Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandan, G., and Anandi, V. Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light. *Materials Research Bulletin* 46 (2011): 1586-1592.

- (33) Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., and He, D. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. Journal of Hazardous Materials 155 (2008): 572-579.
- (34) Panpa, W., Sujaridworakun, P., and Jinawath, S. Photocatalytic activity of TiO₂/ZSM-5 composites in the presence of SO₄²⁻ ion. Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008): 271-276.
- (35) Xu, H., et al. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. Ceramics International 30 (2004): 93-97.
- (36) Degen, A. and Kosec, M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000): 667-673.
- (37) Liu, J., Huang, X., Li, Y., Duan, J., and Ai, H. Large-scale synthesis of flower-like ZnO structures by a surfactant-free and low-temperature process. Materials Chemistry and Physics 98 (2006): 523-527.
- (38) Marci, G., et al. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 1. Surface and bulk characterization. Journal of Physical Chemistry B 105 (2001): 1026-1032.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก-1 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Anatase TiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-089-4921

Pattern : 01-089-4921		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
<p>TiO_2</p> <p>Titanium Oxide Anatase, syn</p>		2 θ	i	h	k	l
		25.356	999	1	0	1
		37.013	49	1	0	3
		37.847	159	0	0	4
		38.644	69	1	1	2
		48.145	221	2	0	0
		53.974	138	1	0	5
		55.186	135	2	1	1
		62.242	19	2	1	3
		62.812	88	2	0	4
		68.878	47	1	1	6
		70.458	44	2	2	0
		74.179	4	1	0	7
		75.202	66	2	1	5
		76.221	98	3	0	1
		80.873	2	0	0	8
		82.357	4	3	0	3
		82.868	28	2	2	4
		83.365	12	3	1	2
<p>Lattice : Body-centered tetragonal</p> <p>S.G. : I41/amd (141)</p> <p>a = 3.77700</p> <p>c = 9.50100</p> <p>Z = 4</p>		<p>Mol. weight = 79.90</p> <p>Volume [CD] = 135.54</p> <p>Dx = 3.915</p> <p>Mcor = 5.04</p>				
<p>ICSD collection code: 076173</p> <p>Remarks from ICSD/ICSD: REM M PDF 21-1272.</p> <p>Test from ICSD: No R value given.</p> <p>Test from ICSD: At least one TF missing.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Legrand, C., Delville, J., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., volume 236, page 944 (1953)</p> <p>Calculated from ICSD using POWD-12++</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS:FOM : F18=1000(0.0001,20)</p>		<p>Filter : Not specified</p> <p>d-sp : Calculated spacings</p>				

ตารางที่ ก-2 แสดงค่า 2θ , intensity และ hkl ของ Rutile TiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-073-1782

Pattern : 01-073-1782		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
$\text{TiO}_{1.95}$ Titanium Oxide Rutile, syn		2θ	i	h	k	l
		27.440	969	1	1	0
		36.079	462	1	0	1
		39.197	59	2	0	0
		41.240	175	1	1	1
		44.050	51	2	1	0
		54.325	446	2	1	1
		56.635	139	2	2	0
		62.751	59	0	0	2
		64.058	64	3	1	0
		65.517	3	2	2	1
		69.012	134	3	0	1
		69.797	68	1	1	2
		72.427	10	3	1	1
		74.413	2	3	2	0
		76.536	13	2	0	2
		79.830	7	2	1	2
		82.348	27	3	2	1
		84.265	20	4	0	0
		87.496	6	4	1	0
		89.552	42	2	2	2
Lattice : Tetragonal S.G. : P42/mnm (136) a = 4.59300 c = 2.95900 Z = 2		Mol. weight = 79.10 Volume [CD] = 62.42 Dx = 4.208 Icor = 3.45				
ICSD collection code: 024294 Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Remarks from ICSD/ICSD: XDP Sample preparation: Prepared from Ti-sponge. Additional pattern: See PDF 16-934. Remarks from ICSD/ICSD: Cell for $\text{TiO}_1.97$: 4.603, 2.960. Data collection flag: Ambient.						
Andersson, S., Collen, B., Kuzlenskiya, U., Magneli, A., Acta Chem. Scand., volume 11, page 1641 (1957) Calculated from ICSD using POWD-12++						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F20=1000(0.0002,20)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

ตารางที่ ก-4 แสดงค่า $d(A)$, intensity และ hkl ของ Anatase TiO_2 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-021-1272

Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540598		Quality : High		
<p>TiO_2</p> <p>Titanium Oxide Anatase, syn</p>		$d(A)$	i	h	k	l
		3.52000	100	1	0	1
		2.43100	10	1	0	3
		2.37800	20	0	0	4
		2.33200	10	1	1	2
		1.89200	35	2	2	0
		1.69900	20	1	0	5
		1.66650	20	1	1	1
		1.49300	4	1	1	3
		1.48080	14	2	0	4
		1.36410	6	1	1	6
		1.33780	6	2	2	0
		1.27950	2	1	0	7
		1.26490	10	2	2	1
		1.25090	4	3	0	1
		1.18940	2	0	0	8
		1.17250	2	3	0	3
		1.16840	6	2	2	4
		1.16080	4	3	1	2
		1.06000	2	2	1	7
		1.05170	4	3	0	5
		1.04360	4	3	2	1
		1.01820	2	1	0	9
		1.00700	2	2	0	8
		0.99670	2	3	2	3
		0.95550	4	3	1	6
		0.94640	4	4	0	0
		0.92460	2	3	0	7
		0.91920	2	3	2	5
		0.91380	2	4	1	1
		0.89660	4	2	1	9
		0.88900	2	2	2	8
		0.88190	2	4	1	3
		0.87930	2	4	0	4
		0.84640	2	4	2	0
		0.83080	2	3	2	7
		0.82680	4	4	1	5
		0.81020	2	3	0	9
		0.79740	4	4	2	4
		0.79280	2	0	0	12
<p>Lattice : Body-centered tetragonal</p> <p>S.G. : I41/amd (141)</p> <p>a = 3.78520</p> <p>c = 9.51390</p> <p>Z = 4</p>		<p>Mol. weight = 79.90</p> <p>Volume [CD] = 136.31</p> <p>Dx = 3.893</p> <p>I/cor = 3.30</p>				
<p>Color: Colorless</p> <p>Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.</p> <p>General comments: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.</p> <p>Additional pattern: Validated by calculated pattern.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Additional pattern: See ICSD 9852 (PDF 71-1186).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 82 (1969)</p>						
<p>Radiation :</p> <p>SS/FOM: F30= 74(0.0116,35)</p>		<p>Filter: Not specified</p> <p>d-sp: Not given.</p>				

ภาคผนวก ข

ตารางที่ ข-2 แสดงค่าองค์ประกอบทางเคมี จากการวิเคราะห์ด้วย XRF ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.5:1

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt.%)
TiO ₂	62.438
ZnO	37.392
SO ₃	0.068
ZrO ₂	0.057
Nb ₂ O ₅	0.045

ตารางที่ ข-2 แสดงค่าองค์ประกอบทางเคมี จากการวิเคราะห์ด้วย XRF ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.1:1

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt.%)
TiO ₂	89.209
ZnO	10.295
Al ₂ O ₃	0.141
SiO ₂	0.099
P ₂ O ₅	0.014
SO ₃	0.082
Cl	0.026
CaO	0.014
ZrO ₂	0.071
Nb ₂ O ₅	0.05

ตารางที่ ข-3 แสดงค่าองค์ประกอบทางเคมี จากการวิเคราะห์ด้วย XRF ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ P-25 ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.1:1

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt.%)
TiO ₂	90.517
ZnO	9.393
SiO ₂	0.026
SO ₃	0.03
Cl	0.034

ตารางที่ ข-4 แสดงค่าองค์ประกอบทางเคมี จากการวิเคราะห์ด้วย XRF ของวัสดุเชิงประกอบซิงก์ออกไซด์/ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารละลายซิงก์ซัลเฟตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (สารละลายไทเทเนียมออกไซด์ซัลเฟต 1 โมลาร์ ตกตะกอนด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์ ที่ค่าพีเอช 7 ไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง) ที่สัดส่วนโดยโมลของซิงก์ต่อไทเทเนียมเท่ากับ 0.1:1

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt.%)
TiO ₂	89.689
ZnO	9.718
Al ₂ O ₃	0.041
SiO ₂	0.059
P ₂ O ₅	0.065
SO ₃	0.065
Cl	0.03
CaO	0.015
Fe ₂ O ₃	0.06
Nb ₂ O ₅	0.064
SnO ₂	0.194

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ชีนนภา กิตติสิทธิพงษ์ เกิดวันที่ 21 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2529 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในปี 2551 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี 2553 และสำเร็จการศึกษาในเดือนกุมภาพันธ์ปี 2556

นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “Hydrothermal synthesis and characterization of TiO_2 and ZnO photocatalyst powders” ในการประชุมทางวิชาการ The 7th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress (MPSGC) ระหว่างวันที่ 12-14 ธันวาคม พ.ศ. 2554 จัดโดย National University of Singapore

นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “EFFECT OF Zn:Ti ON THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO / TiO_2 COMPOSITE PREPARED BY HYDROTHERMAL PROCESS” ในการประชุมทางวิชาการ The 6th Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON 2012) ระหว่างวันที่ 11-13 มกราคม พ.ศ. 2555 จัดโดยภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ สมาคมเคมีแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์ ณ โรงแรมดิเอมเพรส เชียงใหม่ และได้รับการตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding ใน PACCON2012 หน้า 1175-1177

นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO PARTICLES PREPARED FROM VARIOUS PRECURSORS BY HYDROTHERMAL PROCESS” ในการประชุมทางวิชาการ International Conference on Traditional and Advanced Ceramics ICTA2012 ระหว่างวันที่ 22-25 สิงหาคม พ.ศ. 2555 ณ โรงแรมดิเอมเมอรัล และได้รับการตอบรับตีพิมพ์ผลงานแบบ Journal ของ Suranaree Journal of Science and Technology (Suranaree J. Sci. Technol.: SJST)

นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง “The influence of precursors and precipitant concentration on the morphology and photocatalytic activity of ZnO particles prepared by hydrothermal process” ในการประชุมทางวิชาการ The 2nd Joint Symposium CU-NUT ระหว่างวันที่ 11-12 ตุลาคม พ.ศ. 2555 ณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย