

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การเตรียมและการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่
เจือด้วยโลหะเงิน



นางสาวณัฐกาญจน์ ปัญญาสุรณกิจ
นางสาวเบญจพร เดชวรสุทธิ
นางสาวพิศุลกาญจน์ วิสุทธีวรรณ

2/คค.
ว.322/1
2550

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 107872
วัน,เดือน,ปี. - 8 ส.ย. 2553

b...12213640
i.....

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2550


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Preparation and characterisation of Silver Doped titanium Nano-powder

Miss Nattakarn Panyanusornkit

Miss Benjaporn Dejjorrasutthi

Miss Pikulkarn Wisutthiwan



A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Bachelor of Science
Department of industrial chemistry
Faculty of Science
King Mongkut's Insututute of Technology Ladkrabang
Academic Year 2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


โครงการพิเศษ การเตรียมและการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงนาโน
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

นักศึกษา นางสาวณัฐกาญจน์ ปัญญาอนุสรณ์กิจ
นางสาวเบญจพร เดชวรสุทธิ
นางสาวพิศุลกาญจน์ วิสุทธิวรรณ

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์
สาขา เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา 2550
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สามารถ คงทวีเลิศ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ	
กรรมการ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย	
กรรมการ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร	


.....
(ผศ.ดร.ชลอ จารุสุทธิรักษ์)
หัวหน้าภาควิชาเคมี

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมและการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน
นักศึกษา	นางสาวณัฐกาญจน์ ปัญญาสุรณิกิจ รหัสนักศึกษา 47050635 นางสาวเบญจพร เดชวรสุทธิ รหัสนักศึกษา 47050640 นางสาวพิศุกกาญจน์ วิสุทธิวรรณ รหัสนักศึกษา 47050644
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
พ.ศ.	2550
อาจารย์ผู้ควบคุมโครงการพิเศษ	ดร.สามารถ คงทวีเลิศ

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษฉบับนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาผลของกระบวนการการเตรียม และการเจือโลหะเงินที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ไทเทเนียม(IV) ไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium(IV) isopropoxide) สารละลายไอโซโพรพานอล (2-Propanol) กรดอะซิติก (Glacial acetic acid) และสารละลายอะซิโตน (Acetylacetone) เป็นสารตั้งต้น สารละลายตั้งต้นเตรียมโดยผ่านกระบวนการโซลเจล (Sol-gel) จากนั้นใช้เทคนิคการระเหยแห้งเพื่อเปลี่ยนสารละลายโซลให้เป็นเจลตั้งต้นสำหรับการเตรียมผงละเอียด พฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (TG-DTA) ตรวจสอบความบริสุทธิ์ และความเป็นผลึกของผงละเอียดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) จากนั้นขนาดอนุภาคและค่าคงตัวผลึกจะถูกระบุโดยใช้สมการของเชียร์เลอร์ (Scherrer equation) และวิธีการของ Spurr-Meyers ตามลำดับ ผลของพฤติกรรมทางความร้อนและการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยืนยันได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดอนาเทสและรูไทล์อยู่ในช่วง 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงพบว่าขนาดของอนาเทสใหญ่กว่ารูไทล์ ค่าแลตทิทพารามิเตอร์ของอนาเทสและรูไทล์เพิ่มขึ้น ในขณะที่สัดส่วนของโลหะเงินที่เจือและอุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น และสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นในทุกความเข้มข้นของโลหะเงิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Preparation and characterisation of Silver Doped titanium Nano-powder
Name	Miss Nattakarn Panyanusornkit Miss Benjaporn Dejworrassutthi Miss Pikulkarn Wisutthiwan
Department	Chemistry, Faculty of Science
Program	Industrial Chemistry
Academic Year	2007
Special Project Adviser	Dr. Samart Kongtaweelert

ABSTRACT

This special project is aimed to preparation and characterisation of silver doped titanium nano-powder. The titanium (IV) isopropoxide, 2-propanol, glacial acetic acid and acetylacetone were used as starting materials. The precursor solutions were prepared via sol-gel process. Then evaporation to dryness technique was used to transfer sol-solution to xero-gel for powders preparation precursor. The thermal behaviors of xero-gel were analyzed by thermal gravimetric analyzer (TGA) and differential thermal analyzer (DTA). The purification and crystallization of calcined powders were characterized by X-ray diffraction technique. Thence the effects of Ag-doping particle size on and lattice parameter of Ag-TiO₂ powders were investigated by Scherrer equation and Spurr-Meyers method respectively. The results of X-ray diffraction and thermal behaviors confirmed that the TiO₂ and Ag-TiO₂ components in anatase and rutile treated at 400 to 700 °C. The measured full widths at half maximum (FWHM) of TiO₂ and Ag-TiO₂ were slightly larger in anatase structure than in the rutile structure. The lattice parameters of anatase and rutile structure were slightly increased while increase amount of Ag and calcining temperature. The Rutile weigh fractions were increased with increasing calcining temperature in every Ag ratio.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ดร.สามารถ คงทวีเลิศ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอดจนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย และ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร อาจารย์คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษที่กรุณาตรวจทานและแก้ไขโครงการฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ นางสาวอุษา สุขชา ที่กรุณาให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอดจนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้และให้คำปรึกษาโดยตลอดมา

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกฝ่ายที่เอื้อเพื่อความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือให้การดำเนินโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วง และที่มิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทางคณะผู้จัดทำจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวณัฐกาญจน์ ปัญญาอนุสรณ์กิจ

นางสาวเบญจพร เดชวรสุทธิ

นางสาวพิกุลกาญจน์ วิสุทธิวรรณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 โครงสร้างผลึก	4
2.2 ข้อมูลเบื้องต้นของสารไทเทเนียมไดออกไซด์	6
2.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมี	7
2.2.1.1 สมบัติทางกายภาพ	7
2.2.1.2 สมบัติทางเคมี	8
2.3 โลหะเงิน	10
2.3.1 การเจือ (Doping) โลหะเงินในไทเทเนียมไดออกไซด์	11
2.3.1.1 ชนิดของการเจือ	11
2.3.1.2 ผลของขนาดอะตอมและไอออนต่อการเจือ	12
2.3.1.3 ผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์	13
2.4 เทคนิคการเตรียมผงละเอียดในระดับนาโนเมตร	14
2.4.1 วิธีการตกตะกอน	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล	16
2.4.3 วิธีการทำให้แห้งแบบละออง	16
2.4.4 วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง	17
2.4.5 วิธีแบบไซล-เจล	18
2.5 ประโยชน์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์	23
2.5.1 เม็ดสี	23
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง	23
2.5.3 การใช้งานอื่นๆ	24
2.6 เครื่องที่ใช้ในการทดสอบ	25
2.6.1 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกซ์	25
2.6.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตรมิเตอร์	26
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
<u>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</u>	
3.1 สารเคมี	33
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	33
3.3 วิธีการทดลอง	34
3.3.1 การเตรียมสารละลายไซลเจลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน	34
3.3.2 การเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน และศึกษาการเปลี่ยนทางความร้อนของเจลตั้งต้น	35
3.3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อผงละเอียด Ag-TiO ₂	35
3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิลเวอร์	37
3.3.5 ปัจจัยที่ทำการศึกษา	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
4.1 ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน	39
4.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด	41
4.3 ผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์	49
4.4 ผลการคำนวณขนาดอนุภาค	52
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	54
5.2 ข้อเสนอแนะ	55
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาตรไทเทเนียมไดออกไซด์	56
ภาคผนวก ข การคำนวณหาซิลเวอร์ไนเตรด	57
ภาคผนวก ค การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์	58
ภาคผนวก ง การคำนวณค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์	61
ภาคผนวก จ คำนวณหาขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยโลหะเงิน	62
เอกสารอ้างอิง	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]	5
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางกลของไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]	6
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]	7
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์[4]	7
ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติที่สำคัญของโลหะเงิน[7]	11
ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการเตรียมผงไทเทเนียมในแต่ละวิธี [8]	22
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณซิลเวอร์ในเตรตที่ใช้ในการเจือ	34
ตารางที่ 5.1 ผลการคำนวณข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ง) รูไทล์ (ข) อนาเทส (ค) บรูคไคท์ [3]	4
รูปที่ 2.2 แสดงการเกิด h^+ และ e^- ของ TiO_2 เมื่อได้รับพลังงานแสง[5]	8
รูปที่ 2.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 [6]	9
รูปที่ 2.4 แผนภาพพลังงานของ TiO_2 และศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ที่สอดคล้องกับพลังงาน[6]	10
รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะเงิน [7]	10
รูปที่ 2.6 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น และ พี [8]	12
รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงลำดับของกระบวนการเตรียมผงด้วยเทคนิคการตกตะกอน [11]	15
รูปที่ 2.8 ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [11]	16
รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมผงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละออง [11]	17
รูปที่ 2.10 ผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆที่ได้จากเทคนิคโซล-เจล [12]	18
รูปที่ 2.11 กระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล แบบ(ก) พอลิเมอร์ และ (ข)คอลลอยด์ [12]	21
รูปที่ 2.12 ลักษณะของเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกซ์ (TGA) [28]	25
รูปที่ 2.13 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) [14]	26
รูปที่ 2.14 ภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [14]	27
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนแสดงการเตรียมสารละลายโซลเจลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน	36
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและศึกษาการเปลี่ยนแปลงความร้อนของเจลตั้งต้น	37
รูปที่ 4.1 แผนภาพ TG/DTA	40
รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์	42
รูปที่ 4.3 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 0.5%โดยโมล	42
รูปที่ 4.4 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 1.0%โดยโมล	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.5 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย โลหะเงิน1.5%โดยโมล	43
รูปที่ 4.6 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 2.0%โดยโมล	44
รูปที่ 4.7 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ เจือด้วยโลหะเงินที่ 2.5 %โดยโมล	44
รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 400 องศาเซลเซียส	46
รูปที่ 4.9 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส	46
รูปที่ 4.10 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส	47
รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส	47
รูปที่ 4.12 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส	48
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับความเข้มข้นของโลหะเงินที่ ผลต่อโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.14 กราฟแสดงระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับความเข้มข้นของโลหะเงินที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์	50
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงระหว่างร้อยละของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์กับอุณหภูมิแคลไซน์	51
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส	53
รูปที่ 4.17 กราฟแสดงระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์	53

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย [1]

ในปัจจุบันนี้แนวโน้มความสนใจเกี่ยวกับการสังเคราะห์และพัฒนาวิธีการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ให้ได้ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรและรูปร่างผลึกที่ต้องการได้เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก เนื่องจากสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคและโครงสร้างผลึก โดยโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนียม (Titania) ในรูปของผลึกที่สำคัญ 3 รูปคือ บรูคไคท์ (brookite), รูไทล์ (rutile) และ อนาเทส (anatase) โดยที่ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติแต่ได้มาจาก ilmenite หรือ leucocene ores ซึ่งเป็นแร่สีดาชนิดหนึ่งซึ่งมีไอรอนไทเทเนต (FeTiO_3) เป็นองค์ประกอบหลัก จากรายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำไปใช้ประโยชน์และศึกษาอย่างแพร่หลายมีอยู่ 2 รูป คือ อนาเทสและรูไทล์ ซึ่งในการทดลองนี้สนใจศึกษาโครงสร้างผลึกของอนาเทสและจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าการนำผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ในการทำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photo-catalytic) มีเพียง 2 รูป คือ รูไทล์ และ อนาเทส ขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (band energy) ของผลึกแบบรูไทล์มีค่าประมาณ 3.00 eV ซึ่งไม่เหมาะสมที่จะนำมาเป็นตัวแคตตาลิสต์ เพราะเกิดอัตราการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (hole) ค่อนข้างสูง และมีความสามารถในการดูดติดผิวต่ำกว่าอนาเทส ที่มีขนาดของช่องว่างแถบพลังงานมากกว่า (band energy 3.23 eV) ในปัจจุบันจึงนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในโครงสร้างผลึกอนาเทสมากกว่าแบบอื่น การประยุกต์ใช้งานของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีหลายประเภทด้วยกัน ใช้ทำเป็นตัวตรวจวัด (sensor) ยกตัวอย่างเช่น เซนเซอร์สำหรับแก๊สออกซิเจนซึ่งอยู่ในรูปของวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำและความต้านทานไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์กับออกซิเจนในบรรยากาศ โดยที่ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเป็นตัวตรวจจับจำนวนของออกซิเจนในบรรยากาศได้ การนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาเป็นวัสดุที่ใช้ทำสีซึ่งเป็นการประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางของไทเทเนียมไดออกไซด์อีกอย่างหนึ่งเพื่อใช้สำหรับการเตรียมสีงานให้มีความขาวหรือทึบแสง เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ต้องรองรับการทาหรือเขียน (paints) เคลือบ (coating) ในกลุ่มพลาสติก กระดาษ หมึกพิมพ์ เส้นใยอาหาร และรวมถึงในเครื่องสำอาง ซึ่งมีความสามารถในการเรืองของสมบัติทางแสงโดยที่มีค่าดัชนีหักเหที่สูง และยังมีการนำมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (photocatalysis) ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์มีความไวต่อแสง จึงสามารถใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อที่จะแยกสลายวัสดุที่เป็นสารอินทรีย์ที่มีอันตรายและสามารถที่จะกำจัด NO_x ออกไปในบรรยากาศได้ จึงได้มีการประยุกต์

นำมาใช้งาน คือ ใช้เป็นสารต้านทานแบคทีเรีย การฆ่าเชื้อด้วยตัวเอง สารดับกลิ่น สารทำความสะอาดด้วยตัวเอง สารป้องกันการเกาะกันของน้ำ และทำให้อากาศและน้ำบริสุทธิ์ และเมื่อนำมาทำเป็น electrode coating ในกระบวนการโฟโตแคตาลีซิสสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการแยกทางไฟฟ้าของน้ำจนกระทั่งได้ไฮโดรเจนและออกซิเจน [1]

นอกจากนี้ประโยชน์ของสารประกอบประเภทไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน ซึ่งโดยลำพังแล้วไทเทเนียมไดออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพสมบูรณ์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [1] แต่หากมีออกไซด์ของโลหะอัลคาไลอื่น ๆ ร่วมอยู่ด้วยจะทำให้ของผสมที่ได้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่างไว (active site) เกิดขึ้นจากความไม่สมบูรณ์ (defect) ในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่อมีออกไซด์ชนิดอื่นเจืออยู่ด้วย ซึ่งจากรายงานการวิจัยพบว่า สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือไอออนของโลหะบางตัวที่มีสมบัติเหมาะสมลงไปโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากการเจือไอออนโลหะจะช่วยลดอัตราการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (Hole) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเชิงแสงได้ ทำให้สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ดีขึ้น ที่ผ่านมามีไอออนโลหะ Fe^{3+} , Pt^{4+} และ V^{5+} ได้มีการศึกษาผลการเจือลงในไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างกว้างขวาง สำหรับโลหะเงิน (Ag) และไอออนของโลหะเงิน (Ag^{+}) ก็ได้รับความสนใจเช่นเดียวกันเนื่องจากโลหะเงินมีสมบัติเฉพาะที่น่าสนใจคือ มีค่าการต้านทานทางไฟฟ้าที่ต่ำและสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ดี จึงมีความพยายามที่จะทำการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย ควบคู่ไปกับการปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง แต่จำนวนของงานวิจัยที่ศึกษาผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นยังมีปริมาณน้อยและความเข้าใจในกลไกของการเจือรวมถึงปริมาณของโลหะเงินต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นก็ยังมีอยู่น้อยมาก

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินด้วยกระบวนการโซลเจล
2. เพื่อศึกษาผลของสภาวะการเตรียมต่อการเกิดโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน
3. เพื่อศึกษาผลของการเติมโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาและค้นคว้าหัวข้องานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาปริมาณของซิลเวอร์ไนเตรดที่ใช้ว่ามีผลต่อไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างไร
3. ศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผลาญของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ในโครงสร้างผลึกอนาเทสที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. สามารถพัฒนาแนวทางวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์ผงไทเทเนียมไดออกไซด์
3. สามารถนำวิธีการที่พัฒนานี้ไปใช้ประโยชน์ในการประยุกต์การสังเคราะห์ผงของสารอื่นได้

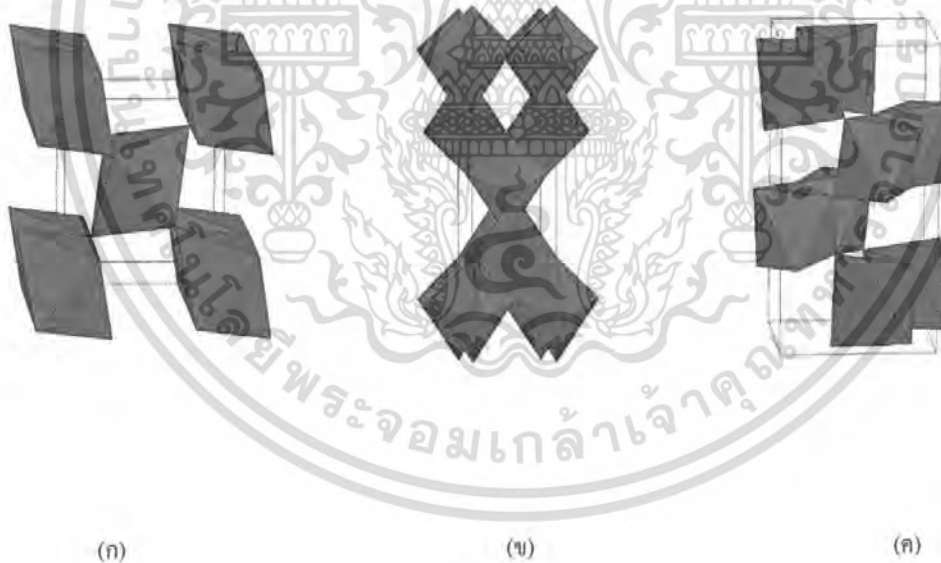
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 โครงสร้างผลึก (Crystal structure) [3]

โครงสร้างของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งสูตรโมเลกุลทั่วไปคือ TiO_2 ซึ่งทั้งรูไทล์และอะนาเทสมีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal ประกอบด้วยไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_6^{2-}) ออกตะฮีดรอล โดยที่จะมีไอออน Ti^{4+} อยู่ในช่องว่างออกตะฮีดรอลของออกไซด์ไอออน แต่การเชื่อมกันของไทเทเนียมกับออกซิเจนของทั้งรูไทล์และอะนาเทสนั้นมีความแตกต่างกัน ซึ่งการต่อกันนั้นมีผลต่อการสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ คือ การใช้ร่วมกันที่ขอบ มุม ซึ่งรูไทล์นี้มีการเชื่อมกันที่ขอบและมุม ขอบทั้งสองของออกตะฮีดรอล อยู่ในลักษณะตรงกันข้ามกัน และการเชื่อมกันจะผ่านอะตอมของออกซิเจน อย่างไรก็ตามอะนาเทสนั้นไม่มีการใช้ร่วมกันที่มุมแต่ขอบทั้งสองจะถูกใช้ร่วมกันต่อหนึ่งออกตะฮีดรอล ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (ก) รูไทล์ (ข) อะนาเทส (ค) บรูคไคท์ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์ [2]

Titanium dioxide	TiO ₂ (rutile)	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (brookite)
From Wt.	79.89	79.89	79.89
Z	2	4	8
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Point Group	4/mmm	4/mmm	4/mmm
Space Group	P42/mnm	I41/amd	Pbca
unitcell	TiO ₂ (rutile)	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (brookite)
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	-	-	5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Vol	62.07	136.25	257.38
Molar Vol.	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123

a b c = ความยาวด้านของผลึก (lattice constant)

z = จำนวนอะตอม (atomic number)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ข้อมูลเบื้องต้นของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ [2]

สารไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพ ทางกล และทางแสง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และตารางที่ 2.3 ต่อไปนี้

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพและทางกลของไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]

Property	
Name	Titanium Dioxide
Molecular weight	79.9
Color	white
Density	4 gcm ⁻³
Porosity	0%
Modulus of Rupture	140 MPa
Compressive Strength	680 MPa
Poisson's Ratio	0.27
Fracture Toughness	3.2 MPa.m ^{-1/2}
Shear Modulus	90 GPa
Modulus of Elasticity	230 GPa
Microhardness	880
Resistivity (25 °C)	10 ¹² ohm.cm
Resistivity (700 °C)	2.5 × 10 ⁴ ohm.cm
Dielectric Constant (1MHz)	85
Dissipation factor (1MHz)	5 × 10 ⁻⁴
Dielectric strength	4 kVmm ⁻¹
Thermal expansion (RT-1000 °C)	9 × 10 ⁻⁶
Thermal Conductivity (25 °C)	11.7 WmK ⁻¹

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]

Phase	Refractive index	Density (g.cm ⁻³)	Crystal structure
Anatase	2.49	3.84	Tetragonal
Rutile	1.903	4.26	Tetragonal

2.2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมี (Physical and chemical properties)

โครงสร้างแบบรูไทล์ อนาเทส และบรูคไคท์ของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติเฉพาะที่แตกต่างกัน ซึ่งจะแยกพิจารณาเป็นสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมีดังนี้

2.2.1.1 สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) [1]

โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์มากที่สุด ส่วนโครงสร้างแบบอนาเทสและบรูคไคท์จะมีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำเท่านั้น นอกจากนี้โครงสร้างหลักทั้ง 3 แบบ มีสมบัติทางกายภาพที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 2.4

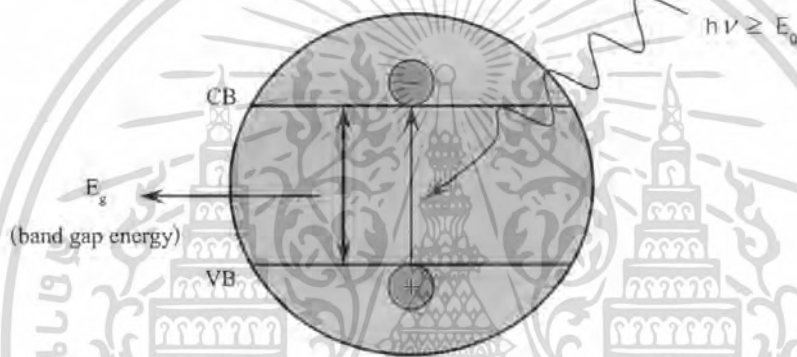
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์ [4]

Properties	Rutile	Anatase	Brookite
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Density, g/cm ³	4.24	3.83	4.17
Hardness, Mohs scale	5.5 - 6	5.5 - 6	7 - 7.5
Refractive index	2.71	2.52	-
Melting point	1858 °C	Changes to rutile at high temperature	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1.2 สมบัติทางเคมี (Chemical properties) [1, 5-26]

โครงสร้างแบบอนาเทกและรูไทล์มีสมบัติทางเคมีที่น่าสนใจคือ สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับพลังงานแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ($\lambda < 390\text{ nm}$) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) สารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์จะดูดกลืนพลังงานเท่ากับช่องว่างพลังงาน (Energy gap) ทำให้อิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์ (Valence band) ถูกกระตุ้นขึ้นไปสู่แถบการนำ (Conduction band) ส่งผลให้มีอิเล็กตรอน (e^-_{CB}) ในแถบการนำ และมีโฮล (h^+_{VB}) หรืออิเล็กตรอนิกเวเลนซ์เกิดขึ้นในแถบเวเลนซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการเกิด h^+ และ e^- ของ TiO_2 เมื่อได้รับพลังงานแสง [5]

เมื่อบริเวณผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์สัมผัสกับน้ำ (H_2O) และออกซิเจน (O_2) ที่มีอยู่ในอากาศจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระ (Radical) ที่มีความว่องไวสูงบนผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยโมเลกุลของน้ำจะถูกออกซิไดซ์โดย h^+ เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดิคัล (OH^\bullet) ดังสมการที่ (1)

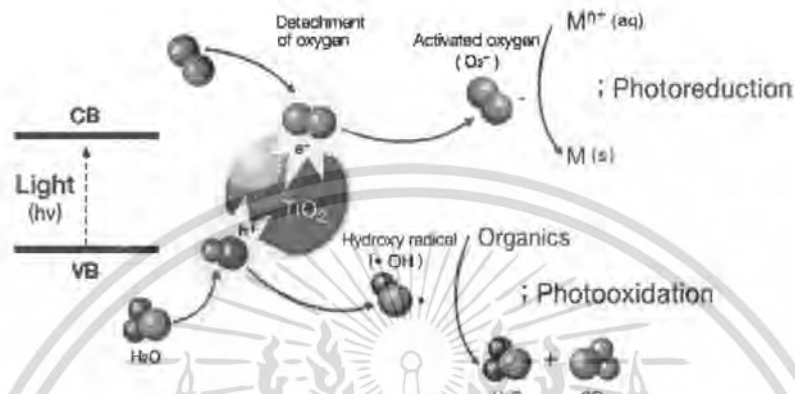


ไฮดรอกซิลแรดิคัลที่เกิดขึ้นเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงสามารถย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับ (Absorb) อยู่บนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ส่วนโมเลกุลของออกซิเจนจะถูกรีดิวซ์โดย e^- ที่อยู่ในแถบการนำพลังงานเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคัลแอนไอออน ($\text{O}_2^{\bullet -}$) ดังสมการที่ (2)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซูเปอร์ออกไซด์แรดิคอลลแอนไอออนเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ซึ่งกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) ของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3

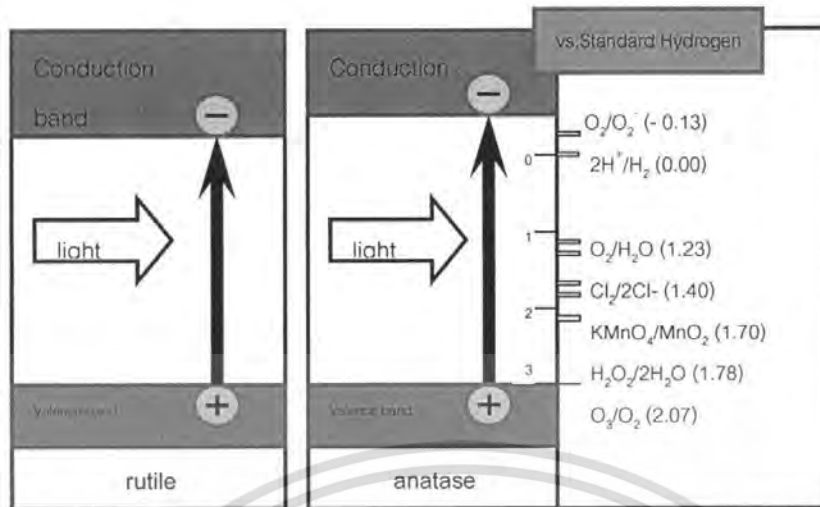


รูปที่ 2.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ TiO_2 [6]

นอกจากนี้สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ยังสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดสมบัติที่เรียกว่าชอบน้ำยิ่งยวด (Superhydrophilicity) คือเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ของพื้นผิวไปเป็นพื้นผิวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เมื่อได้รับพลังงานจากแสงอัลตราไวโอเล็ตได้อีกด้วย

จากรายงานการทดลองเกี่ยวกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) พบว่าโครงสร้างแบบอนาเทสมีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีกว่ารูไทล์ เนื่องจากโครงสร้างทั้งสองแบบมีค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (Band gap energy) ต่างกัน ซึ่งค่าพลังงานนี้เป็นค่าพลังงานแสงน้อยที่สุดที่เพียงพอต่อการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เกิดการเคลื่อนที่ สำหรับอนาเทสมีค่าช่องว่างของแถบพลังงานเป็น 3.2 eV ตรงกับความยาวคลื่น 388 nm ส่วนรูไทล์มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานเป็น 3.0 eV ตรงกับความยาวคลื่น 413 nm จากรูปที่ 2.4 พบว่าโครงสร้างแบบอนาเทสมีระดับพลังงานของแถบการนำสูงกว่ารูไทล์อยู่ 0.2 eV ซึ่งพลังงานของแถบการนำของโครงสร้างรูไทล์ใกล้เคียงกับศักย์ที่ใช้ในการรีดิวซ์น้ำให้เป็นก๊าซไฮโดรเจน แต่อนาเทสมีค่าพลังงานของแถบการนำสูงกว่าจึงมีความสามารถในการรีดิวซ์ได้ดีกว่ารูไทล์ โดยอนาเทสสามารถรีดิวซ์ออกซิเจน (O_2) ไปเป็นซูเปอร์ออกไซด์แรดิคอลลแอนไอออน (O_2^-) ที่ย่อยสลายสารประกอบอินทรีย์ได้ดีเช่นเดียวกับไฮดรอกซิลแรดิคอลล

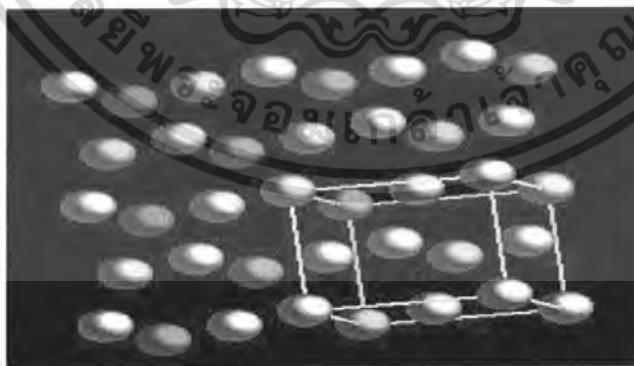
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แผนภาพพลังงานของ TiO_2 และศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ที่สอดคล้องกับพลังงาน [6]

2.3 โลหะเงิน (Silver, Ag)

เงิน (Silver) คือธาตุเคมีที่ใช้สัญลักษณ์เป็น Ag ซึ่งเป็นชื่อย่อมาจากคำในภาษาละตินว่า อาร์เจนตัม (Argentum) ในธรรมชาติพบว่าโลหะเงินจะอยู่ในรูปของแร่ที่มีสารชนิดอื่นร่วมอยู่ด้วย เช่น แร่อาร์เจนไทต์ (Argentite, Ag_2S) เป็นแร่สีดำมีธาตุกำมะถัน (Sulfur) เป็นองค์ประกอบร่วมอยู่ด้วย โดยทั่วไปแหล่งของโลหะเงินบริสุทธิ์จะได้อาจมาจากการสกัดทองแดงด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrolytic refining) ซึ่งให้เงินที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.9% โครงสร้างผลึกของโลหะเงินเป็นแบบคิวบิกเฟสเซนเตอร์ (Face-centered cubic; FCC) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และมีสมบัติที่น่าสนใจดังตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะเงิน [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติที่สำคัญของโลหะเงิน [7]

Properties	Silver, Ag
Atomic number	47
Atomic weight	107.8682 g/mol
Atomic radius	1.6 Å
Ionic radius	1.26 Å
Oxidation states	1
Crystal structure	Face-centered cubic
Color	Silver
Phase	Solid
Density	10.49g/cm ³
Melting point	1234.93K
Boiling point	2435K
Heat capacity (25°C)	25.350J/mol.K
Thermal conductivity	429W/m.K

ไอออนของโลหะเงินและสารประกอบของโลหะเงินที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรมีสมบัติที่น่าสนใจเป็นอย่างมากคือ สมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยไอออนของโลหะเงินจะแพร่ผ่านผนังเซลล์ของเชื้อแบคทีเรียเข้าไปจับกับดีเอ็นเอของแบคทีเรียทำให้โมเลกุลของดีเอ็นเอไม่สามารถเกิดการแบ่งตัวได้ และอนุภาคของโลหะเงินยังเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไทออล (-SH) ของเอนไซม์ที่ทำหน้าที่เผาผลาญออกซิเจนและพลังงาน ส่งผลให้เอนไซม์ดังกล่าวไม่ทำงาน ทำให้แบคทีเรียขาดอาหารและตายในที่สุด จากสมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียประกอบกับโลหะเงินเป็นสารที่ไม่มีพิษกับร่างกายมนุษย์ทำให้โลหะเงินที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในทางการแพทย์ อุตสาหกรรมอาหาร และเสื้อผ้า

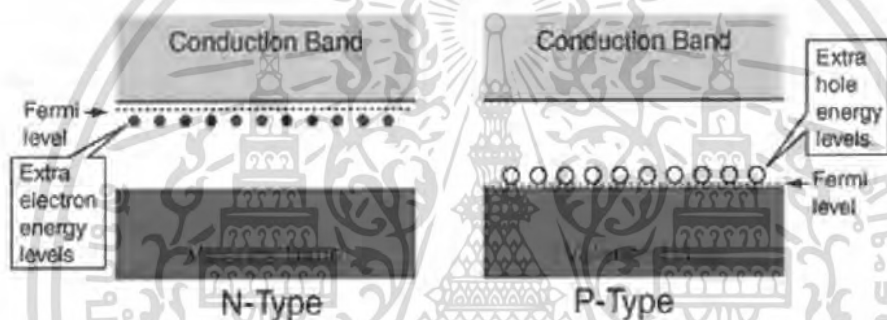
2.3.1 การเจือ (Doping) โลหะเงินในไทเทเนียมไดออกไซด์

2.3.1.1 ชนิดของการเจือ (Type of doping)

กระบวนการที่ทำการเติมสารเจือ (Impurity element) ลงไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์เรียกว่า การโด๊ป หรือการเจือปน และเรียกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการเจือแล้วว่า สารกึ่งตัวนำเจือปน (Extrinsic semiconductor) ในกระบวนการเจือปนสารเจือจะทำหน้าที่เป็นผู้ให้ (Donor)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือผู้รับ (Acceptor) เมื่อทำการเจือสารผู้ให้ซึ่งก็คือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนสูงกว่าลงไปในการกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ และระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy levels) อิสระที่เกิดจากการเจือจะอยู่ที่บริเวณส่วนบนของแถบช่องว่างทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปสู่แถบการนำได้ง่าย ดังนั้นการนำไฟฟ้าจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุลบ จึงเรียกสารกึ่งตัวนำเจือปนแบบนี้ว่า "สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น" (N-type semiconductor) ส่วนการเจือสารผู้รับ หรือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าลงไปในการกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดโฮลที่บริเวณส่วนล่างของแถบช่องว่างใกล้กับแถบวาเลนซ์ ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปยังโฮลที่เกิดจากสารเจือ ทำให้มีโฮลเกิดขึ้นที่แถบวาเลนซ์ และมีการเคลื่อนที่ของโฮลในแถบวาเลนซ์ ดังนั้นการนำไฟฟ้าจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของโฮล จึงเรียกสารกึ่งตัวนำเจือปนแบบนี้ว่า "สารกึ่งตัวนำชนิดพี" (P-type semiconductor)



รูปที่ 2.6 แสดงแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ พี [8]

2.3.1.2 ผลของขนาดอะตอมและไอออนต่อการเจือ [9]

เนื่องจากสารที่ใช้เจือแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะที่ต่างกันเช่น ขนาดของอะตอมหรือไอออน วาเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างผลึกของสารเจือ ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารเจือในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของสาร

☺ การเจือแบบการเข้าแทนที่ (Substitute solid solution) ในกรณีนี้อะตอมของสารเจือจะเข้าไปอยู่ในแลตทิซโดยการเข้าแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ โดยอะตอมของสารเจือและอะตอมในโครงสร้างที่จะถูกแทนที่จะต้องมีความคล้ายคลึงกันคือ

1. รัศมีอะตอมมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
2. มีค่าวาเลนซ์ (Valency) เท่ากัน
3. มีค่าแรงดันไฟฟ้าทางเคมี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

☺ การเจือแบบการแทรกตัว (Interstitial solid solution) ในกรณีนี้จะยอมหรือไอออนของสารเจือจะต้องมีขนาดเล็กพอที่จะสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ ทำให้โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป ดังนั้นการเจือสารดังกล่าวจึงสามารถเจือได้ในปริมาณที่น้อย

2.3.1.3 ผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ [1, 10]

เป็นที่ทราบกันดีว่า สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น โครงสร้างผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area; SSA) ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่บริเวณผิวน้ำของไทเทเนียมไดออกไซด์ และการเจือปน โดยหลักการแล้วกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้นมีอยู่ 2 วิธี วิธีการแรก คือ ปรับปรุงกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้ได้ผลผลิตที่มีสมบัติเป็นไปตามความต้องการสูงสุดภายใต้เงื่อนไขของขนาด ความสม่ำเสมอของอนุภาค และโครงสร้างผลึกที่ต้องการ ส่วนวิธีการที่สอง คือ การดัดแปลงไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ด้วยการเจืออะตอมของธาตุบางชนิดลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ จากรายงานการวิจัยพบว่า การเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันสามารถปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ เนื่องจากไอออนที่ถูกเจือเข้าไปจะทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอิเล็กตรอน ทำให้ลดอัตราการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2 เงินเป็นหนึ่งในหมู่โลหะทรานซิชันที่มีความโดดเด่นในหลายด้านจึงมีความสนใจที่จะเจือโลหะเงินลงในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากรัศมีไอออนของโลหะเงิน (Ag^+ , 126 pm) มีค่ามากกว่ารัศมีไอออนของไทเทเนียม (Ti^{4+} , 68 pm) เป็นอย่างมากส่งผลให้การเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์นั้น ไอออนของโลหะเงินไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ จึงไม่พบการรวมตัวในรูปของสารละลายของแข็ง แต่จะพบว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ไอออนของโลหะเงินจะค่อยๆ เคลื่อนที่จากภายในเกรนของไทเทเนียมมาอยู่ที่บริเวณผิวน้ำของเกรนและยังเคลื่อนที่ต่อไปที่ผิวน้ำของผงและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ และจากที่ไอออนของโลหะเงิน (Ag^+) มีศักย์รีดอกซ์สูงจึงทำให้ไอออนของโลหะเงินที่อยู่บริเวณผิวน้ำของเกรนบางส่วนถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของ Ag^0 แต่ปรากฏการณ์เหล่านี้ยังขึ้นอยู่กับขนาดของเกรนปริมาณของไอออนของโลหะเงิน และเทคนิคในการเตรียมซึ่งยังคงอยู่ในระหว่างทำการศึกษา

2.4 เทคนิคการเตรียมผลเย็ดในระดับนาโนเมตร [11]

จากการศึกษาค้นคว้าเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง พบว่าสามารถทำการเตรียมอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้หลายวิธีด้วยกัน ได้แก่

2.4.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกมาจากสารละลายโดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า "สารทำให้ตกตะกอน" (Precipitant) อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่เหมาะสม หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อลดขีดความสามารถของการละลายของระบบทำให้มีการตกตะกอนเกิดขึ้น

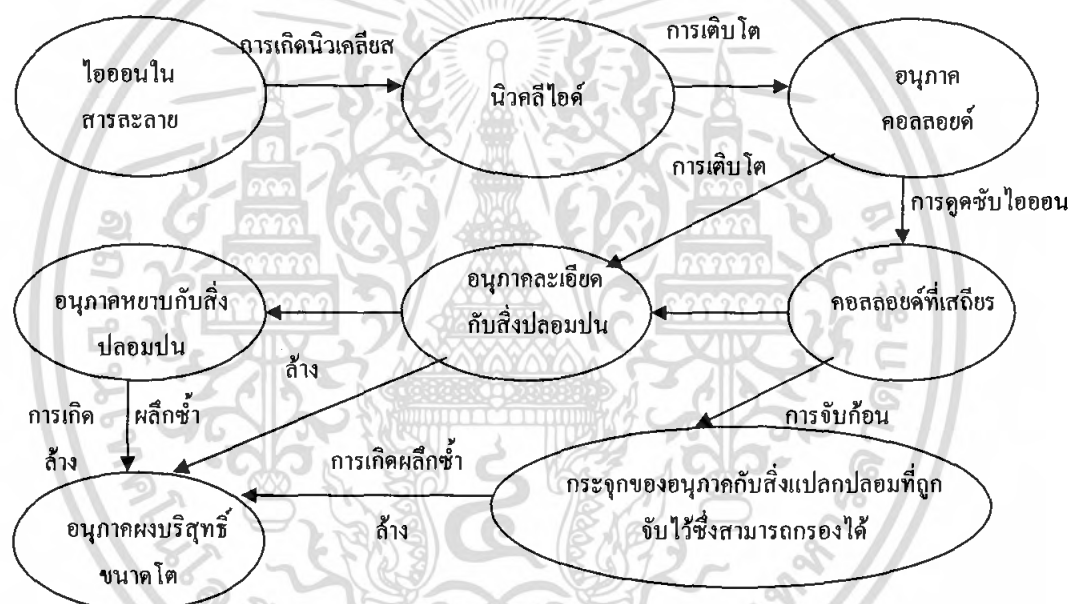
การตกตะกอนประกอบด้วยกลไกสำคัญคือการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายโดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงไปได้เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันยังเป็นสาเหตุที่สำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซทรอปี (Anisotropy)

สารละลายที่มีระดับของความเข้มข้นยิ่งยวดเพิ่มสูงขึ้นอาจจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้นด้วยส่งผลให้ตะกอนที่ได้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง หรืออาจจะทำให้ไอออนทั้งหมดเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว การเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนลงไปในสารละลายด้วยปริมาณที่มากเกินไปอาจจะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นละลายกลับคืนสู่สารละลายได้อีกในขณะที่ยังทำการเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนนั้นจะต้องคอยกวนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างช้า ๆ และทั่วถึง จึงจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดโตและง่ายต่อการกรอง แต่ถ้าการตกตะกอนเกิดขึ้นเร็วเกินไปก็อาจจะทำให้มีโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมปะปนเข้าไปในเนื้อตะกอนแบบถาวรได้ซึ่งทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ บางครั้งจึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มขั้นตอนของการย่อยตะกอนเข้าไปอีก (Digestion) ซึ่งสามารถทำได้โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อให้ตะกอนที่มีขนาดเล็กละลายกลับคืนสู่สารละลายแล้วค่อยมีการตกตะกอนขึ้นมาใหม่ด้วยขนาดใหญ่กว่าเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การควบคุมการตกตะกอนสามารถกระทำได้โดยการควบคุมอัตราการผสมกันและอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ยังมีตัวแปรสำคัญอื่น ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าพีเอช (PH) อัตราการผสมกันและการกวนสารละลายให้เข้ากัน ในการตกตะกอนนั้นจำเป็นต้องมีการทิ้งสารละลายเอาไว้ช่วงเวลาหนึ่งเพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์บางกรณีใช้เวลาเพียง 5 นาที แต่ในบางกรณีต้องใช้เวลาเกินกว่า 24 ชั่วโมงทั้งนี้แล้วแต่ชนิดของปฏิกิริยา หลังจากทำการตกตะกอนแล้วบางครั้งจะต้องมีกระบวนการย่อยตะกอน การล้างตะกอน หรือในบางครั้งก็ต้องการตกตะกอนซ้ำอีกครั้งแล้วจึงกรอง

เทคนิคการตกตะกอนถูกนำมาใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากสามารถให้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคเล็กซึ่งในบางกรณีก็สามารถใช้ในการเตรียมผงที่มีขนาดอนุภาคเล็กเพียง 2 นาโนเมตรได้



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงลำดับของกระบวนการเตรียมผงด้วยเทคนิคการตกตะกอน [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่างๆที่อยู่ในรูปของสารละลาย หรือสารแขวนลอย ด้วยอุณหภูมิ และความดันที่สูง ซึ่งการตกตะกอนด้วยภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (anhydrous powders) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีดี

การเตรียมผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลจะอาศัยการเกิดผลึกของสารเคมีภายในน้ำที่ร้อน ภายใต้แรงดันสูง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้กันโดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 100 ถึง 350 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันที่อาจสูงถึง 15 MPa จึงจำเป็นต้องทำการเตรียมในหม้อหนึ่งอัตโนมัติ (autoclave) ผงที่บริสุทธิ์ และมีขนาดอนุภาคเล็กหลายชนิดสามารถเตรียมขึ้นมาได้โดยภาวะที่ใช้ อาจจะเป็นแบบที่เกิดการออกซิเดชันหรือรีดักชันก็ได้ และที่สำคัญผงที่เตรียมได้จะเป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่ไม่จำเป็นต้องมีการเผาหรือการบดย่อยอีก



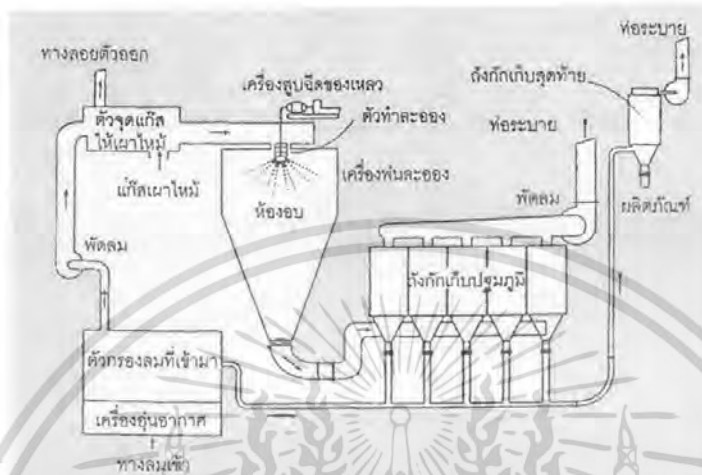
รูปที่ 2.8 ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมผงด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [11]

2.4.3 วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying method)

การเตรียมผงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละออง (spray-drying) จะอาศัยเครื่องทำละออง (atomizer) ซึ่งถือว่าเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญตัวหนึ่งของเทคนิคนี้ เครื่องทำละอองนี้จะช่วยทำให้สารละลายแตกกระจายเป็นละอองหยดเล็กๆ พร้อมกับฉีดผ่านเข้าไปในห้องอบที่ร้อนจัดเพื่อทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของเหลวภายในหยดละอองระเหยตัวออกไปอย่างรวดเร็วแล้วค่อยเก็บผงอนุภาคที่ได้ ซึ่งปกติจะเป็นกระจุกของอนุภาคที่มีขนาดประมาณ 30 ถึง 250 ไมโครเมตร ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคปฐมภูมิขนาดประมาณ 0.1 ไมโครเมตรที่เกาะกันอยู่แบบหลวมๆ ซึ่งบางทีก็เรียกกันว่ากระจุกอนุภาคแบบอ่อน



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเตรียมผงด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละออง [11]

2.4.4 วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying method)

การเตรียมผงด้วยการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) หรือที่เรียกกันว่ากระบวนการเคมีแบบเยือกแข็ง (drychemical processing) เป็นกระบวนการเตรียมที่มีศักยภาพในการผลิตอนุภาคผงของผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงมากและมีขนาดเท่าๆกันอย่างสม่ำเสมอได้ดียิ่งขึ้นตอนมีดังนี้

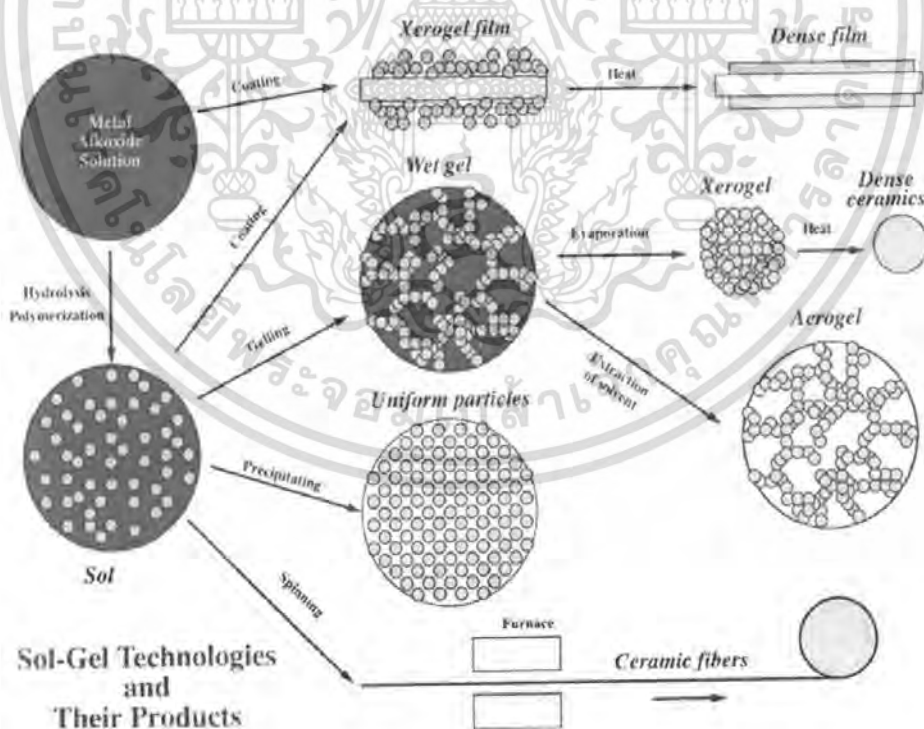
1. เตรียมสารผสมของพวกเกลือที่ละลายน้ำได้ดี โดยมีไอออนของโลหะตามอัตราส่วนที่ต้องการละลายอยู่ในน้ำกลั่น
2. ทำให้สารละลายกลายเป็นละอองหยดเล็กๆที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 ถึง 0.5 มิลลิเมตร โดยการใช้เครื่องทำละออง และในขณะเดียวกันก็ทำให้ละอองของสารละลายเกิดการเย็นตัวจนเยือกแข็งอย่างฉับพลันด้วยการฉีดพ่นละอองเหล่านี้เข้าไปในภาชนะที่เย็นจัด ขั้นตอนนี้จะช่วยป้องกันไม่ให้องค์ประกอบทางเคมีของละอองสารละลายเกิดการแยกออกไปจากกันได้ จึงสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีนิวเคลียสเล็กๆขึ้นมาได้นั่นเอง
3. ปลอຍให้ละอองที่เยือกแข็งตกลงไปในห้องเย็นที่มีสภาวะเป็นสุญญากาศ จะทำให้เกิดกระบวนการระเหิด (sublimation) โดยไม่มีวัฏภาคที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นทำให้องค์ประกอบ

ไม่เกิดการแยกไปกองอยู่ข้างใดข้างหนึ่ง (segregation) ซึ่งในบางกรณีก็ต้องมีการให้ความร้อนแก่ระบบเล็กน้อยเพื่อช่วยให้กระบวนการระเหิดสามารถเกิดได้ง่ายขึ้น

- นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่เพียงพอต่อการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ เพื่อให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ละเอียดของสารประกอบออกไซด์

2.4.5 วิธีแบบโซล-เจล (Sol-gel method)

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงและประยุกต์ใช้ในงานการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตเป็นวัสดุเซรามิกโดยการทำให้กลายเป็นเจลและนำไปให้ความร้อน การผลิตเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบบนผิววัสดุโดยการจุ่มวัสดุที่ต้องการเคลือบลงในโซล แล้วจึงนำไปให้ความร้อนจนกลายเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความหนาแน่นมากขึ้น (dense film) การผลิตเป็นเส้นใยเซรามิก (ceramic fibers) โดยการตั้งยัดภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิสูง หรือ การผลิตเป็นผงขนาดเล็ก และ สม่่าเสมอ ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆที่ได้จากเทคนิคโซล-เจล [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำว่า "โซล-เจล" เป็นพจน์ที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่างๆมากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล ซึ่งการเตรียมผงละเอียดด้วยเทคนิคโซล-เจลนั้นจะต้องประกอบด้วยขั้นตอนหลักต่อไปนี้

1. ขั้นตอนการเตรียมโซล

เตรียม "โซล" จากการผสมสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตร ชนิดต่างๆ ในปริมาณที่เหมาะสมลงในของเหลวแล้วทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร (มีสภาพเป็นคอลลอยด์อย่างเสถียร)

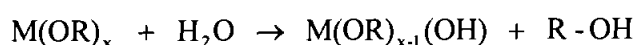
ในการเลือกใช้สารละลายนั้นส่วนใหญ่จะเลือกสารละลายของสารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น โลหะอัลคอกไซด์ที่อยู่ในแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม โดยที่โลหะอัลคอกไซด์เหล่านี้จะมีสูตรทั่วไปว่า $M(OR)_x$ ซึ่งอาจจะได้มาจากพวกไฮดรอกไซด์ของโลหะ $M(OH)_x$ หรืออาจจะมาจากแอลกอฮอล์ (ROH) ที่มี R เป็นสารในกลุ่มแอลคิลที่มีโลหะ M เข้าไปแทรกอยู่แทนที่ไฮดรอกซิลโปรตอน

2. ขั้นตอนการเตรียมเจล

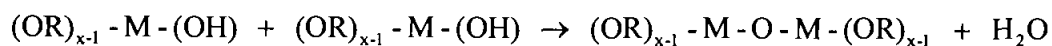
ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยให้แห้งเป็นเวลานาน หรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (electrolyte) ที่เหมาะสมลงไป เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติคล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) ซึ่งจะทำให้ "โซล" มีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆ จนกลายเป็น "เจล" (มวลกึ่งแข็ง) กระบวนการที่คล้ายกับการเกิดพอลิเมอร์นี้จะเป็นกลไกสำคัญที่คอยควบคุมการยึดเกาะกันขององค์ประกอบทางเคมี และช่วยป้องกันไม่ให้เกิดมีการแยกออกไปกองอยู่ข้างใดข้างหนึ่งมากเกินไปอีกด้วย ในการเกิดเจล (gelation) นั้นจะอาศัยกลไกการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (condensation) เป็นสำคัญ

เมื่อพิจารณาการเกิดเจล (Gelation) พบว่า ในการเกิดเจลนั้นจะอาศัยกลไกที่สำคัญอยู่ 2 กลไก คือการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) และกลไกการควบแน่น (Condensation) โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

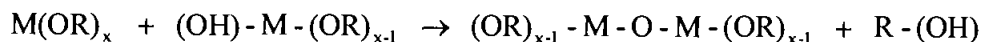
Hydrolysis :



Water condensation :



Alcohol condensation :



เมื่อ M คือ โลหะที่มีเวเลนต์เล็กตรอนเท่ากับ x

R คือ หมู่อัลคิล (Alkyl group) หรือหมู่เอริล (Aryl group)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่โลหะอัลคอกไซด์สายสั้นๆถูกแยกสลายด้วยน้ำ ซึ่งโลหะอัลคอกไซด์ส่วนใหญ่มีความว่องไวต่อน้ำ ดังนั้นปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นอย่างรุนแรง เนื่องจาก การคายความร้อนออกมามากเกินไปจึงต้องควบคุมให้มีการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยควบคุม ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา และค่า pH ของสารละลายให้เหมาะสม บางกรณีอาจเติม สารประกอบประเภทคีเลต (Chelating agent) ลงไป เพื่อลดความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา ไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยารวมตัว เนื่องจากลิแกนด์ที่เป็นสารคีเลต (Chelating ligand) จะสร้าง พันธะกับอะตอมโลหะได้แข็งแรงจึงทำให้เกิดการแทนที่ได้ยาก ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าลง สารประกอบคีเลตที่นิยมใช้ได้แก่ กรดอะซิติก (Acetic acid) อะซิติกอะซิโตน (Acetylacetone) หรือเอมีน (Amine)

ปฏิกิริยาต่อมาเป็นการต่อสายโซ่โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งปฏิกิริยานี้จะ เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นกลายเป็นไซล เมื่อการเกิดเป็นพอลิเมอร์ โดยอาศัยการแยกสลายด้วยน้ำและการควบแน่นเกิดขึ้นและมีการต่อเชื่อมข้ามสายจนเกิดการพัน กันเป็นโครงข่ายสามมิติจะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงมากขึ้นเรื่อยๆ จนเข้าสู่สภาพที่เรียกว่า เจล

3. ขั้นตอนการระเหยของเหลว

ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในตัวเจลออกไป (dehydration) ความแข็งแรงของตัวเจลจะ ช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดแยกออกจากกันในระหว่างที่ทำให้เจลแห้ง จึงช่วย ให้สามารถรักษาความสม่ำเสมอ และเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้ นอกจากนี้การ กำจัดของเหลวออกจากเจลภายใต้ภาวะวิกฤตยวดยิ่ง (supercritical) หรือภาวะวิกฤตเกิน (hypercritical) นั้นแทบจะไม่ทำให้การหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งแล้วจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะจึงสามารถบดย่อยให้กลายเป็นผงละเอียดได้ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ขั้นตอนการเผาเจล

ทำการเผาเจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบตามต้องการต่อไป ผงที่เตรียมได้จากวิธีการโซล-เจล จะมีขนาดอนุภาคเล็กมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวหนามาก การเผาผลึกให้เกิดการแน่นตัว จึงสามารถกระทำได้ด้วยการใช้ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ในกรณีของผงที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมเชิงกลแบบดั้งเดิม

การจัดแบ่งประเภทของวิธีการเตรียมแบบโซล-เจลนั้นสามารถกระทำได้โดยพิจารณาจากการเลือกโซล หรือสารละลายมาใช้เป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล แบบ(ก) พอลิเมอร์ และ (ข)คอลลอยด์[12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการเตรียมผงไทเทเนียมในแต่ละวิธี [8]

วิธีการเตรียม	ข้อดี	ข้อเสีย
1. วิธีการตกตะกอน	- ได้ผงละเอียด (ถ้าอัตราการตกตะกอนต่ำในสารละลายเจือจาง)	- เกิด Segregation - อนุภาคเกาะกันเกิดการรวมตัวเป็นก้อน - อาจจะต้องบดเพื่อให้ได้ผงละเอียดสม่ำเสมอ
2. วิธีไฮโดรเทอร์มอล	- ได้ผงละเอียด ความบริสุทธิ์สูง - สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้	- ต้องควบคุม pH อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาใน reactor ที่มีเครื่องควบคุมอัตราการคน อุณหภูมิ และความดัน ซึ่งมีราคาสูง
3. วิธีการทำให้แห้งแบบละออง	- การระเหยและการแคลไซน์รวมในขั้นตอนเดียวกัน	- จะได้อนุภาคทรงกลมที่กลวงภายใน (hollow spherical particles)
4. วิธีการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง	- ไม่มีของเหลวเหลืออยู่ขณะเกิดการระเหิด - ไม่มีการตกตะกอนแบบเลือก (Selective precipitation) - ไม่เกิด Segregation (แยกออกจากส่วนรวม)	- อนุภาคที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ - mixed salts ก่อนการแคลไซน์จะดูดความชื้น
5. วิธีแบบโซล-เจล	- ได้ผงละเอียดสม่ำเสมอ - ความบริสุทธิ์สูง	- สารตั้งต้นราคาสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ประโยชน์ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [4]

2.5.1 เม็ดสี

การใช้งานที่สำคัญที่สุดของไทเทเนียมไดออกไซด์ในอุตสาหกรรม คือ การใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปของผง เพื่อใช้เป็นเม็ดสีสำหรับสร้างความขาว และความทึบแสงให้แก่ผลิตภัณฑ์หลายประเภท เช่น สีหรือสารเคลือบต่างๆ พลาสติก กระดาษ หมึกพิมพ์ เส้นใย อาหาร และเครื่องสำอาง ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่ใช้ผลิตเป็นเม็ดสีขาวมากที่สุด ไทเทเนียมไดออกไซด์มีความขาวมาก และมีดัชนีหักเหสูงมากรองจากเพชร ดัชนีหักเหแสงนี้ เป็นตัวกำหนดความทึบแสงของสารที่มีเม็ดสีนี้อยู่ ด้วยค่าดัชนีหักเหแสงที่สูงของไทเทเนียมไดออกไซด์จึงไม่จำเป็นต้องใช้เม็ดสีจำนวนมาก เพื่อให้เกิดเป็นสีขาวที่บนวัสดุที่ต้องการ ค่าดัชนีหักเหที่สูงและสีขาวของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดการทึบแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ด้วยเหตุนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เป็นสารทำให้ทึบแสงสำหรับสารเคลือบผิวแก้ว และเครื่องปั้นดินเผา เครื่องสำอาง ครีมกันแดด กระดาษ และสี ข้อดีอีกประการของสารนี้คือ ความทนทานต่อการขีดของสีเมื่อสัมผัสกับรังสีเหนือม่วง

2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง

ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงอย่างแพร่หลายด้วยเหตุผลหลายประการดังนี้ คือ

- ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ดี
- ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารดูดซับสารอินทรีย์ที่ดี
- โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เหมาะที่จะใช้ก่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน
- ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงที่มีความสามารถสูง
- ไทเทเนียมไดออกไซด์มีเสถียรภาพทางเคมี ทนต่อการกัดกร่อนของแสงเมื่อสัมผัสน้ำ
- ไทเทเนียมไดออกไซด์มีราคาค่อนข้างถูกและสามารถเตรียมในรูปผลึกขนาดเล็กได้ง่าย

ความสามารถของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแสงนั้นเป็นผลมาจากปัจจัยหลายประการ เช่น โครงสร้าง และขนาดของผลึก ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่

พื้นผิว พื้นผิวความพรุน และสมบัติอื่นๆ ปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อการผลิตคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) การดูดซับบนพื้นผิว และกระบวนการรีดอกซ์

2.5.3 การใช้งานอื่นๆ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นได้อีกเช่นกัน ดังนี้

- ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สออกซิเจนในท่อไอเสียรถยนต์
- ใช้เป็นแอโนดที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ (dye-sensitized photo anode in solar cell)
- ใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในหลายๆ ปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาออกซิชันของไอโซลีน (o-xylene) ไปเป็นฟาทาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride), ปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ในก๊าซที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ในเครื่องยนต์สันดาปภายใน และปฏิกิริยา Fischer-Tropsch เพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจากคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 เครื่องที่ใช้ในการทดสอบ

2.6.1 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกซ์ (Thermo gravimetric Analyzer, TGA) [28]

เป็นเครื่องวิเคราะห์การวัดเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนสูง และเกิดการสลายตัว เครื่อง TGA มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณของ ตัวอย่าง



รูปที่ 2.12 ลักษณะของเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกซ์ [27]

ระบบเครื่องซึ่งมีความละเอียดในการวิเคราะห์สูงชั้น 0.1 ไมโครกรัม มีความถูกต้องของน้ำ มากกว่า 0.1% ความแม่นยำของอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 5 องศาเซลเซียส แหล่งให้ความร้อนเป็นแบบ ระบบเตาเผาสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 50–1500 องศาเซลเซียส มีอัตราการเพิ่มลด อุณหภูมิ 200-0.1 องศาเซลเซียสต่อนาที มีระบบทำให้เตาเผาเย็นอย่างรวดเร็วโดยใช้อากาศ ระบบ การทำงาน และการประมวลผลถูกควบคุมโดยระบบคอมพิวเตอร์ แสดงผลการวิเคราะห์ในรูปแบบเทอร์โมแกรมระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิหรือเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) [14]

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชันเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง(Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.13 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) [14]

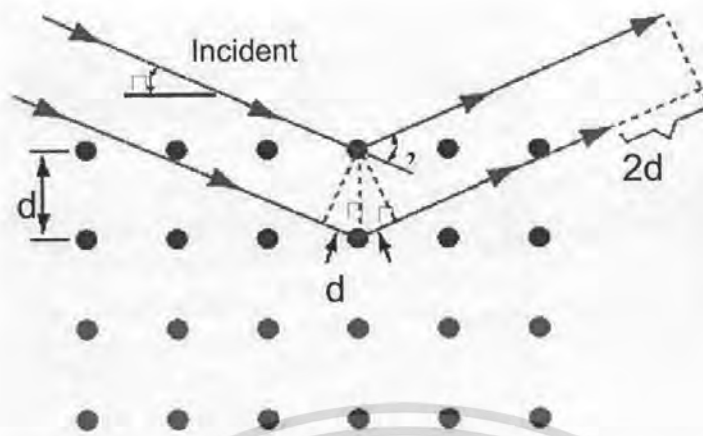
2.6.2.1 หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าต่างกันไปขึ้นอยู่กับธรรมชาติของผลึก ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกเสนอในรูปสมการ

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

n = เลขจำนวนเต็ม θ = มุมตกกระทบ λ = ความยาวคลื่น(1.5406 อังสตรอม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [14]

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้ภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้น และก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้วงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออก รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออก จากหลอดกำเนิด รังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่าง จะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (detector)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

B. Li และคณะ [18] ทำการศึกษาเพื่อหาปัจจัยในกระบวนการเตรียมแบบโซลเจล ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของผงละเอียด TiO_2 ซึ่งปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ ความเข้มข้น ค่า pH เวลา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ พบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์และค่า pH เป็นปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์มากกว่าผลที่เกิดจากเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์และความเข้มข้น โดยขนาดของอนุภาคจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์และค่า pH สูงขึ้น ส่วนเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์จะมีผลต่อขนาดอนุภาคมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สูง และมีผลเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นจะมีผลต่อขนาดอนุภาคน้อยมาก แต่จะมีผลชัดเจนต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนวัฏภาคจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์

H.E. Chao และคณะ [19] ศึกษาการเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินในปริมาณ 2 – 10 mol% ด้วยกระบวนการโซลเจล และทำการศึกษาผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าการเจือโลหะเงินจะมีผลไปกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้เร็วขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของโลหะเงินสูงขึ้นอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคจะลดลง ปริมาณการเจือโลหะเงินที่เหมาะสมคือ 2 – 6 mol% ซึ่งผงละเอียดที่ได้จะมีขนาดผลึกที่เล็กลงและค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA) เพิ่มขึ้น ทำให้การเจือโลหะเงินสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ดีขึ้นได้

Y. Liu และคณะ [20] ศึกษาผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าการเจือไอออนโลหะเงินจะช่วยปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ดีขึ้นได้ และพบว่าค่าความเข้มข้นสูงสุดของไอออนที่ทำการศึกษาต้องไม่เกิน 0.1 % จึงจะให้สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีที่สุดสำหรับโครงสร้างในระดับจุลภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่า ผลการเจือไอออนของโลหะที่มีเลขออกซิเดชันน้อยกว่า 4 จะทำให้เกิดการหายไปของออกซิเจนในตำแหน่งที่เคยมี (O vacancies) ในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้เกิดการหดตัวของผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์

ในปี ค.ศ. 2000 Zaban และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาเรื่องผลของการสังเคราะห์ คอลลอยด์ไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้ศึกษาอิทธิพลของการใช้กรดไนตริกและ กรดอะซิติกระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งมีผลกระทบกับโครงสร้างผลึกคอลลอยด์รวมทั้งศึกษา dark-field TEM โครงสร้างพื้นผิวที่ต่างกันมีผลต่อการแสดง dye-sensitized solar cells จากผล การศึกษาโครงสร้างพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณอนาเทส 92.6 % และ บรูคไคท์ 7.4 % เมื่อใช้กรดไนตริก และเมื่อใช้กรดอะซิติกพบว่าปริมาณอนาเทส 93.2 % และบรูคไคท์ 6.8 % ค่าเฉลี่ยของอนุภาคไม่แตกต่างกันมากมีค่าประมาณ 12-13 นาโนเมตร

M.R. Mohammadi และคณะ [22] ได้ทำการปรับปรุงเทคนิคโซลเจลที่ใช้ในการเตรียม ฟิล์มบางและผงละเอียดของ TiO_2 เพื่อปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวตรวจวัด โดยทำการเติมสาร ประเภท PFAs ชนิดต่างๆ ลงไป ซึ่งพบว่าผงละเอียดของ TiO_2 ที่มีการเติม PFAs จะมีค่า พื้นที่ผิว จำเพาะ (SSA) สูงขึ้น โดยผงละเอียด TiO_2 ที่มีการเติม PEG/ TiO_2 จะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA) สูงที่สุด ลำดับต่อมาคือ HCP/ TiO_2 และ THD/ TiO_2 ตามลำดับ ขนาดผลึกของผงละเอียด TiO_2 ที่มีการเติม PFAs จะมีขนาดเล็กกว่าผงละเอียดที่ไม่มีการเติม PFAs สำหรับฟิล์ม TiO_2 ที่เตรียมขึ้นนั้น พบว่ามีสมบัติทางโครงสร้างในระดับจุลภาคที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็นก๊าซเซนเซอร์ ฟิล์มมีความเสถียร และมีการตอบสนองที่เที่ยงตรงต่อก๊าซ CO และ NO_2 เซนเซอร์ทุกชนิดสามารถ ตรวจวัดก๊าซทั้งสองชนิดนี้ได้ด้วยความเข้มข้นต่ำๆ ในระดับ ppm ซึ่งการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อก๊าซ CO และ NO_2 จะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิการตรวจวัดเปลี่ยน และจะมีค่าการตอบสนองที่สูงที่สุดเฉพาะที่อุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าการตอบสนองของเซนเซอร์จะ ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์ฟิล์มสูงขึ้น

S. wan Ryu และคณะ [23] ศึกษาผลของการแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสง ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและทองที่เตรียมได้จากกระบวนการ RF magnetron co-sputtering และทำการเผาแคลไซน์ที่ 300 - 900°C พบว่าการเจือไทเทเนียมได ออกไซด์ด้วยทองจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้เร็วขึ้น ในขณะที่ เจือด้วยโลหะเงินจะทำให้การเปลี่ยนโครงสร้างเกิดได้ช้าลง ขนาดผลึกของอนาเทสและกลุ่มก้อน ของอนุภาคก่อกำเนิด (Primary particles) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะทั้งสอง ชนิดมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น และพบว่าขนาดผลึกอนาเทสของฟิล์มที่เจือ ด้วยทองจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่บริสุทธิ์และที่เจือด้วยโลหะ เงิน การเจือทองลงในไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าทองจะอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ ในขณะที่การ

เจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเงินพบว่าเงินจะอยู่ในรูปของโลหะ สำหรับสมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะจะมีค่าการส่องผ่านของแสงที่สูงในช่วงที่ตามองเห็น แต่จะพบว่าค่าการส่องผ่านของแสงลดลงในฟิล์มที่เจือด้วยโลหะทองและทำการเผาแคลไซน์ที่ 900°C เนื่องจากการเปลี่ยนวัฏภาคของโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี และผลของการกระจาย (Scattering) ของแสงที่เกิดจากขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และพบว่าขอบเขตของการดูดกลืน (Absorption edge) แสงเลื่อนไปยังบริเวณที่ความยาวคลื่นสูงขึ้น (Red-shift) เนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ซึ่งทำให้ค่าช่องว่างของแถบพลังงานเปลี่ยนไป

C.C. Chang และคณะ [24] ได้ศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคและสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของฟิล์มที่มีการเติมโพลิสไตรีน (PS) ลงในไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน พบว่าหลังจากการเผาแคลไซน์ที่ 500°C โครงสร้างในระดับจุลภาคของฟิล์ม PS-TiO_2 ที่ไม่มีการเจือโลหะเงินจะมีลักษณะคล้ายฟองน้ำ ในขณะที่ฟิล์ม PS-TiO_2 ที่มีการเจือโลหะเงินจะมีลักษณะเป็นรูพรุน และพบว่าการเจือโลหะเงินจะทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคอนาเทส สำหรับสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงพบว่าฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนของไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเจือด้วยโลหะเงิน 1 mol% (PS-TiO_2 -1% Ag) แสดงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีที่สุดโดยสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ถึง 72%

Y. Gao และคณะ [25] เสนอวิธีการแบบใหม่สำหรับการเตรียมผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการเตรียมสารละลายของเปอร์ออกไซด์ไททานเนตจาก H_2TiO_3 แอมโมเนีย และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อป้อนไว้ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิ 10°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะมีตะกอนเกิดขึ้น เมื่อทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงตะกอนหลังการเผาแคลไซน์ที่ $300 - 800^{\circ}\text{C}$ พบว่าตะกอนมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากออสติรอนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส และเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบรูไทล์ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 850°C จากการศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคพบว่า ตะกอนที่เก็บได้ที่อุณหภูมิ 10°C จะมีลักษณะคล้ายกับหนวด (Whisker) ส่วนตะกอนที่เก็บที่อุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเป็นอนุภาคเม็ดเล็กๆ มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ นอกจากนี้เทคนิคการเตรียมแบบใหม่ที่เสนอมานี้เป็นเทคนิคการเตรียมผลึก TiO_2 ที่ไม่ต้องใช้สารประกอบอินทรีย์และคลอรินที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเข้ามาเกี่ยวข้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

M.K Seery ได้ทำการทดลองเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรโดยการเจือโลหะเงินลงไปพบว่า เมื่อนำผงละเอียดที่เตรียมได้ไปทดสอบการย่อยสลายสีสังเคราะห์ 6G(R6G) พบว่าอัตราการย่อยสลายเพิ่มขึ้นจาก 0.06 ในไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์เป็น 0.34 ต่อนาทีในไทเทเนียมที่มีการเจือเงินลงไป 5% โดยโมล

K.D. Kim เตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บนผงเงินโดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแล้วนำไปทดสอบการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย (*E. coli*) พบว่าแนวโน้มการยับยั้งเกิดมากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคของไทเทเนียมเล็กลงและมีประสิทธิภาพของการยับยั้งสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีการเจือเงินลงไป

งานวิจัยนี้ได้นำซิลเวอร์ (Ag) หยดลงในไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยใช้วิธี Potentiodynamic polarization ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) ซึ่งทำให้ได้ชั้น Composite ของ Ag/ TiO_2 การกระจายตัว และปริมาณของซิลเวอร์ที่ใส่เข้าไปถูกศึกษาโดย SEM การตอบสนองทางเคมีไฟฟ้าของชั้น Composite ดังกล่าวถูกศึกษาในสารละลาย 0.1 M NaOH ในสถานะที่ไม่มีออกซิเจน และที่มีออกซิเจนในปริมาณที่อิ่มตัว และยังได้เปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยา reduction O_2 ของซิลเวอร์ กับแพลตินัม (Pt) อีกด้วย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงการนำวัสดุประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย : ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite , HAP) , 1wt%Ag- TiO_2 (AT1) , 1wt%Ag-HAP และ 5wt%AT1/HAP ถูกเตรียมโดยวิธี incipient wetness และ วิธีการผสมเชิงกล (Mechanical mixing method) ซึ่งได้ทำการตรวจสอบโดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ X-ray diffraction (XRD) , FT-IR , SEM และการวิเคราะห์ ESCA และการใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำลายแบคทีเรียโดยตรวจสอบในลักษณะการแขวนลอยสามารถนำมาประยุกต์กับ *Escherichia coli* (*E. coli*) , มลพิษทางน้ำ พบว่าการวิเคราะห์พื้นผิวในอัตราส่วนของซิลเวอร์ต่อไทเทเนียม (Ag/Ti ratio) ประมาณ 0.0273 จะพบว่าไทเทเนียมจะอยู่ในรูป Ti^{4+} และซิลเวอร์จะอยู่ในรูปของโลหะซิลเวอร์ , ทั้ง XRD และการวิเคราะห์ ESCA จะทำให้เห็นอนุภาคซิลเวอร์ นอกจากนี้ซิลเวอร์ที่ทำการหยดบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีบทบาทเป็นตัวทำลายแบคทีเรีย การวิเคราะห์ทางอินฟราเรดของไฮดรอกซีอะพาไทต์ จะปรากฏตำแหน่งของพีคที่พื้นผิวของหมู่ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) มีค่าการดูดกลืนแสง ประมาณ 1030 cm^{-1} และเมื่อนำไปถูกให้แสงประมาณหนึ่งชั่วโมง ค่าการดูดกลืนแสงจะลดลง ไฮดรอกซีอะพาไทต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าปริมาณแบคทีเรียที่สูง 80% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ สมบัติการใช้แสงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของ AT1/HAP จะทำลายเชื้อแบคทีเรียได้ 100% ภายใน 2 นาที

ได้ทำการศึกษาการผลิตก๊าซไฮโดรเจน (H_2) จากเมทานอล (methanol) ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งเป็นการผสมของ Ag_xO และ TiO_2/Ag_xO ที่มีอนุภาคขนาดนาโนถูกเตรียมโดยวิธีการโซลเจล (Sol-gel method) โดยมี tetraethylammonium hydroxide ร่วมด้วย โดยทำการให้ความร้อนที่ 50, 100, 150, 200, 250 และ 300 °C จนได้ซิลเวอร์ออกไซด์เกิดขึ้น และตำแหน่งของพีคที่ 38.0° และ 43.0° จะถูกกำหนดโดย Ag_2O และโลหะซิลเวอร์ตามลำดับ และเห็นได้ในผง Ag_xO ที่แต่ละอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามอัตราส่วน Ag_2O/Ag สามารถเปลี่ยนแปลงได้และการเกิดซิลเวอร์ออกไซด์จะไม่ค่อยพบในสารตัวอย่าง จากข้อมูลใน XPS ตำแหน่งของพีคจะถูกกำหนดถึง $Ag\ 3d\ 5/2$ ในโลหะซิลเวอร์หรือ Ag_2O ถูกปรากฏใน Ag_xO ตัวอย่างทั้งหมด โดยเฉพาะตำแหน่งของพีคของซิลเวอร์ $Ag_{3d5/2}$ ในโลหะซิลเวอร์จะเห็นชัดที่อุณหภูมิสูง ขณะที่ตำแหน่ง $Ag_{3d5/2}$ ใน Ag_2O จะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง การสลายตัวของเมทานอลและก๊าซไฮโดรเจนจะไม่ค่อยปรากฏขึ้น อย่างไรก็ตามการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจะมีคุณภาพเมื่อเพิ่มการผสมของ Ag_2O และ TiO_2 มากไปกว่านั้นสามารถเพิ่มมากขึ้นได้อีกเมื่อ Ag_xO ทำการให้ความร้อนที่ 100°C เพิ่มเข้าไป และนำมาเปรียบเทียบกับตัวอย่าง Ag_xO ที่ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำๆ และการสร้างตำแหน่งพีคที่ 17,000 μmol หลังจาก 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium (IV) iso-propoxide (TISOP), $C_{12}H_{28}O_4Ti$) 97% ผลิตโดยบริษัท Aldrich
2. อะซีติลอะซีโตน (Acetylacetone, $C_5H_8O_2$) ผลิตโดยบริษัท Laboratory Rasayan
3. กรดอะซิติก (Glacial-acetic, CH_3COOH) ผลิตโดยบริษัท Carlo ERBA
4. 2 - โพรพานอล (2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$) ผลิตโดยบริษัท Merck
5. ซิลเวอร์ไนเตรด (Silver Nitrate, $AgNO_3$) 99.9% ผลิตโดยบริษัท Merck

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บริภัณฑ์เครื่องแก้ว
2. แท่งแม่เหล็กปั่นกวน (Magnetic bar)
3. เทอร์โมมิเตอร์
4. เครื่องกวน+ความร้อน
5. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance ผลิตโดยบริษัท Bruker AXS GmbH ยี่ห้อ Bruker AXS
6. เครื่องมือการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetry analysis, TGA) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 TGA
7. เตาเผาสาร บริษัท Thermolyne รุ่น Furnace 6000
8. ตู้อบ บริษัท Fisher Scientific รุ่น Isotemp
9. เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TC-254

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารละลายไฮดรอกไซด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

- 1) นำสารละลายอะซิโตน (Acetylacetone) 2 มิลลิลิตร, นำสารละลายกรดอะซิติก (Glacial-acetic) 10 มิลลิลิตร ไอโซโพรพานอล (2-propanol) 25 มิลลิลิตร ใส่ในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 2) บีบไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium isopropoxide) 15.34 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีอะซิโตน และกรดอะซิติก
- 3) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ในน้ำกลั่นโดยใช้ปริมาณให้น้อยที่สุด ปริมาณซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการเจือแสดงดังตารางที่ 3.1

ตาราง 3.1 แสดงปริมาณซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการเจือ

AgNO_3	ค่าที่ได้ (กรัม)
0.5% โดยโมล	0.0425
1.0% โดยโมล	0.0850
1.5% โดยโมล	0.1275
2.0% โดยโมล	0.1701
2.5% โดยโมล	0.2125

- 4) นำสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่เตรียมได้ใส่ในขวดวัดปริมาตรที่เตรียมไว้ข้างต้น
- 5) ทำการปรับปริมาตรสารละลายด้วยไอโซโพรพานอลให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 6) ทำการปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 7) จากนั้นนำสารละลายไฮดรอกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

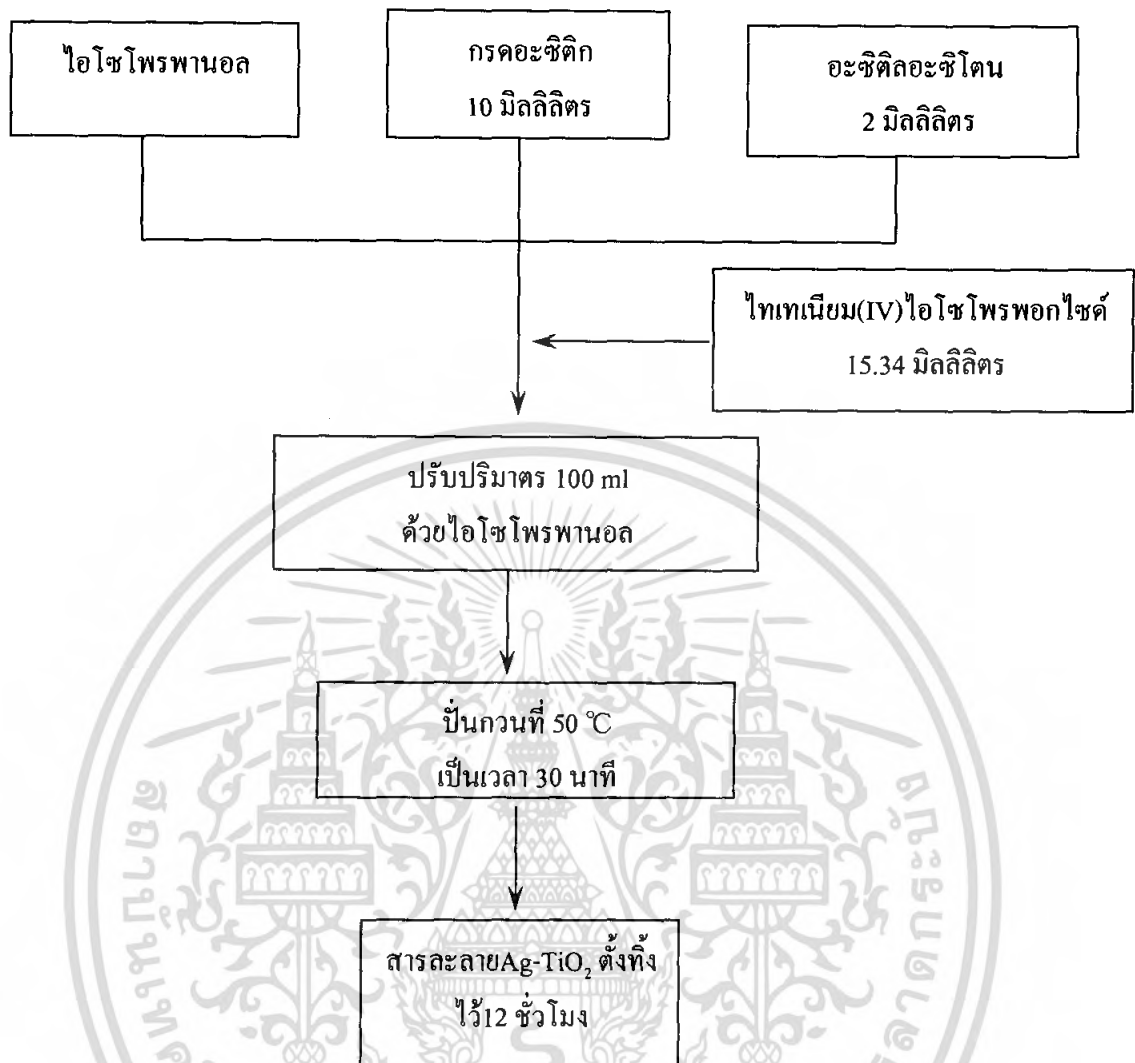
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและศึกษาการเปลี่ยนทางความร้อนของเจลตั้งต้น

- 1) นำสารละลายโซลไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่เปอร์เซ็นต์โดยโมล มาระเหย ตัวทำละลายออกโดยทำการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2) หลังจากอบเสร็จแล้ว จะได้เป็นผงตะกอนของโซลหรือเจลตั้งต้น (Xero-gel) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน
- 3) นำเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง TG/DTA
- 4) ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของเจลตั้งต้น จะนำไปใช้ในการอ้างอิงเพื่อออกแบบการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์

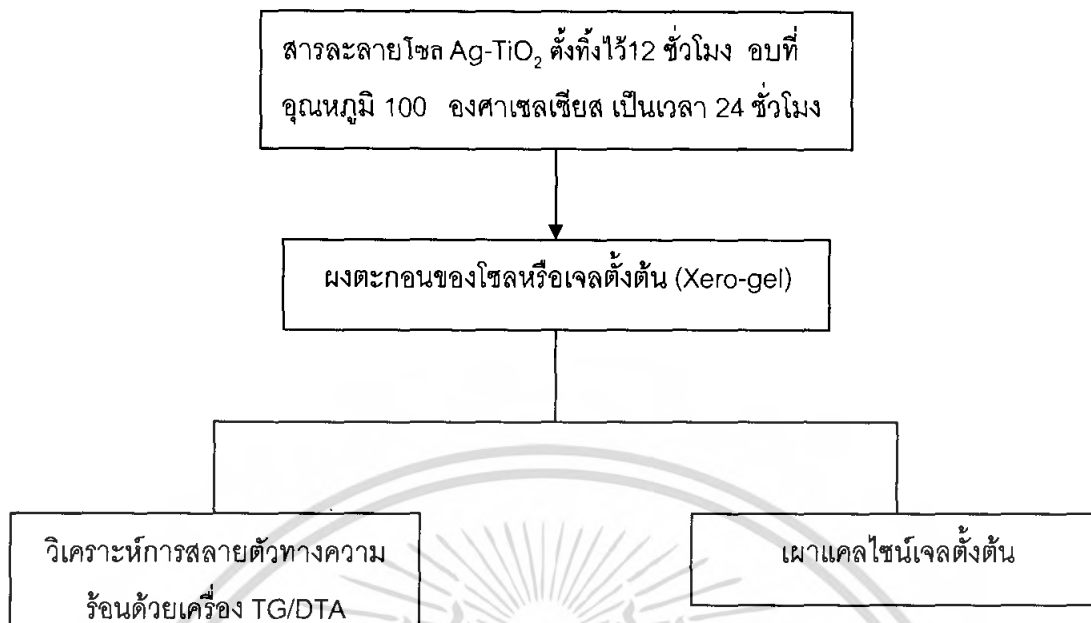
3.3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อผงละเอียด Ag-TiO_2

ทำการเผาแคลไซน์ของเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิ 400 , 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยแช่ไว้ในอุณหภูมิที่กำหนดเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจากนั้นปล่อยให้เย็นตัวลงด้วยอัตราเร็วอิสระของเตาเผาจนถึงอุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนแสดงการเตรียมสารละลายซิลเจลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและศึกษาการเปลี่ยนแปลงความร้อนของเจลตั้งต้น

3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์/ซิลเวอร์

3.3.4.1 ศึกษาโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินด้วยเครื่อง XRD

- 1) สภาวะในการทดสอบ บันทึกข้อมูล 3.0 วินาที ต่อ 0.1 องศา ใช้มุม 2θ 20 ถึง 80 องศา ใช้เวลาในการวิเคราะห์ 30 นาที
- 2) ศึกษาโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยการเตรียมตัวอย่างแบบผงใส่ในที่ใส่สารตัวอย่าง (sample holder) แล้วทำการเกลี่ยให้พื้นผิวเรียบ จากนั้นนำตัวอย่างที่ทำการเตรียมไปวิเคราะห์
- 3) ศึกษาโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินวิเคราะห์ในเฟสอานาเทส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.5 ปัจจัยที่ทำการศึกษา

- ผลของการเจอโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์
- ผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เจอด้วยโลหะเงินและที่เจอด้วยโลหะเงิน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

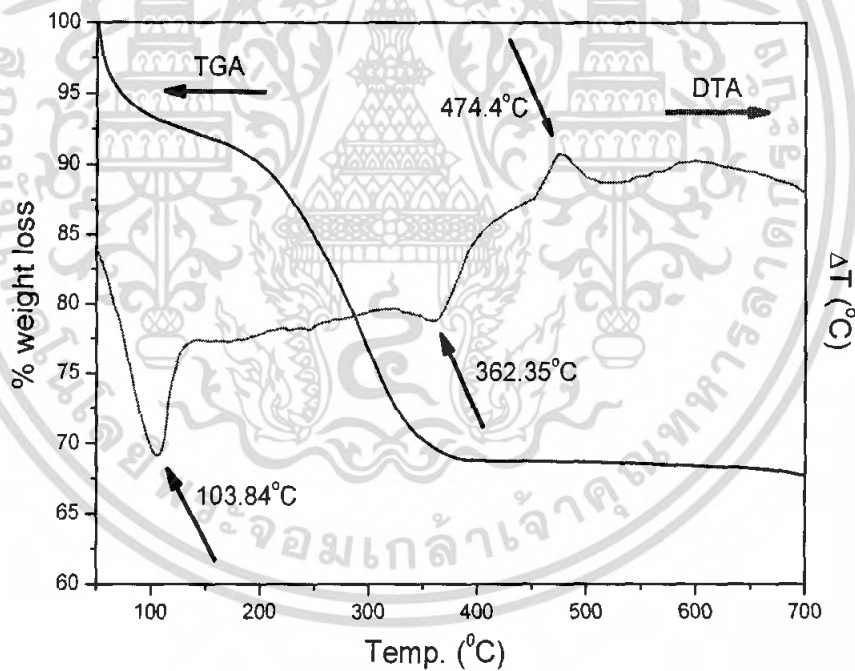
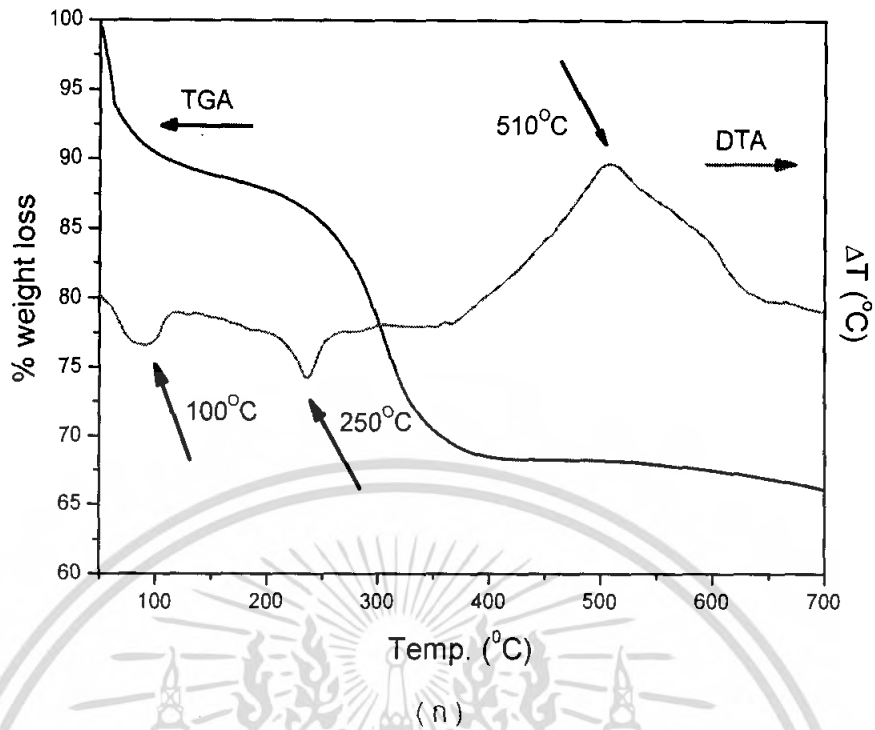
บทที่ 4

ผลการทดลอง

การเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยโลหะเงิน (TiO_2) และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน (Ag-TiO_2) ร้อยละ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 โดยโมล ทำโดยการนำเจลตั้งต้นที่ผ่านการระเหยตัวทำละลาย มาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกซ์อนาไลซิส (TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมอนาไลซิส (DTA) เพื่อให้ทราบอุณหภูมิโดยประมาณในการเผาแคลไซน์ เพื่อให้ได้ผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน ผงละเอียดที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนแล้ว จะถูกตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ และการเปลี่ยนแปลงของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

4.1 ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน

การใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมอนาไลซิสร่วมกับเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกซ์อนาไลซิส เพื่อให้ทราบถึงอุณหภูมิในการสลายตัวของสาร และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารเพื่อใช้ทำนายช่วงอุณหภูมิโดยประมาณในการเผาแคลไซน์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ และบอกถึงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิของการเผา ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ก และ ข



รูปที่ 4.1 แผนภาพ TG/DTA (ก) การสลายตัวทางความร้อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยโลหะเงิน และ (ข) การสลายตัวทางความร้อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน 0.5 % โดยโมล

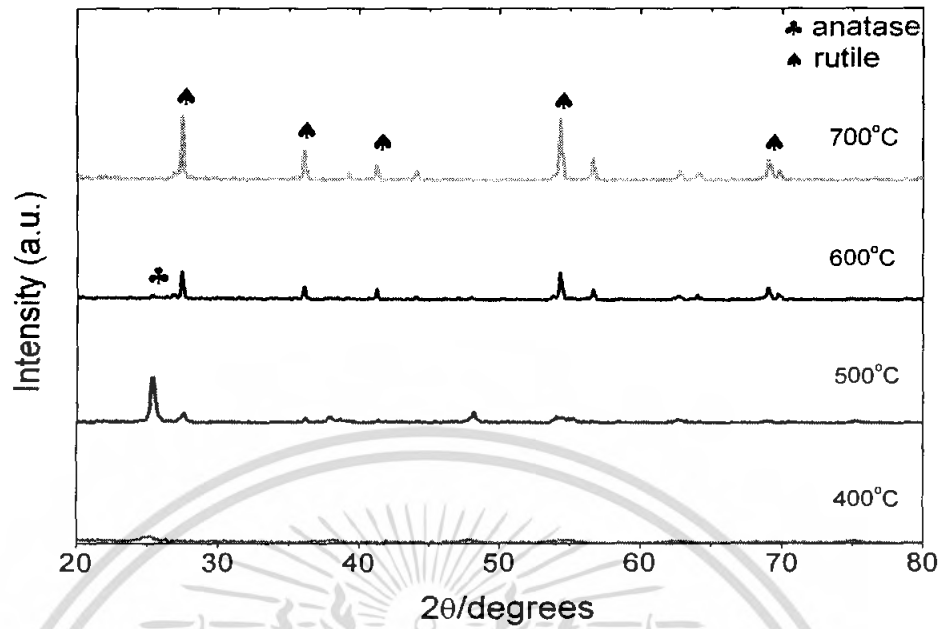
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากแผนภาพการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของเจลตั้งต้นไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังรูปที่ 4.1 (ก) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก และการดูดความร้อนอยู่ 2 ช่วงที่เด่นชัด คือ ช่วงที่อุณหภูมิประมาณ 70 ถึง 150 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 6.254 ซึ่งเป็นการสูญเสียของน้ำ และในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 360 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 21.25 ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบว่า ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วยไอโซโพรพานอล กรดอะซิติก และอะซิติกอะซิโตน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 400 องศาเซลเซียส จะไม่พบการสูญเสียน้ำหนัก แต่จะสังเกตเห็นว่ามีการคายความร้อนเกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 ถึง 650 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิที่เลือกใช้ในการเผาแคลไซน์ของเจลตั้งต้นจะอยู่ในช่วง 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส

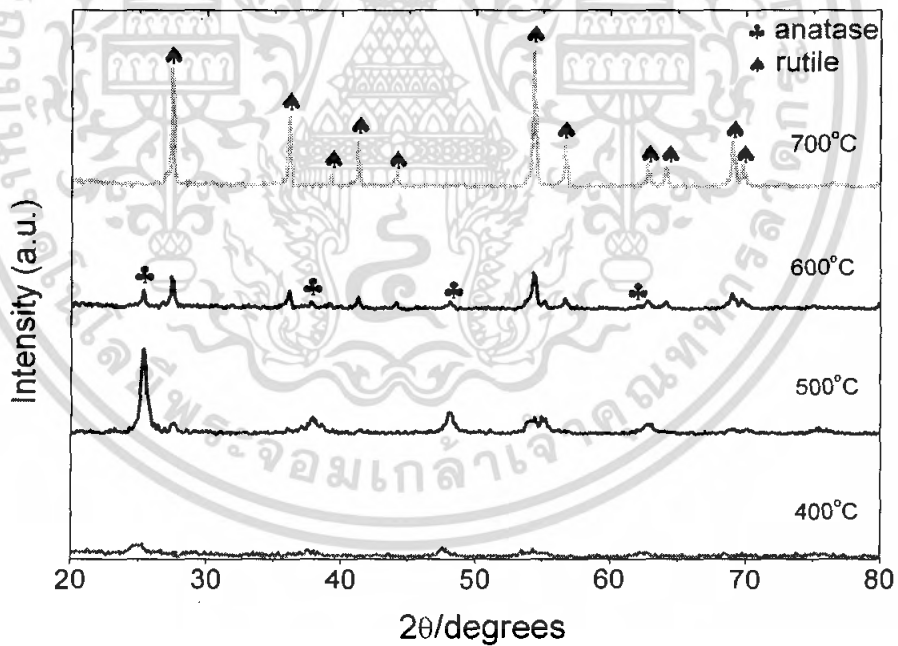
จากรูปที่ 4.1 (ข) เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินร้อยละ 0.5 %โดยมวล พบว่ามีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนคล้ายคลึงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่รูปที่ 4.1 (ก) เห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 150 องศาเซลเซียส และ 150 ถึง 380 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 7.475 และ 32.014 ตามลำดับ โดยเป็นการสูญเสียน้ำ และสารประกอบอินทรีย์ เมื่อที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเห็นว่าไม่มีการสูญเสียน้ำหนักจึงเป็นเหตุให้เลือกช่วงอุณหภูมิเผาแคลไซน์ของเจลตั้งต้นอยู่ในช่วง 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส สังเกตเห็นว่าการคายความร้อนที่เกิดขึ้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินต่ำกว่าที่ไม่เจือด้วยโลหะเงิน ซึ่งคาดว่าน่าจะมาจากผลของค่าความจุความร้อน และค่าการนำความร้อนที่สูงของโลหะเงินที่เจือลงไป

4.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด

ผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และที่เจือด้วยโลหะเงินเมื่อนำมาผ่านกระบวนการทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.2

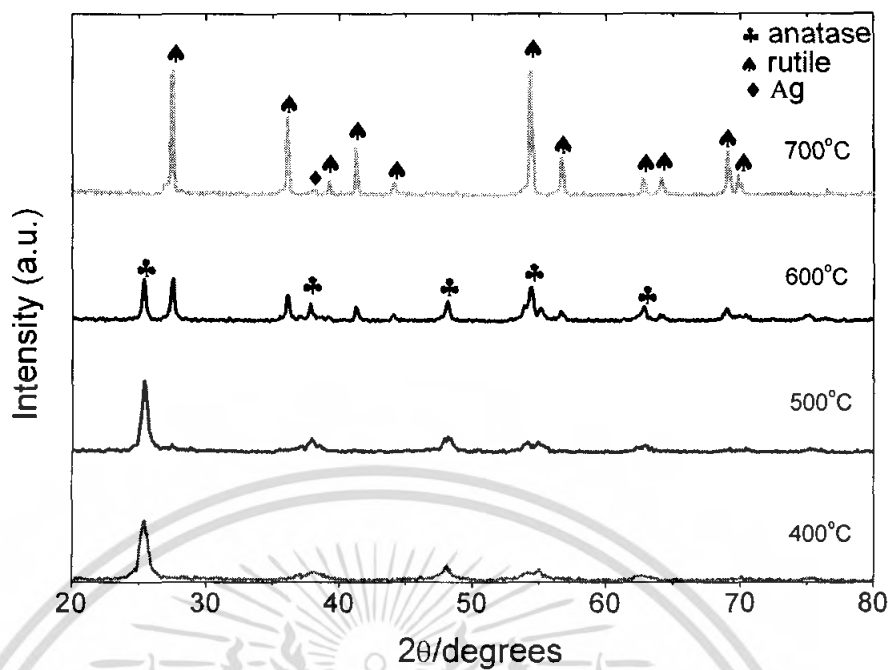


รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

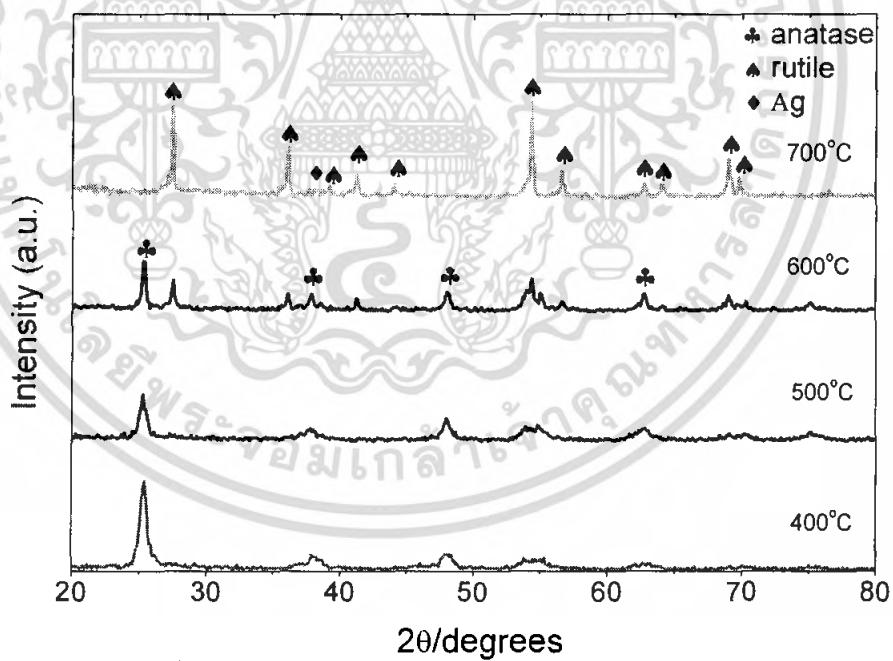


รูปที่ 4.3 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 0.5% โดยโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

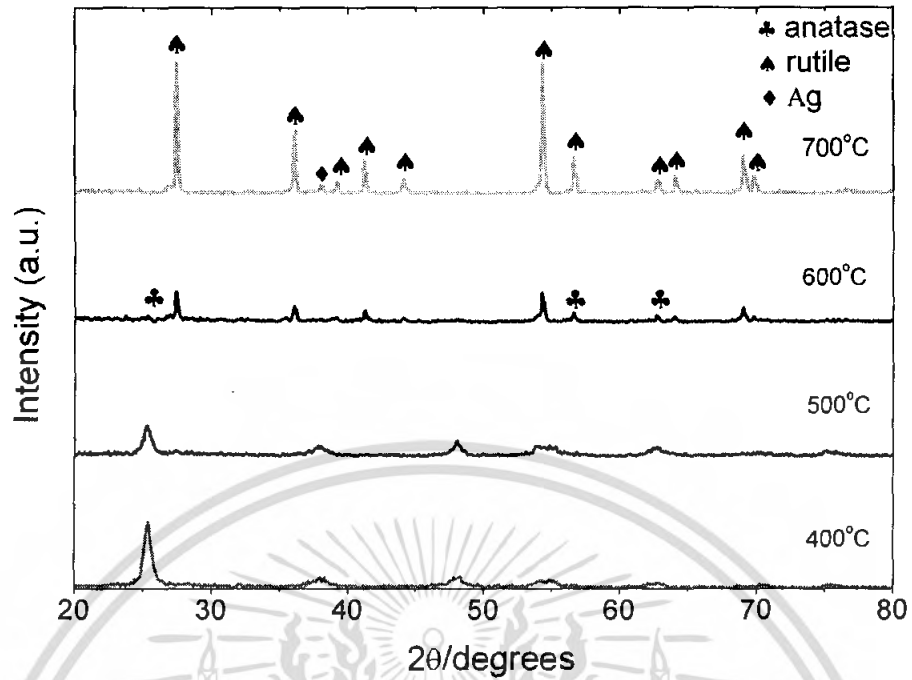


รูปที่ 4.4 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 1.0% โดยโมล

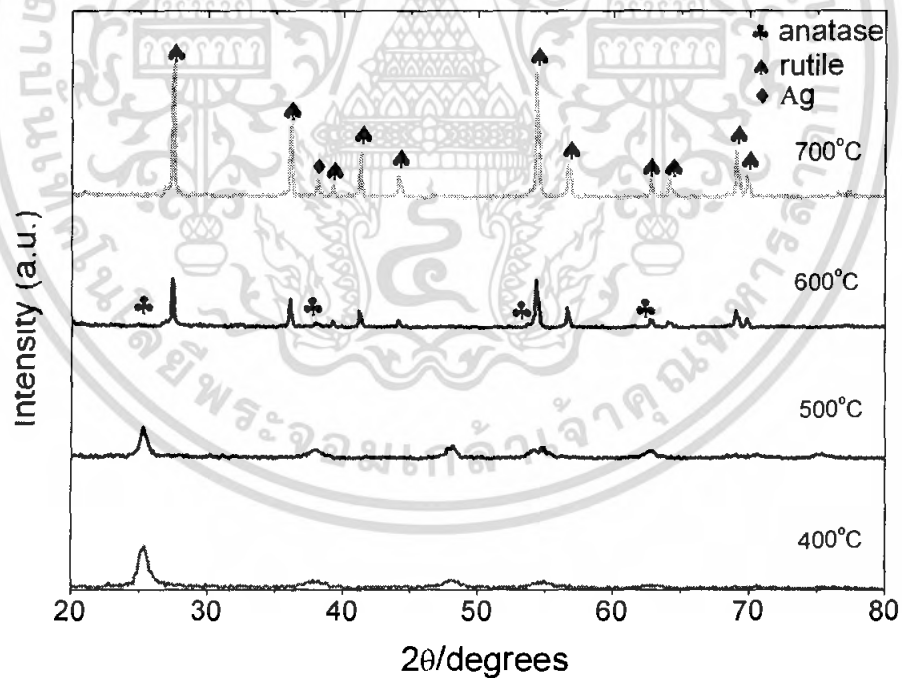


รูปที่ 4.5 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน 1.5% โดยโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ 2.0% โดยโมล

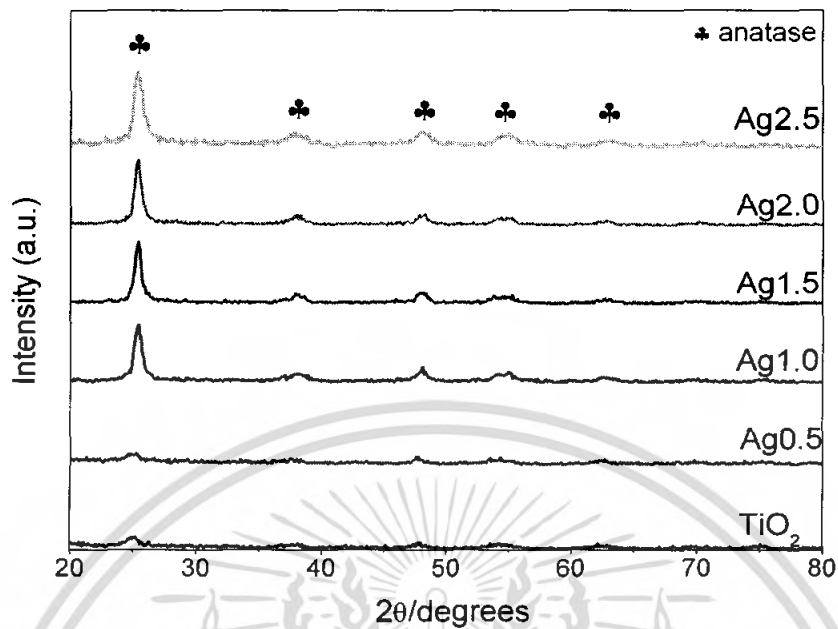


รูปที่ 4.7 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย
โลหะเงินที่ 2.5 % โดยโมล

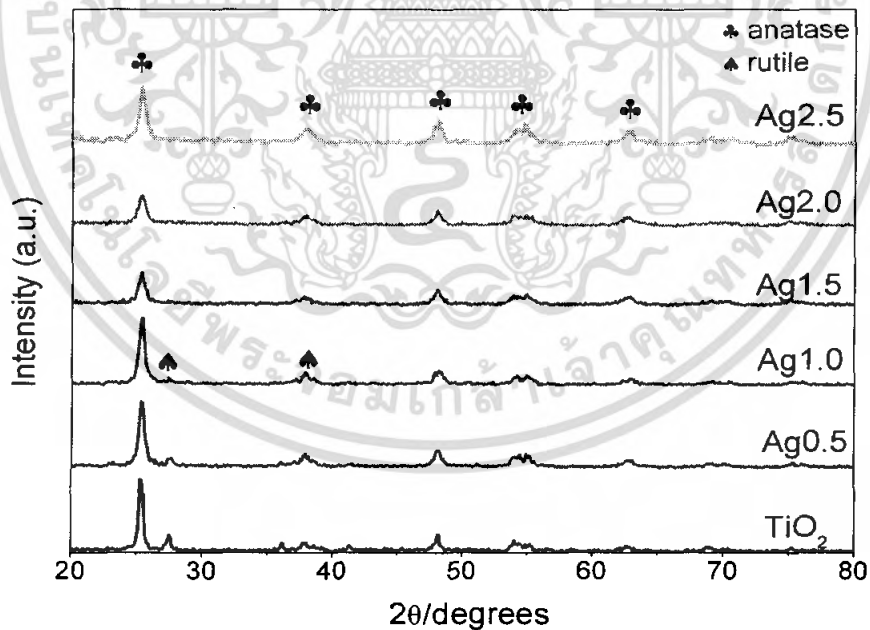
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2-4.7 ผลของการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะปรากฏตำแหน่งของพีกหลักที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1272] แสดงว่าโครงสร้างหลักของไทเทเนียมไดออกไซด์อยู่ในรูปแบบของอนาเทส และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ยังพบพีกที่แสดงโครงสร้างหลักแบบอนาเทสอยู่ แต่สังเกตเห็นว่าความเข้มของพีกเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับที่ 400 องศาเซลเซียส และยังปรากฏพีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในระนาบ (110) ที่ 2θ เท่ากับ 27.5 องศา สอดคล้องกับมาตรฐานในการเลี้ยวเบน (JCPDS) หมายเลข [21-1276] แสดงให้เห็นว่า เริ่มมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดขึ้น เมื่อเผาสูงขึ้นถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ปรากฏโครงสร้างของอนาเทสในสัดส่วนที่น้อยลง เมื่อเทียบกับการเกิดโครงสร้างแบบรูไทล์ สำหรับที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ทั้งหมด

เมื่อนำผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน ที่ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, และ 2.5 % โดยโมล มาวิเคราะห์พบว่าที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ของทุกความเข้มข้นของโลหะเงิน ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอนาเทส ยกเว้นของผงละเอียดที่เจือด้วยโลหะเงิน 0.5 % โดยโมล ที่เริ่มปรากฏพีกของรูไทล์ และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียส พบว่าแนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสเป็นรูไทล์จะน้อยลง เมื่อสัดส่วนของโลหะเงินที่เจือเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.5, 1.0 และ 1.5 % โดยโมล ตามลำดับ แต่กลับพบแนวโน้มการเกิดรูไทล์ที่สูงขึ้นอีกครั้ง เมื่อเพิ่มสัดส่วนของสารเจือจาก 2.0 ถึง 2.5 % โดยโมล ซึ่งผลดังกล่าวนี้จะได้ถูกนำมาวิเคราะห์ และกล่าวโดยละเอียดอีกครั้งในหัวข้อที่ 4.3

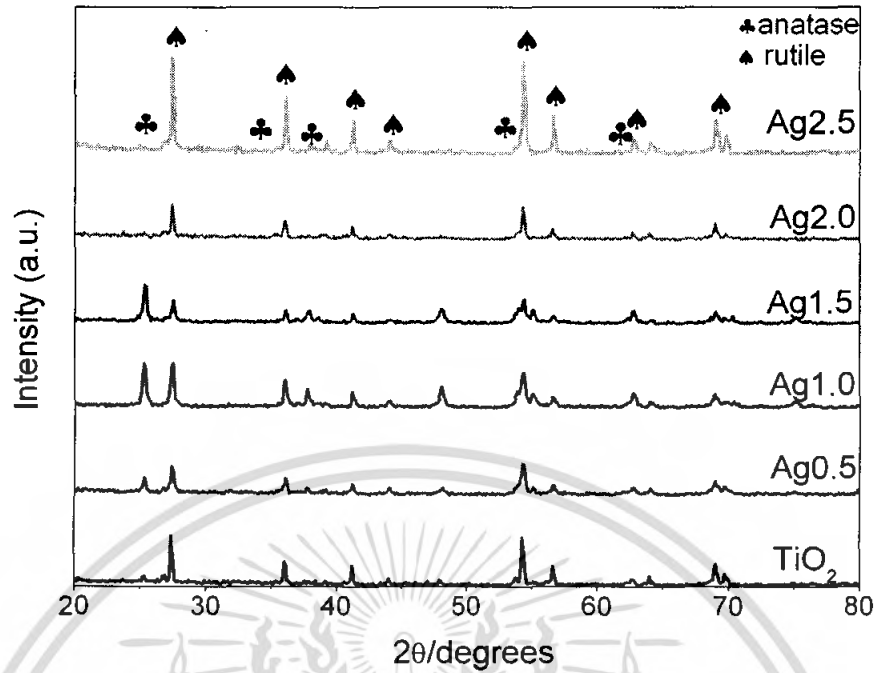


รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 400 องศาเซลเซียส

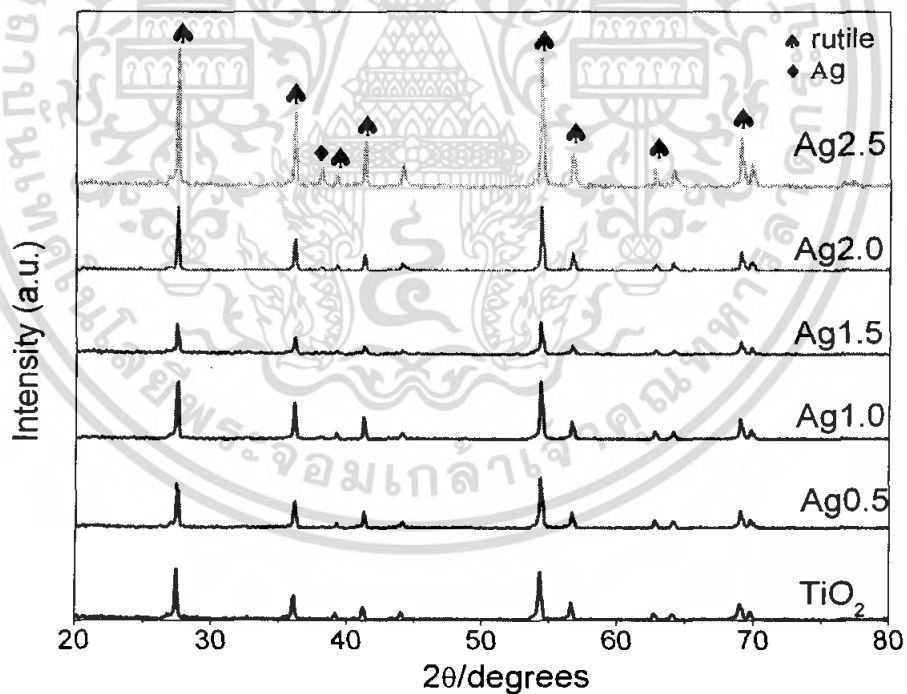


รูปที่ 4.9 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



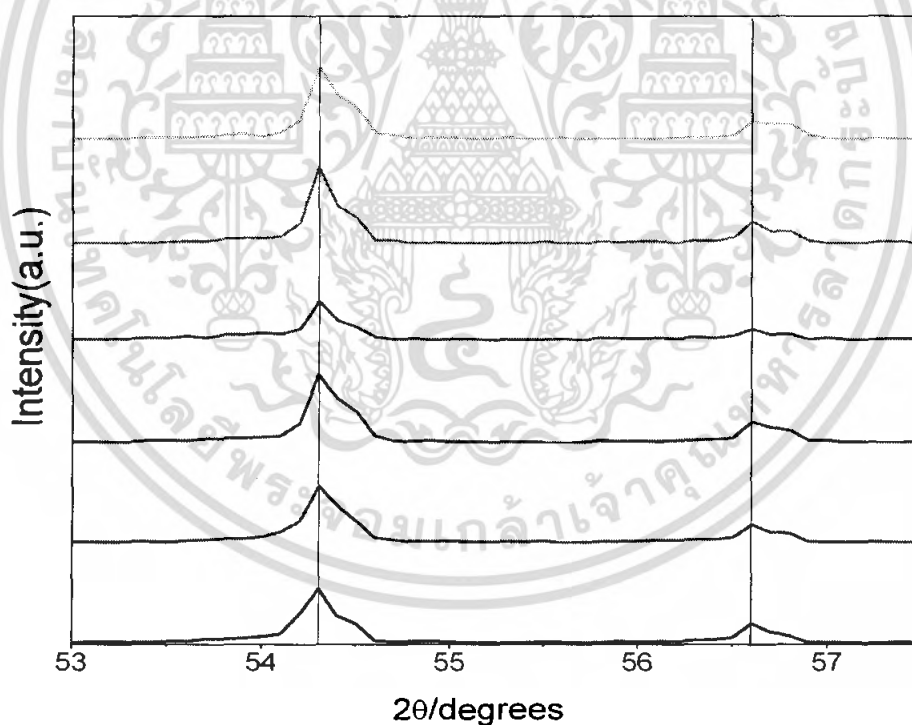
รูปที่ 4.10 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.11 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.8-4.11 เมื่อนำผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน ที่ผ่านการเผาในแต่ละอุณหภูมิมาเปรียบเทียบกับอีกครั้ง พบว่าจะเห็นแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเนื่องจากการเจือโลหะเงินได้ชัดเจนมากขึ้นคือที่ 400 องศาเซลเซียส เพราะออกไซด์ของโลหะเงิน สามารถที่จะส่งผ่านความร้อนได้ดีให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงพบความเป็นผลึกของอนาเทสสูงชัน ที่สัดส่วนการเจือโลหะเงินมากขึ้น แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กลับพบสัดส่วนของอนาเทสลดลงที่สัดส่วนการเจือเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ถึง 2.0 %โดยโมล และเพิ่มขึ้นอีกครั้งที่ 2.5 %โดยโมล แต่เมื่อทำการเผาที่ 600 องศาเซลเซียส พบการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสเป็นรูไทล์ที่ชัดเจนขึ้น โดยพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของรูไทล์ต่ออนาเทสลดลงที่สัดส่วนการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ถึง 2.0 %โดยโมล แต่จะกลับลดลงอีกครั้งที่ 2.5 %โดยโมล จนเมื่อทำการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส พบว่าผงละเอียดในทุกๆตัวอย่างเปลี่ยนเป็นรูไทล์เกือบหมด และพบแนวโน้มความสูงของพีกเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนของสารเจือจาก 0.5 ถึง 2.5 %โดยโมล ซึ่งผลที่สังเกตได้ทั้งหมดนี้จะถูกนำมาคำนวณโดยละเอียดดังจะแสดงในหัวข้อ 4.3



รูปที่ 4.12 แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่อุณหภูมิในการเผาเคลือบ 700 องศาเซลเซียส

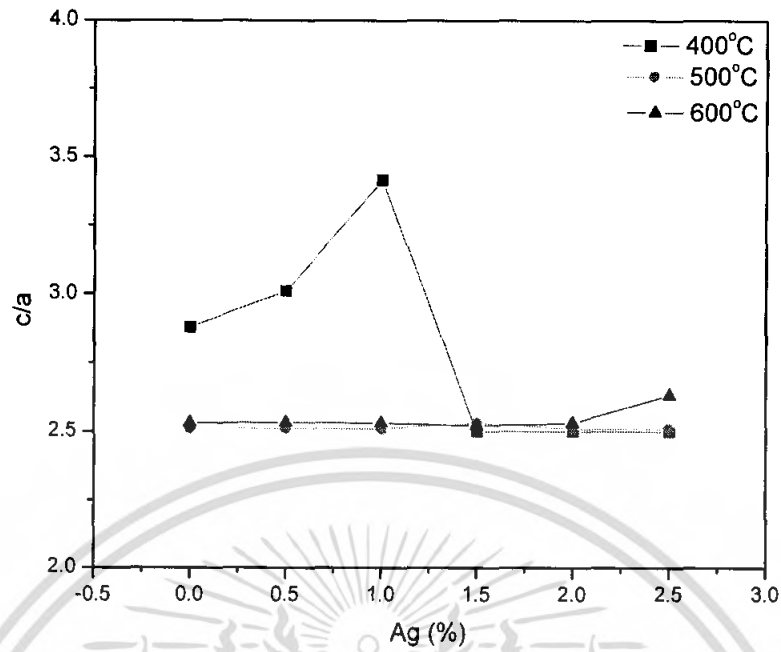
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.12 พบว่าที่ทุกสัดส่วนของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ จะไม่มีการเลื่อนตำแหน่ง 2θ ของพีคที่ 2θ เท่ากับ 54 เมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่งของพีคที่ได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ รัศมีไอออนของโลหะเงิน (Ag^+) จะไม่สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ เนื่องจากรัศมีไอออนของโลหะเงินมีขนาดใหญ่ ดังนั้นพีคที่ได้จึงไม่ปรากฏการเลื่อนตำแหน่ง 2θ ของพีค

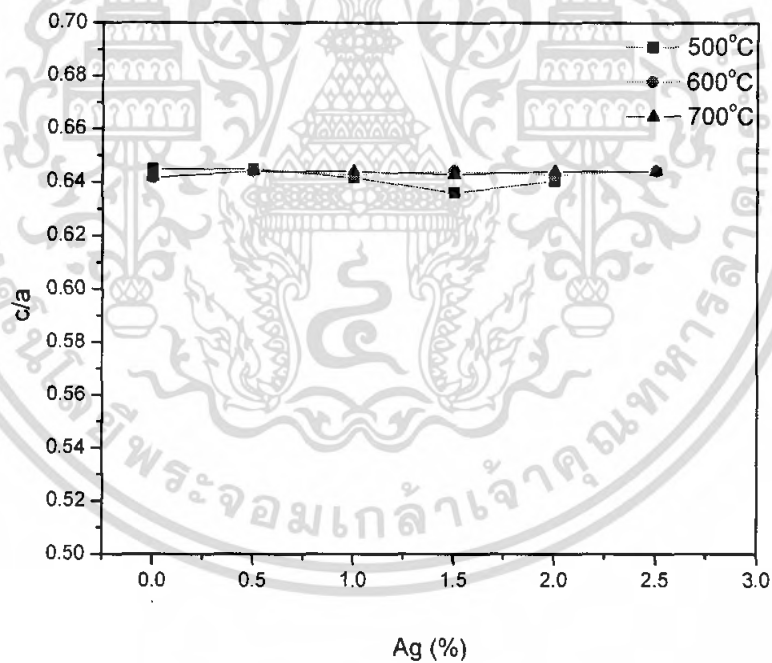
4.3 ผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์

ผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนการเจือโลหะเงินต่างๆ กัน และนำมาเผาที่ 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่า โครงสร้างอนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่พบการขยายตัวของผลึกอย่างชัดเจน เพราะเป็นอุณหภูมิเริ่มแรกที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออสติเนียนเป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ทั้งนี้เกิดจากโครงสร้างที่ไม่เสถียรของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยโลหะเงิน และที่สัดส่วนของสารเจือเป็น 0.5 และ 1.0 %โดยโมล แต่ก็กลับมาเป็นปกติอีกครั้งที่ 1.5 ถึง 2.5 %โดยโมล ดังแสดงในรูป 4.13 ในขณะที่เดียวกันในรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์จะขยายตัวเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของการเจือโลหะเงิน

จากผลที่ได้กล่าวมาข้างต้น พบว่าการเจือโลหะเงินลงในผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีผลต่อโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยมาก อันเนื่องมาจากผลของความแตกต่างของขนาดรัศมีไอออน ($Ag=1.26 \text{ \AA}$, $Ti=0.605 \text{ \AA}$) และเลขออกซิเดชันในสภาวะปกติ (Ag^+ , Ti^{4+}) และยังสังเกตเห็นได้อีกว่า โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสจะมีความไวต่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์มากกว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์

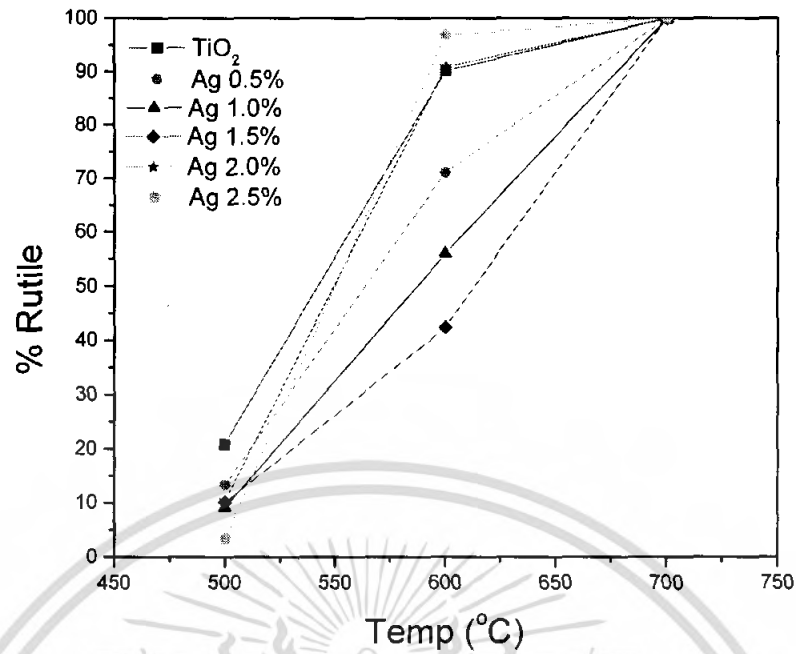


รูปที่ 4.13 กราฟแสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับความเข้มข้นของโลหะเงินที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับความเข้มข้นของโลหะเงินที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

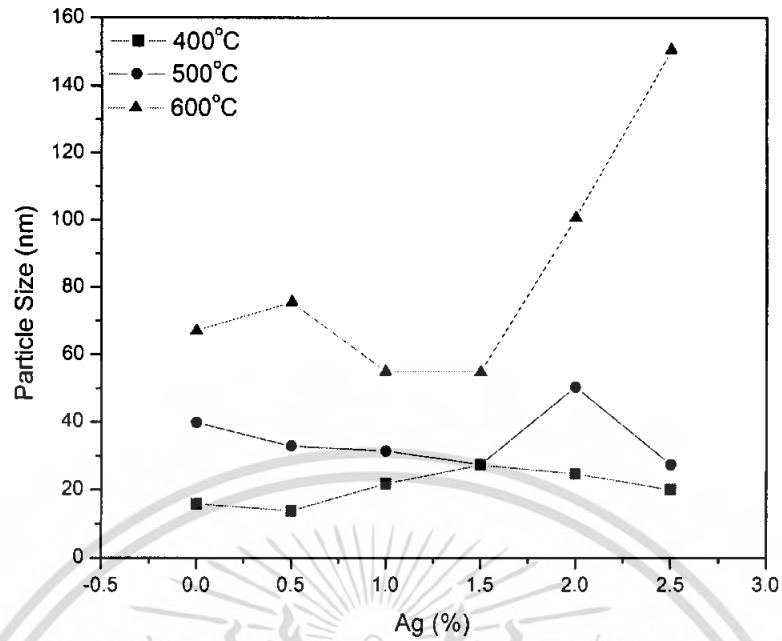


รูปที่ 4.15 กราฟแสดงร้อยละของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ กับอนุภาคนาโนคลอรีน

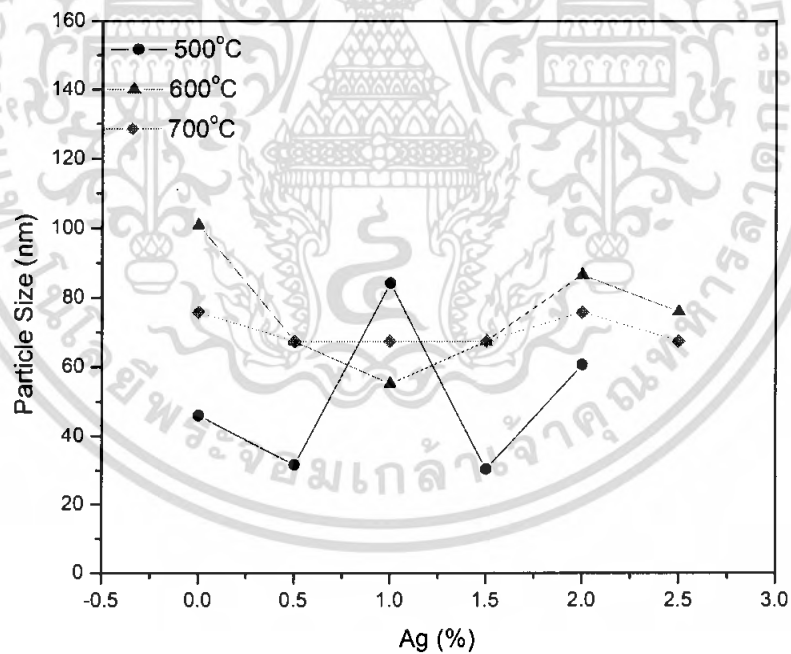
รูปที่ 4.15 ผลของอนุภาคนาโนและสัดส่วนของการเจือโลหะเงินที่มีต่อการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสเป็นรูไทล์ พบว่าแนวโน้มการเปลี่ยนเป็นรูไทล์จะน้อยลงเมื่อทำการเจือโลหะเงินในปริมาณที่เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นผลเนื่องมาจากช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นช่วงอุณหภูมิที่ออกไซด์ของโลหะเงินเกิดการสลายตัวกลายเป็นโลหะเงินบริสุทธิ์ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงาน ดังจะสังเกตเห็นได้จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นที่เจือด้วยโลหะเงิน ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้พลังงานที่ใส่ให้กับระบบของการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนแปลงนี้ และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 700 องศาเซลเซียส กลับพบว่าสัดส่วนของเฟสที่แสดงความเป็นรูไทล์กลับเพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนของการเจือด้วยโลหะเงินเพิ่มขึ้นนั้น แสดงว่าออกไซด์ของโลหะเงินได้เปลี่ยนเป็นเงินบริสุทธิ์แล้ว และทำหน้าที่ในการส่งผ่านพลังงานความร้อนไปให้ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอนาเทสเป็นรูไทล์ได้ดีขึ้น

4.4 ผลการคำนวณขนาดอนุภาค[29]

เมื่อทำการคำนวณขนาดอนุภาคโดยใช้สมการของ "Scherrer" พบว่าขนาดอนุภาคของโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสตรงแสดงในรูปที่ 4.16 จะไม่แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อทำการเผาที่ 400 และ 500 องศาเซลเซียส แต่จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อทำการเผาที่มีสัดส่วนการเจือเป็น 1.5, 2.0 และ 2.5 % โดยโมล ที่ 600 องศาเซลเซียส ในขณะที่ขนาดอนุภาคของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์กลับไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ จึงสรุปได้ว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสต่ำกว่าของรูไทล์มา ดังนั้นจะเห็นว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสนี้จะพบได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปถึง 600 องศาเซลเซียส จะทำให้ผลึกเกิดการอิมิตัวของพลังงานจนกระทั่งมีผลึกบางส่วนกลายเป็นโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส แต่ในขณะเดียวกันก็มีผลึกอีกบางส่วนพยายามลดพลังงานนี้ลงโดยขยายขนาดของเกรนออกไป จึงพบว่าขนาดอนุภาคของอนาเทสจะใหญ่ขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป และเมื่อมีการเจือโลหะเงินลงไปปริมาณที่สูงขึ้น ก็ทำให้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมีโอกาสได้รับพลังงานมากขึ้นจากค่าการนำความร้อนที่ดีของโลหะเงิน จึงเกิดการเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้ดีขึ้น และมีอัตราการเติบโตของเกรนมากขึ้นด้วย ในขณะที่ขนาดอนุภาคของรูไทล์ ที่แสดงในรูปที่ 4.17 เองกลับไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเพราะรูไทล์นั้น เป็นโครงสร้างที่มีค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดสูง ดังนั้นจะเห็นว่าโครงสร้างนี้เริ่มเกิดที่ 500 องศาเซลเซียส และเกิดสมบูรณ์ที่ 600 องศาเซลเซียส ในเกือบทุกตัวอย่าง ดังนั้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป พลังงานส่วนใหญ่หรือเกือบทั้งหมดจึงได้ถูกใช้ไปในการเปลี่ยนโครงสร้างและขยายขนาดของผลึกดังที่ได้กล่าวมาในหัวข้อที่ 4.3



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์
ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์
ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการคำนวณข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จึงสรุปได้ดังตารางที่ 5.1

Temp (°C)	Sample	c/a		X_R (%)	Particle size (nm)	
		Anatase	Rutile		Anatase	Rutile
400	TiO ₂	2.8777	-	-	15.847	-
	Ag0.5%	3.0109	-	-	13.7868	-
	Ag1.0%	3.415	-	-	21.7471	-
	Ag1.5%	2.502	-	-	27.3903	-
	Ag2.0%	2.502	-	-	24.699	-
	Ag2.5%	2.502	-	-	20.0867	-
500	TiO ₂	2.5122	0.6448	20.89	39.6441	45.8441
	Ag0.5%	2.5113	0.6448	13.31	32.7536	31.5179
	Ag1.0%	2.5102	0.6417	9.18	31.3796	84.0386
	Ag1.5%	2.5322	0.6361	10.03	27.386	30.2451
	Ag2.0%	2.5098	0.6404	10.37	50.1982	60.5235
	Ag2.5%	2.5117	-	3.33	27.3394	-
600	TiO ₂	2.5322	0.6417	90.25	66.9573	100.8225
	Ag0.5%	2.5327	0.6442	71.07	75.3199	67.2523
	Ag1.0%	2.5322	0.6427	55.92	54.79	55.0279
	Ag1.5%	2.5216	0.6442	42.32	54.7922	67.2523
	Ag2.0%	2.5322	0.6427	90.85	100.391	86.4396
	Ag2.5%	2.6338	0.6442	96.81	150.4688	75.6439
700	TiO ₂	-	0.6417	-	-	75.6423
	Ag0.5%	-	0.6440	-	-	67.2509
	Ag1.0%	-	0.6440	-	-	67.2509
	Ag1.5%	-	0.6427	-	-	67.248
	Ag2.0%	-	0.6440	-	-	75.6488
	Ag2.5%	-	0.6440	-	-	67.2509

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. จากตารางที่ 5.1 พบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคจากโครงสร้างอสังฐานเป็นโครงสร้างผลึกอนาเทส และที่ 500 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกอนาเทสเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ และที่ 700 องศาเซลเซียส เกิดโครงสร้างแบบรูไทล์อย่างสมบูรณ์
2. ข้อมูลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์, ค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์ และขนาดอนุภาค
 - 2.1 การคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ พบว่าค่าคงตัวของผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ
 - 2.2 การคำนวณค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ จะทำให้สัดส่วนของรูไทล์มากขึ้น เมื่อสัดส่วนของการเจือโลหะเงินเป็น 0.5, 1.0 และ 1.5 % โดยโมล เห็นว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์มีแนวโน้มที่ลดลง สำหรับการเจือโลหะเงินเป็น 2.0 และ 2.5 % โดยโมล สัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น
 - 2.3 การคำนวณขนาดอนุภาค พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 600 องศาเซลเซียสขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นสำหรับโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส
3. การเจือโลหะเงินไม่มีผลต่อขนาดของหน่วยเซลล์ หรือค่าคงตัวของผลึกแต่มีผลต่อขนาดอนุภาค

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การเตรียมสารละลายไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ควรเตรียมอย่างรวดเร็ว เนื่องจากไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน และความชื้นในอากาศอย่างมาก
2. ควรมีการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่ละเอียดขึ้น โดยทำการวิเคราะห์การเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ในช่วงอุณหภูมิที่แคบลง โดยเฉพาะช่วงของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (500 ถึง 600 องศาเซลเซียส)
3. ควรศึกษาถึงการเกิด และการเปลี่ยนแปลงขนาดของไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาเทสที่ละเอียดขึ้น โดยทำการศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิการเผา 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยใช้ช่วงเวลาที่ต่างกัน
4. ควรมีการศึกษาการเกิดโครงสร้างผลึกรูไทล์เพิ่มเติม ด้วยการนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกอย่างสมบูรณ์ และทำให้เข้าใจผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". Progress in Solid State Chemistry. Vol. 32, 33-177, 2004.
2. The TiO₂ group is composed of rutile, anatase, and brookite. [online]. Available ; <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, 14/06/48
3. P. Ahonen. Aerosol production and crystallization of titanium dioxide from metal Alkoxide droplets. Technical Research Center Of finland Espoo. 2001.
4. นิตดา เวชชากุล. การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนแก้วลอย. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2544.
5. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto. "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass". Thin Solid Films. Vol. 351, 260-263, 1999.
6. Poto Catalyst. [online]. Available ; <http://www.nanobest.co.kr/product-photocatalyst-m.html>14/07/2007
7. Silver. [online]. Available ; <http://www.iqm.unicamp.br/web-elements-I/Ag.html> 14/07/2007
8. Band Theory For Solids. [online]. Available ; <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/band.html> html14/07/2007
9. มานพ ต้นตระกูล. วัสดุวิศวกรรม. พิมพ์ครั้งที่ 12 กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น) 2548.
10. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang and A. Larbot. "Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder". Journal of the European Ceramic Society. Vol. 23, 1457-1464, 2003.
11. สุพล อนันตา. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2543.
12. Sol-Gel Technology. [Online] Available: <http://www.chemat.com/html/solgel.html> 2005,14/06/48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 13.สามารถ คงทวีเลิศ และคณะ. การประดิษฐ์และสมบัติของแบเรียมิตาเนต เซรามิกส์ซึ่งได้จากการเตรียมจากผงแบเรียมิตาเนตที่ผลิตโดยเทคนิคเคมี. คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2545.
14. W. C. Rontgen. Introduction to Powder X-Ray Diffraction (XRD), HistoryBasic Principles. Folie. Bruker AXS All Rights Reserved, 2001.
15. mos.org sIn SEM. Scanning electron microscope (SEM). [online]. Available: <http://www.mos.org/sIn/SEM/index.html>, 27/06/48
16. mos.org sIn SEM. Scanning electron microscope (SEM). [online]. Available: <http://www.semitech.ee.ttu.edu/html/facility.html>, 27/06/48
17. ดร. นราธิป วิทยากร. เอกสารประกอบการเรียนปฏิบัติการเคมี การหาขนาดเกรน ด้วยวิธี Mean Lineal Intercept Method. คณะวิทยาศาสตร์
18. B. Li, X. Wang, M. Yan and L. Li. "Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder". Materials Chemistry and Physics. Vol. 78, 184-188, 2002.
19. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang and A. Larbot. "Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder". Journal of the European Ceramic Society. Vol. 23, 1457-1464, 2003.
20. Y. Liu, C. Liu, Q. Rong and Z. Zhang. "Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles". Applied Surface Science. Vol. 220, 7-11, 2003.
21. S. Chappel and A. Zaban. "Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: Improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids" Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 71, Issue 2, Pages 141-152, 2002.
22. M.R. Mohammadi, D.J. Fray and M.C. Cordero-Cabrera. "Sensor performance of nanostructured TiO₂ thin films derived from particulate sol-gel route and polymeric fugitive agents". Sensors and Actuators B. Volume 124, 74-83, 2007.
- 23.S.W. Ryu, E.J. Kim, S.K. Ko and S.H. Hahn. "Effect of calcinations on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering". Materials Letters. Vol. 58, 582-587, 2004.
- 24.C.C. Chang, C.K. Lin, C.C. Chan, C.S. Hsu and C.Y. Chen. "Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ thin film with Ag additions". Thin Solid Films. Vol.494, 274-278, 2006.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 25.Y. Gao, Y. Masuda, W. Seo, H. Ohta and K. Koumoto. "TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution". Ceramics International. Vol. 30, 1365-1368, 2004.
26. M. Langlet, S.Permpon, G. Berthome, E. Pernot and J.C. Joud. "Photocatalytic Activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Volume 181, 203-2142006.
- 27.Thermogravimetric analysis 03/11/2007
<http://www.barascientific.com/products/analytical/physical/thai/TA/TGA50.php>
- 28.Thermogravimetric analysis 12/10/2007
http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf
- 29.K. Michale, G. Reenamole, F. Patrick and C. Suresh "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enchanced visible light photocatalysis". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 30, 258-263, 2007.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณสารละลายไทเทเนียมไดออกไซด์

ความเข้มข้นไทเทเนียมไดออกไซด์	0.1 M
ความหนาแน่น	0.955 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
มวลโมเลกุล	284.26 กรัม / โมล
เข้มข้น	97%

- ต้องการให้ได้ผลิตภัณฑ์ ประมาณ 5 – 10 กรัม
- โดยให้มีผลิตภัณฑ์ 70 %

$$\rightarrow \frac{10 \times 100}{70} = 14.2857 \text{ กรัม}$$

หาโมลของไทเทเนียมไดออกไซด์

$$\begin{aligned} \text{Mol} &= \text{g} / \text{mw} \\ &= 14.2857 / 284.26 \\ &= 0.05 \text{ โมล} \end{aligned}$$

หากรัมของไทเทเนียมไดออกไซด์

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 &= 0.05 \times 284.26 \\ &= 14.213 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

หาปริมาตรของไทเทเนียมไดออกไซด์

$$\begin{aligned} D &= m / V \\ V &= 14.213 / 0.955 \\ V &= 14.883 \text{ มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

▶ TiO₂ เข้มข้น 97%

$$\frac{14.883 \times 100}{97} = 15.34 \text{ มิลลิลิตร}$$

97

หมายเหตุ ทำการปิเปตไทเทเนียมไดออกไซด์ 15.34 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข

คำนวณหาซิลเวอร์ไนเตรด

ความหนาแน่น	4.352 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
มวลโมเลกุล	169.87 กรัม / โมล
เข้มข้น	99.9 %

AgNO ₃	ค่าที่ได้ (กรัม)
0.5% โดยโมล	0.0425
1.0% โดยโมล	0.0850
1.5% โดยโมล	0.1275
2.0% โดยโมล	0.1701
2.5% โดยโมล	0.2125

ตัวอย่างซิลเวอร์ไนเตรดที่ 0.5% โดยโมล

: โมลไทเทเนียม 0.05 โมล

$$0.05 \times \frac{0.5}{100} = 0.00025 \text{ โมล}$$

: ซิลเวอร์ไนเตรด 99.9%

$$\text{Mol} = \text{g} / \text{mw}$$

$$\text{g} = 0.00025 \times 169.87$$

$$\text{g} = 0.0425$$

$$\blacktriangleright 0.0425 \times \frac{100}{99.9} = 0.0425$$

▶▶ ต้องชั่งน้ำหนักซิลเวอร์ไนเตรด 0.5% โดยโมล เท่ากับ 0.0425 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์โดยใช้กฎของแบรกก์ และความรู้พื้นฐานทางด้านผลึกศาสตร์ในการคำนวณ ซึ่งข้อมูลมาตรฐานการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สำหรับโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสจะใช้ระนาบ (101) และ (200) และโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ใช้ระนาบ (110) และ (101) ในการหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \rightarrow 1$$

h, k, l = ระนาบของผลึก

a, c = แลตทิซพารามิเตอร์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล

d = ระยะห่างระหว่างระนาบโดยใช้สมการของ Bragg Law

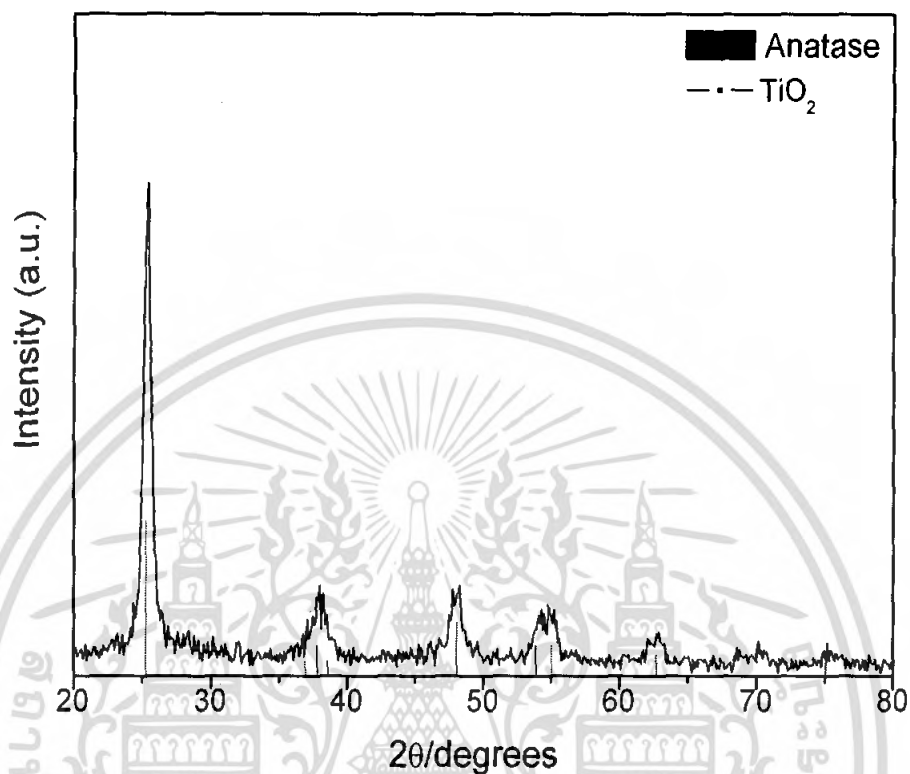
λ = ค่าความยาวคลื่นที่มีค่าคงที่ 1.5406 อังสตรอม

n = เลขจำนวนเต็ม มีค่าเท่ากับ 1

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \rightarrow 2$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างในการคำนวณที่ 400 องศาเซลเซียส ที่เจือด้วยโลหะเงิน 2.0% โดยโมล



$2\theta = 25.38$; $\theta = 12.69$ แทนค่าลงในสมการที่ 2 เพื่อหาค่าระยะระหว่างระนาบ

$$d = \frac{1 * 1.5406}{2 \sin(12.69)}$$

$$d = 3.5065 \text{ [A]}$$

นำค่า $d = 3.5065 \text{ [A]}$ แทนลงในสมการที่ 1 และให้เป็นสมการที่ 3 โดยมีระนาบ (100)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$2\theta = 48.149$; $\theta = 24.0745$ แทนค่าลงในสมการที่ 2 เพื่อหาค่าระยะระหว่างระนาบ

$$d = \frac{1 * 1.5406}{2 \sin(24.0745)}$$

$$d = 1.8883 \text{ [A]}$$

นำค่า $d = 1.8883 \text{ [A]}$ แทนลงในสมการที่ 1 และให้เป็นสมการที่ 4 โดยมีระนาบ (200)

$$\frac{1}{(3.5562)^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \rightarrow 3$$

$$\frac{1}{(1.8824)^2} = \frac{4}{a^2} \rightarrow 4$$

ตั้งนั้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.7648$ และ $c = 10.8339$ ค่า $c/a = 2.8777$ Ans

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์ด้วยวิธีของ Spurr meyer

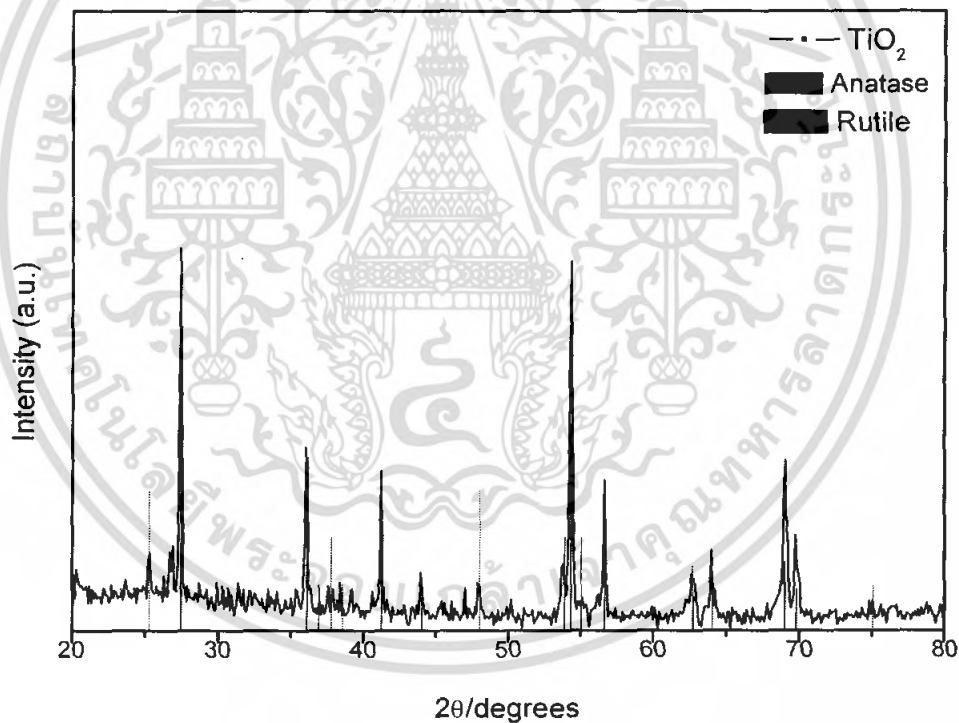
$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)}$$

X_R = สัดส่วนโดยน้ำหนักของรูไทล์

I_A = พื้นที่ของพีคสำหรับอนาเทส

I_R = พื้นที่ของพีคสำหรับรูไทล์

ตัวอย่างในการคำนวณที่ 600 องศาเซลเซียส ที่ไม่ได้ทำการเจือด้วยโลหะเงิน



1. ลากเส้น base line ของอนาเทสเพื่อได้ทราบค่า I_A
2. ลากเส้น base line ของรูไทล์เพื่อได้ทราบค่า I_R
3. แทนค่าในสูตร Spurr meyer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

คำนวณหาขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยโลหะเงิน

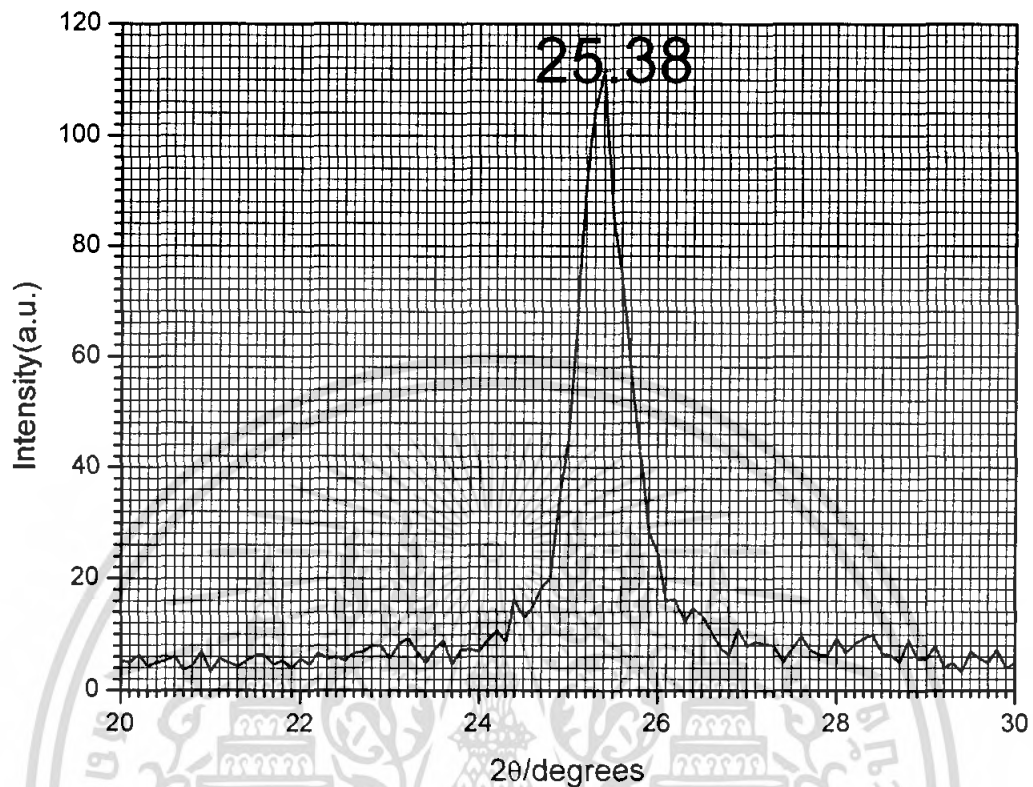
เป็นสูตรที่ใช้ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยโลหะเงิน โดยใช้กราฟของ XRD ซึ่งเป็นการหาขนาดอนุภาคเท่านั้น โดยค่าที่ได้เป็นการดูขนาดอนุภาคโดยรวมซึ่งค่าที่ได้ยังไม่ถูกต้องนัก โดยคำนวณได้จากสมการของเชียร์เลอร์ (Scherrer equation) ดังสมการ[29]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D	คือ	ขนาดอนุภาค (A)
k	คือ	ค่าคงที่มีค่า 0.9
λ	คือ	ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่า 1.5406 Å
β	คือ	ค่า FWHM ของพีกในมุมเรเดียนที่ 2θ
θ	คือ	มุมของการเลี้ยวเบน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างในการคำนวณที่ 400 องศาเซลเซียส ที่เจือด้วยโลหะเงิน 2.0% โดยมวล



$$2\theta = 25.38 ; \theta = 12.69$$

$$\beta = 5.7543 \times 10^{-3}$$

$$D = \frac{0.9 \times 1.5406}{5.7543 \times 10^{-3} \cos 12.69}$$

$$D = 24.6990 \text{ nm}$$

ดังนั้นขนาดอนุภาคที่การเจือโลหะเงิน 2.0% โดยมวล เท่ากับ 24.6990 nm Ans

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้