

การสังเคราะห์สารนาโนไททาเนียเพื่อใช้เป็นส่วนผสมในสี

นายศราวุธ สาลีผลิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF NANO-TITANIA FOR PAINT MIXTURE

Mr. Sarawut Saleepalin

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2009

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์สารนาโนไททาเนียเพื่อใช้เป็นส่วนผสมในสี
โดย	นายศราวุธ สาลีผลิน
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจิตตวรกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ศิริพร ลามเกียรติถาวร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจิตตวรกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ศิริพร ลามเกียรติถาวร)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปราณี ภิญญาชีพ)

นายศรารุช สาลีผลิน : การสังเคราะห์สารนาโนไททาเนียเพื่อใช้เป็นส่วนผสมในสี.
(SYNTHESIS OF NANO-TITANIA FOR PAINT MIXTURE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก :
ผศ.ดร.พรนภา สุจิตวรกุล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.ศิริพร ลาภเกียรติถาวร,
80 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผงอะนาเทสระดับนาโนที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ โดยใช้ผงรูไทล์และผงไฮเดียมคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น ด้วยการเตรียมเป็นสารประกอบไฮเดียมไททาเนตด้วยวิธี solid state reaction ที่อุณหภูมิสูงและผ่านกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบไฮเดียมไททาเนตไปเป็นผงอะนาเทสระดับนาโน โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อ ขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะและสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสระดับนาโนที่เตรียมได้ แล้วศึกษาการนำผงอะนาเทสระดับนาโนที่เตรียมได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี จากการศึกษาพบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมผงอะนาเทสระดับนาโนจากสารประกอบไฮเดียมไททาเนต คือ ผงอะนาเทสระดับนาโนที่ได้จากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ที่ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 600°C ได้อนุภาคอะนาเทสที่มีขนาดผลึกประมาณ 100 nm มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการเกาะตัวกันของอนุภาค ซึ่งผงที่ได้นี้แสดงสมบัติ ความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกับผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ มีค่าใกล้เคียงกันที่ประมาณ $57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ และเมื่อนำผงอะนาเทสระดับนาโนที่เตรียมได้ ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี พบว่า สูตรสีที่มีส่วนผสมผงอะนาเทสระดับนาโนที่อัตราส่วน 30 เปรอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ค่าความละเอียดอยู่ในระดับ $60 \text{ }\mu\text{m}$ มีค่าความหนืด 62.78 poise แสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ซึ่งมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับสีที่ผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่สัดส่วนที่เท่ากัน

ภาควิชา..วัสดุศาสตร์.....	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา..เทคโนโลยีเซรามิก.....	ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา..2552.....	ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

4972626723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : TITANIUM DIOXIDE / NANO-CRYSTALLINE / PAINT

SARAWUT SALEEPALIN : SYNTHESIS OF NANO-TITANIA FOR PAINT
MIXTURE. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.PORNAPA SUJARIDWORAKUN,
Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : SIRIPORN LARPKIATTAWORN, Ph.D., 80 pp.

In this work the synthesis of anatase nano-powder from sodium titanate compound using rutile and sodium carbonate powder as starting materials via solid state reaction at high temperature method was studied. The effects of calcining temperature on the crystallinity, crystallite size, specific surface area and photocatalytic activity of the synthesized powders were investigated. The obtained anatase nano-powder was then applied in the paint mixture. It was found that the anatase nano-powder can be synthesized from the sodium titanate compound at 50:50 mass ratio of TiO_2 : Na_2O , and calcined at 600°C having crystallite size about 100 nm and specific surface area of $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ with agglomerated spherical particle showed the photocatalytic degradation of methylene blue close to that of commercial photocatalyst. The rate of photodegradation is about $57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. The properties and photocatalytic activity of paint mixture prepared by adding the synthesized anatase nano-powder were carried out. It was shown that the paint mixture added 30 wt% of synthesized anatase nano-powder with fineness value about $60 \mu\text{m}$ and viscosity of 62.78 poise had the highest photocatalytic activity which was comparable to that of the paint added commercial photocatalyst at the same amount.

Department : ...Materials Science Student's Signature

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

Academic Year : ...2009..... Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือ ทั้งในด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ผศ.ดร. พรนภา สุจริตวรกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

ดร. ศิริพร ลาภเกียรติถาวร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม (สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย)

ผศ.ดร. ธนากร วาสนาเพียงพงศ์ (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ที่กรุณาให้ความช่วยเหลือ คำชี้แนะ ช่วยแก้ไขปัญหา ให้ความรู้ และแง่คิดที่ดีต่อการทำงานวิจัย ตลอดจนมอบโอกาสและประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคณาจารย์สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่สั่งสอนวิชาและให้คำปรึกษาปัญหาต่าง ๆ

ขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ทุนวิจัยมหาบัณฑิต (สกว.) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภายใต้โครงการสร้างกำลังคนเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมระดับปริญญาโท (สกว.-สสว.) ประจำปี 2551 ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ที่อนุเคราะห์เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ที่ดูแลและให้คำแนะนำ ในการใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณ หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทั้งทางด้านบุคลากร สถานที่ เครื่องมือและสนับสนุนค่าใช้จ่ายในระหว่างทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (ADB) และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกๆ ท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจและคำปรึกษาตลอดระยะเวลาในการศึกษามาด้วยดีโดยตลอด

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัวของผู้เขียนทุกท่านที่คอยอบรมสั่งสอน เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้าน ทำให้การศึกษาสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂).....	4
2.2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส.....	7
2.3 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตร.....	15
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
2.5 สี (Paint).....	21
2.5.1 องค์ประกอบสี.....	21
2.5.2 การผลิตสี.....	24
2.5.3 การควบคุมคุณภาพของสี (Quantity Control of Paint).....	24
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	26
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย.....	26
3.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงรูไทล์.....	26
3.3 การเตรียมสารประกอบไฮเดรียมไททานต.....	26
3.4 การเตรียมผงอะนาเทสนาโนไททาเนียจากสารประกอบไฮเดรียมไททานต.....	27
3.5 วิเคราะห์สมบัติของผงตัวอย่างอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้.....	28
3.5.1 โครงสร้างเฟสและขนาดผลึก.....	28
3.5.2 โครงสร้างจุลภาคและขนาดของอนุภาค.....	28

3.5.3 ขนาดของอนุภาคผลึกเดี่ยว.....	28
3.5.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area).....	29
3.5.5 การเกิดพันธะทางเคมี.....	29
3.5.6 สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalytic activity).....	29
3.6 การเตรียมส่วนผสมของสีด้วยอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้.....	30
3.7 ทดสอบสมบัติของสี.....	30
3.7.1 ทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (film thickness).....	30
3.7.2 ทดสอบความละเอียด (fineness of dispersion).....	31
3.7.3 ทดสอบความหนืด.....	31
3.7.4 ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียในสี.....	31
3.7.5 สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสี (Photocatalytic activity).....	32
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	34
4.1 สมบัติของผงรูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น.....	34
4.2 การสังเคราะห์อะนาเทสจากผงรูไทล์.....	36
4.2.1 ผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อการเกิดสารประกอบไฮเดรียมไททาเนต.....	36
4.2.2 การเตรียมผงอะนาเทสจากสารประกอบไฮเดรียมไททาเนต.....	38
4.2.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก.....	38
4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์.....	40
4.2.3 ศึกษาการนำอนุภาคนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี.....	52
4.2.3.1 ผลทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง.....	52
4.2.3.2 ผลทดสอบความละเอียด.....	53
4.2.3.3 ผลทดสอบความหนืดของสี.....	54
4.2.3.4 ผลการกระจายตัวของอนุภาคในสี.....	55
4.2.3.5 ผลทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสี.....	57
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	61
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	61
5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย.....	61
รายการอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก.....	65
ภาคผนวก ก.	66

ภาคผนวก ข.	68
ภาคผนวก ค.	72
ภาคผนวก ง.	73
ภาคผนวก จ.	78
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	80

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	5
ตารางที่ 2.2	สมบัติทางกายภาพของโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
ตารางที่ 2.3	ค่า band gap energy ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....	11
ตารางที่ 4.1	ค่าองค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน TiO ₂ :Na ₂ O เท่ากับ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ล้างด้วยกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้นต่างๆ.....	40
ตารางที่ 4.2	โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะ ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	43
ตารางที่ 4.3	โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะ ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	43
ตารางที่ 4.4	ปริมาณโซเดียมในผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	47
ตารางที่ 4.5	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ (k) ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-600°C และผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า.....	49
ตารางที่ 4.6	ค่าความหนาของตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการเคลือบบนกระจก.....	53
ตารางที่ 4.7	ค่าความละเอียดของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า.....	54
ตารางที่ 4.8	ค่าความหนืดของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า....	55

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
รูปที่ 2.1	ลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์.....	4
รูปที่ 2.2	ลักษณะโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	6
รูปที่ 2.3	ความสัมพันธ์ระหว่าง Energy diagram ของอะนาเทสและรูไทล์กับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์.....	7
รูปที่ 2.4	กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าดูดซับโฟตอนจากการฉายแสง UV ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$).....	8
รูปที่ 2.5	กระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	10
รูปที่ 2.6	ค่า band gap energy ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....	11
รูปที่ 2.7	ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Anti-bacterial.....	12
รูปที่ 2.8	ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Air-purification and deodorization.....	13
รูปที่ 2.9	ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Self-cleaning.....	14
รูปที่ 2.10	ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Anti-fogging.....	14
รูปที่ 2.11	ขั้นตอนหลักๆ ของกระบวนการโซล-เจล.....	17
รูปที่ 2.12	ขั้นตอนหลักๆ ของวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	18
รูปที่ 3.1	phase diagram ของสารประกอบ $TiO_2:Na_2O$ ของอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยมวลที่อุณหภูมิต่างๆ.....	27
รูปที่ 3.2	สูตรโครงสร้างของเมทิลีนบลู.....	29
รูปที่ 3.3	เครื่องวัดความละเอียดวงในแนวนอน.....	31
รูปที่ 3.4	ชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสีที่เคลือบบนกระจก โดยการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู.....	32
รูปที่ 3.5	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมและศึกษาสมบัติของผงอะนาเทสนาโนไททาเนียและนำไปใช้เป็นส่วนผสมในสี.....	33
รูปที่ 4.1	XRD ของผงรูไทล์ตั้งต้น.....	34

ภาพที่	หน้า
รูปที่ 4.2	ภาพ SEM ของผงรูไทล์(ที่กำลังขยายเท่ากับ 20,000 เท่า)..... 35
รูปที่ 4.3	การย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูของรูไทล์สารตั้งต้นภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 3 ชม. 36
รูปที่ 4.4	XRD ของตัวอย่างที่อัตราส่วน $TiO_2 : Na_2O$ เท่ากับ 30:70, 50:50 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยมวล..... 37
รูปที่ 4.5	XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน $TiO_2: Na_2O$ เท่ากับ 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หลังละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางความเข้มข้น 5 M..... 38
รูปที่ 4.6	ภาพ SEM และองค์ประกอบทางเคมีของธาตุวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของผงตัวอย่างที่ผ่านการกำจัดโซเดียมด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ..... 39
รูปที่ 4.7	XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจาก $TiO_2: Na_2O$ อัตราส่วน 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ $600^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชม. 41
รูปที่ 4.8	XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจาก $TiO_2: Na_2O$ อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ $600^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชม. 42
รูปที่ 4.9	สเปกตรัม FT-IR ของผงตัวอย่างอะนาเทสที่เตรียมได้..... 44
รูปที่ 4.10	ภาพ SEM ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน $TiO_2:Na_2O$ เท่ากับ 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 45
รูปที่ 4.11	ภาพ SEM ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน $TiO_2:Na_2O$ เท่ากับ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... 46
รูปที่ 4.12	การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ $600^{\circ}C$ 48
รูปที่ 4.13	การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ $600^{\circ}C$ 48
รูปที่ 4.14	เปรียบเทียบผลโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ที่ได้ จากอัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ กับผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า..... 49

ภาพที่	หน้า
รูปที่ 4.15 ภาพ TEM ผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน 50:50 แคลไซต์ที่อุณหภูมิ ต่างๆ.....	50
รูปที่ 4.16 สีที่ผ่านการเคลือบบนกระจกขนาด 25×77×0.1 mm.....	52
รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่ อัตราส่วน 10 - 40 wt%.....	56
รูปที่ 4.19 ภาพ SEM ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 10 - 40 wt%.....	57
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มี ส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่อัตราส่วน 10 - 40 wt%.....	58
รูปที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มี ส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 10 - 40 wt%.....	59
รูปที่ 4.22 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มี ส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้เทียบกับสีที่มีส่วนผสม ของผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเท่ากัน.....	60

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมกำลังเป็นปัญหาใหญ่ อันเกิดเนื่องมาจากหลากหลายสาเหตุ เช่น ปัญหามลพิษทางอากาศ น้ำ กลิ่น เชื้อโรคและเชื้อแบคทีเรียต่างๆ ซึ่งปัญหาเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อคุณภาพชีวิตของมนุษย์ แม้ว่าเราจะไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ แต่เราสามารถที่จะลดปริมาณและกำจัดสิ่งเป็นพิษเหล่านี้ได้ จากการค้นคว้าและการวิจัยพบว่า สารไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ไม่เป็นพิษต่อมนุษย์ และมีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการที่จะช่วยลดปริมาณและกำจัดมลพิษเหล่านี้ เพื่อความปลอดภัยของชีวิตได้

ไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไททาเนีย (TiO_2) เป็นสารที่อาจกล่าวได้ว่า มีส่วนเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันของคนทั่วไปอยู่มาก เนื่องจากมีสมบัติที่เด่นอยู่หลายประการ ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับเครื่องอุปโภคที่ใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น การผลิตสี กระจกพลาสติก หมึกพิมพ์ อุปกรณ์สุขภัณฑ์และเครื่องสำอาง เป็นต้น แต่ในปัจจุบันได้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้ประโยชน์ทางการกำจัดเชื้อโรค เชื้อแบคทีเรีย และมีสมบัติการทำ ความสะอาดตัวเอง เช่น นำมาใช้เคลือบบนสุขภัณฑ์ ทำให้ทำความสะอาดง่าย ไม่เป็นที่สะสมเชื้อโรค เพื่อสุขอนามัยผู้ใช้ ทั้งนี้เป็นเพราะไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์ กล่าวคือ เมื่ออนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้รับพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงยูวี จะถูกกระตุ้นทำให้เกิดการออกซิเดชัน - รีดักชัน ของคู่อิเล็กตรอน - โฮล ที่บริเวณผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิลแรดิคอล (hydroxyl radicals, OH) และอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์แรดิคอล (superoxide radical, O_2^-) ซึ่งอนุมูลทั้งสองตัวนี้จะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่เป็นพิษ และสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษต่างๆ ที่มาสัมผัสกับผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ โดยทำให้เกิดการแตกตัวเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด อีกทั้งตัวมันเองยังไม่เสื่อมสลายแต่ยังสามารถทำงานต่อไปได้ トラバドที่ยังคงให้แสง [1]

โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์มี 3 รูปแบบ คือ อะนาเทส (anatase), รูไทล์ (rutile) และ บรูคไคต์ (brookite) โครงสร้างผลึกที่สังเคราะห์และนิยมนำมาใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ คือ อะนาเทส และรูไทล์ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้รายงานว่า อะนาเทสมีสมบัติทางโฟโตคะตะลิสต์และประสิทธิภาพในการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษต่างๆ ได้สูงกว่ารูไทล์ เนื่องมาจาก

ความแตกต่างของระดับ พลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (bandgap) (อะนาเทส 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์และรูไทล์ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์) และเป็นที่ยอมรับกันว่าประสิทธิภาพของกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์จะสูงขึ้นเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็ก โดยเฉพาะอนุภาคที่เล็กในระดับนาโน เนื่องจากการที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ทำให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกกระตุ้นแสงมีมากขึ้น และนอกจากนี้การที่มีความเป็นผลึกสูงก็เป็นปัจจัยที่ช่วยส่งเสริมความเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ดี ซึ่งส่งผลต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ด้วย [2]

จากที่กล่าวมาจึงทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้มีการนำมาใช้ประโยชน์ในหลากหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะเป็นวัสดุที่ให้สีขาวในสีทาบ้าน ซึ่งโดยปกติใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ แต่ปัจจุบันผลิตภัณฑ์สีทาบ้านมีการแข่งขันสูง โดยเฉพาะการพัฒนาสีให้มีสมบัติเป็นโฟโตคะตะลิสต์ ทำให้สามารถทำความสะอาดได้ง่าย ไม่มีการเกาะติดของคราบสกปรกและเขม่าควันหรือเชื้อรา ซึ่งหากต้องการให้สีมีสมบัติดังกล่าวจะต้องใช้สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเป็นส่วนผสม ซึ่งมีราคาสูงต้องนำเข้าจากต่างประเทศ หากเราสามารถผลิตสารนี้ได้เองในประเทศก็จะสามารถลดการพึ่งพาสารเคมีที่นำเข้าจากต่างประเทศได้

งานวิจัยในปัจจุบันจะมุ่งเน้นที่การสังเคราะห์อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน ซึ่งมีการศึกษาด้วยกันหลายวิธี เช่น กระบวนการโซล-เจล (sol-gel method) ซึ่งจะใช้สารตั้งต้นที่เป็นไทเทเนียมจากสารละลายอัลคอกไซด์ (alkoxide) ที่มีราคาแพงและต้องเตรียมในภาวะที่มีการควบคุมพิเศษเนื่องจากเกิดการไฮโดรไลซิสได้ง่าย กระบวนการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ซึ่งในงานวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) เป็นสารตั้งต้น ต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง เนื่องจากวิธีนี้จะทำให้เกิดไอของกรด ซึ่งเป็นอันตรายต่ออวัยวะที่สัมผัสและระบบการหายใจของสิ่งมีชีวิต กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) เป็นวิธีที่ง่ายใช้อุณหภูมิไม่สูง แต่พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ สามารถเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ในปริมาณที่น้อย [3]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผงอะนาเทสระดับนาโนจากผงรูไทล์ โดยกระบวนการเตรียมสารประกอบให้อยู่ในรูปโซเดียมไททาเนตด้วยวิธี solid state reaction และกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบโซเดียมไททาเนตไปเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน โดยการหลอมผงรูไทล์กับผงโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน เพื่อหาอัตราส่วนในการเตรียมสารประกอบโซเดียมไททาเนตที่เหมาะสม จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการกำจัดโซเดียม เพื่อแยกสารประกอบโซเดียมไททาเนตให้อยู่ในรูปไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการล้างตะกอนและอบแห้งแล้วทำการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงอะนาเทส จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติของผงอะนาเทสระดับนาโน และศึกษาการนำผงอะนาเทสระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคอะนาเทสระดับนาโนที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ จากผงรูไทล์

1.2.2 ศึกษาการนำอนุภาคอะนาเทสระดับนาโนไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบไฮเดียมไททาเนต จากผงรูไทล์ตั้งต้น

1.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ส่งผลต่อ ขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้

1.3.3 ศึกษาการนำอนุภาคอะนาเทสระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี โดยเปรียบเทียบกับสูตรสีมาตรฐานที่เตรียมจากโรงงาน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้อนุภาคอะนาเทสระดับนาโนที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีเทียบเท่ากับอนุภาคโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน และใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูก

1.4.2 สามารถทราบถึงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ส่งผลต่อ ขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้

1.4.3 สามารถนำอนุภาคอะนาเทสระดับนาโนที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) หรือไททาเนีย (Titania) สูตรโมเลกุลคือ TiO₂ เป็นโลหะออกไซด์ชนิดหนึ่ง มีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า (semiconductor) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษต่อมนุษย์ มีสมบัติทึบแสง ช่วยสะท้อนรังสียูวีในแสงแดด ทนทานต่อการกัดกร่อน และสารเคมี ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับเครื่องอุปโภคที่ใช้ในชีวิตประจำวันต่างๆ ในหลายผลิตภัณฑ์ตั้งแต่ ผลิตภัณฑ์สีทาบ้าน กระดาษ หมึกพิมพ์ พลาสติก ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ เซรามิก อุปกรณ์สุขภัณฑ์ รวมไปถึงผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องสำอาง เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารสีที่มีสีขาว เป็นตัวที่ทำให้เกิดการทึบแสงและเป็นตัวปกป้องผิวจากแสงแดดหรือรังสียูวีที่ทำอันตรายต่อผิว แต่ในปัจจุบันไทเทเนียมไดออกไซด์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เกี่ยวกับสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ โดยมีการนำมาใช้งานทางด้านการช่วยกำจัดเชื้อโรค แบคทีเรีย และมลภาวะต่างๆ เช่น เป็นวัสดุผสมในกระจก กระเบื้อง สิ่งทอ แผ่นกรองอากาศในเครื่องทำความเย็น [2,3] โดยลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



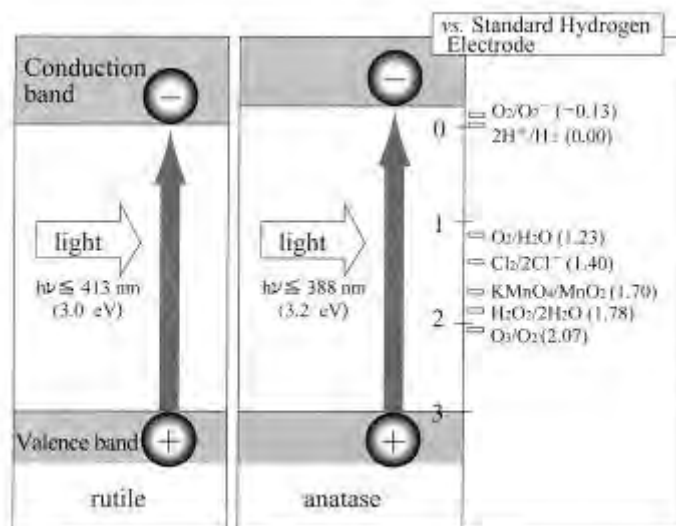
รูปที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพของผงไทเทเนียมไดออกไซด์

ในทางอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต้องการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเป็นส่วนผสม เพื่อเพิ่มคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เช่น อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ และอุตสาหกรรมสารเคลือบผิว ซึ่งนิยมนำไปใช้เป็นสารที่ให้สีขาวในสีทาบ้านและในหมึกพิมพ์ ช่วยเพิ่มสมบัติของผลิตภัณฑ์ทำให้เคลือบติดผิวของผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ทนทานต่อการกัดกร่อน ส่วนในอุตสาหกรรมกระดาษ ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ไปกระจายตัวในน้ำ เพื่อให้เกิดความทึบแสง ลดการมอมทะลุผ่านไปยังอีกด้านหนึ่งและในอุตสาหกรรมพลาสติก จะใช้ในการปกป้องไม่ให้พลาสติกเสื่อมสลายจากรังสียูวี [4] ซึ่งสมบัติที่สำคัญของไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ [4]

น้ำหนักโมเลกุล	79.87 g/mol
ความหนาแน่น	3.84-4.26 g/cm ³
จุดเดือด	2500°C
จุดหลอมเหลว	1858°C
ความสามารถในการละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 แบบ คือ รูไทล์ อะนาทาสและบรูไคต์ ซึ่งผลึกแต่ละแบบมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติความเป็นโพโตคะตะลิสต์ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และตารางที่ 2.2 ซึ่งแสดงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน โดยโครงสร้างผลึกที่พบมากและนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมจะอยู่ในรูปของ รูไทล์และอะนาทาส ส่วนบรูไคต์จะพบได้น้อยในธรรมชาติและสังเคราะห์ได้ยาก จากตารางจะเห็นว่า บรูไคต์มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โธรมบิก (Orthorhombic) ส่วนรูไทล์และอะนาทาสจะมี โครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่เหมือนกันแต่มีการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยรูไทล์จะมีค่าดัชนีหักเห (Refractive index) ที่สูงกว่าอะนาทาสและมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่าอะนาทาส ส่วนอะนาทาสจะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นรูไทล์จึงนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมสีหรือเป็นสารที่ให้สีขาว เป็นต้น ส่วนอะนาทาสจะมีความสามารถทางสมบัติความเป็นโพโตคะตะลิสต์ที่สูงกว่ารูไทล์ เนื่องจากมีความแตกต่างของระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (band gap energy) ที่สูงกว่า คือ อะนาทาส 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนรูไทล์ 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ [2,3] ดังแสดงในรูปที่ 2.3

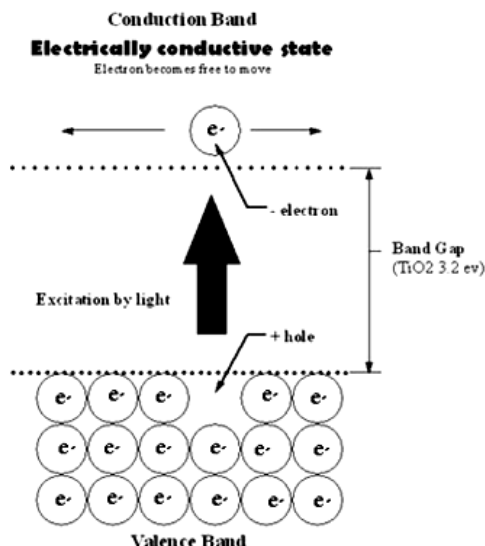


รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง Energy diagram ของอะนาไทเทสและรูไทล์ กับพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ [2]

2.2 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส

กระบวนการโฟโตคะตะไลซิส เป็นกระบวนการที่เกิดจากการค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1972 โดย Fujishima ซึ่งใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นอิเล็กโทรดพร้อมกับได้มีการให้พลังงานแสงในการแยกสลายน้ำให้เป็นแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน [2,7] กระบวนการนี้เป็นส่วนหนึ่งของเทคโนโลยีออกซิเดชันสมัยใหม่ (Advanced Oxidation Technologies, AOTs) ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่ดีโดยลักษณะของกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการที่มีแสงส่องลงบนผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ทำให้เกิดการผลิตภัณฑ์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radicals, OH[•]) และอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (superoxide radical, O₂^{•-}) ซึ่งอนุมูลทั้งสองตัวนี้จะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่เป็นพิษและไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพให้กลายเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และ น้ำ (H₂O)

หลักการพื้นฐานของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสคือ เป็นกระบวนการที่ดูดซับพลังงานโฟตอน (hv) ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับ แถบพลังงาน (band gap energy; E_g) ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า จะทำให้อิเล็กตรอน (e⁻) ในแถบวาเลนซ์ (valence band; VB) ถูกกระตุ้นไปยังแถบตัวนำ (conduction band; CB) และเกิดโฮล (hole, h⁺) ซึ่งเป็นช่องว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ โฮลและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมตัวกันได้และปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมา นอกจากจะมีอะตอมข้างเคียงหรือที่เข้ามาใกล้ ๆ สารกึ่งตัวนำไฟฟ้ามาทำปฏิกิริยา โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า “ปฏิกิริยาการใช้แสง” (photoreactions) โดยปฏิกิริยานี้ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน เมื่อทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) จะเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยแสง หรือปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (photocatalytic) [2,3] กระบวนการที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กระบวนการที่เกิดขึ้นที่ผิวของ สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าดูดซับโฟตอนจากแสง UV ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบ พลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$) [8]

ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส นั้น เป็นการให้กับระบบในรูปของพลังงานโฟตอนมากพอที่จะ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ โดยพลังงานโฟตอน (E) สามารถคำนวณได้จาก (สมการ 2.1) [2]

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

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Constant) = 6.625×10^{-34} , จูล-วินาที

ν คือ ค่าความถี่ของคลื่นแสง , เฮิรตซ์ หรือ วินาที⁻¹

λ คือ ค่าความยาวคลื่นแสง , นาโนเมตร

และ c คือ ค่าความเร็วของแสง = 2.997×10^8 เมตร/วินาที

ฉะนั้นพื้นฐานของกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสจึงประกอบด้วย การปล่อยอิเล็กตรอนจาก แถบวาเลนซ์ (VB) ไปยังแถบนำไฟฟ้า (CB) ของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า และการสร้างโฮล (h^+) ในแถบวาเลนซ์ โดยการกระตุ้นด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าแถบพลังงาน (band gap > 3.2 eV) สำหรับปรากฏการณ์ของกระบวนการที่เกิดขึ้นจากการที่มีแสงส่องลงบนผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-h^+) ดังแสดงในสมการ 2.2 โดยประจุที่เกิดขึ้นนี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันในสารละลายของปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox)



โฮล (h^+) จะปฏิกิริยากับน้ำ (H_2O) และหมู่ไฮดรอกซิล (OH) เพื่อทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical, OH^\cdot) [3] ดังแสดงในสมการ 2.3 - 2.4



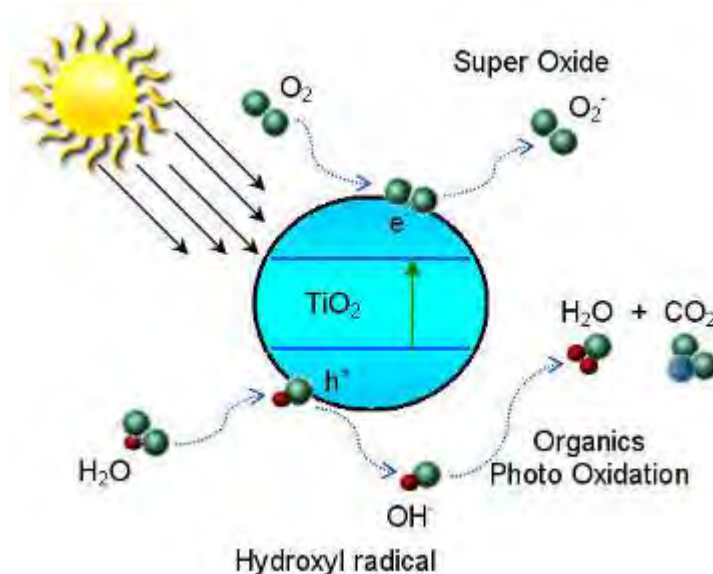
อิเล็กตรอน (e^-) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (O_2) ทำให้เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ($O_2^{\cdot-}$) ซึ่งเป็นตัวกลางในการเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ [3] ดังแสดงในสมการ 2.5 - 2.7



ส่วนอิเล็กตรอนและโฮลก็สามารถรวมตัวกัน โดยปราศจากผู้ให้อิเล็กตรอนหรือผู้รับ ดังแสดงในสมการ 2.8



ดังนั้นกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (SC) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ดูดซับโฟตอนจากแสงยูวี ที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน ($h\nu \geq E_{BG}$) ซึ่งกระบวนการโดยรวม ดังแสดงในรูปที่ 2.5



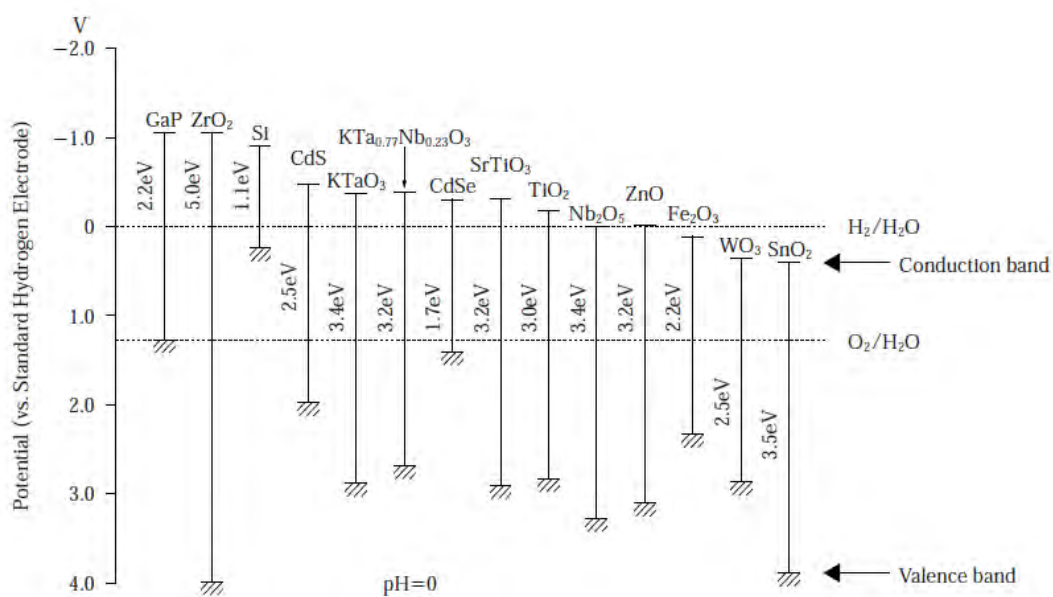
รูปที่ 2.5 กระบวนการโฟโตคะตะลิสต์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ [9]

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์แบ่งได้เป็น 2 ปัจจัยหลักๆ คือ แสง และ ตัวเร่งปฏิกิริยา แสงเพียงปัจจัยเดียวไม่สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่แสงจะสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อทำงานร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวอย่างแสดงค่า band gap energy และช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อ band gap energy ของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะลิสต์มีหลายชนิด เช่น TiO₂, WO₃, SrTiO₃, Fe₂O₃, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, และ BaTiO₃ เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และค่า band gap energy ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ จะมีช่วงของพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.6

จากตารางที่ 2.3 และรูปที่ 2.6 พบว่า สารกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อแสงยูวี ความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 390 nm และมีพลังงานเพียงพอในการสร้างตัวออกซิไดซ์ที่แรงคือ ไฮดรอกซิลแรดิคัล และซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออนได้ดีคือ TiO₂ (anatase) เนื่องจากค่า band gap energy จะมีช่วงพลังงานที่เหมาะสมสำหรับการเกิดตัวออกซิไดส์ดังกล่าว ที่สามารถไปทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่สัมผัสผิวอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกสลายตัวออกกลายเป็นน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์นิยมนำมาใช้เป็นสารโฟโตคะตะลิสต์ ยิ่งไปกว่านั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและไม่สูญเสีย activity ไปเมื่อถูกนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วที่นิยมรองลงมาก็คือ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แต่มีข้อเสียคือ ไม่เสถียรในสารละลายบางชนิด และเกิด Zn(OH)₂ ที่ผิวของซิงค์ออกไซด์ ทำให้ความสามารถในการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ลดลง ส่วนแคดเมียมออกไซด์ (CdS) นั้นมีปัญหาทางด้านความเป็นพิษ เนื่องจากแคดเมียมออกไซด์สามารถถูกกัดกร่อนได้ด้วยแสงนั่นเอง [10]

ตารางที่ 2.3 ค่า band gap energy ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ [10]

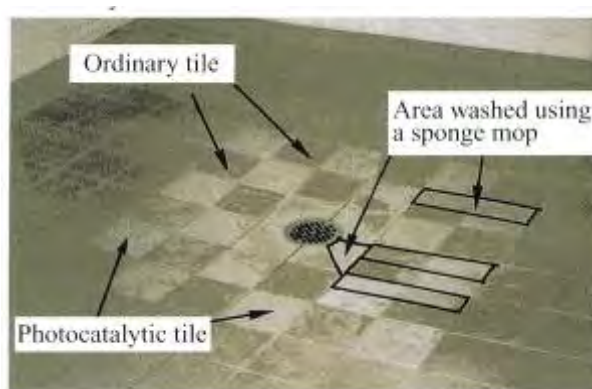
สารกึ่งตัวนำ	Band gap energy (eV)	ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อ แถบพลังงาน (nm)
TiO ₂ (anatase)	3.2	390
TiO ₂ (rutile)	3.0	413
WO ₃	2.8	443
SrTiO ₃	3.4	365
Fe ₂ O ₃	2.2	565
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336
CdSe	1.7	730
CdS	2.5	497
BaTiO ₃	3.3	375



รูปที่ 2.6 ค่า band gap energy ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ [6]

ในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ไปใช้ประโยชน์ทางด้านต่างๆ ดังนี้

Anti-bacterial โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์จะสามารถฆ่าพวกเชื้อแบคทีเรียและสลายเชื้อแบคทีเรียที่ตายแล้วรวมทั้งสารพิษที่เกิดขึ้นหลังจากการฆ่าเชื้อแบคทีเรียเหล่านั้น จากสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ เช่น ห้องผ่าตัดในโรงพยาบาล เป็นต้น ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Anti-bacterial ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [2]

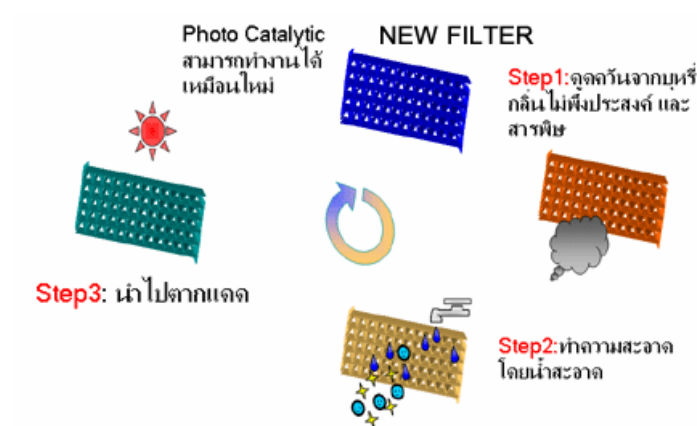


รูปที่ 2.7 ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Anti-bacterial [2]

Air-purification and deodorization ไทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์สามารถใช้ในการทำให้อากาศบริสุทธิ์และกำจัดกลิ่น เช่น นำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบไปบนผนังทางด่วน เพื่อไปกำจัดสารประกอบที่มีไนโตรเจน และซัลเฟอร์ที่เป็นองค์ประกอบ ส่วนประเภทสารที่ทำให้เกิดกลิ่น เช่น บุหรี่ พอร์มัลดีไฮด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ โดยไฮดรอกซิลแรดิคัล (OH) จะไปเร่งการทำลายพันธะโมเลกุล เกิดเป็นโมเลกุลเดี่ยวที่ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ ปัจจุบันได้มีการนำมาประยุกต์ในเครื่องปรับอากาศโดยนำมาใส่ในแผ่นกรอง (filter) เพื่อช่วยทำความสะอาดอากาศจากฝุ่น สารระเหย และไม่จำเป็นต้องเปลี่ยนแผ่นกรองใหม่ เนื่องจากการสลายสิ่งสกปรกเหล่านั้นเกิดขึ้นด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์แล้ว ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Air-purification and deodorization ดังแสดงในรูปที่ 2.8 [2]

Self-cleaning คือ พื้นผิวทำความสะอาดด้วยตัวเอง ซึ่งเป็นปรากฏการณ์หนึ่งที่สำคัญและเป็นประโยชน์อย่างมากเป็นสมบัติพิเศษทางพื้นผิว เรียกว่า สภาพซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก (super hydrophilicity) นำไปประยุกต์ใช้เช่น กระจกครอบหลอดไฟตามถนนและผนังบนทางด่วน หรือกระจก

หน้าต่างอาคารที่มีผนังเป็นกระจก ซึ่งจะมีคราบสกปรก เขม่าควัน และฝุ่นละออง จากท่อไอเสียรถยนต์ที่ประกอบไปด้วยน้ำมัน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มาเกาะที่ผิวทำให้ทำความสะอาดได้ยาก แต่เมื่อมีการนำมาเคลือบด้วยฟิล์มซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกไทเทเนียมไดออกไซด์ (superhydrophilic titanium dioxide film) ก็จะทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนถูกออกซิไดซ์ และพวกฝุ่นกับสิ่งสกปรกจะถูกชะล้างอย่างง่ายดายด้วยตัวเองไปกับน้ำฝน ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Self-cleaning ดังแสดงในรูปที่ 2.9 [1,2]



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Air-purification and deodorization [11]



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Self-cleaning

Anti-fogging กระจกกันการเกิดฝ้า ซึ่งโดยปกติเมื่อความชื้นสัมผัสกับกระจกจะเกิดหยดน้ำเล็กๆ ขึ้นได้ง่ายทำให้เกิดเป็นฝ้ามัวที่กระจก แต่เมื่อกระจกถูกเคลือบด้วยฟิล์มซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกไทเทเนียมไดออกไซด์ จะมีผลทำให้หยดน้ำเล็กๆ กลายเป็นฟิล์มเคลือบอยู่บนผิวของกระจกอย่างต่อเนื่องโดยทำให้ไม่เกิดเป็นฝ้า ซึ่งหลักการนี้สามารถนำไปใช้กับกระจกรถยนต์ หรือกระจกสองหน้าในห้องน้ำได้ ตัวอย่างการประยุกต์ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ Anti-fogging ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทางด้าน Anti-fogging [12]

2.3 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตร

ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นสารที่กล่าวได้ว่ามีส่วนเกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวันของคนทั่วไปเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติที่เด่นอยู่หลายประการจากที่ได้กล่าวมาข้างต้น ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ เป็นที่ต้องการเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การผลิตสี กระจกใส พลาสติก อุปกรณ์ สุขภัณฑ์และเครื่องสำอาง เป็นต้น

วัตถุดิบตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ แร่รูไทล์ (Rutile) และแร่อิลเมนไนต์ (Ilmenite) แร่เหล่านี้เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเปลือกโลก พบมากในประเทศออสเตรเลีย มาเลเซีย ญี่ปุ่น แคนาดา อินเดีย โบรตุเกส แอฟริกาใต้และรัสเซีย [13] สำหรับประเทศไทย พบแร่อิลเมนไนต์มากแถบภาคใต้ ซึ่งเป็นแหล่งแร่ดีบุกมาก่อน เช่น จังหวัดภูเก็ต พังงา ระนอง กระบี่ สงขลา และยะลา เป็นต้น

วิธีการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ทางการค้า เพื่อนำมาใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธีแต่ที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ กระบวนการซัลเฟต (Sulphate process) และกระบวนการคลอไรด์ (Chloride process) กระบวนการซัลเฟตเป็นวิธีการดั้งเดิมที่ใช้กันมานาน เหมาะสำหรับการแยกไทเทเนียมไดออกไซด์จากแร่อิลเมนไนต์ เนื่องจากแร่นี้มีปริมาณ Fe เป็นสารเจือปนอยู่มาก ส่วนข้อเสียของวิธีการนี้คือ ทำให้เกิดของเสียจากกรด H_2SO_4 จำนวนมาก ดังนั้นการขยายตัวการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีนี้จึงมีข้อจำกัดทางด้านสิ่งแวดล้อมอยู่พอสมควร ส่วนกระบวนการคลอไรด์เป็นวิธีที่ใช้ก๊าซคลอรีน ซึ่งเป็นวิธีการทั่วไปที่ใช้ในการผลิตไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงแล้ว ของเสียจากก๊าซคลอรีนก็มีไม่มาก วิธีการนี้มักใช้ในการแยกไทเทเนียมไดออกไซด์จากแร่รูไทล์ ซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์สูงอยู่แล้ว แต่ข้อเสียของวิธีการนี้ก็คือ จะต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง เนื่องจากวิธีนี้จะต้องใช้สารตั้งต้นที่เป็น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) ซึ่งจะทำให้เกิดไอของกรด ซึ่งมีอันตรายต่ออวัยวะที่สัมผัสและระบบหายใจของสิ่งมีชีวิต [3]

จากเหตุผลดังกล่าว ทำให้ในปัจจุบันได้มีการศึกษาและค้นคว้าเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีการต่างๆ หลายวิธี เช่น sol-gel method, hydrothermal method และ hydrolysis-precipitation method เป็นต้น ซึ่งในแต่ละวิธีในการเตรียมจะมีหลายปัจจัยที่เป็นตัวควบคุมคุณลักษณะของสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ต่างกันอีกด้วย รายละเอียดวิธีต่างๆ แสดงดังต่อไปนี้

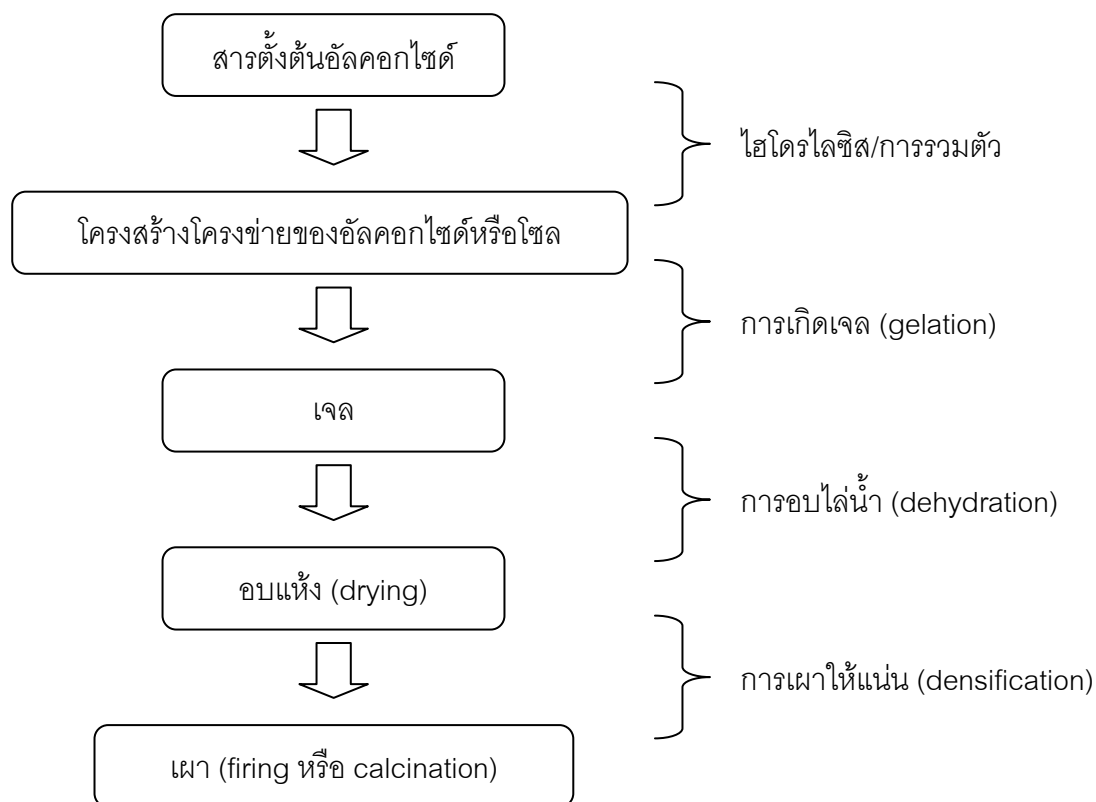
การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel method)

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีแบบเปียก (wet process) ชนิดหนึ่งที่ได้รับการนิยมนับเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสูง ความสนใจในเทคนิคโซล-เจล เริ่มศึกษาตั้งแต่กลางคริสต์ศตวรรษที่ 19 เมื่อมีการเตรียมซิลิกาเจล (silica gel) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ภายใต้ภาวะที่เป็นกรดของสารเตตระเอทิล ออโรซิลิเกต (tetraethyl

orthosilicate, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นกลายเป็นโซล โดยโซลจะยึดเกาะตัวกันเป็นร่างแหแบบไม่เป็นระเบียบทำให้เกิดเป็นเจล จากนั้นทำให้เจลแห้งจะได้วัสดุตามต้องการ วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากวิธีนี้สามารถเตรียมได้ง่ายและได้ปริมาณสูง แต่มีข้อเสียคือ เมื่อสังเคราะห์ได้จะมีรูปร่างอสังฐาน จึงต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดผลึกของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ตามที่ต้องการ อีกทั้งสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของไทเทเนียมที่มักเตรียมจากสารละลายอัลคอกไซด์ (alkoxide) ซึ่งมีราคาแพงและต้องมีการเตรียมในภาวะที่ควบคุมบรรยากาศ เพื่อลดความไวของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งสารอัลคอกไซด์จะถูกแทนที่ด้วยน้ำได้ง่าย ขั้นตอนหลักๆ ของกระบวนการโซล-เจล ดังแสดงในรูปที่ 2.11 [14]

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal method)

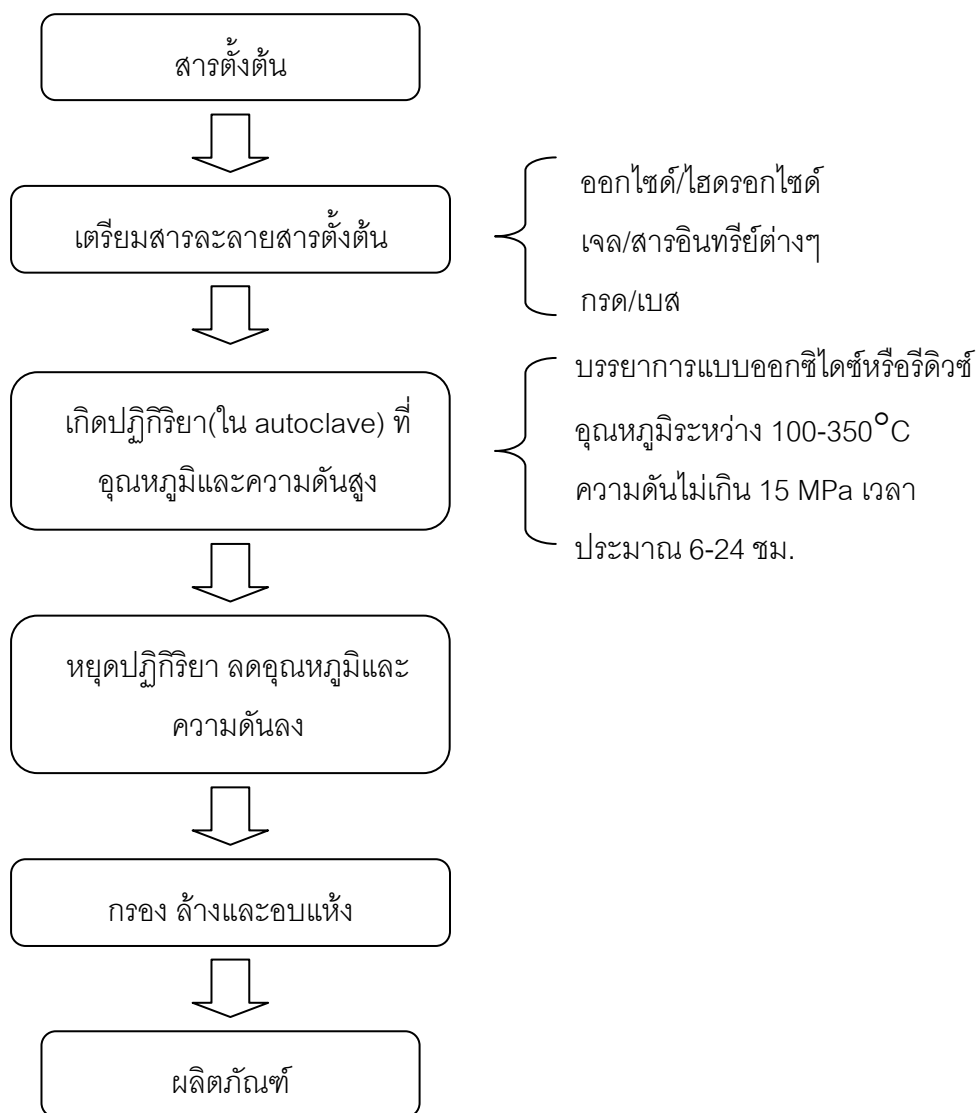
การเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล จะแตกต่างจากวิธีอื่นๆ คือ จะใช้ความดันที่สูงมาก ความดันสูงถึง 15 เมกกะปาสคาล (MPa) หรือประมาณ 150 เท่าของความดันบรรยากาศปกติ อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง $100\text{-}350^\circ\text{C}$ และไม่จำเป็นต้องนำผลิตภัณฑ์ไปเผาเพื่อให้ได้ออกไซด์ตามที่ต้องการ ขั้นตอนหลักๆ ของวิธีไฮโดรเทอร์มัล ดังแสดงในรูปที่ 2.12 สารเคมีตั้งต้นสามารถใช้ได้ทั้งอัลคอกไซด์ สารประกอบเกลือโลหะ โลหะออกไซด์และไฮดรอกไซด์ เป็นต้น กลไกการเกิดอนุภาคของแข็งจะเกี่ยวข้องกับ การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของนิวเคลียสเป็นอนุภาคเล็กๆ สารละลายตั้งต้นจะถูกบรรจุในภาชนะปิดทรงกระบอกที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมเรียกว่า Autoclave ซึ่งมีวาล์วเปิด-ปิด ที่ผิวด้านในของ Autoclave จะเคลือบด้วยเทฟลอน (Teflon) เพื่อป้องกันการกัดกร่อน หลังจากนั้นสารละลายจะได้รับความร้อนโดยนำไปใส่ไว้ในเตาอบหรืออ่างควบคุมความร้อน หลังจากปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ ทำการกรองแล้วนำไปอบแห้งก็จะได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ ถึงแม้ว่าส่วนใหญ่การเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลยังใช้อยู่ในระดับห้องปฏิบัติการ แต่งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เป็นวิธีที่ง่ายและใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูง สามารถควบคุมขนาด รูปร่างลักษณะและการกระจายตัวได้ แต่วิธีไฮโดรเทอร์มัลยังเตรียมได้ในปริมาณที่น้อยเนื่องจากข้อจำกัดของขนาดของ Autoclave และต้องมีการควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิและความดัน เป็นต้น [15]



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนหลักๆ ของกระบวนการไฮดรอกไซด์-เจล

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีการย่อยสลาย-ตกตะกอน (Hydrolysis-precipitation method)

วิธีการย่อยสลาย-ตกตะกอน เป็นวิธีที่นิยมใช้ค่อนข้างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้เครื่องมือที่ไม่ซับซ้อนและสามารถเตรียมได้ในสภาพบรรยากาศปกติ และสารตั้งต้นที่ใช้ส่วนใหญ่ไม่ไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่อย่างไรก็ตาม สารประกอบคลอไรด์บางชนิด เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) จะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมาก และต้องมีการควบคุมอย่างระมัดระวัง เนื่องจากมีรายงานว่า จะทำให้เกิดไอของกรด ซึ่งมีอันตรายต่ออวัยวะที่สัมผัสและระบบการหายใจของสิ่งมีชีวิตอย่างรุนแรง วิธีนี้สามารถควบคุม ขนาด รูปร่าง และองค์ประกอบทางเคมีได้ แต่จะต้องเลือกใช้ความเข้มข้นและ pH ที่เหมาะสม แล้วต้องผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์สมบูรณ์ [3]



รูปที่ 2.12 ขั้นตอนหลักๆ ของวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ในงานวิจัยนี้ เป็นวิธีหนึ่งที่ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน ซึ่งเป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย โดยมาผ่านกระบวนการเตรียมสารประกอบในรูปโซเดียมไททาเนตด้วยวิธี solid state reaction โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงฐูไทล์ที่มีราคาถูกลง และผ่านกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบโซเดียมไททาเนตไปเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 400 - 600°C เป็นเวลา 2 ชม.

จากที่กล่าวมาวิธีในการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนนั้น มีหลายปัจจัยที่เป็นตัวควบคุมลักษณะของสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน ซึ่งสมบัติต่างๆ จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ เช่น ขนาด โดยพบว่าขนาดอนุภาคที่เล็ก จะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวคะตะลิสต์ที่ดี เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง จึงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิว

ของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นได้มาก ความเป็นผลึก โดยพบว่าประสิทธิภาพของสมบัติดังกล่าวจะเกิดขึ้นกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์จะเกิดที่บริเวณผิวของอนุภาค ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า เมื่อมีพื้นที่ผิวสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มาก ทำให้สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์จึงดีด้วย

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ที่ผ่านมาได้มีเอกสารงานวิจัยที่ทำการศึกษเกี่ยวกับการเตรียมวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ดังนี้

ในปี 1976 John และคณะ [18] ได้ทำการศึกษากการเตรียมสารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรูทูล์ จากผงโซเดียมไททาเนต โดยนำผงโซเดียมไททาเนตกับกรดซัลฟิวริกเจือจางมาผสมให้เป็นสเลอรี และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชม. จากนั้นนำมาทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในน้ำและกวนส่วนผสม เพื่อละลายสารประกอบโซเดียมออกเป็นเวลา 2 ชม. และทำการกรองเพื่อเอาส่วนที่เป็นสารประกอบละลายน้ำออกแล้วนำไปอบ จะได้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูทูล์ วิธีนี้สามารถเตรียมอนุภาครูทูล์ได้ถึง 94%

ในปี 2000 Zhang และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่มีต่อสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยนำไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) เป็นสารตั้งต้น มาสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรไลซิส จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้สูงขึ้น จะส่งผลทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้นและส่งผลทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างออสถูเนียน ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส และรูทูล์ เมื่อนำไปทดสอบสมบัติโฟโตคะตะลิสต์พบว่า สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ จะลดลงเมื่อพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงและโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสจะมีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ได้ดีกว่ารูทูล์

ในปี 2001 chamnan และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์กับสารละลายแอมโมเนีย จากการศึกษาพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและจะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบรูทูล์ เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นและพบว่า สามารถพอกสีสารละลายเมทิลีนบลูได้ดี โดยมีความสามารถในการดูดซับและสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ได้ดีกว่า Degussa P25 ซึ่งเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการผลิตในเชิงการค้า

ในปี 2003 YANG และคณะ [19] ได้ทำการสังเคราะห์ผงโซเดียมไททาเนตในรูป $Na_2Ti_3O_7$ จากผงโซเดียมคาร์บอเนตกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่แตกต่างกันตั้งแต่ 20 nm, 200 nm และมากกว่า 1 μm ด้วยวิธี Solid State Reaction ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 8 ชม.

จากการศึกษาพบว่า เมื่อขนาดอนุภาคเฉลี่ยของไทเทเนียมไดออกไซด์ตั้งต้นลดลง จะส่งผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นทำให้ได้เป็นเฟสของ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ เพียงเฟสเดียว แต่ถ้านำขนาดอนุภาคเฉลี่ยของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น จะส่งผลทำให้เกิดเฟสผสมระหว่างเฟสของ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ กับ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ และทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สามารถสังเคราะห์สารประกอบไฮดรอกไซด์ไททาเนต จากผงไฮดรอกไซด์คาร์บอนกับผงไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ด้วยวิธี solid state reaction

ในปี 2004 Ratchadaporn และคณะ [16] ได้ศึกษาการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารตั้งต้นผ่านการเผาที่อุณหภูมิ และเวลาที่แตกต่างกัน แล้วศึกษาผลของการเติมโลหะออกไซด์ตัวที่สองของธาตุหมู่ IVA และ IVB เช่น ซิลิกา เซอร์โคเนีย ทินออกไซด์ จำนวน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลงในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้กลายเป็นของผสมออกไซด์ จากผลการศึกษาพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 1 ชม. จะมีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์สูง เพราะว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและไม่มีเฟสของรูไทล์ผสมอยู่ ส่วนผลของการเติมโลหะออกไซด์ตัวที่สองพบว่า การเติมโลหะออกไซด์ตัวที่สอง จะทำให้สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเติมโลหะออกไซด์อื่นๆ

ในปี 2007 Ubonwan และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคอะนาเทสขนาดนาโนจากผงรูไทล์เชิงพาณิชย์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและวิธีการย่อยสลายด้วยน้ำ – การตกตะกอน โดยทำการศึกษาถึงภาวะในการเตรียม เช่น ค่าพีเอช อุณหภูมิ เวลา และสารตัวช่วยกระจายอนุภาค HPC (Hydroxypropyl cellulose) ต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ เพื่อให้ได้อนุภาคอะนาเทสขนาดนาโนที่มีการกระจายตัวและมีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่ดี จากการศึกษาพบว่า ค่าพีเอชตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นตัวแปรที่สำคัญต่อความเป็นผลึก การกระจายตัว พื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาเทส จะแสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีนั้น ต้องประกอบด้วยปัจจัยสำคัญร่วมกัน ได้แก่ ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายตัวของอนุภาค และความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาค ซึ่งสามารถควบคุมสมบัติเหล่านี้ได้ด้วยการปรับภาวะต่างๆ ในการเตรียมโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการย่อยสลายด้วยน้ำ – การตกตะกอน จะให้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์อะนาเทสที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ที่สูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล แต่พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวยังสามารถเตรียมอะนาเทสได้ในปริมาณที่น้อย

2.5 สี (Paint)

ความหมายของสี (Paint) คือ สารละลายที่มีผงสี (pigment) กระจายตัวอยู่ในสิ่งนำสี (vehicle), แห้งได้เองในอากาศหรือโดยการอบ แล้วตัวทำละลายระเหยไป อาจเกิดหรือไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีก็ได้ก่อนจะกลายเป็นฟิล์มแข็ง สำหรับสิ่งนำสีหมายถึง ส่วนที่เป็นของเหลวของสี ได้แก่ สารยึด (binder) หรือเรซิน (resin), ตัวทำละลาย (solvent) และสารเติมแต่ง (additive) ต่างๆ ที่ละลายได้ในส่วนที่เป็นของเหลว สีที่ใช้ในงานก่อสร้างและตกแต่งแบ่งตามชนิดของตัวทำละลายได้เป็น 2 ประเภท คือ สีน้ำ (water-based paint) และสีน้ำมัน (oil หรือ solvent-based paint) สีน้ำคือ สีที่มีผงสีและเรซินกระจายตัวอยู่ในน้ำ สำหรับสีน้ำมันนิยามได้ว่า เป็นวารนิชที่มีผงสี (pigmented varnish) หรืออาจเรียกว่า สีเคลือบ (enamel) ก็ได้ ซึ่งความหมายของวารนิช (varnish) คือ สารเคลือบผิวที่ประกอบด้วยสารยึดเพียงอย่างเดียว ส่วนสีที่ใช้กับเครื่องเรือน คือ สีแล็กเกอร์ (lacquer) ได้แก่ สารละลายซึ่งได้จากการนำเรซิน หรือสารยึดมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ [21]

สี เป็นหนึ่งในสารเคลือบผิว (surface coating) วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิวมีอยู่ด้วยกัน 2 ประการคือ เพื่อป้องกันพื้นผิววัสดุจากมลภาวะต่างๆ โดยสารเคลือบผิวจะช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำ และสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้ สารเคลือบผิวยังช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุมีความแข็งแรงขึ้น ทนทานต่อการขีดสีได้มากขึ้น และมีอายุการใช้งานได้ยาวนานขึ้น ประการที่สอง เพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม ความสวยงามของวัสดุหลังการเคลือบผิวหน้าด้วยสารเคลือบผิว อาจมาจากสี (colour) จากความเงางาม (gloss) จากลวดลายตกแต่ง (texture) หรือจากความสว่าง (lighting) หรือจากทั้งหมดรวมกัน [21]

2.5.1 องค์ประกอบของสี

สีประกอบด้วยส่วนผสมที่สำคัญ คือ สารยึด (binder), ผงสี (pigment), ตัวทำละลาย (solvent), และสารเติมแต่ง (additive) ต่างๆ [21]

สารยึด (binder) คือ สารที่ทำหน้าที่ยึดประสานอนุภาคของสารประกอบในสีเข้าไว้ด้วยกันให้เกิดเป็นฟิล์มของสีแล้วยึดติดแน่นกับผิววัสดุที่ถูกเคลือบหลังจากตัวทำละลายระเหยไปแล้ว ตัวอย่างของสารยึดได้แก่ น้ำมันแห้งเร็ว (drying oil), เรซินธรรมชาติ และเรซินสังเคราะห์ เป็นต้น การเกิดฟิล์มนี้อาจเนื่องมาจากมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น หรือไม่มีปฏิกิริยาเคมีก็ได้ เรซินเป็นส่วนสำคัญที่แสดงคุณภาพต่างๆ ของสี ได้แก่ ประสิทธิภาพในการละลาย ความยากง่ายเมื่อใช้งาน ความติดแน่นกับผิววัสดุ ความแข็ง ความยืดหยุ่น ความเปราะ ความทนทาน และระยะเวลาการแห้ง นอกจากนี้ ยังรวมถึงความต้านทานต่อความชื้น, ออกซิเจน, แสงสว่าง และความร้อนอีกด้วย

ผงสี (pigment) เป็นสารที่ให้สี มีลักษณะเป็นผงละเอียดซึ่งไม่ละลายในสารยึดและตัวทำละลาย จึงอยู่ในลักษณะกระจายอยู่ในสีหรือฟิล์มสี ตัวอย่างเช่น Titanium dioxide, Iron oxide และ

Zine oxide ผงสีนอกจากช่วยให้เกิดสีแล้วยังช่วยในเรื่องความทึบแสง ปกปิดสีเดิมของผิวหน้า ปรับปรุงความแข็งแรงของฟิล์ม ปรับปรุงสมบัติการยึดผิวหน้าของฟิล์ม ปรับปรุงความทนทานต่อการใช้งาน บางชนิดช่วยต้านทานการผุกร่อนด้วย ลดความเงาของฟิล์มและปรับปรุงสมบัติการไหล และการเคลือบของสารเคลือบผิว ผงสีอีกประเภทหนึ่งเรียกว่า ผงสีเอ็กซ์เทนเดอร์ (extender pigment) หรือเรียกอีกอย่างว่า ตัวผสมเพิ่ม มีส่วนทำให้ความทึบแสงลดลง และความเงาเล็กน้อย แต่ช่วยทำให้สีไม่เกิดการแยกชั้น ใช้งานง่าย เมื่อแห้งเป็นฟิล์มก็ขัดได้ไม่ยากจึงช่วยในการตกแต่งผิววัสดุในกรณีที่ใช้ทำสีประเภทยาหรืออุดรูรอยต่างๆ และที่สำคัญสามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตลงได้ด้วยอย่างเช่น Barium sulphate, Calcium carbonate และ Kaolin (hydrated aluminium silicate)

ผงสีส่วนใหญ่เป็นสารอนินทรีย์ ส่วนสารอินทรีย์จำพวก Dyestuff นั้น ละลายได้ในตัวทำละลายมักใช้เพื่อให้เกิดสีชนิดใส (transparent colour)

ตัวทำละลาย (solvent) เป็นของเหลวที่ระเหยได้ซึ่งใช้ในสารเคลือบผิว เพื่อละลายสารยึดที่เป็นของแข็งหรือที่มีความหนืดสูงให้ได้เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ความหนืดลดลงในขณะผลิตสี ได้แก่ Aliphatic และ Aromatic hydrocarbons ที่มาจากปิโตรเลียมซึ่งตามปกติจะใช้ผสมกัน เพื่อให้มีจุดเดือดตามต้องการ ตัวทำละลายชนิด Weak aliphatic รวมทั้ง Normal paraffins, Isoparaffins (ใช้เป็นตัวทำละลายชนิดไม่มีกลิ่น) และ Naphthenes ใช้กับสิ่งก่อสร้างที่แห้งเองในอากาศ ตัวทำละลายที่มีออกซิเจนอยู่ด้วย เช่น Alcohols, Ketones, Esters และ Glycol ethers ส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมสีพ่นรถยนต์, สีแล็กเกอร์ และสีที่มีความทนต่อสารเคมี

สารเติมแต่ง (additive) เป็นสารที่เติมลงไปนสีเพียงเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สีมีสมบัติพิเศษต่างๆ เช่น ทำให้สีแห้งเร็วขึ้น ทำให้สีไม่ขึ้นรา เป็นต้น ตัวอย่างสารเติมแต่งที่ใช้ในการผลิตสีมีดังนี้

ทินเนอร์ (thinner) เป็นตัวทำละลายที่ใช้ลดความหนืดของสีขณะใช้งาน, เป็นสารผสมของ Ethyl acetate, n-Butyl acetate, n-Butyl alcohol และ Toluene

สารเร่งแห้ง (drier) เป็นตัวเติมที่ใส่ลงไปในสีสำหรับเป็นคะตะลิสต์ให้สีแห้งโดยอาศัยออกซิเจนในอากาศ ตามปกติสารเร่งแห้งเป็นสารละลายจำพวก Metallic salts ของ Organic acids เช่น Cobalt naphthenate และ Lead naphthenate สมบัติของสารเร่งแห้งที่สำคัญ คือ ไม่เสื่อมคุณภาพเร็ว, สีติรวมตัวกับสารยึดง่าย และมีปริมาณโลหะที่ควบคุมได้

Softeners หรือ Plasticizers คือ สารที่เติมลงไปนสารยึดเพื่อช่วยในการยืดหยุ่น มี 2 ประเภท คือ External และ Internal plasticizers สำหรับ External plasticizers เป็นพวก Polar solvent ที่มีจุดเดือดสูงซึ่งสามารถลดแรงดึงระหว่าง Polymer chains ได้ เช่น Dibutyl phthalate เป็นต้น ส่วน Internal plasticizers เป็นพวก Softer polymer จะแปรสภาพทางเคมีของสารยึดโดยทำให้เกิด Copolymerization เช่น Butyl methacrylates เป็นต้น Plasticizers ควรเป็นสารที่ไม่ระเหย,

รวมตัวกับสารยึดได้ และมีความทนทานต่อความชื้น, ออกซิเจน, แสงและความร้อน, ทนทานต่อน้ำมัน, สารเคมีและทนไฟได้

Anti-skinning agent คือ สารกันการเกิดฝ้าที่ผิวหน้าของสี สีที่แห้งได้เองในอากาศจะเกิดฝ้าในระหว่างการผลิตหรือการเก็บรักษาในภาชนะบรรจุ ทั้งนี้เนื่องมาจาก Autoxidative polymerization ซึ่งแก้ไขได้โดยเติมสารกันการเกิดฝ้าลงไปเล็กน้อย สารพวกนี้ระเหยได้ไม่เร็วนัก เช่น Methyl ethyl ketoxime, Butyraldoxime และ Dipentene

สารลดความเงา (Flatting agent) เป็นตัวเติมที่ใส่ลงในสีเพื่อให้ความเงาของฟิล์มลดน้อยลง เป็นสารซึ่งมีสมบัติไม่ละลายในสารยึดแต่จะกระจายตัวอยู่ในสี จึงมีความละเอียดเป็นพิเศษ สารลดความเงามักเป็นพวก Metallic stearates เช่น Aluminium stearates นอกจากนี้ยังมีพวก Silica และ Silicates ชนิดเป็นผงละเอียด

Suspension agents คือ สารที่ช่วยการกระจายตัวของผงสีในสีและกันไม่ให้สีแยกชั้นในระหว่างเก็บรักษา เมื่อต้องการจะใช้งานก็สามารถกวนสีให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ง่าย สารพวกนี้เป็นพวก Polar ป้องกันการแยกชั้นของสีโดยทำให้สีอยู่ในสภาพ Weak gel ดังนั้น จึงช่วยควบคุมความชื้นเหลวของสีด้วย สารที่นิยมนำมาใช้เป็น Suspension agents เป็นสารพวก Saturated Fatty acid soaps (เช่น Stearates และ Palmitates) ของ Aluminium, Zinc และ Calcium นอกจากนี้สารจำพวก Complex aluminium silicates, Hydrogenated castor oil, Polyimide treated oils and alkyds ซึ่งใช้มากกับสีก่อสร้าง

Preservatives เป็นสารที่เติมลงในสีเพื่อป้องกันเชื้อรา เช่น พวก Phenyl mercury compound, Chlorinated phenolics และ Fluorinated compounds การเกิดเชื้อราจะขึ้นกับ pH ของสีด้วย ถึงแม้จะเติมสารกันเชื้อราแล้วก็ต้องมีการตรวจสอบค่า pH อีก สารกันเชื้อรามักเป็นพวก Mercury compounds หรือ Tri-n-butyl tin hydroxide เป็นต้น

คุณภาพของสีและความทนทานของฟิล์มสีพิจารณาได้จาก

1. การกำหนดส่วนผสม (Formulation) การคัดเลือกชนิดและกำหนดสัดส่วนวัตถุดิบมีความสำคัญมากที่สุด
2. การผลิตสี (Production) จำเป็นต้องเลือกกรรมวิธีที่เหมาะสมกับวัตถุดิบ
3. การใช้งาน (Application) การเลือกใช้สีให้เหมาะสมกับสภาพของวัสดุและสิ่งแวดล้อม ตลอดจนการเตรียมผิววัสดุที่จะเคลือบสีและวิธีเคลือบสีมีความสำคัญอย่างยิ่ง
4. ลักษณะการแห้งของสี (Drying and aging) เป็นสีที่แห้งได้เองในอากาศหรือโดยการอบ ต้องปฏิบัติให้ถูกต้องตามประเภทของสี

การกำหนดส่วนผสมและการผลิตสีนั้นต้องดำเนินการโดยผู้ผลิต ส่วนการใช้งานและลักษณะการแห้งของสี ผู้ใช้สีต้องทำการศึกษาให้ละเอียด ดังนั้นผู้ผลิตสีและผู้ใช้สีจึงมีความสำคัญในการตัดสินใจคุณภาพของสีด้วย

2.5.2 การผลิตสี

สิ่งที่สำคัญที่สุดในการผลิตสี คือ การเลือกหาวัตถุดิบและกรรมวิธีที่จะทำให้ผงสีกระจายตัวในสีนำสีที่ดีที่สุดโดยใช้ต้นทุนต่ำสุดด้วย การผลิตสีในเชิงอุตสาหกรรม มีขั้นตอนดังนี้ [21]

1. การผสม (premixing) เป็นการนำผงสีและส่วนประกอบที่เป็นของเหลว เช่น สารยึด ตัวทำละลายหรือตัวกลางบางส่วน ผสมเข้าด้วยกัน มีลักษณะเป็นสีข้นเหมาะสมสำหรับการบด เรียกว่า Paste
2. การบด (grinding) เป็นการทำให้อนุภาคของผงสีมีขนาดเล็กลงตามต้องการ จนละเอียดได้ Ground paste ซึ่งจะเป็นผลให้ผงสีเกิดการเปียกและกระจายตัวได้ดี ในขั้นตอนนี้อาจมีการเติมส่วนประกอบที่เป็นของเหลวที่เหลือลงไปอีกหรือไม่ก็ได้
3. การปรับความข้นเหลว (adjustment of consistency) โดยการเติมสารยึด สารเติมแต่ง และตัวทำละลายที่เหลือลงไป ใน Ground paste
4. การเทียบสีของผลิตภัณฑ์ให้ได้ตรงตามสีมาตรฐานที่ต้องการ (tinting)
5. ควบคุมคุณภาพ (quality control) ให้มีสมบัติต่างๆ ตรงตามมาตรฐานที่ระบุไว้
6. บรรจุ (filling) ในภาชนะหรือกระป๋องที่มีขนาดต่างๆ ตามที่ต้องการ

ขั้นตอนที่สำคัญที่สุด คือ การผสมและการบด ซึ่งสามารถลดต้นทุนได้โดยการผสมสีตามส่วนที่กำหนดให้มากที่สุดที่จะทำได้เพื่อให้เป็น paste อาจใช้อุปกรณ์ชิ้นเดียวกันได้ทั้งผสมและบด มีจุดประสงค์เพื่อให้ผงสีกระจายตัวมากที่สุดในสีนำสี หรืออาจใช้สารช่วยในการบดและการกระจายตัวด้วยซึ่งจะทำให้ผงสีไม่มารวมตัวกันหลังจากบดแล้ว

2.5.3 การควบคุมคุณภาพของสี (Quantity Control of Paint)

การควบคุมคุณภาพในอุตสาหกรรมการผลิตสีสามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนการผลิตได้แก่

1. การควบคุมคุณภาพวัตถุดิบ (Raw Material Test) โดยการทดสอบคุณภาพของวัตถุดิบก่อนนำมาผลิต
2. การควบคุมการผลิต (Process Test) โดยการตรวจสอบคุณภาพในระหว่างที่ทำการผลิต โดยมีการตรวจสอบสมบัติต่างๆของสีดังต่อไปนี้

2.1 สภาพของสี (State of Paint)

2.2 ความหนืด (Viscosity)

2.3 ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity)

2.4 ความละเอียด (Fineness)

2.5 สภาพของฟิล์มสีที่ได้ (Film Appearance) – No Defect

3. การตรวจสอบระหว่างการผลิต

3.1 บันทึกการจัดเตรียมวัตถุดิบก่อนผสม

3.2 บันทึกการผสมสีขั้นตอน – การปั่นผสม – การบด

3.3 บันทึกผลการผสม การเติมแต่งคุณภาพ การบด การปรับเฉดสี

3.4 บันทึกผลการตรวจสอบสีรายการต่างๆ ตามที่กำหนดใน มอก. 272 – 2549

การควบคุมผลิตภัณฑ์ (Product Test) โดยการตรวจสอบคุณภาพของสีที่ผลิตขึ้นสำเร็จ โดยทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของสี ฟิล์มสี ตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 272 – 2549 แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก.

ในอุตสาหกรรมการผลิตสีในปัจจุบัน การผลิตผลิตภัณฑ์สีทำบ้านหรือทาอาคารมีความสำคัญอย่างยิ่งในงานก่อสร้างและตกแต่ง จึงทำให้ในอุตสาหกรรมการผลิตสีมีการแข่งขันกันสูง โดยเฉพาะการพัฒนาสีที่มีสมบัติเป็นโฟโตคะตะลิสต์ ซึ่งทำให้สามารถทำความสะอาดได้ง่าย ไม่มีการเกาะติดของคราบสกปรก และเขม่าควัน หรือเชื้อรา ซึ่งการผลิตสีให้มีสมบัติดังกล่าว ต้องใช้สารไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นอะนาเทสจากที่ได้กล่าวมาเป็นส่วนผสม ซึ่งมีราคาสูงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ถ้าหากสามารถผลิตสารนี้ได้เองในประเทศก็จะสามารถลดการพึ่งพาสารเคมีที่นำเข้าจากต่างประเทศได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนจากผงรูไทล์ ผ่านกระบวนการเตรียมสารประกอบในรูปโซเดียมไททาเนต ด้วยวิธี solid state reaction และกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบโซเดียมไททาเนตไปเป็นสารไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยการหลอมผงรูไทล์กับโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน เพื่อหาสัดส่วนในการเตรียมสารประกอบโซเดียมไททาเนตที่เหมาะสม จากนั้นนำไปละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเจือจาง เพื่อแยกสารประกอบโซเดียมไททาเนตให้อยู่ในรูปไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการล้างตะกอนและอบแห้ง แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 400 - 600°C เป็นเวลา 2 ชม. จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโน และศึกษาการนำอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนที่เตรียมได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

1) ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูไทล์)

ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์ (92% TiO_2 , Chemmin corporation) โดยคุณลักษณะของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ข.(รูปที่ ข-1)

2) ผงโซเดียมคาร์บอเนต

ในงานวิจัยนี้ใช้ sodium carbonate anhydrous (>99.0% Na_2CO_3 , Fluka) โดยคุณลักษณะของผงโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ข.(รูปที่ ข-2)

3) กรดซัลฟิวริก

Sulfuric acid (H_2SO_4) : 95% AR Grade, Merck

4) เมทิลีนบลู

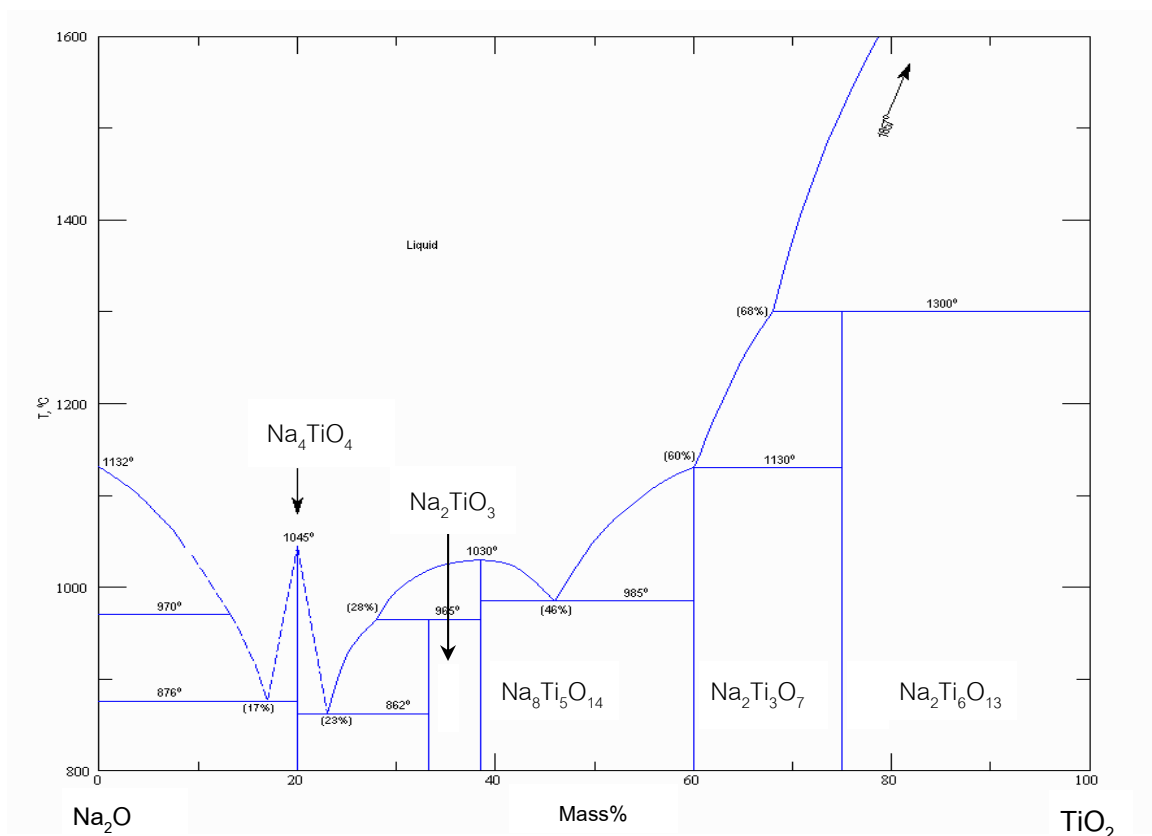
Methylene Blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}_3$; MB) : Lab grade, Fluka

3.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงรูไทล์

นำผงรูไทล์มาศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, D8-Advance, Bruker) โดยใช้มุม 2θ จาก 10 ถึง 70 องศา และคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากนั้นศึกษาโครงสร้างจุลภาคและขนาดอนุภาคของผงรูไทล์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM, JSM 6400, JEOL) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller, BET (Coulter SA 3100 apparatus) และทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ด้วยการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลู (cationic dye) ภายใต้แสงยูวี ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35)

3.3 การเตรียมสารประกอบโซเดียมไททาเนต

ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบโซเดียมไททาเนต โดยนำผงรูไทล์ผสมกับโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนของ ($\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$) ที่ 30:70, 50:50 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ดังแสดงในรูปที่ 3.1 จากนั้นทำการบดด้วยเครื่อง planetary mill ที่ความเร็วรอบ 150 rpm. เป็นเวลา 10 นาที นำไปเผาด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในอากาศ โดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5°C ต่อนาที



รูปที่ 3.1 phase diagram ของสารประกอบ TiO₂:Na₂O ของอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยมวล ที่อุณหภูมิต่างๆ (Fig.no. EC-056)

3.4 การเตรียมผงอะนาเทสนาไนโททาเนียจากสารประกอบโซเดียมไททาเนต

นำสารประกอบโซเดียมไททาเนตที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3 ไปบดด้วยเครื่อง planetary mill ที่ความเร็วรอบ 150 rpm. เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปละลายด้วยกรดซัลฟิวริกเจือจางที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 3 และ 5 โมลาร์ เพื่อหาความเข้มข้นที่สามารถแยกสารประกอบโซเดียมไททาเนตไปเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ภายใต้อุณหภูมิห้องและการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (โดยใช้สารประกอบโซเดียมไททาเนต 1 กรัมต่อกรดซัลฟิวริกเจือจาง 10 มิลลิลิตร) จากนั้นทำการกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จนน้ำล้างตะกอนมีความเป็นกลาง (pH~6-7) เพื่อแยกเอาส่วนที่เป็นสารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) ออก ตรวจสอบการหลงเหลือของซัลเฟตไอออนในน้ำล้างตะกอนโดยหยดสารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl₂) ลงในน้ำ ล้างตะกอนที่ผ่านกระดาษกรองออกมา ถ้ายังมีซัลเฟตเหลืออยู่จะเกิดตะกอนสีขาวขุ่นของแบเรียมซัลเฟต (Ba²⁺ + SO₄²⁻ → BaSO₄) นำตะกอนที่ล้างแล้วไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 6 ชม. และทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ โดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2°C ต่อนาที จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่างๆ ต่อไป โดย

วิเคราะห์หาความเข้มข้นที่สามารถแยกสารประกอบโซเดียมไททาเนตไปเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ โดยการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy Dispersive Spectroscopy; EDS (JSM-6480LV, JEOL)

3.5 วิเคราะห์สมบัติของผงตัวอย่างอะนาเทสนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์ได้

3.5.1 โครงสร้างผลึกและขนาดผลึก

นำผงตัวอย่างอะนาเทสนาโนไททาเนียมที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, D8-Advance, Bruker) โดยใช้มุม 2θ จาก 10 ถึง 70 องศา แล้วนำกราฟดิฟแฟร็กโตแกรม และระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับกราฟดิฟแฟร็กโตแกรม และข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลของ JCPDS file (Joint Committee on Powder Diffraction Standard file) และคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer [3]

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

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

3.5.2 โครงสร้างจุลภาคและขนาดของอนุภาค

ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM, JSM-6400, JEOL) โดยนำผงตัวอย่างไปกระจายตัวในสารละลายเอทานอล จากนั้นหยดลงบนกระจกสไลด์และทิ้งไว้ให้แห้ง นำไปฉายภาพด้วยทองคำแล้วนำไปถ่ายภาพที่ก้ำกัยขยาย 10,000 ถึง 30,000 เท่า

3.5.3 ขนาดของอนุภาคผลึกเดี่ยว

ศึกษาขนาดของอนุภาคผลึกเดี่ยวด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM, JEM-2100, JEOL) นำผงตัวอย่างไปกระจายตัวในสารละลายเอทานอล

โดยการ stirred แล้วนำไปหยดบนกริด ทิ้งไว้ให้แห้งใน desiccator แล้วนำไปศึกษาขนาดของอนุภาค ผลึกเดี่ยว

3.5.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

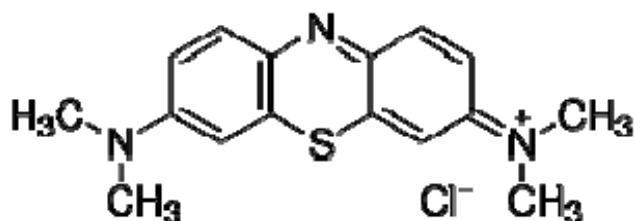
วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmelt-Teller; BET (Coulter SA 3100 apparatus) โดยวิธี nitrogen adsorption-desorption โดยใช้ผงตัวอย่างปริมาณ 0.1 กรัม

3.5.5 การเกิดพันธะทางเคมี

ศึกษาการเกิดพันธะทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) : ช่วงความยาวคลื่น 500 - 4500 cm^{-1} , Transmittance (PerkinElmer (spectrum one) spectrometer) โดยนำผงตัวอย่างมาบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide) แล้วอัดเป็นแผ่นบาง วางแผ่นตัวอย่างในที่ใส่ตัวอย่าง (sample holder) แล้วนำไปทดสอบ

3.5.6 สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ (photocatalytic activity)

ทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ด้วยการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงยูวี ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) โดยเมทิลีนบลูเป็น cationic thiazine dye มีลักษณะเป็นผลึกหรือผงสีเขียวเข้ม ละลายในน้ำได้ดีและละลายได้น้อยในแอลกอฮอล์ เมื่อละลายในน้ำจะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม เมทิลีนบลูสามารถถูกรีดิวซ์จนเปลี่ยนเป็นสารละลายใสไม่มีสีได้ เรียกว่าอยู่ในรูป leukomethylene blue ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน - รีดักชันได้ สูตรโครงสร้างของเมทิลีนบลู ดังแสดงในรูปที่ 3.2 [3]



รูปที่ 3.2 สูตรโครงสร้างของเมทิลีนบลู

ขั้นตอนการทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ มีดังนี้

- 1) เตรียมสารละลาย 0.02 mM ของเมทิลีนบลูที่มีค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) เท่ากับ 1.4 ที่ความยาวคลื่น 644 นาโนเมตร
- 2) นำผงตัวอย่างอะนาเทสนาโนไททาเนีย 0.02 กรัม ใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูที่เตรียมจากข้อที่ 1) ปริมาตร 20 ml ใช้ปิกเกอร์ขนาด 25 ml โดยกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่อง magnetic stirrer ในที่มีดสนิทเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดการอิมมัลชันของการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูที่ผิวของอนุภาค
- 3) เมื่อครบเวลานำสารแขวนลอยไปหมุนเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใส่ใน quartz cell แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer โดยความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์อยู่ในช่วง 400-800 นาโนเมตร
- 4) นำสารที่เหลือจากการหมุนเหวี่ยงและสารละลายที่วิเคราะห์เสร็จแล้วเทกลับไปในปิกเกอร์และกวนด้วยเครื่อง magnetic stirrer ในที่มีดสนิทเป็นเวลา 30 นาที ซ้ำอีกครั้ง จากนั้นนำไปวัดการดูดกลืนแสง
- 5) ทำซ้ำข้อ 4) แต่ทำการกวนด้วยเครื่อง magnetic stirrer ภายใต้แสงยูวี โดยใช้หลอดแบล็กไลท์ (NEC, FL10BLB, intensity $2\text{mW}/\text{cm}^2$) เป็นเวลา 30 นาที แล้วทำตามข้อ 3) และ 4)
- 6) ทำซ้ำข้อ 5) เป็นเวลาทั้งสิ้น 3 ชั่วโมง
- 7) นำค่าการดูดกลืนแสง (% absorbance) และเวลาในการทดสอบไป plot กราฟรายละเอียดดังแสดงในภาคผนวก ค.

3.6 การเตรียมส่วนผสมของสีด้วยอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้

นำอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้และมีสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ตีมาปรับอัตราส่วนผสมกับสูตรสีพื้นฐานด้วยปริมาณ 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนำสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียไปเคลือบบนกระจกสไลด์ขนาด $25 \times 77 \times 0.1$ mm แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ โดยเปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่เตรียมจากโรงงานที่ปริมาณที่เท่ากัน

3.7 ทดสอบสมบัติของสี

3.7.1 ทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (film thickness)

การหาความหนาของฟิล์มที่แห้งแล้ว นิยมใช้เครื่องมือวัดด้วยไมโครมิเตอร์ ซึ่งการทดสอบทำได้โดยวัดความหนาของฟิล์มด้วยไมโครมิเตอร์ 3 ตำแหน่งจำนวน 5 ตัวอย่าง ทำการวัดความหนาของ

แผ่นทดสอบตามตำแหน่งที่ทดสอบ จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าความหนาของฟิล์มของแต่ละตำแหน่ง แล้วคำนวณหาค่าความหนาเฉลี่ย

3.7.2 ทดสอบความละเอียด (fineness of dispersion or fineness of grind)

ทดสอบหาค่าความละเอียด โดยใช้เครื่องวัดความละเอียดวางในแนวนอน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ทดสอบโดยเทตัวอย่างสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สัดส่วนต่างๆ ลงในร่อง ส่วนที่ลึกกว่าจนสีล้นออกจากร่องเล็กน้อย นำเหล็กปาดมาวางให้ด้านคมติดพื้นผิวเครื่องวัดตรงปลาย ร่องส่วนที่ลึกที่สุด โดยให้ด้านยาวของเหล็กที่ปาดขนานกับด้านกว้างของเครื่องวัด และเหล็กปาด จะต้องตั้งฉากกับเครื่องวัด ปาดเหล็กปาดไปบนเครื่องวัดให้สีเข้าไปอยู่ในร่องจนเต็ม อ่านค่าความละเอียดโดยมองทางด้านข้างของเครื่องวัด โดยสังเกตบริเวณในร่อง ซึ่งเริ่มมองเห็นอนุภาคได้อย่าง ชัดเจน ทำการทดสอบซ้ำและหาค่าเฉลี่ย วิธีการทดสอบและค่ามาตรฐานที่กำหนด อ้างอิงตาม มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.285 เล่ม 8)



รูปที่ 3.3 เครื่องวัดความละเอียดวางในแนวนอน

3.7.3 ทดสอบความหนืด

ทดสอบความหนืดของสีโดยใช้เครื่องวัดความหนืดแบบบรูคฟิลด์ (Brookfield viscometer) ด้วยเครื่อง Anton Paar รุ่น DV-3P โดยใช้หัววัด TK9 ความเร็วรอบในการวัดความหนืดอยู่ที่ 6 rpm อุณหภูมิมาตรฐานที่กำหนดใช้คือ 25°C ความหนืดของสีที่วัดได้จะมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise)

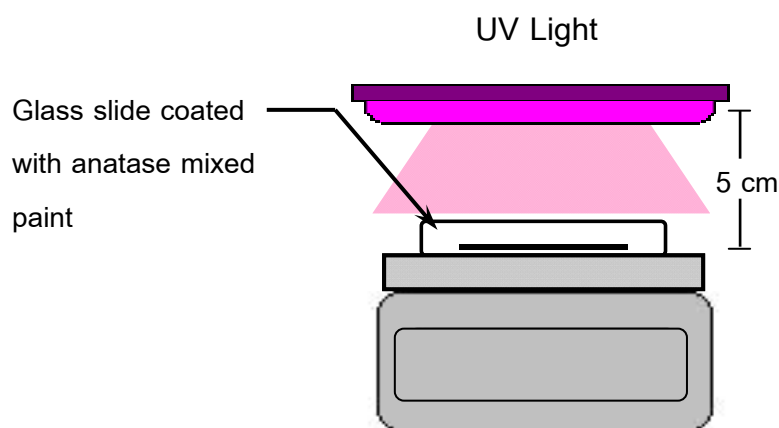
3.7.4 ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียในสี

ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียในสีที่สัดส่วนต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM, JSM-6400, JEOL)

เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่สัดส่วนเท่ากันที่กำลังขาย 5,000 เท่า

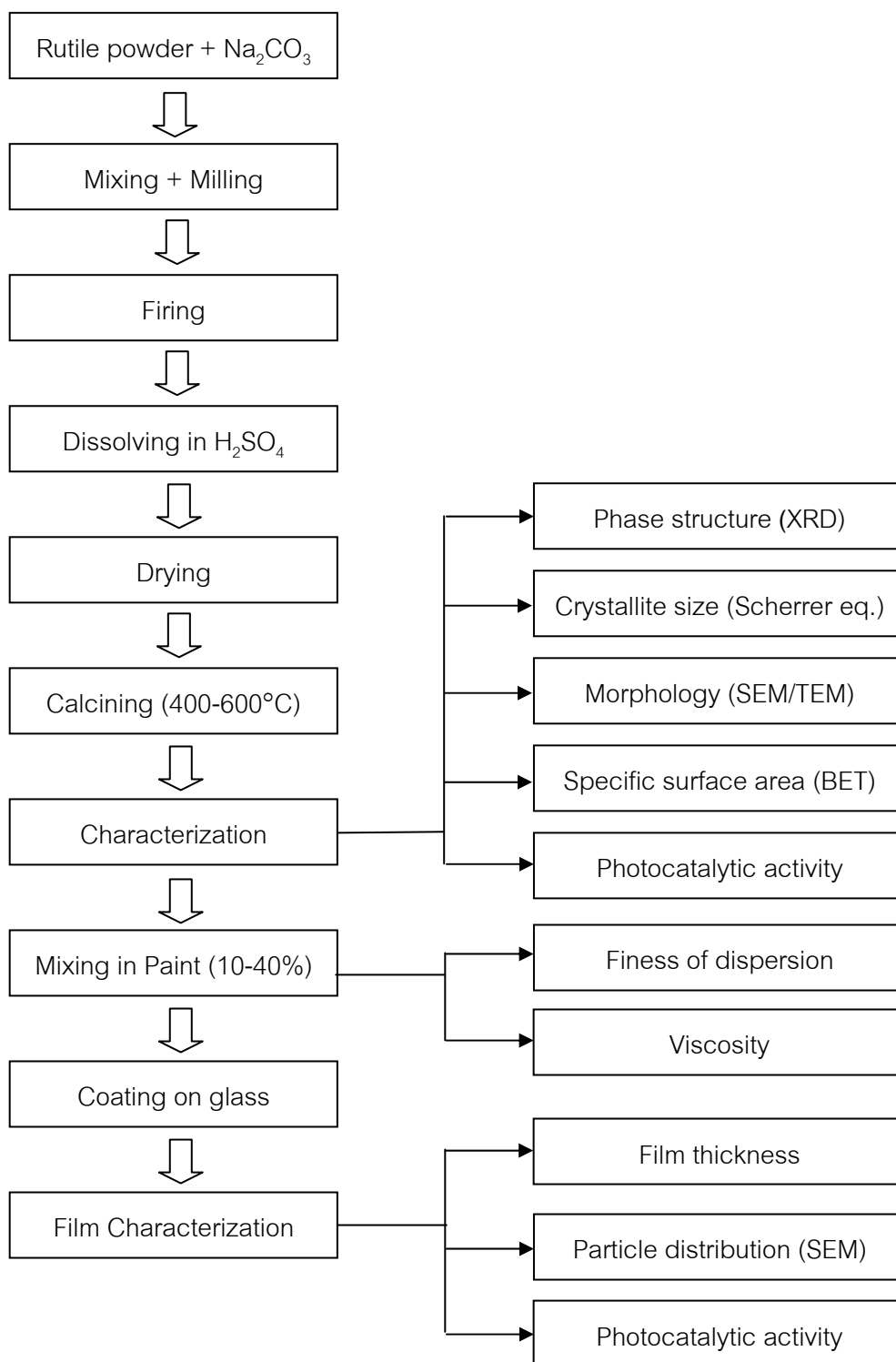
3.7.5 สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสี (photocatalytic activity)

นำตัวอย่างสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาไทนาโนไททาเนียที่เคลือบบนกระจกสไลด์ มาทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์โดยดูการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลู ภายใต้แสงยูวี โดยใช้สารละลายเมทิลีนบลูความเข้มข้น 0.02 mM ปริมาตร 20 ml และตัวอย่างลงในจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9 cm โดยให้ตัวอย่างห่างจากหลอดแบล็กไลท์ประมาณ 5 cm ทดสอบในที่มืดสนิท เป็นเวลา 60 นาที เพื่อวัดการอิมิตัวของการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูที่ผิวเคลือบสี จากนั้นนำไปฉายแสงภายใต้แสงยูวีโดยใช้หลอดแบล็กไลท์ (NEC, FL10BLB, intensity $2\text{mW}/\text{cm}^2$) และนำสารละลายเมทิลีนบลูที่ผ่านการแช่ผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาไทนาโนไททาเนีย ไปตรวจเช็คการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูทุก 30 นาที เป็นเวลา 3 ชม. โดยวัดค่าการดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 664 nm ด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 35) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 [22]



รูปที่ 3.4 ชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสีที่เคลือบบนกระจก โดยการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู

ขั้นตอนและวิธีการในการสังเคราะห์อนุภาคอะนาไททาเนียมไททาเนียดังแสดงในรูปที่ 3.5



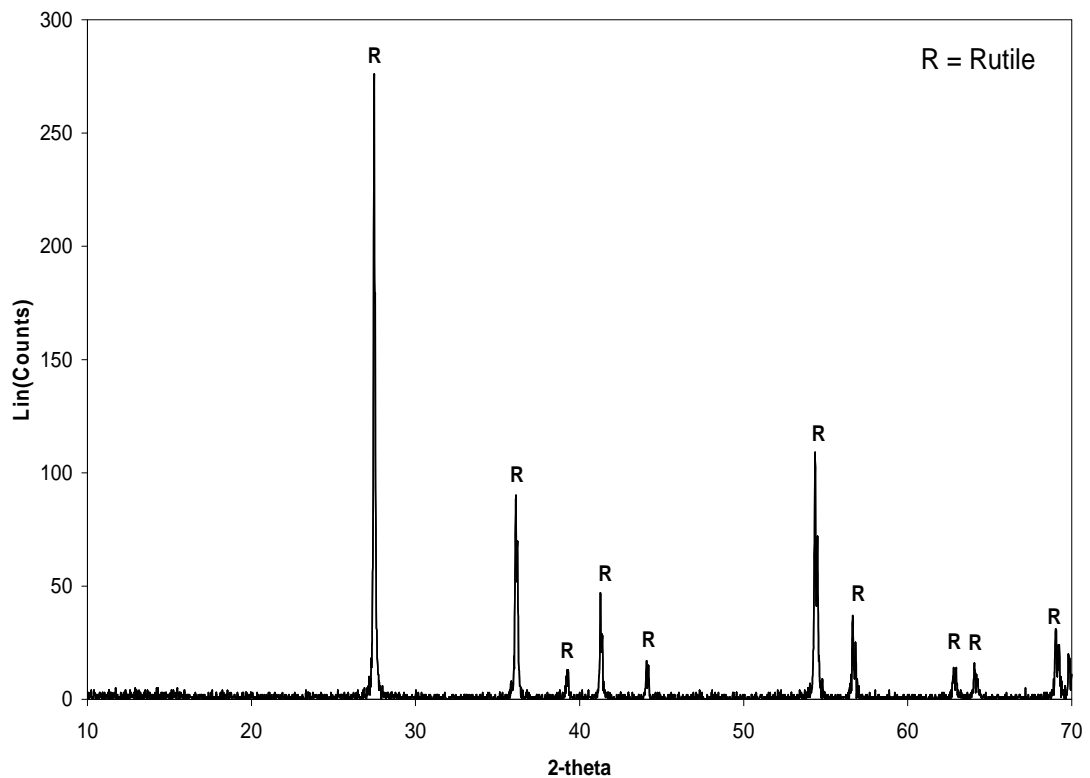
รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมและศึกษาสมบัติของผงอะนาไททาเนียมไททาเนียดังแสดงในรูปที่ 3.5 และนำไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

บทที่ 4

ผลการทดลอง

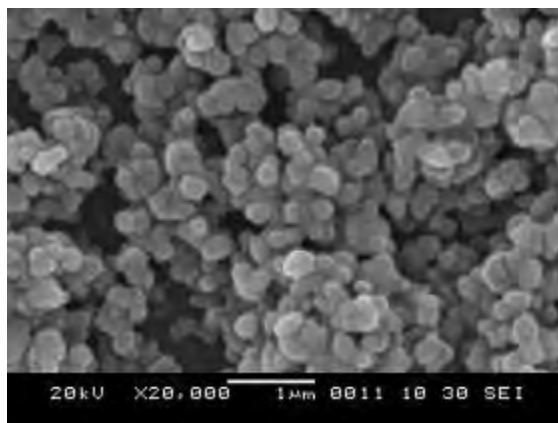
4.1 สมบัติของผงรูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของผงรูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (และทำการเปรียบเทียบกับพีคมาตรฐาน) พบว่า มีพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27.5, 36.1, 41.2, 54.3 และ 56.6 องศา ซึ่งเป็นพีคที่แสดงระนาบของผลึก (110), (101), (111), (211) และ (220) ตามลำดับ ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ที่ตรงกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS (21-1276) ดังแสดงในภาคผนวก ง.(รูปที่ ง-1)



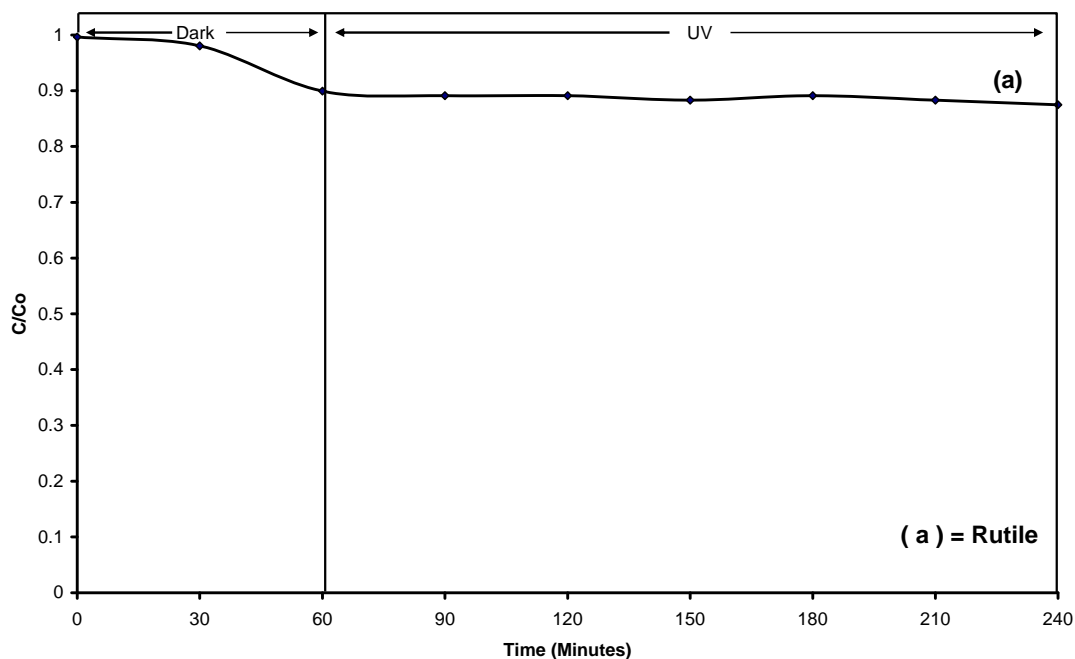
รูปที่ 4.1 XRD ของผงรูไทล์ตั้งต้น

ขนาดผลึกของผงรูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นเมื่อคำนวณด้วยสมการ Scherrer ที่พีค 20 เท่ากับ 27.5 องศา ได้ขนาดผลึกประมาณ 0.25 μm ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคที่ได้จากภาพถ่าย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.2 นอกจากนี้จากภาพถ่ายยังแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอเกาะเป็นกลุ่ม เมื่อทำการวิเคราะห์ พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET พบว่า ผงรูไทล์มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 14.75 m^2/g



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของผงรูไทล์ (ที่กำลังขยายเท่ากับ 20,000 เท่า)

จากการศึกษาการสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงรูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ด้วยการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี ดังแสดงในรูปที่ 4.3 เมื่อนำผงรูไทล์ตั้งต้นใส่ลงในสารละลายเมทิลีนบลูและเก็บไว้ในที่มืด เพื่อให้เกิดการอิมตัวของสารละลายเมทิลีนบลูที่ผิวอนุภาคเป็นเวลา 60 นาที แสดงค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูลดลงและคงที่ จากนั้นนำไปฉายแสงยูวีเพื่อศึกษาสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชม. พบว่า ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูคงที่เมื่อเวลาผ่านไป แสดงว่า รูไทล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูต่ำมาก หรือไม่มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ ทั้งนี้เนื่องจากภาวะความเป็นกรดต่างที่เป็นกลางของสารละลายเมทิลีนบลู โดยผงรูไทล์ตั้งต้นมีสภาพประจุที่ผิวเป็นบวก ในขณะที่สารละลายเมทิลีนบลูเป็น cationic dyes (สีย้อมประจุบวก) ทำให้รูไทล์มีความสามารถในการดูดซับและย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ต่ำ [3] โดยสังเกตจากกราฟแสดงค่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลูไม่มีเปลี่ยนแปลงหลังจากฉายแสงยูวี เป็นเวลา 3 ชม.

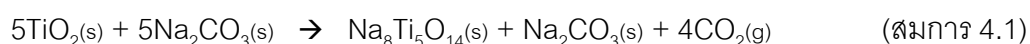


รูปที่ 4.3 การย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูของรูไทล์สารตั้งต้น ภายใต้การฉายแสงยูวีเป็นเวลา 3 ชม.

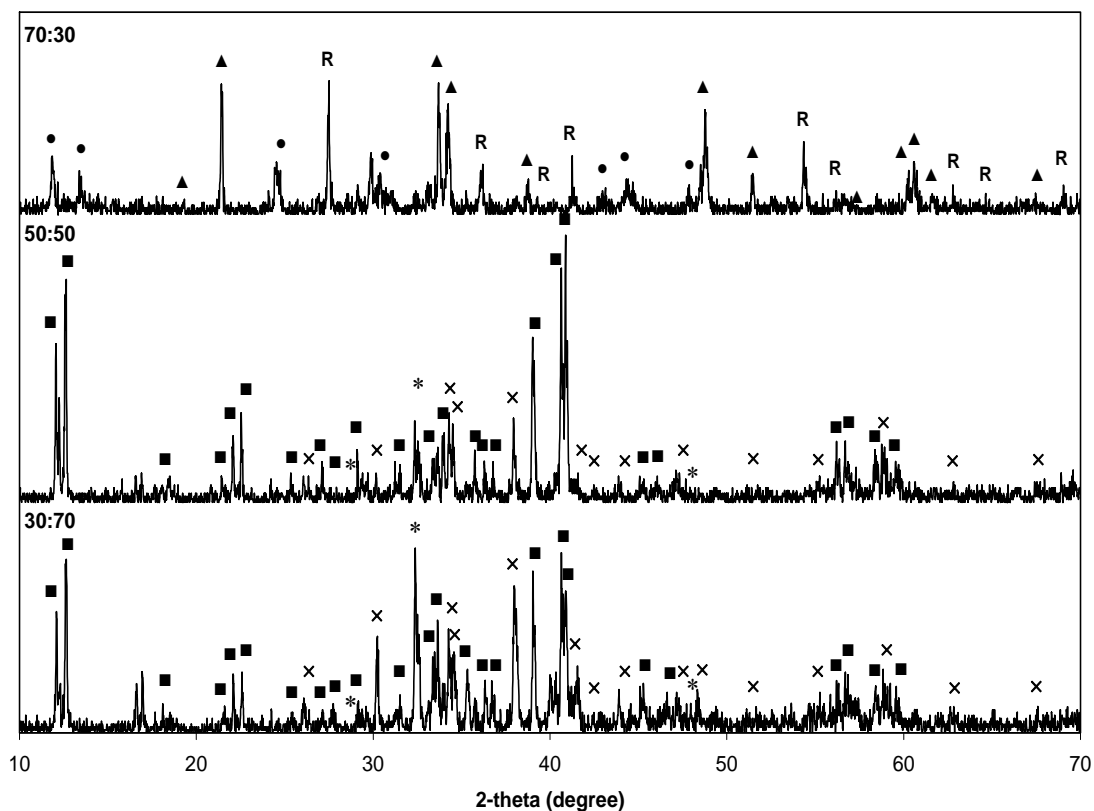
4.2 การสังเคราะห์อะนาเทสจากผงรูไทล์

4.2.1 ผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อการเกิดสารประกอบโซเดียมไททานเต

จากการศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบโซเดียมไททานเต โดยนำผงรูไทล์ ผสมกับโซเดียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนของ $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ที่ 30:70, 50:50 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยมวล จากนั้นนำไปเผาด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 1 ชม. และทำการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน 30:70, 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล โครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นมีรูปแบบพิกตรงกับ สารประกอบโซเดียมไททานเตในรูป $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ (JCPDS 28-1155) ดังแสดงในภาคผนวก ง.(รูปที่ ง-3) ร่วมกับพิกของ Na_2CO_3 ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการทำปฏิกิริยาแบบ solid state reaction [19] ที่จุดหลอมเหลวของโซเดียมออกไซด์อยู่ที่อุณหภูมิ 850°C ส่วนคาร์บอเนตจะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 400°C และจะสลายตัวออกจนหมดที่อุณหภูมิ 1000°C [23] จึงมีผลทำให้ปฏิกิริยายังเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ทำให้ยังคงเหลือ Na_2CO_3 อยู่ในปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ 4.1



ส่วนตัวอย่างที่อัตราส่วน 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล เฟสที่เกิดขึ้นมีรูปแบบพีคตรงกับเฟสของ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS 37-0951), $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS 52-1814) ดังแสดงในภาคผนวก ง. (รูปที่ ง-4) และ (รูปที่ ง-5) ตามลำดับ และมีเฟสของรูไทล์เหลืออยู่หลังปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอุณหภูมิและปริมาณของ Na_2CO_3 ไม่เพียงพอในการทำปฏิกิริยากับรูไทล์ ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังคงมีรูไทล์เหลืออยู่ ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 XRD ของตัวอย่างที่อัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 30:70, 50:50 และ 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล

โดย R = rutile, (■) = $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, (x) = Na_2CO_3 , (*) = Na_2O , (●) = $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, (▲) = $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

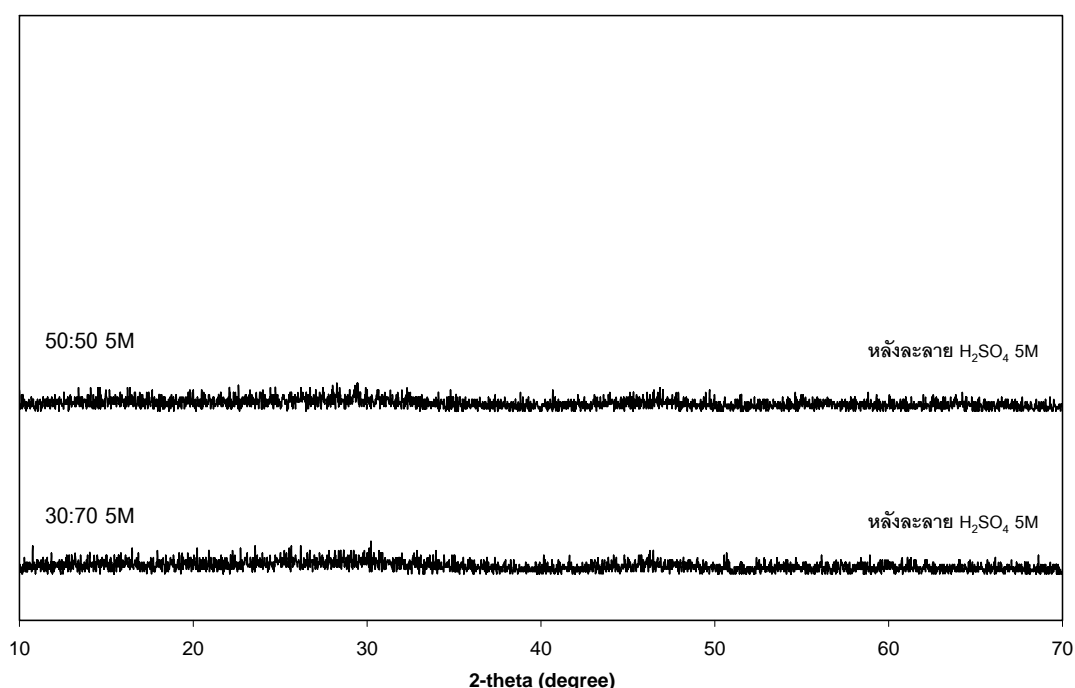
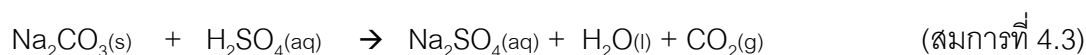
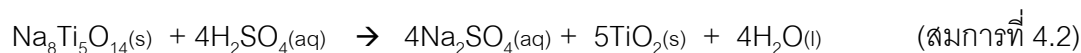
ดังนั้นจากผลการศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD จึงเลือกนำตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล มาทำการเตรียมผงอะนาเทสจากสารประกอบโซเดียมไททานต เนื่องจากที่อัตราส่วนทั้งสองนี้ให้สารประกอบโซเดียมไททานต โดยไม่มีรูไทล์เหลืออยู่ในปฏิกิริยา

4.2.2 การเตรียมผงอะนาเทสจากสารประกอบไฮเดียมไททาเนต

ตัวแปรที่ศึกษาในการเตรียมผงอะนาเทสจากสารประกอบไฮเดียมไททาเนตได้แก่ ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการกำจัดไฮเดียมออกจากสารประกอบไฮเดียมไททาเนต และอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ส่งผลต่อ ขนาดผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้

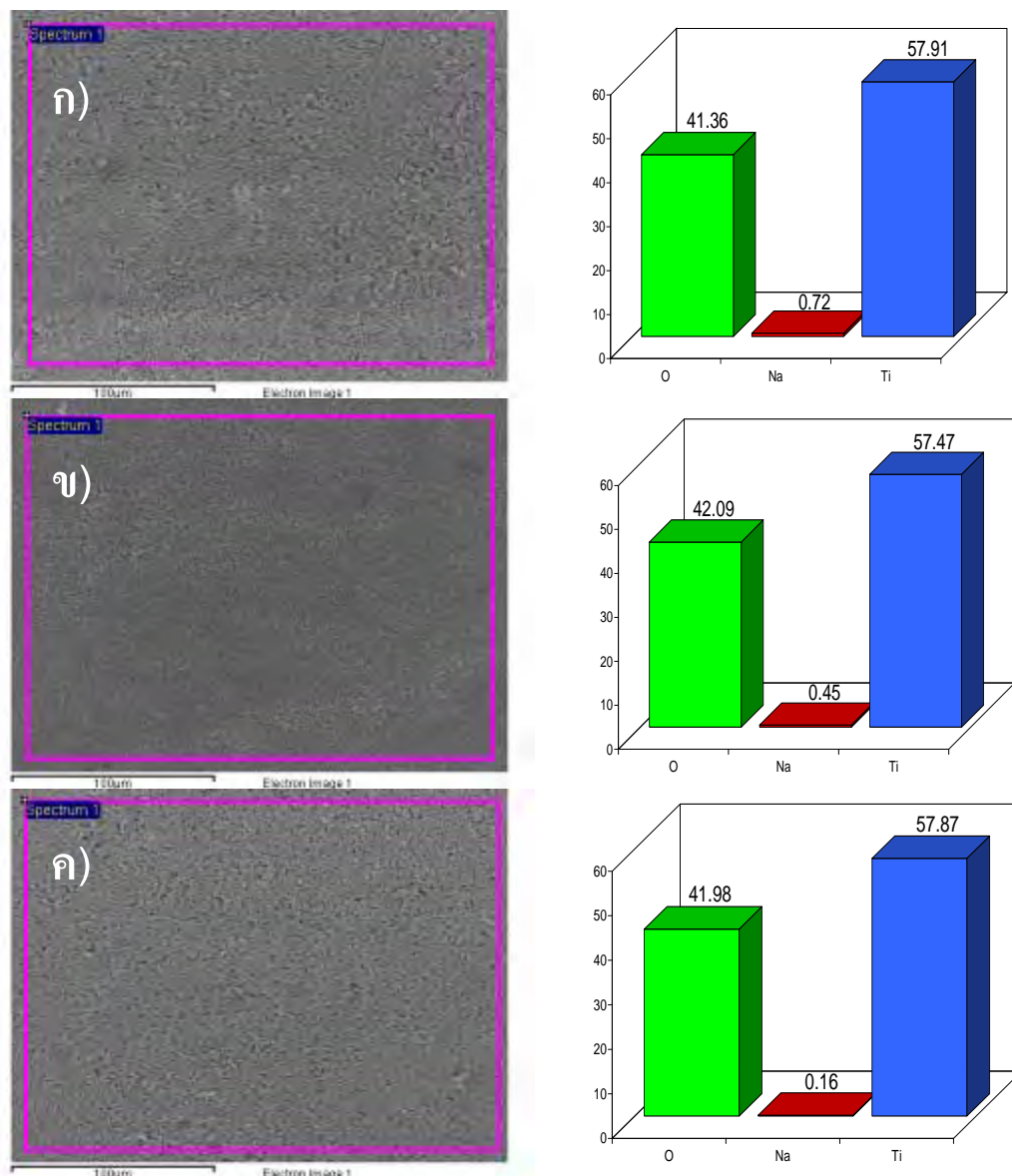
4.2.2.1 ผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก

ผลจากการนำสารประกอบไฮเดียมไททาเนตที่เตรียมได้ที่อัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล นำไปละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางที่มีความเข้มข้นต่างๆ คือ 1, 3 และ 5 โมลาร์ เพื่อหาความเข้มข้นที่สามารถแยกสารประกอบไฮเดียมไททาเนตไปเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งสองด้วยเทคนิค XRD หลังนำไปละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางพบว่า ไม่มีพีคเกิดขึ้นซึ่งแสดงถึงความไม่เป็นผลึกของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการ 4.2 และ 4.3



รูปที่ 4.5 XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล หลังละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางความเข้มข้น 5M

และจากผลการศึกษารวบรวมองค์ประกอบทางเคมีของธาตุโดยด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยใช้โหมดแบบ scan area ใน 3 บริเวณ พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางมากขึ้น มีผลทำให้สามารถกำจัดปริมาณไฮเดียมออกได้ดีขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 5 โมลาร์ จะสามารถกำจัดปริมาณไฮเดียมออกได้ดีที่สุด เนื่องจากปริมาณไฮเดียมที่เหลือหลังจากการล้างมีน้อยที่สุดคือ อยู่ที่ 0.16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยค่าองค์ประกอบทางเคมีของธาตุวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ที่ความเข้มข้น 1, 3 และ 5 โมลาร์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.6 ภาพ SEM และองค์ประกอบทางเคมีของธาตุวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของผงตัวอย่างที่ผ่านการกำจัดไฮเดียมออกด้วยกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ

โดย ก) ความเข้มข้น 1, ข) 3, และ ค) 5 โมลาร์

ตารางที่ 4.1 ค่าองค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ของตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ล้างด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเจือจาง	O Weight%	Na Weight%	Ti Weight%
1 M	41.36	0.72	57.91
3 M	42.09	0.45	57.47
5 M	41.98	0.16	57.87

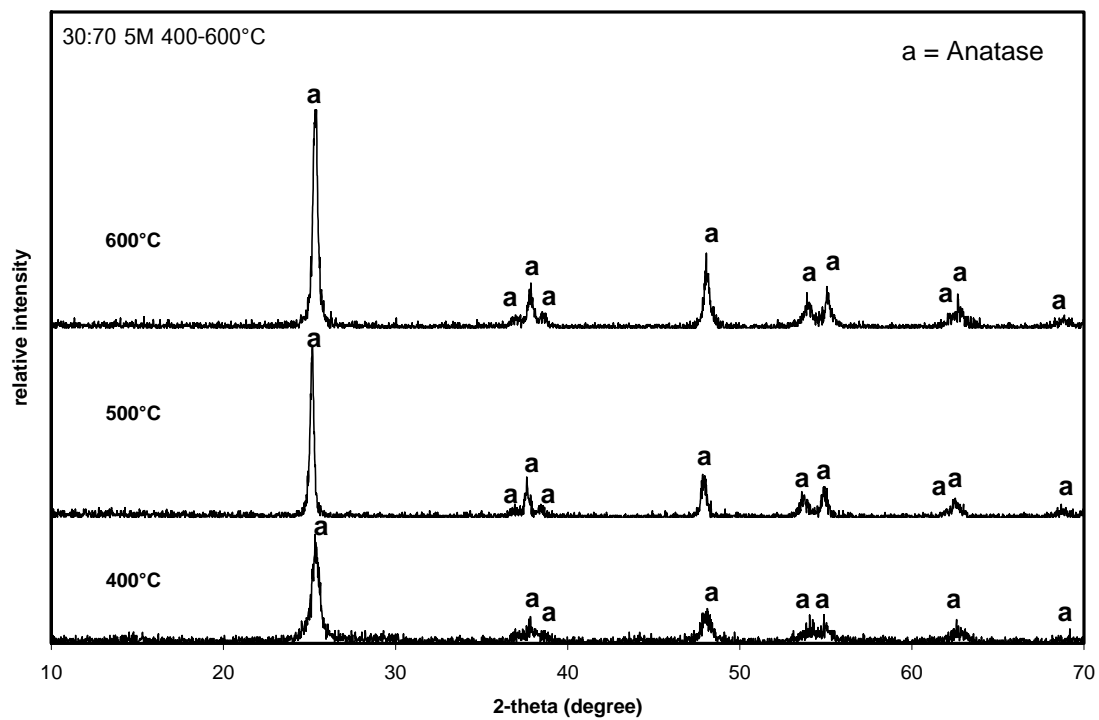
จากผลที่ได้จึงเลือกนำมาผงตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ที่ผ่านการล้างโซเดียมออกจากสารประกอบโซเดียมไททาเนตที่ 5 โมลาร์ ไปศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ส่งผลต่อ โครงสร้างเฟส ขนาดผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ต่อไป

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์

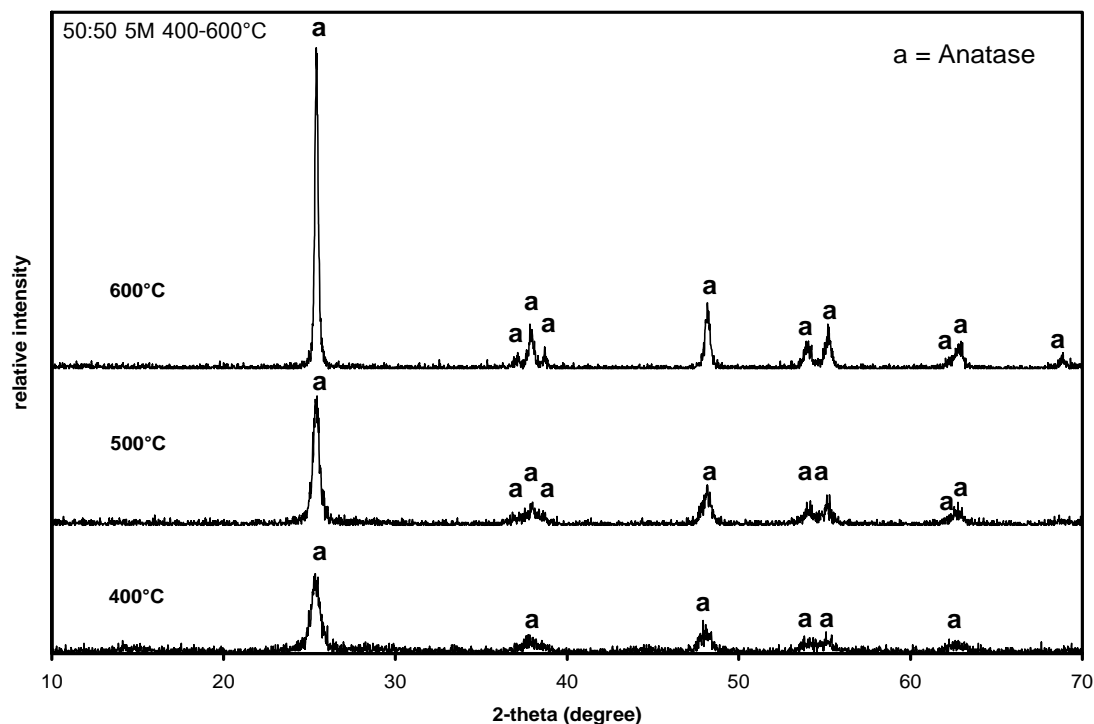
ผล XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจาก $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 พบว่า เฟสที่เกิดขึ้นมีรูปแบบพีดตรงกับเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส เพียงเฟสเดียวที่ทุกอุณหภูมิ โดยมีพีดที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 25.3, 37.8, 48, 53.9 และ 55 องศา ซึ่งเป็นพีดที่แสดงระนาบ (101), (004), (200), (105) และ (211) ตามลำดับ ตรงกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS 21-1272 ดังแสดงในภาคผนวก ง.(รูปที่ ง-2) โดยที่ลักษณะความกว้างและความสูงของพีดแตกต่างกันไปในแต่ละอุณหภูมิ ซึ่งแสดงถึงขนาดและความเป็นผลึกที่ต่างกัน

ขนาดผลึกคำนวณด้วยสมการ Scherrer จากกราฟ XRD ที่พีด 2 θ เท่ากับ 25.3 องศา พบว่าผงอะนาเทสของตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C ขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีแนวโน้มของขนาดผลึกใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ที่คำนวณได้อยู่ในช่วงประมาณ 25, 47 และ 88 nm และผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล อยู่ในช่วงประมาณ 21, 35 และ 102 nm ตามลำดับ โดยสังเกตได้จากผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400°C ของตัวอย่างทั้งสองอัตราส่วนมีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และ 4.8 โดยดูจากลักษณะความกว้างและความสูงของพีด 2 θ ที่เท่ากับ 25.3, 37.8 และ 48

องศาเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่น และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600°C ความเป็นผลึกจะสูงขึ้นตามลำดับอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์จะส่งเสริมการโตของผลึก โดยขนาดผลึกของผงอะนาเทสที่เตรียมได้มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3



รูปที่ 4.7 XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจาก $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ อัตราส่วน 30:70 เปร็ขึ้นต์โดยมวด ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.



รูปที่ 4.8 XRD ของตัวอย่างที่เตรียมจาก $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ อัตราส่วน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชม.

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของผงตัวอย่างอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี BET พบว่าผงอะนาเทสของตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลา 2 ชม. มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 16.4 – 65.9 m^2/g และผงอะนาเทสของตัวอย่างที่อัตราส่วน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 19.1 – 63.9 m^2/g ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ขนาดผลึกของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น จึงส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดผลึกของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ให้ค่าที่ใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิการแคลไซน์เดียวกัน

ผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C ของตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ที่ 30:70 และ 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ให้ค่า % yield ของผงอะนาเทสที่ต่างกันคือ ที่อัตราส่วน 50:50 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล สามารถสังเคราะห์ได้ผงอะนาเทสในปริมาณร้อยละ 86.15 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับปริมาณรูไทล์ที่ใช้เริ่มต้น ซึ่งสูงกว่าที่อัตราส่วน 30:70 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล ได้ผงอะนาเทสในปริมาณร้อยละ 72.52 โดยน้ำหนัก

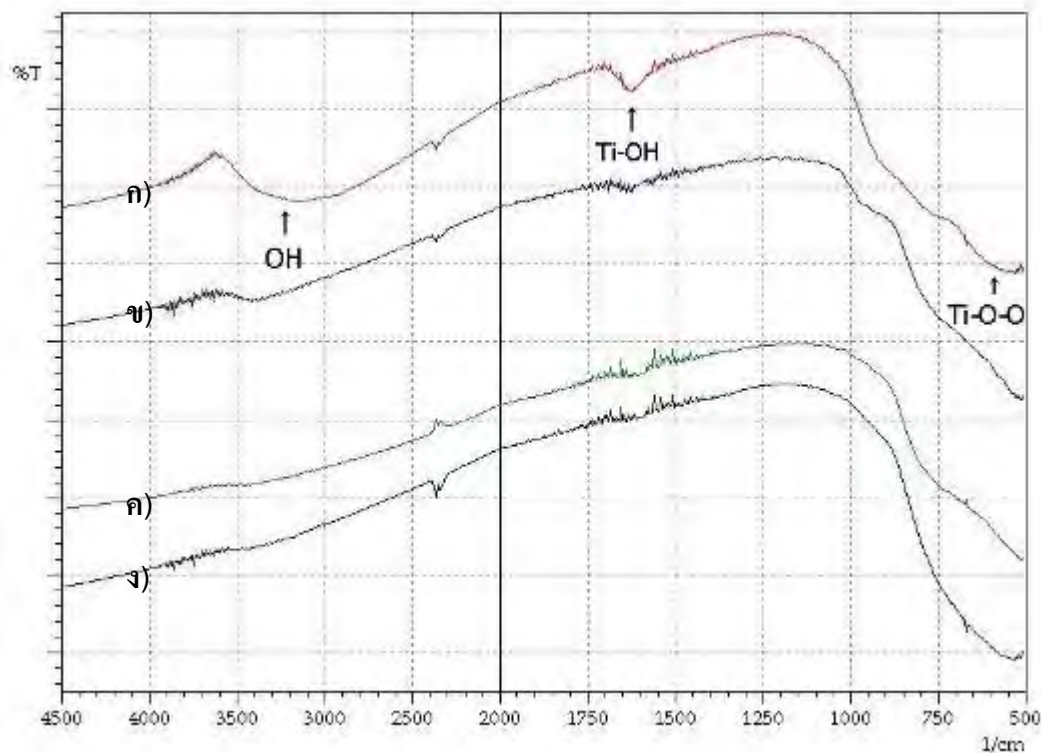
ตารางที่ 4.2 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 เปอร์เซนต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการ แคลไซน์ (°C)	โครงสร้างผลึก	ขนาดผลึก (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
400	อะนาเทส	25	63.9
500	อะนาเทส	47	32.2
600	อะนาเทส	88	19.1

ตารางที่ 4.3 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซนต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการ แคลไซน์ (°C)	โครงสร้างผลึก	ขนาดผลึก (nm)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
400	อะนาเทส	21	65.9
500	อะนาเทส	35	30.1
600	อะนาเทส	102	16.4

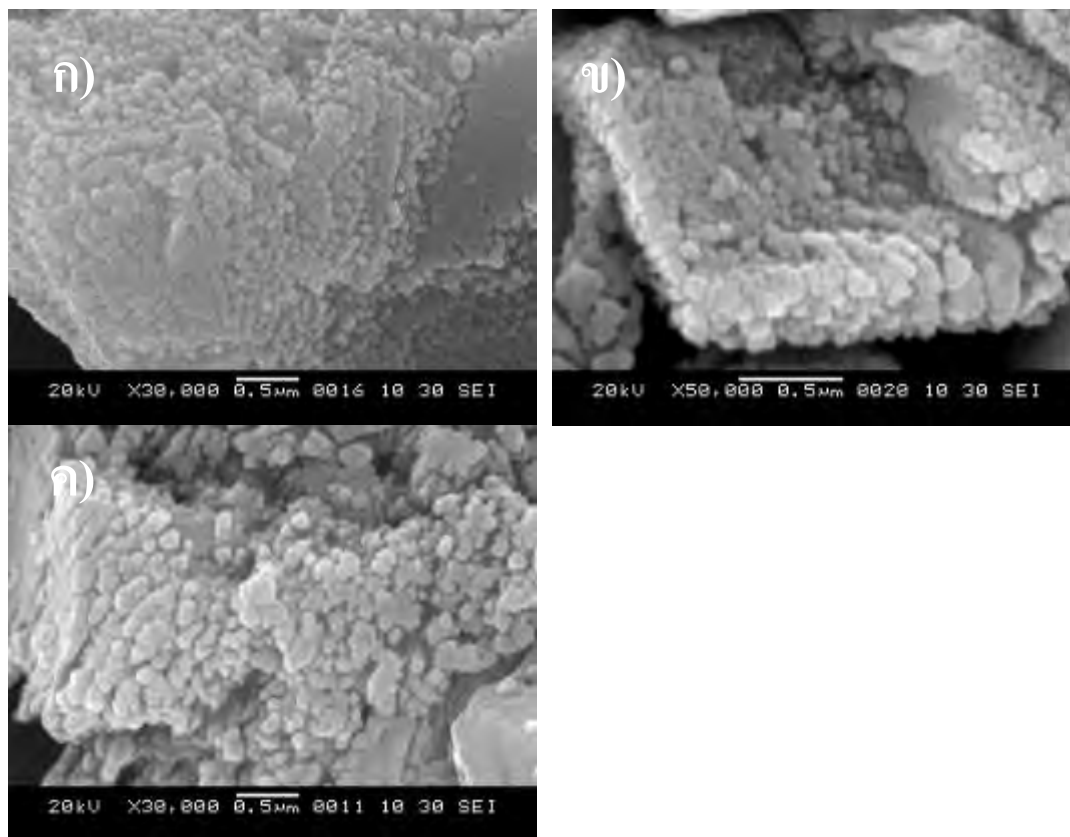
ในการศึกษาพันธะทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ของตัวอย่างอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ หลังนำไปละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจาง และตัวอย่างหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่า ตัวอย่างหลังนำไปละลายด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเจือจางที่เกิดขึ้นเป็นสารประเภทไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ (titanium hydroxide) ดังแสดงในตัวอย่าง ก) โดยมีตำแหน่งของสเปกตรัมพีคที่เกิดจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ 2 ตำแหน่งหลัก คือช่วง 3600-3000 ซม⁻¹ เป็นการสั่นแบบยืด (stretch vibration) ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของไททาเนียมไฮดรอกไซด์และที่ตำแหน่งประมาณ 1620 ซม⁻¹ เป็นการสั่นเนื่องจากการงอ (bending vibration) อันเกิดจากน้ำที่ทำพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิลของไททาเนียมไฮดรอกไซด์ (Ti-OH) อย่างไรก็ตามสเปกตรัมพีคหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่ไฮดรอกซิลของไททาเนียมไฮดรอกไซด์ (Ti-OH) จะหายไปเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตัวอย่าง ข) 400°C ถึง ง) 600°C ตามลำดับ ทำให้สรุปได้ว่า หมู่ไฮดรอกซิลสามารถเปลี่ยนรูปจากไททาเนียมไฮดรอกไซด์เป็น ไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้น [24]



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม FT-IR ของผงตัวอย่างอะนาเทสที่เตรียมได้

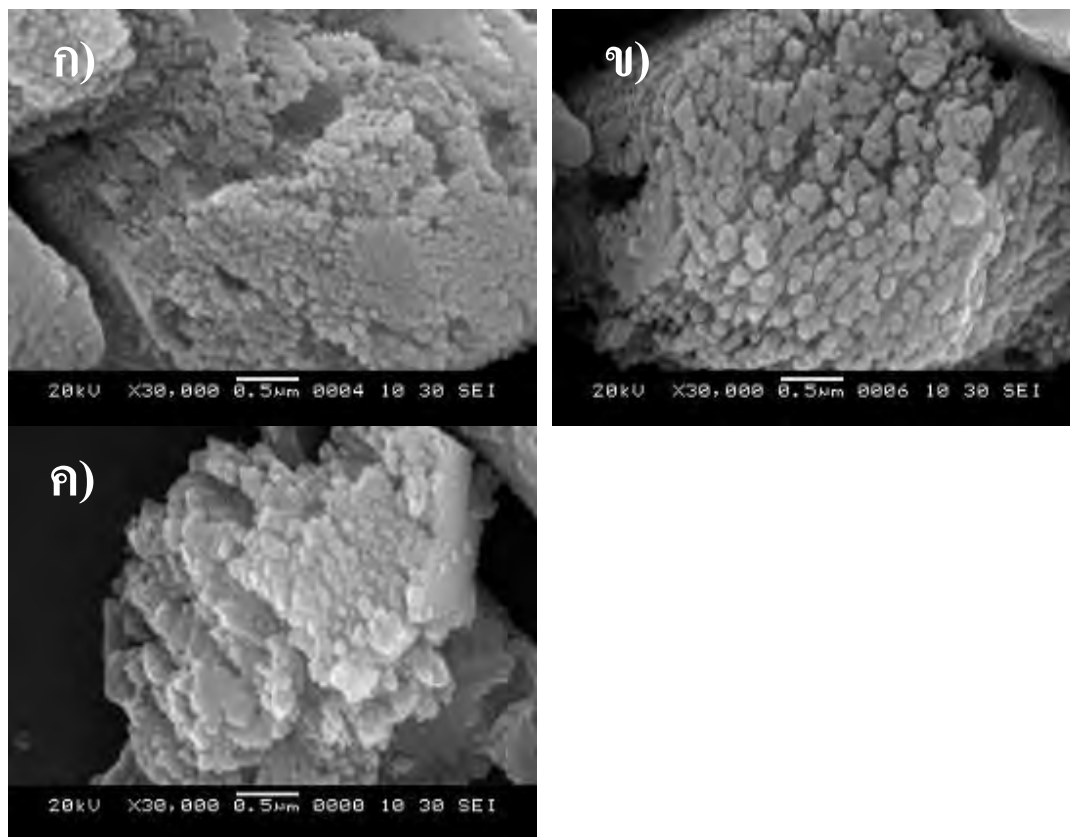
โดย ก) ก่อนแคลไซน์, ข) แคลไซน์ที่ 400, ค) 500 และ ง) 600°C

ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปอร์เซนต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และ 4.11 พบว่า อนุภาคอะนาเทสมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการเกาะตัวกันของอนุภาค เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กในระดับนาโนที่ง่ายต่อการเกาะกลุ่มกัน และเมื่อผ่านการแคลไซน์ซึ่งส่งเสริมการรวมตัวกันของอนุภาค โดยที่สังเกตได้ว่าอนุภาคที่ได้จากอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ต่ำ 400 °C พบว่า ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กที่เล็กกว่า และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นที่ 500 และ 600 °C พบว่า ผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการเกาะตัวกันแน่นมากขึ้น



รูปที่ 4.10 ภาพ SEM ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 30:70 เปรอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

โดย ก) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, ข) 500, และ ค) 600°C



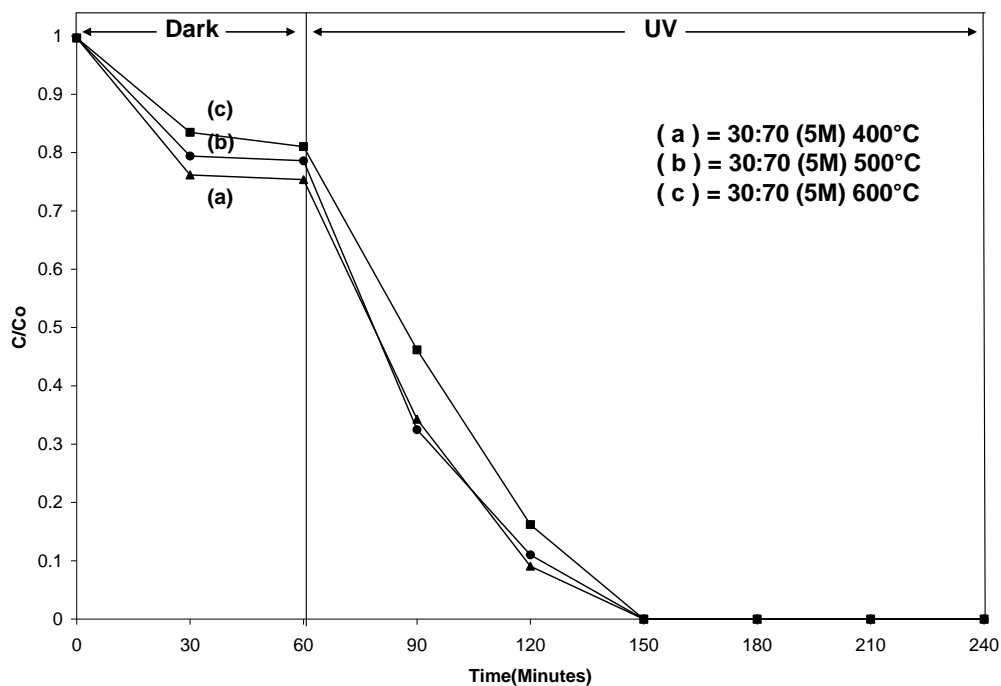
รูปที่ 4.11 ภาพ SEM ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์จากอัตราส่วน $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ 50:50 เพอร์เซินต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดย ก) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, ข) 500, และ ค) 600°C

ผลการทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เพอร์เซินต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C โดยดูการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 พบว่า ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่เตรียมจาก อัตราส่วน 30:70 เพอร์เซินต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากเก็บไว้ในที่มีดเป็นเวลา 60 นาที ความเข้มข้นจะลดลงไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เพอร์เซินต์โดยมวล มีปริมาณไฮเดียมที่เหลือหลังการแคลไซน์สูง ดังแสดงในตารางที่ 4.4 จึงมีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวของอนุภาคได้ต่ำลง ทำให้ผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เพอร์เซินต์โดยมวล มีการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวของอนุภาคต่ำกว่า ผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เพอร์เซินต์โดยมวล [25] ส่วนผลของผงอะนาเทสที่เตรียมจากอัตราส่วน 50:50 เพอร์เซินต์โดยมวล ซึ่งมีปริมาณไฮเดียมที่เหลือหลังแคลไซน์น้อยกว่า จะเห็นความแตกต่างของการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวของอนุภาคอย่างชัดเจน โดยผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า พบว่า มีการดูดซับ

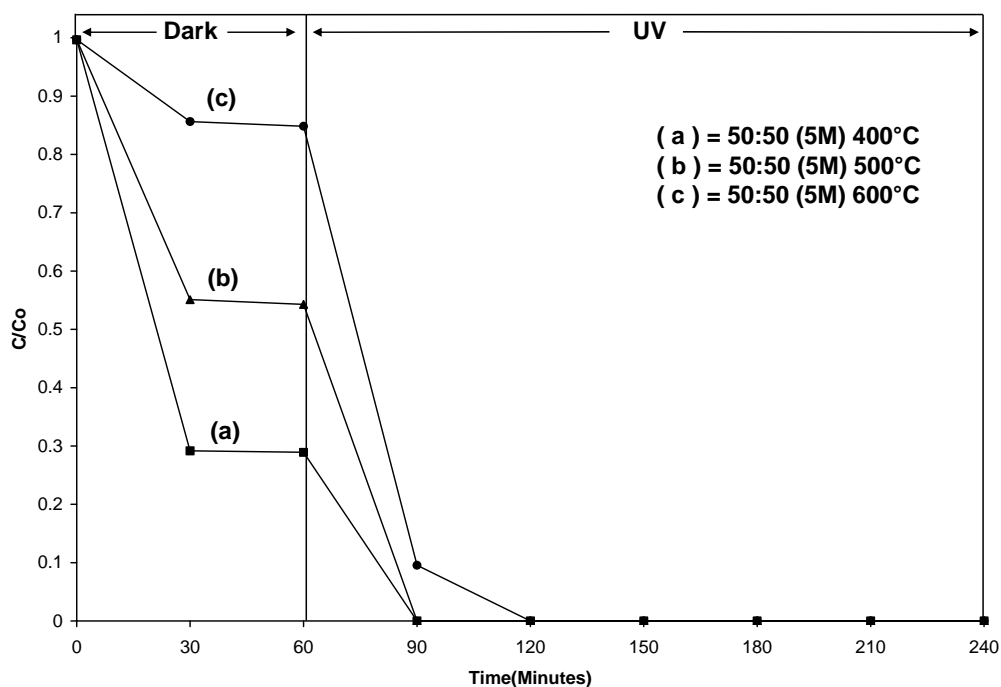
สารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวของอนุภาคได้ดีกว่า ผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง จึงทำให้สามารถดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวของอนุภาคได้มากกว่าผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า แต่เมื่อหลังจากการฉายรังสียูวีเป็นเวลา 3 ชม. พบว่า ผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า มีอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่า กล่าวคือ ผงอะนาเทสที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงกว่าที่ 500 และ 400°C ตามลำดับ จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า อิทธิพลของความเป็นผลึกส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูมากกว่าพื้นที่ผิว โดยที่ผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ อาจจะไปประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นอสัณฐาน ถึงแม้มีค่าพื้นที่ผิวสูงกว่า แต่มีค่าความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าผงอะนาเทสที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า นอกจากนี้ ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล มีค่าสูงกว่าผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล เนื่องจากผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล มีปริมาณไฮเดียมที่เหลือหลังแคลไซน์สูง ซึ่งไฮเดียมจะไปยับยั้งการเกิด photoactive ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ [28] จึงทำให้ผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงกว่า ผงอะนาเทสที่เตรียมจากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซ็นต์โดยมวล โดยที่ผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จะให้อัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงที่สุดและมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงของผงโฟโตคะตะลิสต์การค้า ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.14

ตารางที่ 4.4 ปริมาณไฮเดียมในผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ

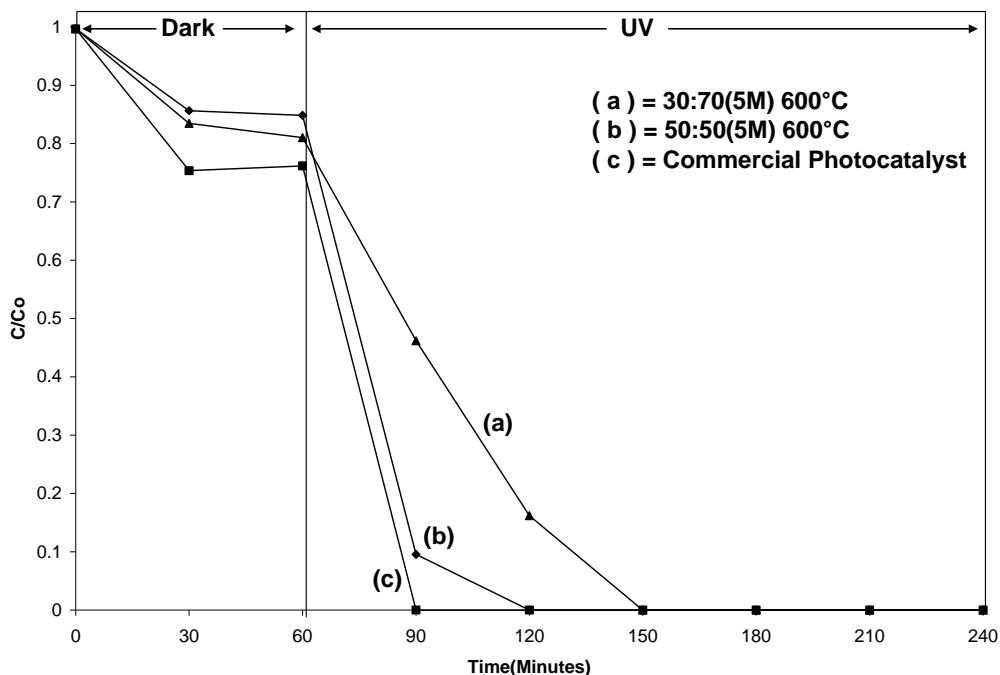
อัตราส่วน	ปริมาณ Na หลังเผา (wt%)		
	400°C	500°C	600°C
30:70	0.42	0.27	0.2
50:50	0.29	0.26	0.15



รูปที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซนต์โดยมวล ที่เคลงไซท์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C



รูปที่ 4.13 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซนต์โดยมวล ที่เคลงไซท์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบผลโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C กับผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ (k) ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ของตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-600 °C และผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า

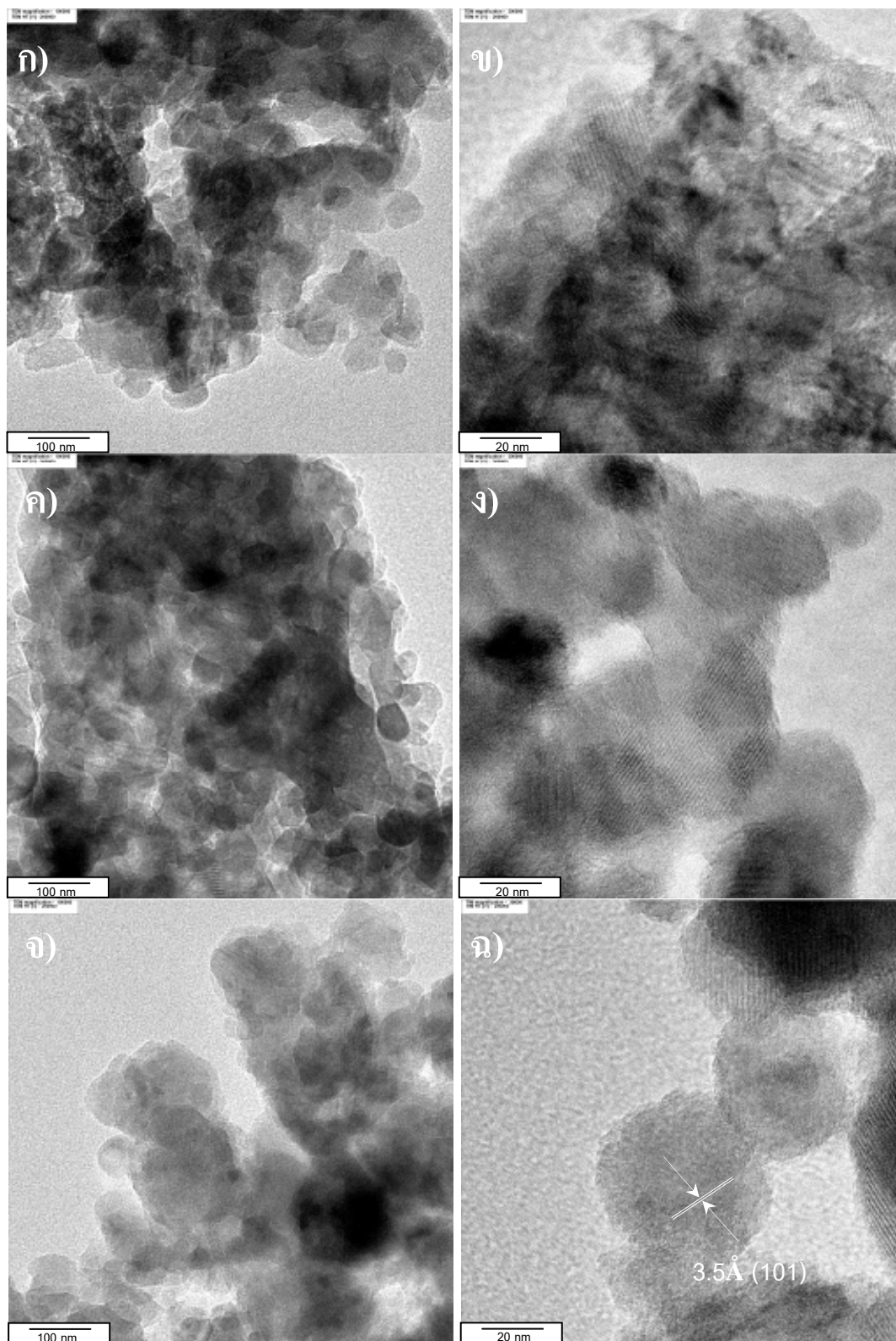
Sample	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ ที่เวลาฉายแสงยูวี 30 นาที, k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)		
	30:70	50:50	Commercial photocatalyst
400 °C	15.27	48.88	62.81
500 °C	19.98	56.98	

กราฟ $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวี (Minutes) ดังแสดงในภาคผนวก จ.

ค่า k (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา) คำนวณโดยใช้สูตร $\ln(C_0/C_t) = kt$ [25]

เมื่อ C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู

C_t = ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากการฉายแสงยูวีเป็นเวลา t



รูปที่ 4.15 ภาพ TEM ผงอะนาไทต์ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน 50:50 แคลเซียมที่อุณหภูมิต่างๆ

โดย ก) 400 °C ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า, ข) 400 °C ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

ค) 500 °C ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า, ง) 500 °C ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

จ) 600 °C ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า, ฉ) 400 °C ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

การศึกษาขนาดอนุภาคของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C ด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่า อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กแล้วความเป็นผลึกยังไม่สมบูรณ์ซึ่งสังเกตได้จากกราฟ XRD ส่วนตัวอย่างผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C และ 600°C พบว่า อนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมและผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น และพบว่า ค่า d-spacing ที่คำนวณจากภาพที่กำลังขยายสูง ดังแสดงในรูป ๕) มีค่าเท่ากับ 3.5 Å ซึ่งตรงกับระนาบ (101) ของโครงสร้างผลึกอะนาเทส (ภาคผนวก ง.) (รูปที่ ง-2) สรุปได้ว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น จะส่งเสริมการโตของผลึกซึ่งมีผลทำให้ความเป็นผลึกสมบูรณ์มากขึ้น และส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าลดลงตามลำดับ

ดังนั้นจากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ส่งผลต่อ ขนาดผลึก ความเป็นผลึกและสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ กล่าวได้ว่า ผงอะนาเทสที่เตรียมได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นภาวะอุณหภูมิในการเตรียมที่เหมาะสม เนื่องจากที่ภาวะนี้ส่งผลให้ความเป็นผลึกมีค่าสูงคือ 102 nm ซึ่งจะทำให้อนุภาคอะนาเทสแสดงสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์เพิ่มขึ้น โดยจากขนาดผลึกที่วัดได้จาก TEM มีค่าใกล้เคียงกับขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการ Scherrer และสอดคล้องกับความเป็นผลึกอะนาเทสที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งแสดงโดย XRD ทำให้ผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวส่งผลต่อสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ โดยภาวะที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จะแสดงอัตราการย่อยสลายที่สูงกว่าสารละลายที่มีผงอะนาเทสที่เตรียมจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ส่งผลต่อสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ของตัวอย่างที่อัตราส่วน 30:70, 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า พบว่า ผงอะนาเทสของตัวอย่างที่ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จะแสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกับผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ มีค่าใกล้เคียงกันอยู่ที่ $57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

4.2.3 ศึกษาการนำอนุภาคนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นส่วนผสมในสี

นำอนุภาคอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซนต์โดยมวล ผ่านการเคลือบสีที่อุณหภูมิ 600°C มาผสมกับสูตรสีด้วยปริมาณ 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก และเปรียบเทียบกับสูตรสีที่ใช้ผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าเป็นส่วนผสมจากโรงงาน โดยค่าความหนาแน่นของอนุภาคอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้มีค่าเป็น 5 เท่า ของผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า โดยคุณลักษณะของผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่ใช้แสดงรายละเอียดในภาคผนวก ข.(รูปที่ ข-3) จากนั้นทำการเคลือบสีที่เตรียมได้บนกระจกขนาด $25 \times 77 \times 0.1$ mm ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และนำไปทดสอบสมบัติทางด้านความหนา ความละเอียด ความหนืด การกระจายอนุภาคในสี และสมบัติความเป็นไฟโตคะตะลิสต์



รูปที่ 4.16 สีที่ผ่านการเคลือบบนกระจกขนาด $25 \times 77 \times 0.1$ mm

4.2.3.1 ผลทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (film thickness)

ทดสอบหาความหนาของฟิล์มแห้งของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียและสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่ได้หลังจากการเคลือบ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า เมื่อเติมผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลทำให้ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าความหนาน้อยกว่าสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า เนื่องจากผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้ามีอนุภาคละเอียดและความหนืดที่สูงกว่า จึงทำให้มีปริมาณของอนุภาคมากกว่าในน้ำหนักร่วมกัน จึงทำให้ฟิล์มมีความหนามากกว่าสีที่เติมผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.6 ค่าความหนาของตัวอย่างฟิล์มสีที่ผ่านการเคลือบบนกระจก

ตัวอย่างชิ้นงาน	ค่าความหนา (μm)
สี	13 ± 5.06
สี + ผงอะนาเทส 10%wt	26 ± 9.01
สี + ผงอะนาเทส 20%wt	30 ± 7.6
สี + ผงอะนาเทส 30%wt	36 ± 7.81
สี + ผงอะนาเทส 40%wt	50 ± 7.45
ตัวอย่างชิ้นงาน	ค่าความหนา (μm)
สี + ผงทางการค้า 10%wt	26 ± 5.06
สี + ผงทางการค้า 20%wt	33 ± 4.94
สี + ผงทางการค้า 30%wt	63 ± 2.98
สี + ผงทางการค้า 40%wt	66 ± 5.47

4.2.3.2 ผลทดสอบความละเอียด (fineness of dispersion or fineness of grind)

จากผลการทดสอบความละเอียดของสี (fineness of dispersion or fineness of grind) ที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณ 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่เตรียมจากโรงงาน ดังแสดงในตารางที่ 4.7

จากตารางพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ลงในส่วนผสมของสีเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าความละเอียดลดลงตามลำดับ เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ลงในส่วนผสมของสี ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคจึงมีผลทำให้เนื้อสีมีความละเอียดลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าความหนาและเมื่อเปรียบเทียบกับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าพบว่า เนื้อสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียจะมีความละเอียดมากกว่าเนื้อสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า เนื่องจากผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้ามีอนุภาคละเอียดกว่า และความหนืดที่สูงกว่า จึงทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคในเนื้อสีได้ง่าย อย่างไรก็ตามสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้กับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 10, 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าความละเอียดอยู่ที่ประมาณ 30-60 μm ยังอยู่ในระดับเกณฑ์ที่กำหนดของมาตรฐาน มอก.285 เล่ม 8 [26,27]

ตารางที่ 4.7 ค่าความละเอียดของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาในไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า

ส่วนผสม	ความละเอียด (μm)	ส่วนผสม	ความละเอียด (μm)
สี	30	สี + ผงทางการค้า 10wt%	35
สี + ผงอะนาเทส 10wt%	30	สี + ผงทางการค้า 20wt%	50
สี + ผงอะนาเทส 20wt%	40	สี + ผงทางการค้า 30wt%	75
สี + ผงอะนาเทส 30wt%	60	สี + ผงทางการค้า 40wt%	>100
สี + ผงอะนาเทส 40wt%	90		

4.2.3.3 ผลทดสอบความหนืดของสี

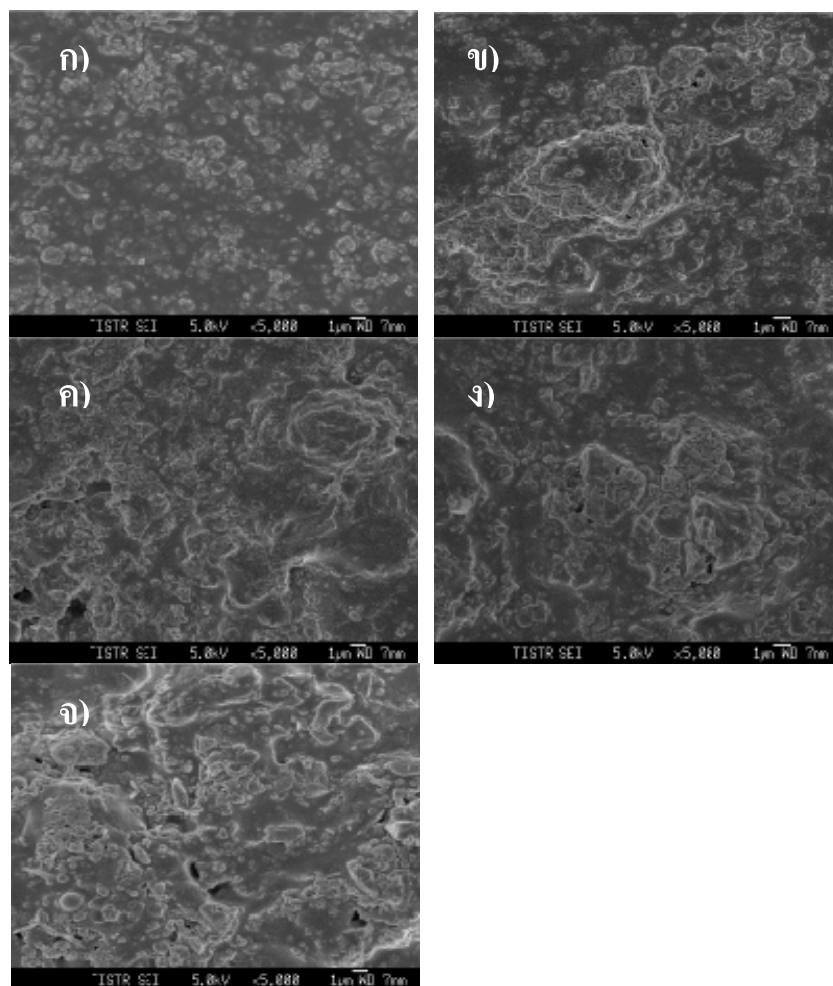
ค่าความหนืดของสีที่ได้จากการวัด ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ค่าความหนืดของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาในไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณ 10, 20, 30 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่า ค่าความหนืดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมปริมาณผงอะนาเทสนาในไททาเนียที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าพบว่า เกิดขึ้นเช่นเดียวกันโดยสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาในไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ มีค่าความหนืดของสีต่ำกว่าสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่ปริมาณเท่ากัน เนื่องจากผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้ามีอนุภาคละเอียดกว่า ทำให้มีปริมาณผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อยู่ในส่วนผสมของเนื้อสีมีมาก ส่งผลทำให้มีค่าความหนืดมากและทำให้อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าความหนาและค่าความละเอียด โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของผงลงในส่วนผสมของสีเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ค่าความหนืดและความหนาเพิ่มขึ้น และส่งผลทำให้ค่าความละเอียดลดลง

ตารางที่ 4.8 ค่าความหนืดของสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบกับสูตรสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่เตรียมจากโรงงาน

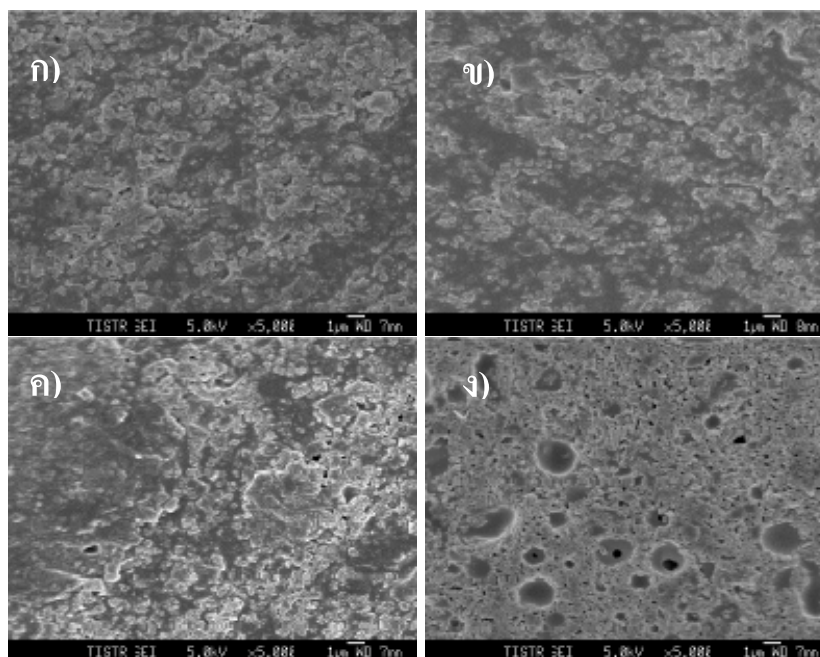
ตัวอย่างชิ้นงาน	ค่าความหนืด (poise)
สี	39.67
สี + ผงอะนาเทส 10%wt	46.61
สี + ผงอะนาเทส 20%wt	59.02
สี + ผงอะนาเทส 30%wt	62.78
สี + ผงอะนาเทส 40%wt	72.98
ตัวอย่างชิ้นงาน	ค่าความหนืด (poise)
สี + ผงทางการค้า 10%wt	48.38
สี + ผงทางการค้า 20%wt	76.46
สี + ผงทางการค้า 30%wt	93.51
สี + ผงทางการค้า 40%wt	97.30

4.2.3.4 ผลการกระจายตัวของอนุภาคในสี

จากการนำสีที่มีอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วน 10–40 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และเปรียบเทียบการกระจายตัวของอนุภาคในสีกับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วนที่เท่ากัน โดยทำการเคลือบบนกระจกและวิเคราะห์ด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19 จากรูปเมื่อเปรียบเทียบระหว่างสีที่ไม่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียกับสีที่มีอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ผิวเคลือบของสีที่ไม่มีส่วนผสมผงอะนาเทสนาโนไททาเนียมีลักษณะของผิวที่เรียบมากกว่า ส่วนผิวเคลือบที่มีส่วนผสมของผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ พบว่า เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคและเมื่อปริมาณผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ลงเพิ่มขึ้น สังเกตได้ว่าอนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น ในขณะที่การกระจายตัวของอนุภาคสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีกว่า และเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเล็กน้อย เนื่องจากผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้ามีขนาดอนุภาคที่ละเอียดกว่าและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีกว่า



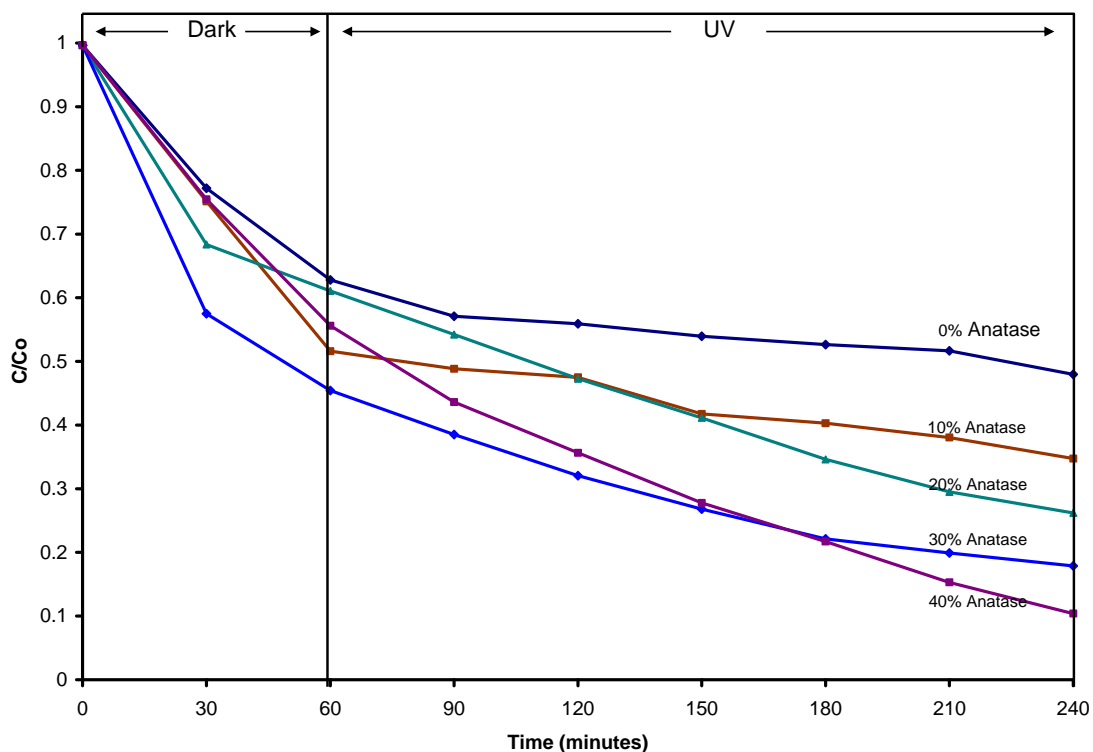
รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนีย โดย ก) ผิวเคลือบสีที่ไม่ผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนีย, ข) ผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่อัตราส่วน 10 wt%, ค) 20 wt%, ง) 30 wt%, จ) 40 wt%



รูปที่ 4.19 ภาพ SEM ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมผงไทโตคะตะลิสต์ทางการค้า โดย ก) 10 wt%, ข) 20 wt%, ค) 30 wt%, ง) 40 wt%

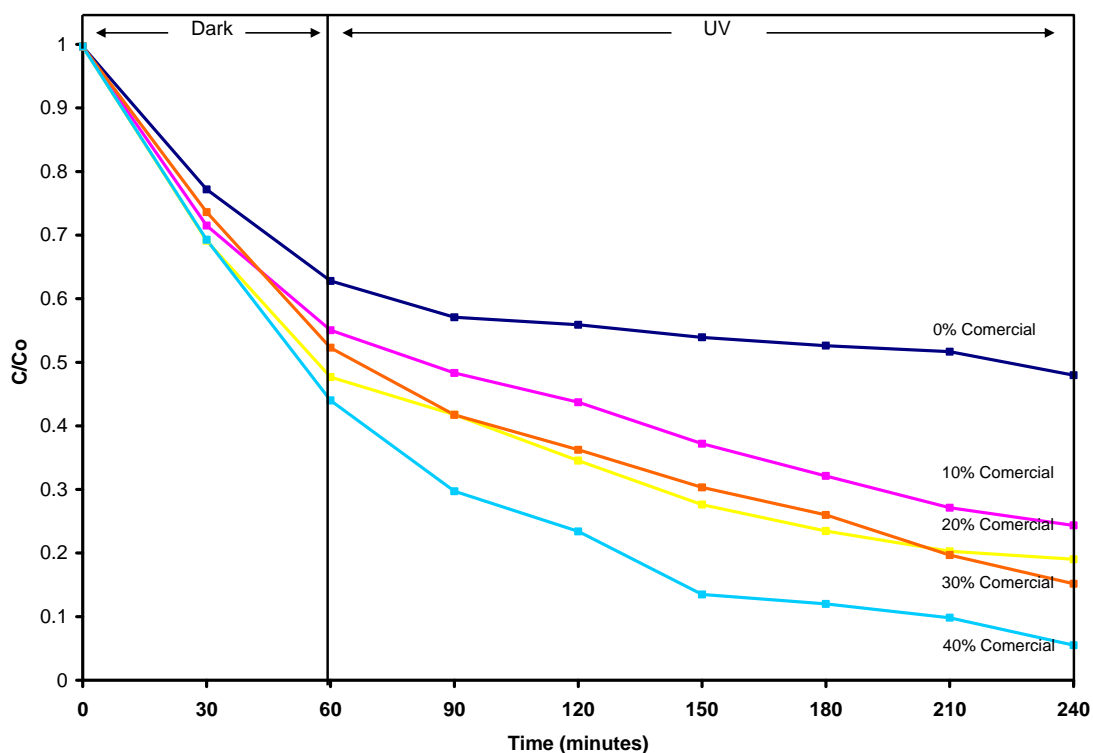
4.2.3.5 ผลทดสอบสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสี (photocatalytic activity)

จากการศึกษาสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ โดยดูการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวี ดังแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่า เมื่อนำชิ้นงานที่เคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ เก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูจะลดลง แสดงว่าชิ้นงานที่เคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้มีการดูดซับสารละลายเมทิลีนบลูไปที่ผิวเคลือบ แต่หลังจากการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 3 ชม. พบว่า ผิวเคลือบสีที่ผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ในอัตราส่วนเพิ่มขึ้น จะแสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์เพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับผิวเคลือบสีที่ไม่ได้ผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้พบว่า หลังจากการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 3 ชม. มีการย่อยสลายของสารละลายเมทิลีนบลูต่ำมากเมื่อเวลาผ่านไป



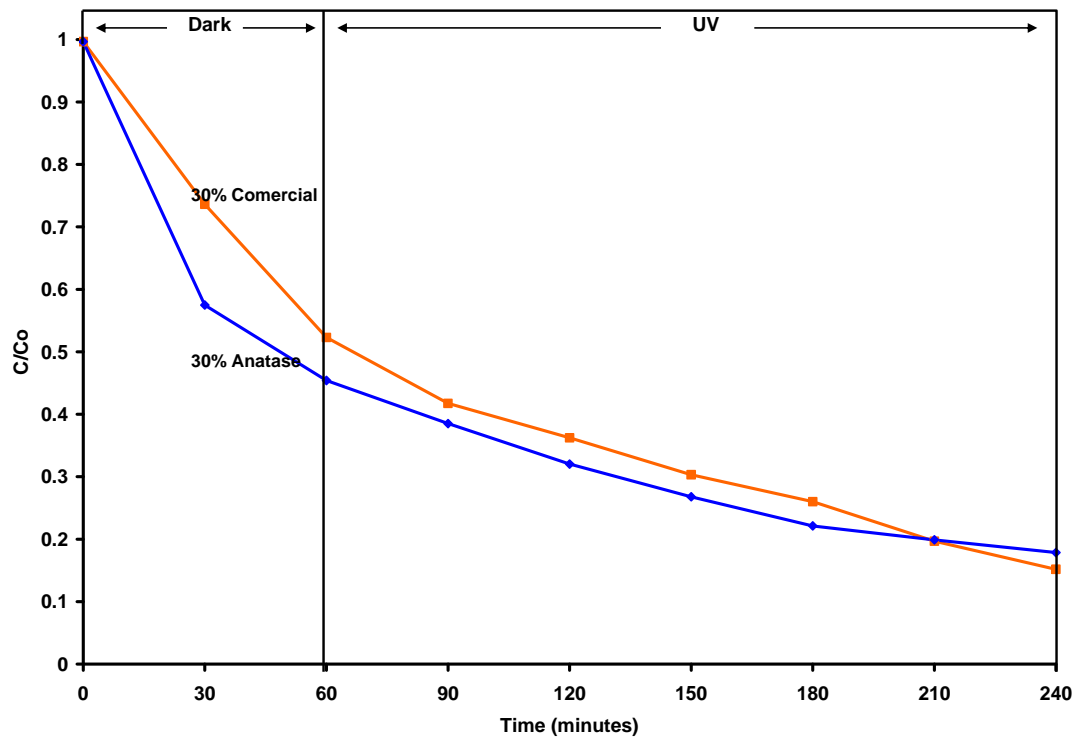
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาไทเทนไททาเนียที่อัตราส่วน 10 - 40 wt%

เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ผลที่ได้จะแสดงแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน เหมือนกับผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาไทเทนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ คือ เมื่ออัตราส่วนของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความสามารถในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงว่า ปริมาณของผงอะนาไทเทนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้และผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่ผสมลงในสูตรสี จะส่งผลต่อสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ของสี



รูปที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 10 - 40 wt%

จากการศึกษาผลของปริมาณผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่ผสมลงในสูตรสีพบว่า มีผลต่อสมบัติความเป็นไฟโตคะตะลิสต์ของสี โดยสูตรสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม เนื่องจากที่อัตราส่วนนี้ ให้ค่าความละเอียดอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนดคือ ระดับ $60 \mu\text{m}$ มีค่าความหนืด 62.78 poise ซึ่งมีค่าที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วนเท่ากัน นอกจากนี้ยังพบว่า สูตรสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนนี้ จะแสดงสมบัติความเป็นไฟโตคะตะลิสต์ ซึ่งมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วนเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 4.22 เมื่อเทียบกับสีที่มีส่วนผสมผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า พบว่า ผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าจะให้สีที่มีค่าความหนา ความละเอียด และค่าความหนืดที่มากกว่า ซึ่งสาเหตุเกิดเนื่องมาจากอนุภาคผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้ามีขนาดละเอียดและมีการกระจายตัวที่ดีกว่า จึงทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคอยู่ในส่วนผสมของสีมีมากกว่า ซึ่งส่งผลทำให้ค่าความหนา, ความละเอียด และค่าความหนืด มีค่ามากกว่าสีที่มีส่วนผสมของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 4.22 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูของผิวเคลือบสีที่มีส่วนผสมอนุภาคอะนาไทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้เทียบกับสีที่มีส่วนผสมของผงฟิโตคะตะลิสต์ทางการค้าที่อัตราส่วน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเท่ากัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ผงนาโนไททาเนียที่มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสสามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบไฮดรอกไซด์ไททาเนต ซึ่งเตรียมจากการทำปฏิกิริยาแบบ Solid state ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 1 ชม. ระหว่างผงรูไทล์และไฮดรอกไซด์ไททาเนต

2. ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ 5 โมลาร์ สามารถแยกไฮดรอกไซด์ออกจากสารประกอบไฮดรอกไซด์ไททาเนตได้ดีที่สุด โดยมีปริมาณไฮดรอกไซด์เหลืออยู่ 0.16 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนระหว่าง (TiO₂:Na₂O) ที่สามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณผงอะนาเทสมากที่สุดคือที่ อัตราส่วน 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยมวล โดยให้ปริมาณผงอะนาเทส เท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับน้ำหนักของผงรูไทล์เริ่มต้น

3. อุณหภูมิในการแคลไซน์มีอิทธิพลต่อ ขนาดผลึก ความเป็นผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ของผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้ โดยผงอะนาเทสที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูสูงกว่าที่ 500 และ 400°C ตามลำดับ เนื่องจากมี ความเป็นผลึกสูงกว่า

4. ผงอะนาเทสที่สังเคราะห์ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C แสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ใกล้เคียงกับผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ มีค่าใกล้เคียงกันอยู่ที่ประมาณ $57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

5. การนำอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียไปใช้เป็นส่วนผสมในสี พบว่าสีที่อัตราส่วนการเติมผงอะนาเทสนาโนไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ลงในสูตรสีที่ปริมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ดี ซึ่งมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับสีที่ผสมผงโฟโตคะตะลิสต์ทางการค้าในอัตราส่วนที่เท่ากัน โดยสมบัติของสีที่ได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

5.2 ข้อเสนอแนะในงานวิจัย

- ศึกษาเพิ่มเติมในการพัฒนาและปรับปรุงกระจายตัวของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนีย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์

- ศึกษาเพิ่มเติมในการพัฒนาและปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคอะนาเทสนาโนไททาเนียให้มีการกระจายตัวที่ดีในสี เช่น การใช้สารช่วยกระจายตัว

รายการอ้างอิง

- [1] พรนภา สุจริตวรกุล, โทเทเนียมไดออกไซด์โฟโตคะตะลิสต์กับชีวิตประจำวัน. วารสาร MTEC (กรกฎาคม-กันยายน 2548) : 76-79.
- [2] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Wanatabe, TiO₂ Photocatalyst Fundamentals and Application. Tokyo, Japan : BKC, Inc.1999.
- [3] U. Chutipunphinyo, S. Larпкиattaworn and P. Sujaridworakun, Synthesis of nanosized anatase particles from commercial rutile powder. The Degree of Master of Science Program, Department of Materials Science Faculty of Science Chulalongkorn University, 2007.
- [4] S. Pholporthon, C. Satayaprasert and S. Kheawhom, Life cycle assessment of synthesizing titanium dioxide nanoparticles. The Degree of Master of Engineering Program, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University, 2006.
- [5] Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group [online]. Available from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. [2007, August 11]
- [6] K. Mori, Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis. J. Soc. Powder Technology, 41 (2004): 750-756.
- [7] A. Fujishima and X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. C.R. Chimie, 9 (2006): 750-760.
- [8] ไททาเนียม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม [online]. แหล่งที่มา: <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>. [2009, May 25]
- [9] Pure Green Coatings [online]. Available from: http://puregreencoatings.com/pgc_science.aspx. [2008, June 27]
- [10] P. Dangsranoi and S. Pongstabodee, Photocatalytic oxidation of organic compounds in wastewater. The Degree of Master of Science, Program Department of Chemical Technology Faculty of Science Chulalongkorn University, 2005.
- [11] Nano Photo Catalytic [online]. Available from: www.oaeair.com/air/saijo/t_photoc.html. [2009, June 6]
- [12] Ultra Violet Photocatalytic Oxidation [online]. Available from: www.grnhorizons.com/technologies.html. [2009, June 6]

- [13] พีระพงษ์ คีนคง, ไทเทเนียม. วารสารเศรษฐศาสตร์นิเวศวิทยา ปีที่ 2 (กรกฎาคม 2543) : 1-6.
- [14] สิทธิสุนทร สุโพธิณะ, การเตรียมผงเซรามิกส์โดยวิธีทางเคมี : ตอนที่1. วารสาร MTEC (เมษายน-มิถุนายน 2543) : 52-55.
- [15] สิทธิสุนทร สุโพธิณะ, การเตรียมผงเซรามิกส์โดยวิธีทางเคมี : ตอนจบ. วารสาร MTEC (กรกฎาคม-กันยายน 2543) : 34-38.
- [16] R. Ninpetch and A. Sirisuk, Effect of calcination conditions on properties and photocatalytic activities of titanium dioxide and mixtures of titanium dioxide and oxide of group IVA and IVB element. The Degree of Master of Engineering Program, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University, 2004.
- [17] C. Random, Study of the chemical properties of titanium dioxide. The Degree of Master of Science Program Department of Inorganic Chemistry Faculty of Science Prince of Songkla University, 2001.
- [18] M. John and A. Daniel, Preparation of TiO_2 and artificial rutile from sodium titanate. United States Patent, 11 (1976): 3,976,761.
- [19] J. Yang, D. Li, X. Wang, X. Yang and L. Lu. Study on the synthesis and ion-exchange properties of layered titanate $Na_2Ti_3O_7$ powders with different sizes. Journal of Materials Science, 38 (2003): 2097-2911.
- [20] Q. Zhang, L. Gao and J. Gao. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by $TiCl_4$ hydrolysis. J. Appl. Catal. B: environmental, 26 (2007): 207-215.
- [21] อรุษา สรวารี. สารเคลือบผิว (สี วาร์นิช และแล็กเกอร์). ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
- [22] M. H. Habibi, M. N. Esfahani and T. A. Egerton. Photochemical Characterization and Photocatalytic Properties of a Nanostructure Composite TiO_2 Film. International Journal of Photoenergy, 13653 (2007): 1-8.
- [23] Inorganic bases and acids [online]. Available from:
[http://www.inorganics.basf.com/p02/CAPortal/en_GB/portal/Anorganische_Basen_/content/Produktgruppen/Anorganische_Basen_\(Laugen\)/Produktinformationen/Soda](http://www.inorganics.basf.com/p02/CAPortal/en_GB/portal/Anorganische_Basen_/content/Produktgruppen/Anorganische_Basen_(Laugen)/Produktinformationen/Soda).
[2009, July 29]

- [24] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong. Synthesis of Nano-particles of TiO_2 by Simple Aqueous Route. J. Oleo Sci. 55 (2006): 263-266.
- [25] W. Panpa, P. Sujaridworakun and S. Jinawath. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ composites in the presence of SO_4^{2-} ion. Applied Catalysis B:Environmental, 80 (2008): 271-276.
- [26] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. สีอิมัลชันใช้งานทั่วไป (มอก.272-2549). เล่มที่ 157. กระทรวงอุตสาหกรรม, (2007).
- [27] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. วิธีทดสอบสี วาร์นิชและวัสดุที่เกี่ยวข้อง (มอก. 285-2524). เล่มที่ 8. กระทรวงอุตสาหกรรม, (1999).
- [28] J. Yu and X. Zhao. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films. Materials Research Bulletin, 35 (2000): 1293-1301.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. แสดงการตรวจสอบคุณภาพของสี

รายละเอียดของการทดสอบและคุณลักษณะที่ต้องการของสีมีดังต่อไปนี้

1. คุณลักษณะทางปริมาณ รายละเอียดดังแสดงในตาราง

รายการที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด	วิธีทดสอบตาม
1	ความละเอียด ไมโครเมตร ไม่เกิน	60	มอก.285 เล่ม 8
2	ระยะเวลาที่สีแห้ง - แห้งที่ผิว นาที่ ไม่เกิน - แห้งแข็ง ชั่วโมง ไม่เกิน	30 2	ข้อ 9.2
3	กำลังซ่อนแสง ร้อยละ ไม่น้อยกว่า	80	มอก.285 เล่ม 16
4	ตะกั่ว ร้อยละของน้ำหนักสารที่ไม่ระเหย ไม่เกิน	0.01	มอก.285 เล่ม 27
5	ปรอท ร้อยละของน้ำหนักสารที่ไม่ระเหย ไม่เกิน	0.01	มอก.285 เล่ม 28

2. สีของฟิล์มต้องเป็นไปตามที่ระบุไว้ที่ฉลากหรือตามข้อตกลงระหว่างผู้เกี่ยวข้อง สีของฟิล์มต้องเทียบได้กับแถบสีตามมาตรฐานดังกล่าว การทดสอบให้ปฏิบัติตาม มอก.285 เล่ม 15
3. ภาวะในภาชนะบรรจุ สีในภาชนะบรรจุที่เปิดใหม่ต้องไม่ปรากฏสนิมหรือมีกลิ่นที่น่ารังเกียจ และเมื่อคนจนทั่วแล้วต้องไม่มีก้อนหรือผงหยาบ แต่อาจมีฟองได้เล็กน้อย การทดสอบให้ปฏิบัติตาม มอก.285 เล่ม 11
4. เสถียรภาพต่อการเก็บ เมื่อนำสีที่ผลิตมาแล้วเป็นเวลาอย่างน้อย 6 เดือน มาทดสอบตาม มอก.285 เล่ม 12 แล้ว สีต้องไม่ขึ้นแข็งจับตัวเป็นก้อน เป็นวุ้น เป็นเม็ด เป็นวุ้นเหนียว มีกลิ่นที่เกิดจากการบูดเน่า หรือมีก๊าซเกิดขึ้น และเมื่อคนจนทั่วแล้วสีต้องไม่นอนกันหรือแยกชั้น
5. เสถียรภาพต่อการเก็บที่อุณหภูมิสูง เมื่อทดสอบตาม มอก.285 เล่ม 12 แล้ว สีต้องไม่แข็งเป็นฝ้า นอนกันแข็ง หรือเปลี่ยนสี และต้องสามารถปรับหรือลดความหนืดให้เหมาะสมเพื่อใช้งานได้
6. สมบัติในการใช้งานและลักษณะของฟิล์มเมื่อแห้ง
 - 6.1 การเคลือบสีด้วยแปรงและลูกกลิ้ง ต้องเคลือบได้ง่าย เรียบ และส่วนที่ทับกันต้องสม่ำเสมอตลอด

- 6.2 การเคลือบทับ เมื่อเคลือบสีทับพื้นผิวที่เคลือบสีนั้นไว้ครั้งหนึ่งแล้วเมื่อ 2 ชั่วโมง ก่อน แล้วปล่อยให้ฟิล์มแห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในห้องทดลอง สีที่เคลือบทับต้องไม่ ดึงหรือม้วนสีที่เคลือบไว้เดิมขึ้นมา การทดสอบให้ปฏิบัติตามข้อ 9.3
7. ความทนทานต่อการตัดโค้ง เมื่อทดสอบตามข้อ 9.4 แล้ว แผ่นฟิล์มต้องไม่แตกร้าว กะเทาะ หรือล่อนเป็นแผ่น
8. ความทนทานต่อเชื้อรา เมื่อทดสอบตามข้อ 9.5 แล้ว ต้องไม่พบเชื้อราบนแผ่นทดสอบใน บริเวณที่ตีกรอบเอาไว้
9. ความทนต่อสภาพลมฟ้าอากาศ (เฉพาะสีภายนอก) เมื่อทดสอบตามข้อ 9.6 แล้ว
- 9.1 ฟิล์มของสีต้องไม่เกิดการกัดกร่อน ร้าว ล่อน เป็นเกล็ด หรือพอง และพื้นผิวต้องอยู่ใน สภาพที่จะเคลือบสีทับได้
- 9.2 ระหว่างการผึ่ง ฟิล์มของสีต้องยังคงอยู่ในสภาพดี ไม่เกิดการเป็นฝุ่น และการเปลี่ยนสี จะแตกต่างจากเดิมได้ไม่น้อยกว่าเกรดสเกลระดับ 4
10. ความคงทนต่อแสง (เฉพาะสีภายใน) สีของฟิล์มส่วนที่ได้รับแสงกับส่วนที่ไม่ได้รับแสงจะ แตกต่างกันได้ไม่น้อยกว่าเกรดสเกลระดับ 4 การทดสอบให้ปฏิบัติตามข้อ 9.7
11. ความทนน้ำ (เฉพาะสีภายนอก) เมื่อทดสอบตามข้อ 9.8 แล้ว ฟิล์มของสีต้องไม่พอง ย่น แตก หลุดล่อน หรือมีข้อบกพร่องอื่น ๆ และการเปลี่ยนสีจะแตกต่างจากเดิมได้ไม่น้อยกว่า เกรดสเกลระดับ 4
12. ความทนด่าง เมื่อทดสอบตามข้อ 9.9 แล้ว ฟิล์มของสีต้องไม่พอง ย่น แตก หลุดล่อน หรือ มีข้อบกพร่องอื่น ๆ และการเปลี่ยนสีจะแตกต่างจากเดิมได้ไม่น้อยกว่าเกรดสเกลระดับ 4
13. ความทนทานต่อการขีดล้าง (เฉพาะสีภายใน) เมื่อทดสอบตามข้อ 9.10 แล้ว ต้องไม่พบ ข้อบกพร่องบนแผ่นฟิล์ม เช่น พอง สีสึกจนถึงพื้นผิวชั้นล่าง สีซีดลงและต้องขจัดสิ่ง สกปรกได้เกือบหมด
14. ความทนทานต่อการขัดถู (เฉพาะสีภายนอก) เมื่อทดสอบตามข้อ 9.11 แล้ว ฟิล์มของสี ต้องไม่แตก หลุดล่อน สีสึกจนถึงพื้นผิวชั้นล่างเป็นแนวยาวเกิน 10 มิลลิเมตรตามทิศ ททางการขัดถู

ภาคผนวก ข.

ตารางที่ ข-1 Certificate of Analysis ของผงฐุไทล์ตั้งต้น (92% TiO₂, Chemmin corporation)

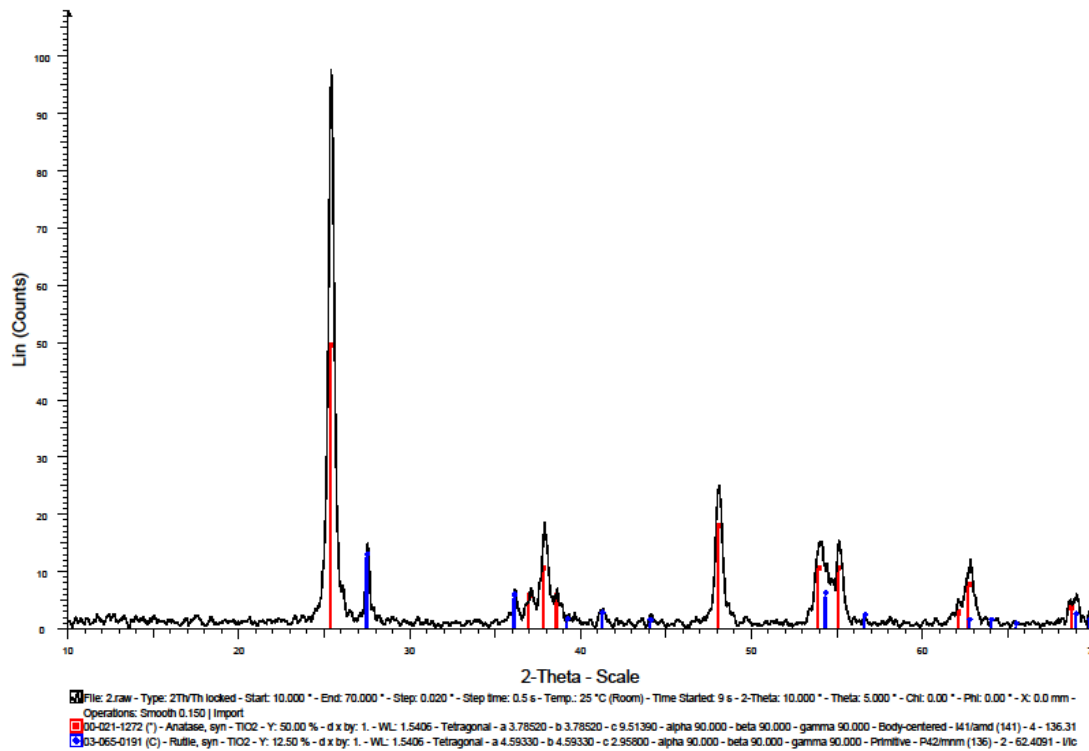
TEST ITEMS	SPECIFICATION	TEST RESULTS
Purity	92.0%min	95.02%
Color compare with standard	Not lower than	-
Tinting strength compare with standard	100% min	113
Matter volatile at 105 ^o C	0.8 max	-
Oil absorption	23 max. (g/100g)	21.5
Solvent suspension content in water m/m	0.5 max	-
Residue on sieve 45 μm	0.10% max	-
pH Value	-	7.1

ตารางที่ ข-2 Certificate of Analysis ของ sodium carbonate anhydrous (>99.0% Na₂CO₃, Fluka)

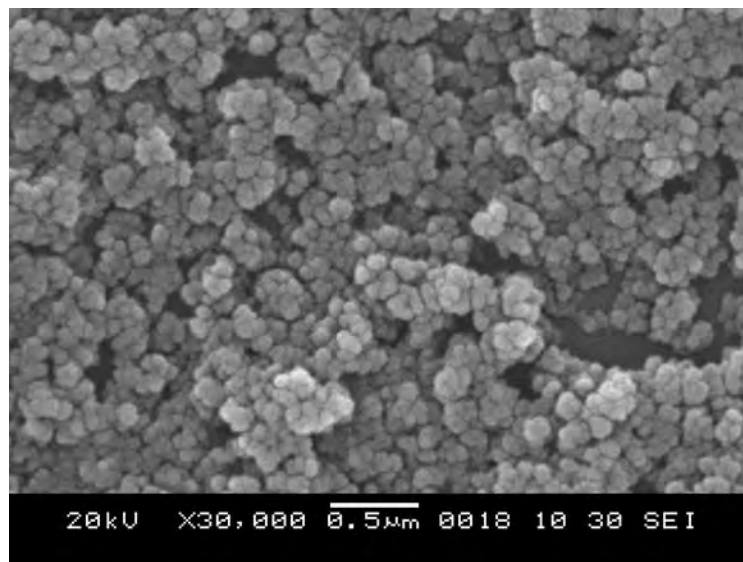
Molecular formula	Na ₂ CO ₃
Molecular weight	105.99
CAS Number	497-19-8
Beilstein Registry Number	4154566
MDL number	MFCD00003494
EG/EC Number	207-838-8
assay	≥ 99.0% (T)
Melting point	851 °C (lit.)
anion traces chloride (Cl ⁻) :	≤ 100 mg/kg
sulfate (SO ₄ ²⁻) :	≤ 100 mg/kg
cation traces Ca:	≤ 300 mg/kg
Cd:	≤ 50 mg/kg
Co:	≤ 50 mg/kg
Cu:	≤ 50 mg/kg
Fe:	≤ 50 mg/kg
K:	≤ 100 mg/kg
Ni:	≤ 50 mg/kg
Pb:	≤ 50 mg/kg
Zn:	≤ 50 mg/kg

ตารางที่ ข-3 Certificate of Analysis ของผงฟิโอโตคะตะลิสต์ทางการค้า (TiO₂ P 25, AEROXIDE)

Properties	Unit	Typical Value
Specific surface area (BET)	m ² /g	50 ± 15
Average primary particle size	nm	21
Tapped density* (<i>approx. value</i>) acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 130
Moisture* 2 hours at 105 °C	wt.%	< 1.5
Ignition loss 2 hours at 1000 °C, based on material dried for 2 hours at 105 °C	wt.%	< 2.0
pH in 4% dispersion		3.5 - 4.5
Titanium dioxide based on ignited material	wt.%	> 99.50
Al ₂ O ₃ - content based on ignited material	wt.%	< 0.300
SiO ₂ - content based on ignited material	wt.%	< 0.200
Fe ₂ O ₃ - content based on ignited material	wt.%	< 0.010
HCl - content based on ignited material	wt.%	< 0.300
Sieve residue (<i>by Mocker, 45 μm</i>) acc. to DIN EN ISO 787/18, Apr. 1984	wt.%	< 0.050

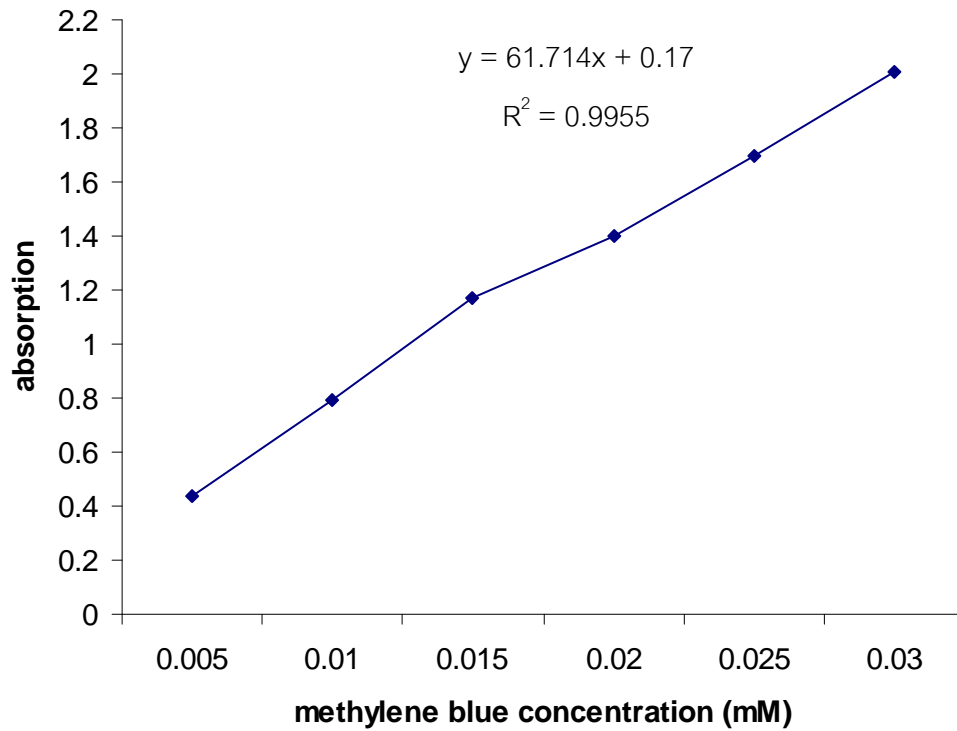


XRD ของผงไฟโตคะตะลิสต์ทางกรคำ



ภาพ SEM ของผงไฟโตคะตะลิสต์ทางกรคำ (ที่กำลังขยายเท่ากับ 30,000 เท่า)

ภาคผนวก ค. การแปลงค่า absorption เป็นความเข้มข้นพื้นฐานของเมทิลีนบลู



จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า absorption ที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 664 nm และความเข้มข้นของเมทิลีนบลูเป็นแบบ linear ซึ่งสมการเป็นดังนี้

$$A = 61.714C + 0.17, R^2 = 0.9955$$

เมื่อ A คือ ค่า absorption

และ C คือ ค่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลู

ยกตัวอย่าง. การหาค่าความเข้มข้นของเมทิลีนบลูที่ค่า absorption (A) เท่ากับ 1.4

จะได้ $C = \frac{1.4 - 0.17}{61.714} = 0.02 \text{ mM}$ เป็นต้น

ภาคผนวก ง.

ตารางที่ ง-1 JCPDS (21-1276) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด Rutile

21-1276		Wavelength= 1.54056				
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0	
	36.085	50	1	0	1	
	39.187	8	2	0	0	
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1	
	44.050	10	2	1	0	
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:	54.322	60	2	1	1	
Cut off: Int.: Diffract. l/Cor.: 3.40	56.640	20	2	2	0	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)	62.740	10	0	0	2	
	64.038	10	3	1	0	
	65.478	2	2	2	1	
	69.008	20	3	0	1	
	69.788	12	1	1	2	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	72.408	2	3	1	1	
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	74.409	1	[3	2	0]
α : β : γ : Z: 2 mp:	76.508	4	2	0	2	
Ref: Ibid.	79.819	2	2	1	2	
	82.333	6	3	2	1	
	84.258	4	4	0	0	
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F ₃₀ = 107(.0088 .32)	87.461	2	4	1	0	
ρ : 2.9467 μ : 2.6505 σ : Sign: + 2V:	89.555	8	2	2	2	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575	90.705	4	3	3	0	
	95.272	6	4	1	1	
	96.014	6	3	1	2	
	97.173	4	4	2	0	
	98.511	<1	[3	3	1]
Color: White	105.095	2	4	2	1	
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co.,	106.015	2	1	0	3	
South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other	109.402	2	1	1	3	
polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic),	116.222	4	4	0	2	
converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on	117.522	4	5	1	0	
specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Pattern	120.054	8	2	1	3	
reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ,	122.783	8	4	3	1	
Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well	123.855	8	3	3	2	
with experimental and calculated patterns. Additional weak	131.841	6	4	2	2	
reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally	136.542	8	3	0	3	
occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile	140.044	12	5	2	1	
SuperGroup, 1Q Group. Also called: titania.Tungsten used as	143.107	2	4	4	0	
an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern.	155.856	2	5	3	0	
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3,						
Disp.=Std. VHN100=1132-1187. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.						



ตารางที่ ง-2 JCPDS (21-1272) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด Anatase

21-1272		Wavelength= 1.54056					*				
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9	
	36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8	
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3	
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4	
Rad.: λ : Filter: d-sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0	
Cut off: Int.: I/Corr.: 3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 7. 82 (1969)	55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5	
	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9	
	62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4	
	68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12	
	70.309	6	2	2	0						
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7						
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5						
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1						
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8						
	82.136	2	3	0	3						
	82.659	6	2	2	4						
	83.147	4	3	1	2						
	93.217	2	2	1	7						
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 , 35)	94.178	4	3	0	5						
Color: Colorless	95.139	4	3	2	1						
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	96.315	2	1	0	9						
	99.801	2	2	0	8						
	101.218	2	3	2	3						
	107.444	4	3	1	6						
	108.959	4	4	0	0						
	112.836	<2	3	0	7						
	113.857	2	3	2	5						
	114.904	2	4	1	1						

ตารางที่ ง-3 JCPDS (28-1155) ของสารประกอบไฮเดรียมไททานเนตในรูป $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$

28-1155		Wavelength= 1.54056					i				
Na ₈ Ti ₅ O ₁₄		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide		9.157	60	0	1	0	40.605	100	4	1	1
		11.999	40	1	0	0	40.990	100	4	2	3
		12.114	60	1	0	1	46.283	40	1	3	3
		12.545	80	0	1	1	47.305	40	2	5	4
		17.618	10	1	2	1	49.496	20	3	5	0
		18.430	40	0	2	0	51.909	10	0	4	4
		21.341	40	1	1	2	54.935	40	3	6	4
		21.983	60	1	2	1	56.402	60	2	3	3
		22.490	60	2	1	2	56.781	60	2	1	2
		25.208	40	1	2	0	58.763	30	2	7	4
		26.033	40	1	3	1	59.177	30	6	1	3
		26.997	40	2	2	1	59.597	60	0	7	1
		29.062	40	2	3	2					
		29.257	40	2	1	2					
		29.554	40	3	0	2					
		31.137	40	0	4	1					
		31.474	20	2	2	3					
		32.655	10	2	1	3					
		33.152	40	2	3	1					
		33.928	80	1	3	2					
		34.195	60	3	2	3					
		34.466	80	1	4	1					
		35.743	60	2	4	2					
		39.133	100	0	2	3					
Rad.: λ		Filter:		d-sp:							
Cut off:		Int.: Estimation		I/Icor.:							
Ref: Launay et al., C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 273, 54 (1971)											
Sys.: Triclinic		S.G.:									
a: 9.44	b: 11.69	c: 8.55	A: 0.8075	C: 0.7314							
α : 119.23	β : 124.50	γ : 87.76	Z:	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx:		Dm:		SS/FOM: F ₃₀ = 3(0.047 , 245)							
C.D. Cell: a=8.550, b=10.590, c=8.413, β =101.07,											
α =112.38, γ =105.56, a/b=0.8074, c/b=0.7945, S.G.= To											
replace 11-291, Mwt: 647.41. Volume[CD]: 640.50.											

ตารางที่ ง-4 JCPDS (37-0951) ของสารประกอบโซเดียมไททานเตในรูป $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

37-0951		Wavelength= 1.54056			
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide	11.841	100	2	0	0
	14.064	50	2	0	1
	24.509	50	1	1	0
	29.950	50	[5	0	1]
	30.473	50	3	1	1
	33.523	50	4	0	2
	35.221	10	4	0	3
	35.950	10	6	0	0
	41.284	20	[5	1	2]
	43.362	50	4	0	4
	44.300	50	6	0	2
	47.860	20	3	1	4
	48.706	50	0	2	0
	51.469	10	[8	0	1]
	52.813	50	5	1	4
Rad.:	λ :	Filter:	d-sp: Debye-S.		
Cut off:	Int.: Estimation		I/Icor.:		
Ref: England, W. et al., J. Solid State Chem., 49, 289 (1983)					
Sys.: Monoclinic		S.G.:			
a: 15.12(3)	b: 3.738(6)	c: 9.16(3)	A: 4.0449	C: 2.4505	
α :	β : 99.3(1)	γ :	Z:	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx:	Dm:	SS/FOM: F ₁₅ = 2(0.068 , 139)			
Prepared by ion exchange reaction of K ₂ Ti ₆ O ₁₃ . Mwt: 541.37.					
Volume[CD]: 510.91.					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

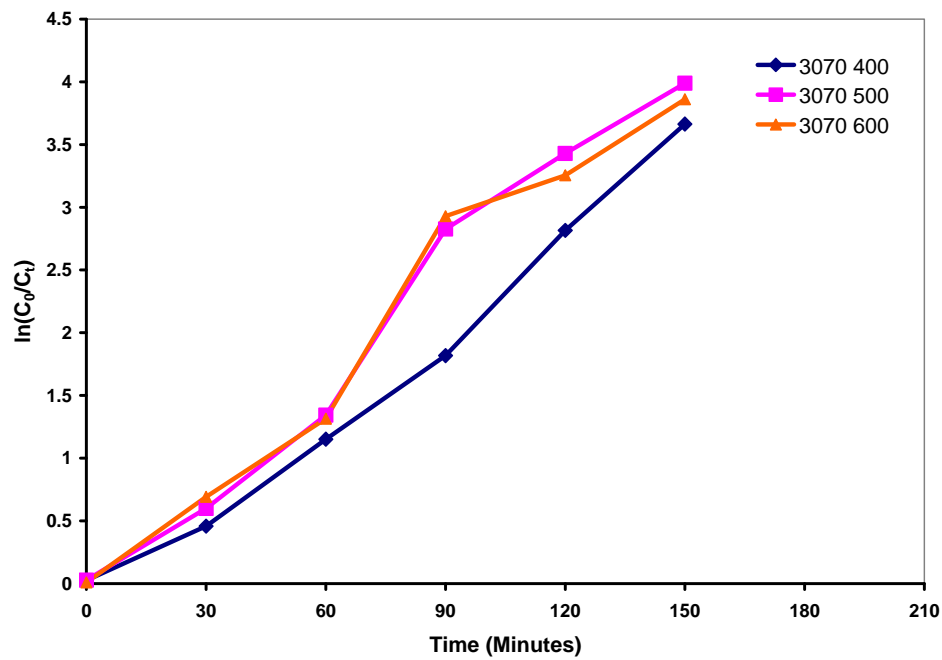
ตารางที่ ง-5 JCPDS (52-1814) ของสารประกอบไฮเดียมไททานเนตในรูป $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

52-1814		Wavelength= 1.5416				i					
Na ₄ Ti ₅ O ₁₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide											
Rad: CuK α λ : 1.5416 Filter: Graph Mono d -sp: Diff.		9.206	85	0	0	1	68.666	29	0	0	7
Cut off: 14.7 Int: Diffract. I/lor:		18.550	47	0	0	2	70.788	139	2	2	0
Ref: Avdeev, M., Univ. of Aveiro, Dept. of Ceramics and Glass Engineering, Portugal. ICDD Grant-in-Aid, (2001)		19.248	88	1	0	0	72.057	123	1	0	7
Sys: Hexagonal S.G.: F3 (143)		21.399	929	0	1	1	73.235	28	0	3	4
a: 5.3242(2) b: c: 9.5650(6) A: C: 1.7986		26.859	94	0	1	2	74.919	51	1	3	1
Ref: Ibid.		28.060	42	0	0	3	77.191	12	3	1	2
Dx: 3.702 Dm: 3.690 SS/FOM: F ₉₀ - 30(0.024, 41)		33.883	999*	1	1	0	77.721	11	2	2	3
Peak height intensity. Pattern taken at 25 C. Prepared by solid state reaction of 1.5 Na ₂ C ₂ O ₄ + Na ₂ N ₂ O ₃ + 5 Ti ₂ O ₃ (anatase) at 690 C. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=5.32099(8), c=9.56880(19). Aluminum used as an external stand. PSC: hP21. Mwt: 523.45. Volume[CD]: 234.61.		34.206	877	0	1	3	78.736	8	1	1	7
		37.624	26	0	0	4	80.999	70	3	1	3
		38.735	239	2	1	2	81.903	63	2	1	6
		40.252	30	2	0	1	83.050	14	2	2	4
		42.617	15	1	0	4	84.697	7	4	0	1
		43.598	29	2	0	2	86.231	8	3	1	4
		44.369	50	1	1	3	88.352	7	3	0	8
		48.786	709	0	2	3	90.634	38	4	0	3
		51.391	284	1	1	4	91.615	33	2	1	7
		52.539	18	1	2	0	92.983	14	0	0	9
		53.463	99	2	1	1	94.323	7	3	2	1
		55.371	14	2	0	4	96.206	9	1	0	9
		56.203	29	2	1	2	98.006	9	3	0	7
		60.239	288	3	0	0	100.041	63	4	1	0
		60.539	338	2	1	3	100.295	85	3	2	3
		61.587	103	1	0	6	101.204	34	3	1	8
		63.204	23	2	0	5	102.683	21	4	0	5
		66.417	10	2	1	4	106.920	10	4	1	3
		67.706	13	3	0	3	111.367	50	3	1	7

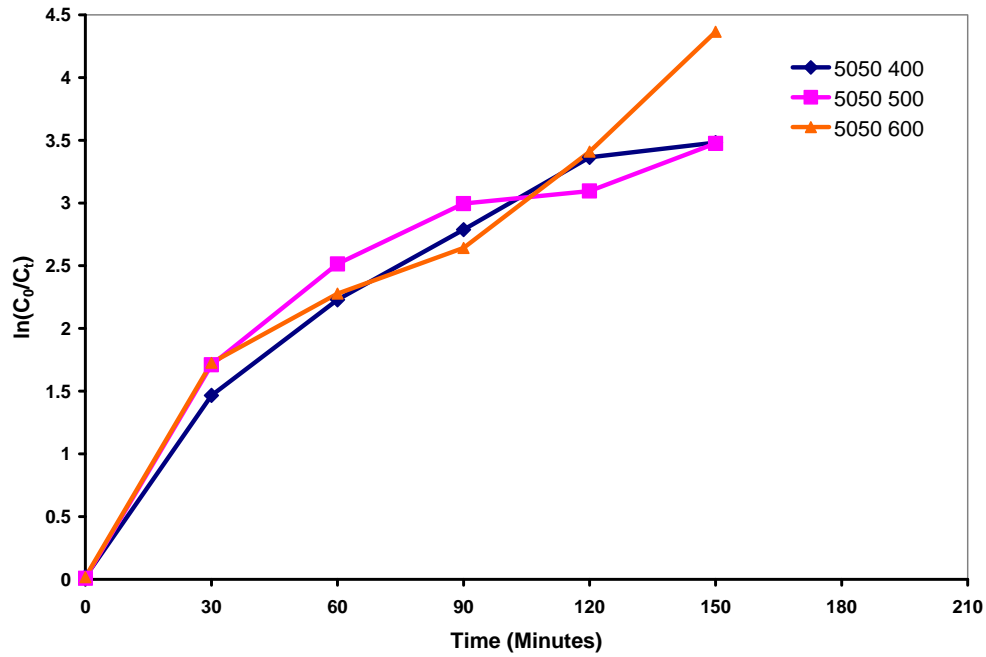
2 θ	Int	h	k	l
112.443	30	4	1	4
116.337	12	2	1	9
117.828	11	1	1	10
120.940	39	5	0	3
121.987	46	3	2	6
123.707	18	3	0	9
125.294	12	4	2	1



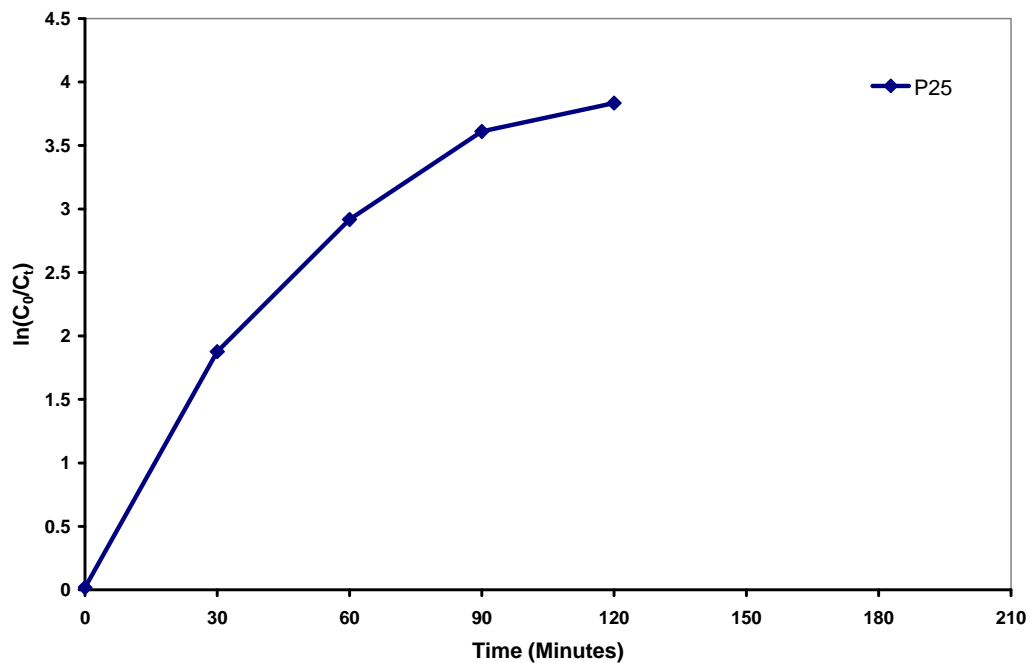
ภาคผนวก จ. กราฟ $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวี



รูปที่ จ-1 กราฟ $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวีของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 30:70 เปอร์เซนต์โดยมวล แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C



รูปที่ จ-2 กราฟ $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวีของผงอะนาเทสที่ได้จากอัตราส่วน 50:50 เปอร์เซนต์โดยมวล แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C



รูปที่ จ-3 กราฟ $\ln(C_0/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวีของผงไฟโตคะตะลิสต์ทางการค้า

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายศรารุช สาลีผลิน

เกิดเมื่อวันที่ 1 พฤษภาคม พ.ศ. 2523 สถานที่เกิด จังหวัด กรุงเทพมหานคร

สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสารวิทยา จังหวัด กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2541 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีวัสดุ จากมหาวิทยาลัยรามคำแหง เมื่อปี พ.ศ. 2546 จากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2549

การนำเสนอผลงานทางวิชาการในระดับนานาชาติ

นำเสนอผลงานในรูปแบบบรรยายในหัวข้อ “Effect of calcining temperature on the photocatalytic properties of anatase synthesized from $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ” Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009). Naresuan University. วันที่ 14-16 มกราคม จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย

การนำเสนอผลงานทางวิชาการในระดับชาติ

นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในหัวข้อ “Characterization of acrylic paint mixed with anatase nano-powder” The 35th Congress on Science and Technology of Thailand (STT35). Burapha University. วันที่ 15-17 ตุลาคม จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย