

ผลของท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดต่อสมบัติโฟโตคะตะไลซิสของ
ไททานเนียมไดออกไซด์

Effect of Acid Treated Carbon Nanotube on Photocatalysis of Titanium Dioxide

ทียนันท์ เจือกไว้น (Tianun Jurkvon) * ดร.ศิริลักษณ์ เจียรากร (Dr.Siriluk Chiarakorn)**

ดร.สุรวุฒิ ช่างโชติ (Dr.Surawut Chuangchote)***

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลการปรับปรุงพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรดซัลฟูริกผสมกรดไนตริกต่อปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดและไททานเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจลในอัตราส่วน 1 CNT:20 TiO₂ โดยน้ำหนัก ผลการศึกษาจากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงให้เห็นว่าการมีหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นส่งผลดีในการเกิดปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ ผลการศึกษาผลึกของคอมโพสิต CNT/TiO₂ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชัน แสดงให้เห็นว่าไททานเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกอนาเทส ลักษณะสัมมนาวิทยาที่พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นว่าคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ผลทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสด้วยแสงที่มองเห็นได้ พบว่าคอมโพสิต CNT/TiO₂ สามารถสลายสีเมทิลีนบลูได้ถึงร้อยละ 80

ABSTRACT

This research studied the effect of acid treated carbon nanotube (CNT) by sulfuric and nitric acid on the photocatalysis of titanium dioxide (TiO₂) under visible light. Acid treated CNT-TiO₂ was synthesized by sol-gel method with the weight ratio of 1 CNT:20 TiO₂. The FTIR characterization indicated that the increase of carbonyl group in the acid treated CNT-TiO₂. The crystallinity examined by XRD indicated that the crystal phase of the acid treated CNT-TiO₂ was anatase. The SEM images showed the homogenous CNT-TiO₂ composite. The photocatalytic activity of acid treated CNT-TiO₂ composites under visible light tested by the decolorization of methylene blue dye was increased upto 80 %.

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอน ไททานเนียมไดออกไซด์ โฟโตคะตะไลซิส

Key Words: Carbon nanotube, Titanium dioxide, Photocatalysis

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดลอม คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดลอม คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และนักวิจัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านวัสดุนาโนไฮบริดสำหรับพลังงานทางเลือก

*** อาจารย์ บัณฑิตวิทยาลัยร่วมพลังงานและสิ่งแวดล้อม (JGSEE) คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

บทนำ

ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) จัดเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีพื้นที่ผิวสูง สามารถนำไฟฟ้าได้ และรับแรงเชิงกลได้ดี (Hamadani et al.,2013) ปัจจุบันมีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาสังเคราะห์ร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์ วัสดุคอมโพสิต ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ได้ดี และมีสมบัติความเหมาะสมในการนำไปใช้งานด้านการบำบัดมลพิษทางอากาศ (Zhou et al.,2010) ไททาเนียมไดออกไซด์จัดเป็นสารกึ่งตัวนำ มีลักษณะเป็นผลึก 3 แบบ ได้แก่ อนาเทส รูไทล์ และบรูคไรต์ แต่ไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสนิยมนำมาใช้งานทางด้านบำบัดมลพิษ เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสสลายมลสารและได้คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) กับน้ำ (H₂O) แต่ในการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้งานในชีวิตประจำวันภายใต้แสงในช่วงคลื่นที่ตามองเห็น (Visible light) จะต้องปรับปรุงสมบัติของไททาเนียมไดออกไซด์ให้สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงที่มองเห็นได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมท่อนาโนคาร์บอนลงไปไนไททาเนียมไดออกไซด์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยการป้องกันการเกิดรีคอมบิเนชัน (Aazam,2014) และยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับมลพิษ (Feng-jun.,2010) วิธีการสังเคราะห์คอมโพสิต CNT/TiO₂ มีหลายวิธี เช่น โซล-เจล (sol-gel) อิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) Electrophoretic deposition และ Chemical vapor deposition (Ming-liang et al.,2009) แต่วิธีที่ได้รับความนิยมคือวิธี โซล-เจล เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่สูง งานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติไททาเนียมไดออกไซด์โดยการเติมโลหะ เช่น ซิลเวอร์(Ag) MCM-41 และเซอร์โคเนียม (Zr) เพื่อลดระดับพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นไททาเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในช่วงแสงที่มองเห็น (Visible

light) นอกจากนี้ไททาเนียมไดออกไซด์ยังถูกพัฒนาเป็นฟิล์มบาง ซึ่งนำไปใช้งานในการบำบัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายจำพวก เบนซีน, โทลูอีน, เอทิลเบนซีน และไซลีน (Peerakiatkhajorn et al.,2012) และฟิล์มบางที่มีส่วนผสมของ TiO₂, Ag และ MCM-41 สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านบำบัดสารระเหยเบนซีนและฆ่าเชื้อแบคทีเรียที่ปะปนในอากาศภายในอาคาร (Tongon et al.,2014) งานวิจัยนี้สนใจสังเคราะห์คอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์(CNT/TiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อปรับปรุงให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ภายใต้แสงที่มองเห็นได้ โดยใช้ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยกรดผสมซัลฟูริกกับกรดไนตริกคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR, XRD, SEM, UV-DR และทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงที่มองเห็นได้ด้วยการสลายสีเมทิลีนบลู

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. สังเคราะห์และศึกษาสมบัติของอนุภาคคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์
2. ศึกษาประสิทธิภาพของอนุภาคคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์

วิธีการวิจัย

1. เตรียมวัสดุและสารเคมี

ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) ผลิตโดยบริษัทนาโนเจเนอเรชั่น จำกัด จังหวัดเชียงใหม่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 9.5 นาโนเมตร ไททาเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium (IV) butoxide) ผลิตโดยบริษัท Fluka เกรด AR เอทานอล (Ethanol) เกรด ACS.ISO,Reag.Ph Eur ผลิตโดยบริษัท Merck กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric

acid fuming 37% ;HCl) เกรด ACS.ISO,Reag.Ph Eur
ผลิตโดยบริษัท Merk กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) 95-97%
เกรด ISO ผลิตโดยบริษัท Merk กรดไนตริก (HNO₃)
65% เกรด ISO ผลิตโดยบริษัท Merk น้ำกลั่น

2. วิธีทดลอง

2.1 การปรับปรุงพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน

(Treated CNT) เตรียมกรดผสมซัลฟูริก (H₂SO₄)
95-97% กับกรดไนตริก (HNO₃) 65% ด้วยสัดส่วน 3:1
โดยปริมาตร 40 มิลลิลิตร กวนผสมกับท่อนาโน
คาร์บอนที่ผ่านการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 กรัม
กวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็น
เวลา 6 ชั่วโมง กรองทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ
100 องศาเซลเซียส

2.2 การเตรียมคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอน
ไททานเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจล
(Sol-gel) อนุภาคคอมโพสิต CNT-TiO₂ สัดส่วน
ท่อนาโนคาร์บอน ไททานเนียมไดออกไซด์ คือ 1:20 โดย
น้ำหนัก นำไททานเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium (IV)
butoxide) น้ำกลั่น เอทานอล กรดไฮโดรคลอริก ตาม
สัดส่วนร้อยละ 6.5 : 1 : 55 : 0.4 โดยโมล กวนให้เข้ากัน
เติมท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว
(Treated CNT) ลงไปและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ
70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำไปอบแห้ง และ
บดให้ละเอียดนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 400 องศา
เซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสด้วย
สารละลายเมทิลีนบลู สารละลายเมทิลีนบลูมีความ
เข้มข้น 1×10⁻⁵ โมลต่อลิตร โดยใช้ปริมาณ 50 มิลลิลิตร
ส่วนปริมาณสารที่ใช้เป็นไปตามตารางที่ 1 ในการทดลอง
จะทำการวัดการเปลี่ยนสีของสารละลายเมทิลีนบลูทั้ง
ในที่มืดและที่ที่ให้แสงฟลูออเรสเซนต์ขนาด 15 วัตต์
ความยาวคลื่น (λ_{max}) ที่ใช้ในการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง
664 นาโนเมตร เครื่องมือใช้วัดคือเครื่องยูวี-วิส
สเปกโตรสโคป (UV - VIS spectrophotometer) วัด
ทุกๆ 30 นาทีจนสารละลายเมทิลีนบลูเข้าสู่สมดุล

ตารางที่ 1 ปริมาณสารที่ใช้ในการทดสอบเมทิลีนบลู

สาร	ปริมาณ Treated CNT (g)	ปริมาณ TiO ₂ (g)	ปริมาณ รวม
Treated -CNT	0.0025	0	0.0025
TiO ₂	0	0.0475	0.0475
CNT-TiO ₂	0.0025	0.0475	0.05

3. การวิเคราะห์และตรวจสอบลักษณะของ
คอมโพสิต

3.1 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของคอมโพสิต ด้วย
เครื่องมือ Fourier transform infrared analysis วิเคราะห์
ช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm⁻¹

3.2 ตรวจสอบลักษณะผลึก ด้วยเครื่องมือ x - ray
diffractometer ใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็น CuKα การ
วิเคราะห์จะคำนวณที่มุมตกกระทบ 2θ ช่วง 20-80
องศา

3.3 ตรวจสอบลักษณะผิวของคอมโพสิต ด้วย
เครื่องมือที่ใช้เป็นรุ่น JSM - 6480 LV

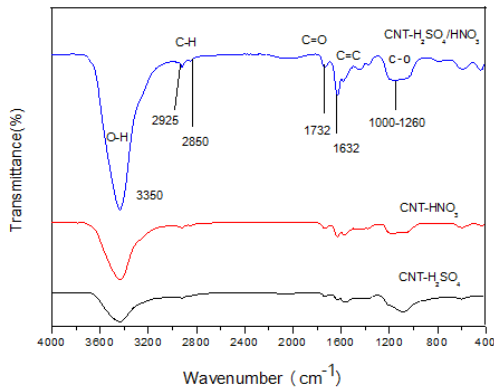
3.4 ตรวจสอบสมบัติของแสงที่ส่องผ่านด้วย
เครื่องมือ UV-Vis/NIR spectrophotometer โดยวิเคราะห์
ในช่วงความยาวคลื่น 200 – 800 นาโนเมตร

3.5 ตรวจสอบการดูดกลืนแสงของสารละลาย
เมทิลีนบลูในช่วงความยาวคลื่น ในช่วง 200 – 800
นาโนเมตร ด้วยเครื่องมือ UV-Vis spectrophotometer

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

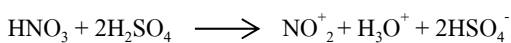
จากการศึกษาการเตรียมคอมโพสิต
ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) และไททานเนียมไดออกไซด์
(TiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจล ผลการศึกษามีดังนี้

1. ผลการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน
(Treated CNT) ด้วยสารละลายกรดผสม H₂SO₄/HNO₃



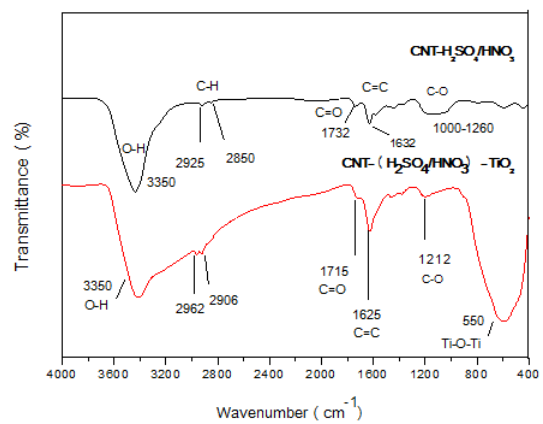
รูปที่ 1 กราฟ FTIR ของท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) ด้วยกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดผสมซัลฟูริกและไนตริก (H₂SO₄/HNO₃)

รูปที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวทั้ง 3 แบบ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดผสมซัลฟูริกและไนตริก (H₂SO₄/HNO₃) จะแสดงตำแหน่งเลขคลื่น 1732 cm⁻¹ ตรงกับหมู่คาร์บอนิล C=O ตำแหน่งเลขคลื่น 1000 -1260 cm⁻¹ ตรงกับหมู่คาร์บอนิล C=O ตำแหน่งเลขคลื่น 2850 cm⁻¹ ตรงกับ sp³C-H ตำแหน่งเลขคลื่น 1632 cm⁻¹ ตรงกับ sp²C-H ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aviles (2009) เมื่อพิจารณากราฟ CNT-H₂SO₄/HNO₃ ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแบบใช้กรดผสมซัลฟูริกและไนตริก (H₂SO₄/HNO₃) พบว่าในกรดผสมจะเกิดไอออนของไนโตรเนียม (NO₂⁺) ขึ้น ซึ่งเป็นไปตามสมการดังนี้



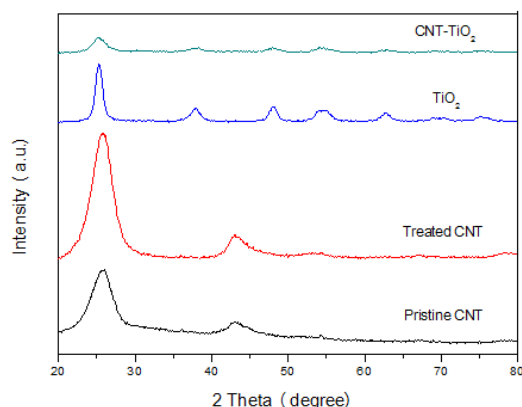
ซึ่งไนโตรเนียมจะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนบริเวณพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอน (Shin et al., 2012) จึงทำให้ในกราฟท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดผสมซัลฟูริกและไนตริก CNT-H₂SO₄/HNO₃ จึงมีค่า % transmittance ของหมู่ฟังก์ชัน O-H สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟท่อนาโน

คาร์บอนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดซัลฟูริก (CNT-H₂SO₄) และกราฟท่อนาโนคาร์บอนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (CNT-HNO₃) ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกใช้การปรับปรุงพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนด้วยกรดผสมซัลฟูริกและไนตริก (H₂SO₄/HNO₃) เป็นหลักเพราะปริมาณหมู่ฟังก์ชัน O-H ที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนถูกออกซิไดซ์ (oxidize) ด้วยกรดแล้วและสามารถเกิดพันธะกับไททานเนียมไดออกไซด์ได้ (Yu et al., 2005)



รูปที่ 2 แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนกับไททานเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) แสดงหมู่ O-H ในตำแหน่งเลขคลื่น 3350 cm⁻¹ และแสดงหมู่ C=O ในตำแหน่งเลขคลื่น 1732 cm⁻¹ ซึ่งมาจากหมู่ COOH ที่ผิวของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์ คอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนกับไททานเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) แสดงพีค O-H ที่กว้างขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการใส่ไททานเนียมไดออกไซด์ ยืนยันด้วยตำแหน่งเลขคลื่น 550 cm⁻¹ ที่แสดงหมู่ฟังก์ชัน Ti-O-Ti (Mali et al., 2012)

2. ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะผลึกโดยใช้ X-ray Diffractometer (XRD)



รูปที่ 3 กราฟ XRD ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Pristine CNT) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) ไททาเนียม ไดออกไซด์ (TiO₂) และคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนกับไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂)

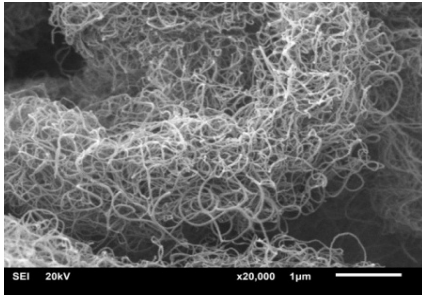
จากรูปที่ 3 แสดงโครงสร้างความเป็นผลึกของสารคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนกับไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) พบว่าท่อนาโนคาร์บอน (Pristine CNT) และ ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) แสดงตำแหน่งพิกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.8 และ 43.0 ซึ่งสอดคล้องกับ Yu และคณะ (2005) ส่วนไททาเนียมไดออกไซด์แสดงตำแหน่งที่เกิดผลึก 2θ เท่ากับ 26.5, 38.8, 49.3, 55.7, 63.0, 71.1 ซึ่งสอดคล้องกับ Vantampur และคณะ (2012) โดยที่ตำแหน่งดังกล่าวเป็นผลึกอนาเทซของไททาเนียมไดออกไซด์ กราฟ XRD ของวัสดุคอมโพสิต CNT-TiO₂ พบตำแหน่งที่เกิดผลึก 2θ เช่นเดียวกับตำแหน่งผลึก อนาเทซของไททาเนียมไดออกไซด์ แต่ไม่สามารถระบุตำแหน่งของผลึกของท่อนาโนคาร์บอนได้ เนื่องจากพิกผลึกอนาเทซซ้อนทับกับพิกท่อนาโนคาร์บอน(ตำแหน่งเกิดผลึก 2θ เท่ากับ 25.8, 43.0 กับ 26.5ตามลำดับ) แต่อย่างไรก็ตามสามารถยืนยันได้ว่าในคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอน ไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) มีสารทั้งสองผสมกันอยู่ ดูจากผลจากกราฟ FTIR นอกจากนี้การวิเคราะห์ขนาดผลึก

(crystallite size) จากกราฟ XRD โดยอาศัยสมการเชอเรอร์ (Scherrer equation) เป็นไปตามสมการที่ 1

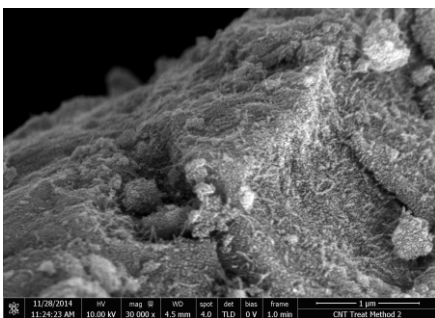
$$L = \frac{KA}{B \cos \theta} \quad (1)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ของเชอเรอร์มีค่าเท่ากับ 0.89 λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์มีค่า 1.54 อังตรอม B คือ full width at half maximum (FWHM) และ θ คือค่ามุมที่เกิดพิกสูงสุด ทำให้สามารถหาขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ได้มีค่า 10.86 นาโนเมตร โดยที่ท่อนาโนคาร์บอนและสารคอมโพสิตระหว่างท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถหาค่าได้ เนื่องจากการทับซ้อนของพิกของท่อนาโนคาร์บอนกับไททาเนียมไดออกไซด์

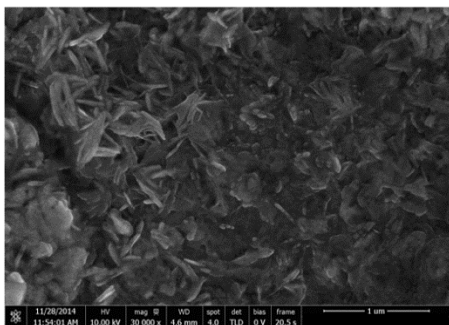
3. ผลการศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของสารคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ ลักษณะพื้นที่ผิวของสารคอมโพสิต CNT-TiO₂ ที่ได้จากเทคนิคส่องกราดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) จากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าขนาดของท่อนาโนคาร์บอนมีความสม่ำเสมอ และเส้นใยยาวและพันกันอย่างหนาแน่น ภายหลังจากปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดในรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนขาดออกจากกันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Datsyuk (2008) เนื่องจากในขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิวมีการใช้สารละลายกรดผสมซัลฟูริกและไนตริก (H₂SO₄/HNO₃) ซึ่งเป็นกรดแก่ (strong acid) สามารถออกซิไดซ์ท่อนาโนคาร์บอน ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความยาวสั้นลง จากรูปที่ 6 แสดงถึงพื้นผิวไททาเนียมไดออกไซด์ จากรูปที่ 7-8 แสดงถึงการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันของท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์



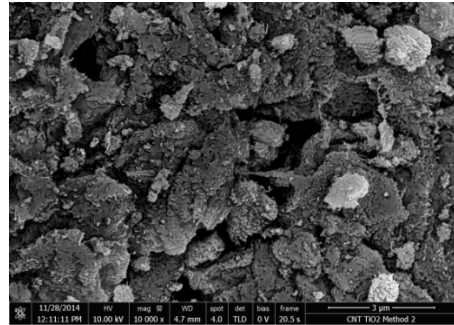
รูปที่ 4 ภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอน (Pristine CNT) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



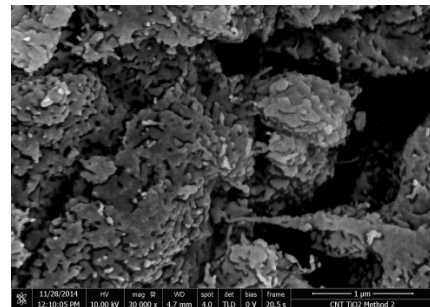
รูปที่ 5 ภาพ FE-SEM ของท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยกรดผสมระหว่างกรดซัลฟูริกและกรดไนตริก (Treated CNT) ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า



รูปที่ 6 ภาพ FE-SEM ของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่ กำลังขยาย 30,000 เท่า

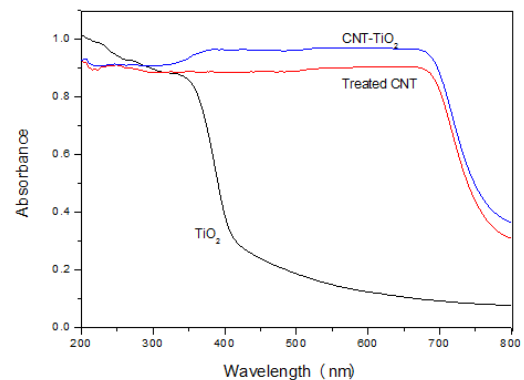


รูปที่ 7 ภาพ FE-SEM ของสารคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 8 ภาพ FE-SEM ของสารคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT-TiO₂) กำลังขยาย 30,000 เท่า

4. ผลการศึกษาความสามารถในการดูดกลืนแสงโดยใช้ UV-DRS spectrophotometer (UV-DRS)



รูปที่ 9 การดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) และคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอน ไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂)

จากรูปที่ 9 แสดงช่วงการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) และคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นช่วง 300-395 นาโนเมตร ซึ่งความยาวคลื่นนี้จัดอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 670-750 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงแสงที่มองเห็น (visible light) แต่เมื่อพิจารณาคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 650-750 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าการเติมท่อนาโนคาร์บอนลงไปไนไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้การดูดกลืนแสงเข้าใกล้ช่วงแสงที่มองเห็นมากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) ของวัสดุแต่ละชนิดในหน่วย eV ตามสมการที่ 2 เมื่อความยาวคลื่น (λ_g) และค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) (Wang et al.,2003) แสดงดังตารางที่ 2

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/E_g \text{ (eV)} \quad (2)$$

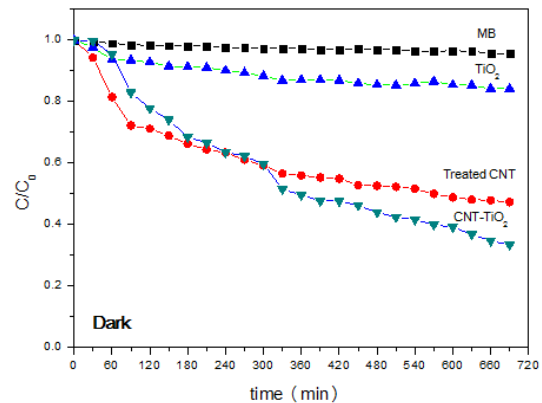
ตารางที่ 2 ค่าแถบพลังงานของสารที่สังเคราะห์ได้

Type	Adsorption edge (nm)	Band gap energy (eV)
TiO ₂	440	2.81
Treated CNT	820	1.51
CNT/TiO ₂	850	1.45

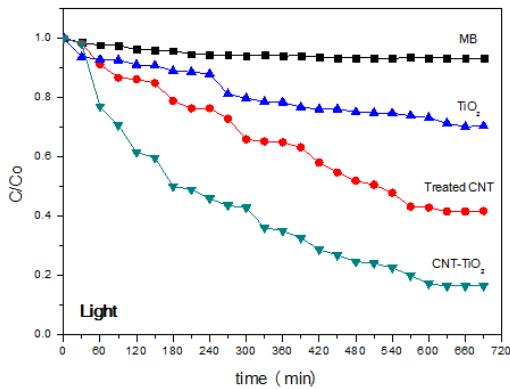
จากตารางที่ 2 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) และคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ค่าแถบช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าสูงสุด รองลงมาคือท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการ

ปรับปรุงพื้นผิว และคอมโพสิต CNT/TiO₂ มีค่าแถบช่องว่างพลังงานน้อยที่สุด ซึ่งค่าแถบช่องว่างพลังงานจะส่งผลต่อพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอน (activated energy) ระหว่างชั้นวาเลนซ์แบรินด์ (valence band) กับ ชั้น คอนดักชันแบรินด์ (conduction band) ดังนั้นคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงที่มองเห็นได้

5. ผลการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของคอมโพสิต CNT/TiO₂ โดยการสลายสีย้อมสารละลายเมทิลีนบลู



รูปที่ 10 การสลายสีย้อมสารละลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอนไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ท่อนาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ในที่มืด



รูปที่ 11 การสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของคอมโพสิตท่อนานาโนคาร์บอน ไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ท่อนานาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์

จากรูปที่ 10 หาค่าความสามารถในการสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลูในคอมโพสิตท่อนานาโนคาร์บอน ไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ท่อนานาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ภายในเวลา 720 นาที ได้ร้อยละ 63 ร้อยละ 53 และร้อยละ 16 ตามลำดับ ซึ่งความสามารถในการสลายสีของ เมทิลีนบลูในที่มีจะเกิดจากผลของการดูดซับ (adsorption) จากรูปที่ 11 หาค่าความสามารถในการสลายสีของสารละลายเมทิลีนบลูในคอมโพสิตท่อนานาโนคาร์บอน ไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ท่อนานาโนคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (Treated CNT) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ภายในเวลา 720 นาที ได้ร้อยละ 84 ร้อยละ 59 และร้อยละ 30 ตามลำดับ การสลายสีของภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ของคอมโพสิต ไททาเนียมไดออกไซด์ท่อนานาโนคาร์บอน (CNT/TiO₂) และไททาเนียมไดออกไซด์เกิดจากผลของปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (photocatalysis) พบว่าการมีแสงทำให้การสลายสีเพิ่มขึ้นร้อยละ 21 และร้อยละ 14 ตามลำดับ ส่วนการสลายสีของท่อนานาโนคาร์บอนถือว่าเป็นผลจากการดูดซับเพราะเมื่อให้แสงท่อนานาโนคาร์บอนดูดซับสี

เพิ่มมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากกระบวนการดูดซับยังไม่อิ่มตัว การใส่ท่อนานาโนคาร์บอนลงไป ไททาเนียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen และคณะ (2013) ที่กล่าวว่า การใส่ท่อนานาโนคาร์บอนลงไป ไททาเนียมไดออกไซด์ ท่อนานาโนคาร์บอนจะไปช่วยในการดูดซับมลสารและเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ท่อนานาโนคาร์บอนยังช่วยลดการเกิดรีคอมบิเนชัน (recombination) ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron/hole pair) ในสารคอมโพสิต CNT/TiO₂ (Yu et al., 2005) ซึ่งดูได้จากค่าช่องว่างพลังงานที่ต่ำลงในผลการทดลองตารางที่ 2

สรุปผลการวิจัย

ท่อนานาโนคาร์บอนที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดผสมระหว่างซัลฟูริก (H₂SO₄) และไนตริก (HNO₃) สามารถนำมาเป็นสารตั้งต้น ในการเตรียมวัสดุคอมโพสิตท่อนานาโนคาร์บอนและไททาเนียมไดออกไซด์ (CNT/TiO₂) ด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) ที่สัดส่วน CNT:TiO₂ เป็น 1:20 โดยน้ำหนัก วัสดุคอมโพสิตที่ได้มีประสิทธิภาพในการสลายสีของเมทิลีนบลูด้วยปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสภายใต้แสงฟลูออเรสเซนต์ ได้สูงถึงร้อยละ 80

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และขอขอบคุณ รศ.ดร.พิศิษฐ์สิงห์ใจ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างท่อนานาโนคาร์บอนสำหรับงานวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- Aazam E.S. Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. *Ceramics International* 2014; (40): 6705 – 6711.
- Aviles F, Cauich-Rodriguez J.V, Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *CARBON* 2009; (47): 2970 – 2975.
- Chan Y.F, Wang C.C, Chen C.Y. Electrospun TiO₂-MWCNTs nanofibers as photoanode in dye-sensitized solar cell (DSSC). *Mater Sci* 2013; (48): 5261 – 5272.
- Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *CARBON*; (46): 833 – 840.
- Feng-jun Z, Ming-liang C, Won-chun O. Photoelectrocatalytic properties of Ag-CNT/TiO₂ composite electrodes for methylene blue degradation. *New Carbon Materials* 2010; 25(5): 348 – 356.
- Hamadani M, Jabbari V, Shamshiri M, Asad M, Mutlay I. Preparation of novel hetero-nanostructures and high efficient visible light-active photocatalyst using incorporation of CNT as an electron-transfer channel into the support TiO₂ and PbS. *Chemical Engineers* 2013; (44): 748 – 757.
- Ming-liang C, Feng-jun Z, Oh W. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New Carbon Materials* 2009; 24(2): 159 – 166.
- Peerakiatkhajorn P, Chawengkijwanich C, Onreabroy W, Chiarakorn S. Novel Photocatalytic Ag/TiO₂Thin Film on Polyvinyl Chloride for gaseous BTEX Treatment. *Materials Science Forum* 2012; (712): 133 – 145.
- Mali S.S, Betty C.A, Bhosale P.N, Patila P.S. Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT-TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties. *Solid State Science and Technology* 2012; 1 (2): 15 – 23.
- Shin Y.R, Jeon I.Y, Baek J.B. Stability of multi-walled carbon nanotubes in commonly used acidic media. *CARBON* 2012; (50): 1465 – 147.
- Tongon W, Chawengkijwanich C, Chiarakorn S. Multifunctional Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite film applied for indoor air treatment. *Building and Environment* 2014; (82): 481 - 489.
- Vatanpour V, Madaeni S.S, Moradian R, Zinadini S, Astinchap B. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 2012; (90): 69 – 82.
- Wang W, Gu M, Jin Y. Effect of PVP on the photocatalytic behavior of TiO₂ under sunlight. *Materials Letters* 2003; (57): 3276 – 3281.

Yu Y, Yu J.C, Yu J.G, Kwok Y.C, Che Y.K,
Zhao J.C, et al. Enhancement of
photocatalytic activity of mesoporous TiO₂
by using carbon nanotubes. Applied
Catalysis A 2005; (289): 186 – 196.

Zhou W, Pan K, Qu Y, Sun F, Tian C, Ren Z, Tian G,
Fu H. Photodegradation of organic
contamination in wastewaters by bonding
TiO₂/single-walled carbon nanotube
composites with enhanced photocatalytic
Activity. Chemosphere 2010; (81): 555 –
561.