

สมบัติโฟโตแคตะไลติกและการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โด๊ปด้วย Fe

Photocatalytic and Antibacterial of *E.coli* Properties of Fe-Doped TiO_2 Thin Films

วีระชัย แสงฉาย* อรสา แนนไส พิเชษฐ์ จันทวี

คณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา อ.เมือง จ.สงขลา 90000

Weerachai Sangchay* Aurasa Namesai Pichet Chantawee

Faculty of Industrial Technology, Songkhla Rajabhat University, Muang, Songkhla 90000

Tel: 08-9653-2640 E-mail: weerachai.sang@yahoo.com

บทคัดย่อ

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe (0, 1, 3 และ 5 %mol) เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล แล้วนำไปเคลือบบนกระจกด้วยวิธีการแบบจุ่มเคลือบ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ลักษณะโครงสร้างต่างๆ ของฟิล์มที่สังเคราะห์จะใช้เทคนิค XRD, SEM และ AFM ในการวิเคราะห์ แล้วนำฟิล์มไปทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู พร้อมทั้งทดสอบสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* ผลการทดลองพบว่า ปริมาณตัวโด๊ป Fe ที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* ที่ดี โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่โด๊ปด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol ให้ค่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก และสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* ที่สูงสุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 56.3 และ 100.0 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

คำหลัก โฟโตแคตะไลติก การฆ่าเชื้อ ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe กระบวนการโซล-เจล ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

The TiO_2 doped with Fe thin films (0, 1, 3 and 5 %mol) were prepared by sol-gel method. The prepared thin films were calcined at 500 °C for 2 h with the heating rate of 10 °C/min. The

microstructures of the fabricated thin films were characterized by XRD, SEM and AFM techniques. The photocatalytic activities of the thin films were also tested via the degradation of methylene blue solution under UV irradiation. Finally, antibacterial activity efficiency was evaluated by the inactivation of *E.coli*. It was observed that higher Ag concentration gave better photocatalytic and antibacterial activity. With the highest dopant concentration investigated in this experiment (TiO_2 doped with Fe 5 %mol condition) the thin films showed photocatalytic and antibacterial activities at 56.3 and 100.0 %, respectively.

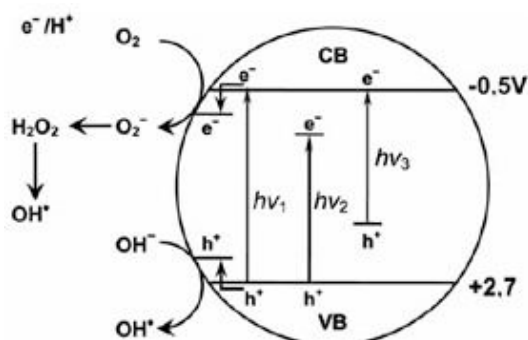
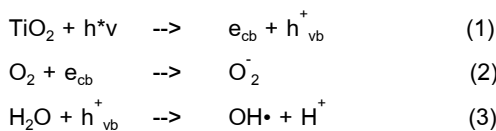
Key words: Photocatalytic, antibacterial, TiO_2 doped with Fe thin films, sol-gel process, TiO_2 thin films

1. บทนำ

ปัจจุบันผู้คนต่างให้ความสนใจต่อปัญหาด้านสุขภาพ และสิ่งแวดล้อมกันมากขึ้น เนื่องจากในปัจจุบันผู้คนมีแนวโน้มที่จะเป็นโรคร้ายไข้เจ็บต่างๆ กันมากขึ้น เนื่องมาจากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมต่างๆ เช่น ปัญหาด้านมลภาวะทางอากาศ และน้ำเน่าเสีย เป็นต้น สิ่งเหล่านี้ล้วนส่งผลโดยตรงต่อสุขภาพของมนุษย์ ทำให้การดำเนินชีวิตประจำวันของมนุษย์มีโอกาสที่จะต้องพบกับมลภาวะ และเชื้อโรคต่างๆ มากขึ้น ประกอบกับเชื้อโรคต่างๆ ก็มีวิวัฒนาการขึ้น ก่อให้เกิดโรคใหม่ๆ มากมาย ดังนั้นหาก

ช่วงไหนที่ร่างกายของมนุษย์ไม่แข็งแรงพอที่จะต่อสู้กับเชื้อโรค ก็อาจจะเกิดการติดเชื้อขึ้นได้ง่าย จากสภาพปัญหาดังกล่าวจึงมีการคิดค้นในการหาวิธีในการยับยั้งหรือฆ่าเชื้อโรคต่างๆ มากมาย ซึ่งวิธีที่มีการนิยมกันอย่างแพร่หลายอีกวิธีการหนึ่งได้แก่ การใช้สารสังเคราะห์จากไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide: TiO_2) เพราะไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางด้านโฟโตแคตะลิสต์ที่ดี [1-2]

กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 1 โดยเริ่มจากเมื่อมีแสงมากระทบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valence Band, VB) ไปยังแถบการนำ (Conduction Band, CB) ส่งผลให้โมเลกุลของออกซิเจนมีพลังงานเพิ่มขึ้น และเรียกออกซิเจนนี้ว่าซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออน (O_2^-) กระบวนการที่ถูกกระตุ้นนี้เกิดขึ้นหลังจากเกิดช่องว่าง (vacancy) เมื่อประจุบวกหลุดออกไปหรือที่เรียกว่า hole (h^+) และ h^+ นี้ทำให้เกิดการ oxidizing อย่างรุนแรงหรือทำให้เกิด ไฮดรอกซิลเรดิคัล ($\text{OH}^\bullet$) ดังสมการที่ (1)-(3) [3-4] จากนั้น ซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลแอนไอออนกับไฮดรอกซิลเรดิคัล จะไปสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ให้แตกตัวออกกลายเป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ จึงสามารถใช้ในการฆ่าเชื้อโรค เช่น เชื้อแบคทีเรียและเชื้อรา [1]



รูปที่ 1 กลไกของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์ [3]

สำหรับกระบวนการหรือวิธีการในการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี เช่น โซล-เจล (Sol-gel) [5-7] ซีวีดี (Chemical Vapor Deposition, CVD) [8-10] และ แอลพีดี (Liquid Phase Deposition, LPD) [11-13] เป็นต้น โดยกระบวนการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการโซล-เจล เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมอย่างมากจากนักวิจัย เพราะเป็นวิธีการที่เสียค่าใช้จ่ายน้อย ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ และมีความบริสุทธิ์สูง [6, 14-16]

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยในครั้งนี้ จะเป็นการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe ต่างๆ (0, 1, 3 และ 5 %mol) ด้วยวิธีการโซล-เจล แล้วนำไปเคลือบบนกระจกสไลด์ด้วยการเคลือบแบบจุ่มเคลือบ จากนั้นนำฟิล์มไปเผาภายใต้บรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างทางกายภาพด้วย XRD, SEM และ AFM พร้อมทั้งทดสอบสมบัติโฟโตแคตะไลติกด้วยการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene Blue, MB) และทดสอบสมบัติการฆ่าเชื้อ *Escherichia coli* (*E.coli*) ภายใต้แสงยูวี

2. วัสดุและวิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม

การสังเคราะห์ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ด้วย Fe ดำเนินการด้วยกระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล ตามการทดลองที่ผ่านมาของผู้วิจัย [17] ซึ่งเริ่มต้นโดยการนำ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% Fluka Sigma-Aldrich) ที่มีการแปรผันปริมาณ เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ผสมกับ Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (98% บริษัท Fluka Sigma-Aldrich) ปริมาตร 150 มิลลิลิตร กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กด้วยความเร็ว 1,000 รอบต่อนาที จนครบ 15 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วผสม Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP) (98% บริษัท Fluka Sigma-Aldrich) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไป หลังจากนั้นเติม Nitric Acid (HNO_3) (98% บริษัท Fluka Sigma-Aldrich) ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร (pH เท่ากับ 3-4) กวนต่อไปอีกจนครบ 45 นาที ก็จะได้เป็นสารละลาย

หลังจากนั้น นำสารที่ได้ไปเคลือบบนกระจกด้วย กระบวนการแบบจุ่มเคลือบผิว ด้วยอัตราความเร็วในการ จุ่มเคลือบเท่ากับ 1.25 มิลลิเมตรต่อวินาที แล้วปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มที่ได้ ไปเผาด้วยเตาเผาไฟฟ้าภายใต้ภาวะบรรยากาศที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของ อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิ นั้นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดกระบวนการก็จะได้ฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe ที่มีการแปรผัน ปริมาณเท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ซึ่งจะแทนด้วย สัญลักษณ์ TP, T1Fe, T3Fe และ T5Fe ตามลำดับ

2.2 การตรวจคุณสมบัติ

งานวิจัยในครั้งนี้ ใช้เทคนิค X-Ray Diffractometry (XRD) (รุ่น X'Pert MPD, PHILIPS, Netherlands) ศึกษาโครงสร้างของเฟส และคำนวณหาขนาดของผลึก ของเฟสอะนาทาส (Anatase) ที่เกิดขึ้น โดยใช้สมการ Scherer [18-19] ดังสมการที่ 4

$$t = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (4)$$

เมื่อ t คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร), λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโน เมตร), β คือ the full-width at half maximum (FWHM) (เรเดียน) และ θ คือ มุมสะท้อน (องศา)

โครงสร้างจุลภาคพื้นผิวและความหนาของฟิล์ม ไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe ที่เคลือบบนกระจกใช้ Scanning Electron Microscope (SEM) (รุ่น Quanta400, FEI, Czech Republic) ในการตรวจสอบ และ Atomic Force Microscopy (AFM) (ยี่ห้อ SEIKO รุ่น SPA 400) ใช้ศึกษาความราบเรียบหรือความขรุขระ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe โดยพื้นที่ในการทดสอบเท่ากับ 1×1 ไมโครเมตร

2.3 การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

การทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe จะใช้ชิ้นงานขนาด 26×30 ตารางเซนติเมตร ต่อสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 1×10^{-6} โมลาร์ ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ใส่ในชุดทดลองแล้วนำไปวาง

ในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปวางในตู้ฉายแสงยูวีขนาด 100 วัตต์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สุ่มเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลีนบลูทุกๆ 1 ชั่วโมง แล้ววัดความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยเครื่อง Ultraviolet Visible spectrophotometer (UV-Vis) (ยี่ห้อ GENESYS™ 10S) แล้วบันทึกผล โดยทดสอบภาวะละ 3 ตัวอย่าง แล้วนำมารายงานผลเป็นค่าเฉลี่ยของอัตราการลดลงของความเข้มข้นสารละลายเมทิลีนบลูหรืออัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู (C/C_0) เมื่อเวลาได้รับแสงเพิ่มขึ้น และเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู จากสูตรในสมการที่ 5 [20]

$$\text{Percentage of degradation} = 100 \times (C_0 - C) / C_0 \quad (5)$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น เท่ากับ 1×10^{-6} โมลาร์ และ C คือ ความเข้มข้น ณ เวลาทดสอบ (โมลาร์)

2.4 การทดสอบการฆ่าเชื้อ E.coli

การทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe สามารถดำเนินการได้ดังนี้ เริ่มต้นนำเชื้อใส่ลงในหลอดที่มีอาหารเหลว (trypticase soy broth) แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียลงใน 0.85% NaCl (9 มิลลิลิตร) โดยใช้วิธี Serial dilution แล้วนำไปหยดบนอาหารแข็ง Macconkey โดยใช้เทคนิค Spread plate แล้วนับจำนวนเชื้อจนได้จำนวนเชื้ออยู่ในช่วง 30-400 หลังจากที่ได้ทราบความเข้มข้นเชื้อตั้งต้นแล้ว นำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้ได้ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ซึ่งจะมี ความเข้มข้นเชื้อประมาณ 10^3 CFC/ml แล้วนำฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe ขนาด 1×1 ตารางนิ้ว มาใส่ในน้ำเกลือที่เตรียมไว้ จากนั้นนำไปปรับแสงยูวี ขนาด 110 วัตต์ เป็นเวลา 0, 1, 2 และ 3 นาที นำตัวอย่างเชื้อที่ผ่านการรับแสงที่เวลาต่างๆ จำนวน 0.1 มิลลิลิตร หยดลงบนอาหารแข็งที่เตรียมไว้ แล้วทำการเกลี่ยให้เชื้อกระจายทั่วบนจานเพาะเชื้อ แล้วนำไปบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายหลังบ่มแล้วโคโลนีของเชื้อแบคทีเรียจะเจริญบนอาหารเลี้ยงเชื้อ หลังจากนั้นทำการบันทึกผลโดยการถ่ายรูปและนับจำนวนเชื้อที่เหลือ โดยทดสอบภาวะละ 3 ตัวอย่าง แล้วนำมารายงานผลเป็นค่าเฉลี่ย [20] ของอัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli*

(N/N_0) และเปอร์เซ็นต์การเสียชีวิตหรือการตายของเชื้อ *E.coli* ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตรดังสมการที่ (6) [19, 21]

$$E.coli \text{ killing percentage} = 100 \times (N_0 - N) / N_0 \quad (6)$$

เมื่อ N_0 คือ จำนวนเชื้อตั้งต้น (โคลน), N คือ จำนวนเชื้อ ณ เวลาทดสอบ (โคลน)

3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

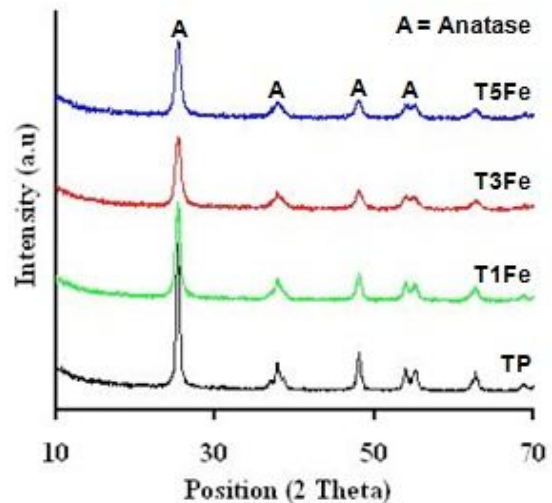
3.1 ผลการตรวจคุณสมบัติ

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบ Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol แสดงดังรูปที่ 2 จากรูปพบว่าเฟสที่เกิดขึ้นจะมีเพียงเฟสอะนาเทสเพียงเฟสเดียว เนื่องจากปริมาณตัวเคลือบที่ผสมลงไปไนเทเนียมไดออกไซด์มีปริมาณน้อย จึงไม่สามารถตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD ได้

เมื่อนำผลการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD มาคำนวณหาขนาดผลึกของอะนาเทสตามสมการ Scherer และคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น พบว่าขนาดผลึกของอะนาเทสเมื่อมีการเคลือบ Fe มีขนาดผลึกที่เล็กลง เมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเคลือบ (TP) และมีแนวโน้มของขนาดผลึกอะนาเทสที่เล็กลง เมื่อมีการเคลือบ Fe ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 20.7, 16.9, 16.6 และ 13.8 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ตามลำดับ ส่วนปริมาณเฟสของอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบ Fe ทุกตัวอย่างมีค่าเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ เพราะตรวจสอบพบเพียงเฟสอะนาเทสเพียงเฟสเดียวดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

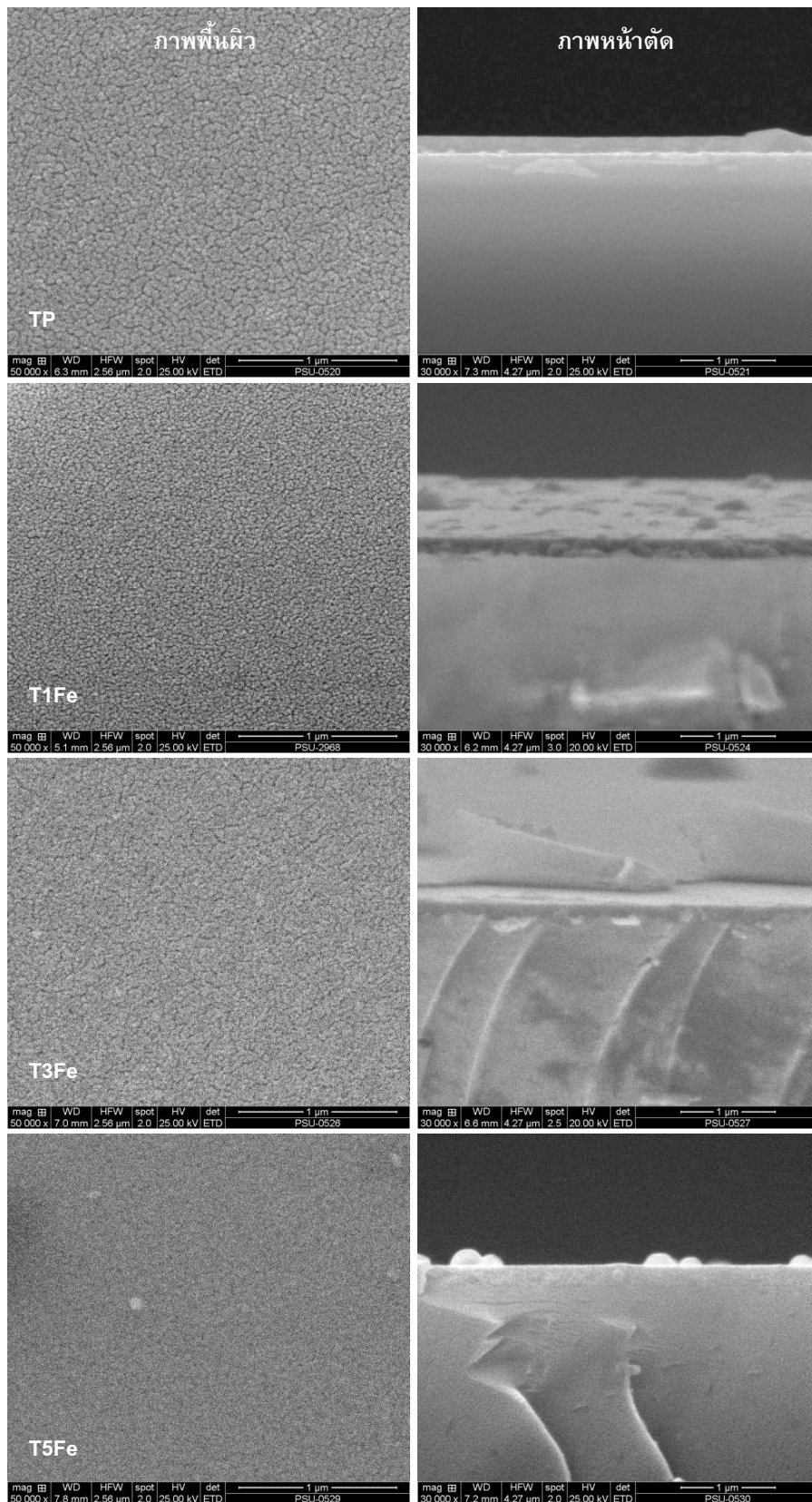
การศึกษาด้วยเครื่อง SEM เพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol แสดงดังรูปที่ 3 จากรูปพบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe จะมีความเรียบ

มากกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีตัวเคลือบ และความหนาของชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe มีความหนาที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 0.25-0.30 ไมโครเมตร

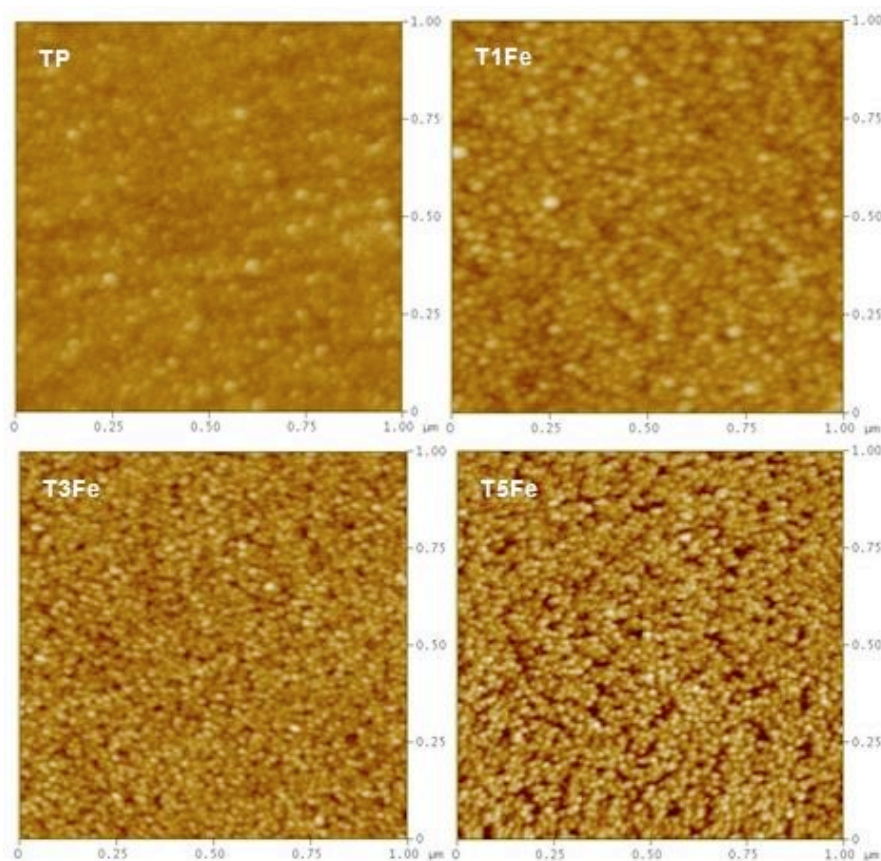


รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe

สำหรับความขรุขระของผิวกระจกและผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol สามารถตรวจสอบได้ด้วย AFM ผลการตรวจสอบพบว่าความขรุขระมีค่าเท่ากับ 0.664, 0.974, 1.520 และ 2.246 นาโนเมตร สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ตามลำดับ โดยค่าความขรุขระมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเคลือบ Fe จากการที่มีค่าความขรุขระที่เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นด้วย ดังนั้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่เพิ่มขึ้นตาม [22] เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกจะสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ผิวของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยลักษณะของพื้นผิวของกระจกและผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol สามารถพิจารณาจากรูปที่ 4



รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ได้กับด้วย Fe

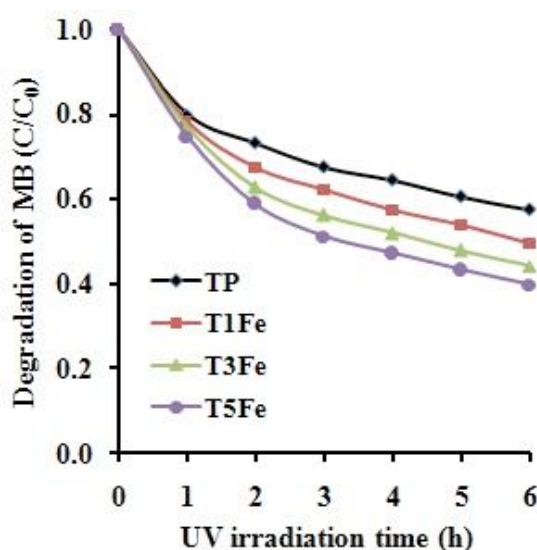


รูปที่ 4 ความขรุขระของผิวกระจกและผิวฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe

3.2 ผลการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก

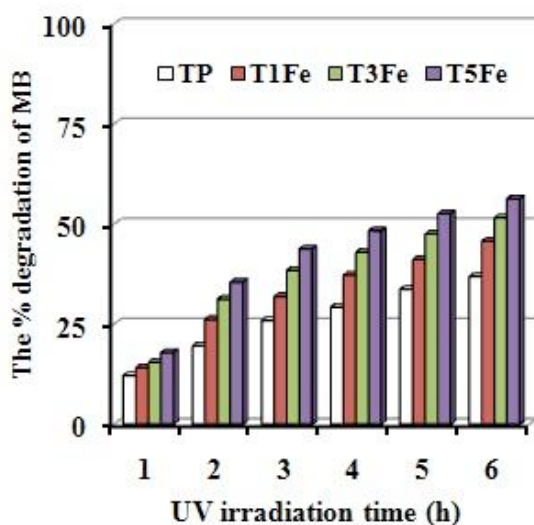
ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสำหรับงานวิจัยในครั้งนี้จะรายงานผลเป็นค่าของอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe ต่างๆ ภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่างๆ โดยผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 5 พบว่าอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe จะสูงกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเคลือบด้วย Fe และเมื่อมีการเคลือบ Fe ในปริมาณที่สูงขึ้น ส่งผลให้อัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูมีแนวโน้มสูงขึ้นด้วย โดยเฉพาะที่ปริมาณการเคลือบ Fe เท่ากับ 5 %mol (T5Fe) จะส่งผลให้อัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ดีที่สุด เนื่องมาจากอิทธิพลของตัวเคลือบ Fe ส่งผลให้ขนาดผลึกของเฟสอะนาเทสมีขนาดเล็ก โดยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกจะขึ้นอยู่กับขนาดผลึกของอะนาเทสที่มีแนวโน้มลดลง ซึ่งเมื่อขนาดผลึกอะนาเทสลดลงทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น [23-24] จึงทำให้มีประสิทธิภาพของ

ปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ดี



รูปที่ 5 การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวี

นอกจากการศึกษาอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู เพื่ออธิบายประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกแล้ว ในการทดลองครั้งนี้ได้คำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูเพิ่มเติมอีก ดังแสดงในรูปที่ 6 จากข้อมูลดังกล่าวพบว่า เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 36.86, 45.75, 51.58 และ 56.32 เปอร์เซ็นต์ สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ตามลำดับ และพบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol (T5Fe) จะแสดงค่าเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ดีที่สุด หรือกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่าแสดงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดีที่สุดนั่นเอง

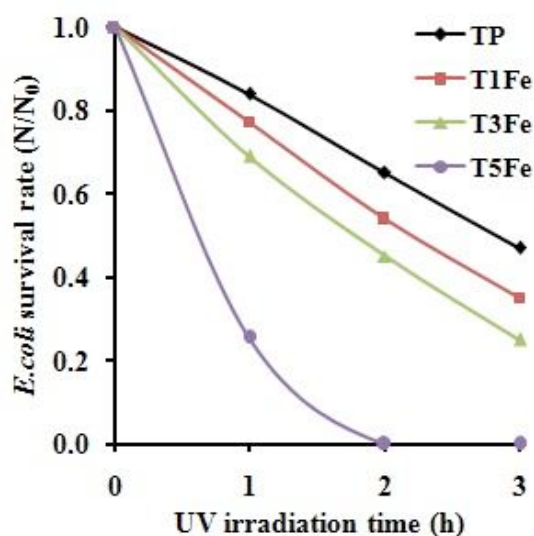


รูปที่ 6 เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวี

3.3 ผลการทดสอบการฆ่าเชื้อ *E.coli*

การศึกษาประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 7 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* กับเวลาในการได้รับแสงยูวี จากรูปพบว่าอัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ลดลง เมื่อเวลาในการได้รับแสงยูวีเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sikong และคณะ (2010) [25] และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Fe ส่งผล

ให้อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* ลดลง ซึ่งผลจะสอดคล้องกับผลปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูดังที่ได้กล่าวมาแล้ว จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำลายเชื้อได้ดีด้วย [26-27]

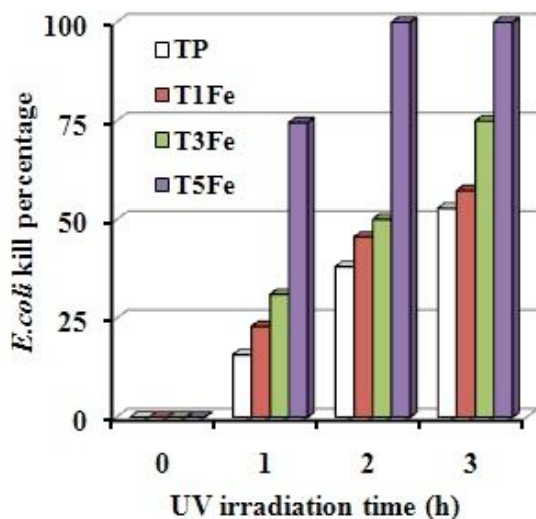


รูปที่ 7 อัตราการรอดชีวิตของเชื้อ *E.coli* หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวี

สำหรับรูปที่ 8 แสดงเปอร์เซ็นต์การตายของเชื้อ *E.coli* หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe จากรูปพบว่าเมื่อเวลาในการได้รับแสงยูวีเพิ่มขึ้น ทำให้เปอร์เซ็นต์การตายของเชื้อ *E.coli* มากขึ้น [28] เนื่องมาจากผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ติดนั่นเอง และเมื่อเพิ่มปริมาณสารตัวเติมเพิ่มขึ้น ทำให้การตายของเชื้อ *E.coli* เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องมาจากผลของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกที่ดี ส่งผลให้ไปทำลายผนังเซลล์ของเชื้อได้ดีขึ้น [28-29] เมื่อผนังเซลล์ของเชื้อถูกทำลายก็จะเสียชีวิตในที่สุด โดยเปอร์เซ็นต์การตายของเชื้อ *E.coli* หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 52.9, 57.4, 75.0 และ 100.0 เปอร์เซ็นต์ สำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ตามลำดับ และพบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol (T5Fe) จะแสดงประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* ที่ดีที่สุด

โดยภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างเชื้อ *E.coli* ก่อนและหลังผนังเซลล์ถูกทำลายด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออก

ไฮดรอกไซด์ด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 9 และภาพถ่ายจำนวนโคโลนี (จุดแดง) ของเชื้อ *E.coli* ที่รอดชีวิต หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 0, 1, 2 และ 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 10



รูปที่ 8 เปอร์เซนต์การตายของเชื้อ *E.coli* หลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ภายใต้แสงยูวี

4. สรุปผลการทดลอง

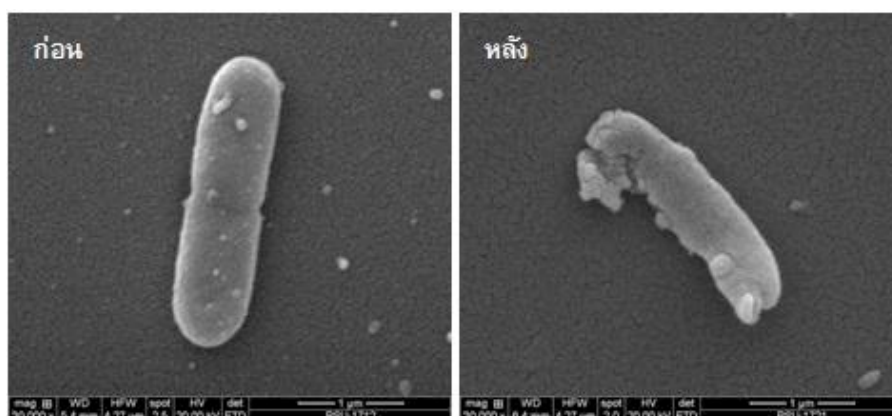
การดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ เป็นการเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe ที่ปริมาณ Fe เท่ากับ 0, 1, 3 และ 5 %mol ด้วยวิธีการโซล-เจล แล้วนำไปเคลือบบนกระจกใสด้วยการจุ่มเคลือบ จากนั้นนำฟิล์มไปเผาภายใต้บรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 500 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างทางกายภาพ และทดสอบสมบัติโฟโตแคตะไลติกด้วยการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู และทดสอบสมบัติการฆ่าเชื้อ *E.coli* ภายใต้แสงยูวี ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

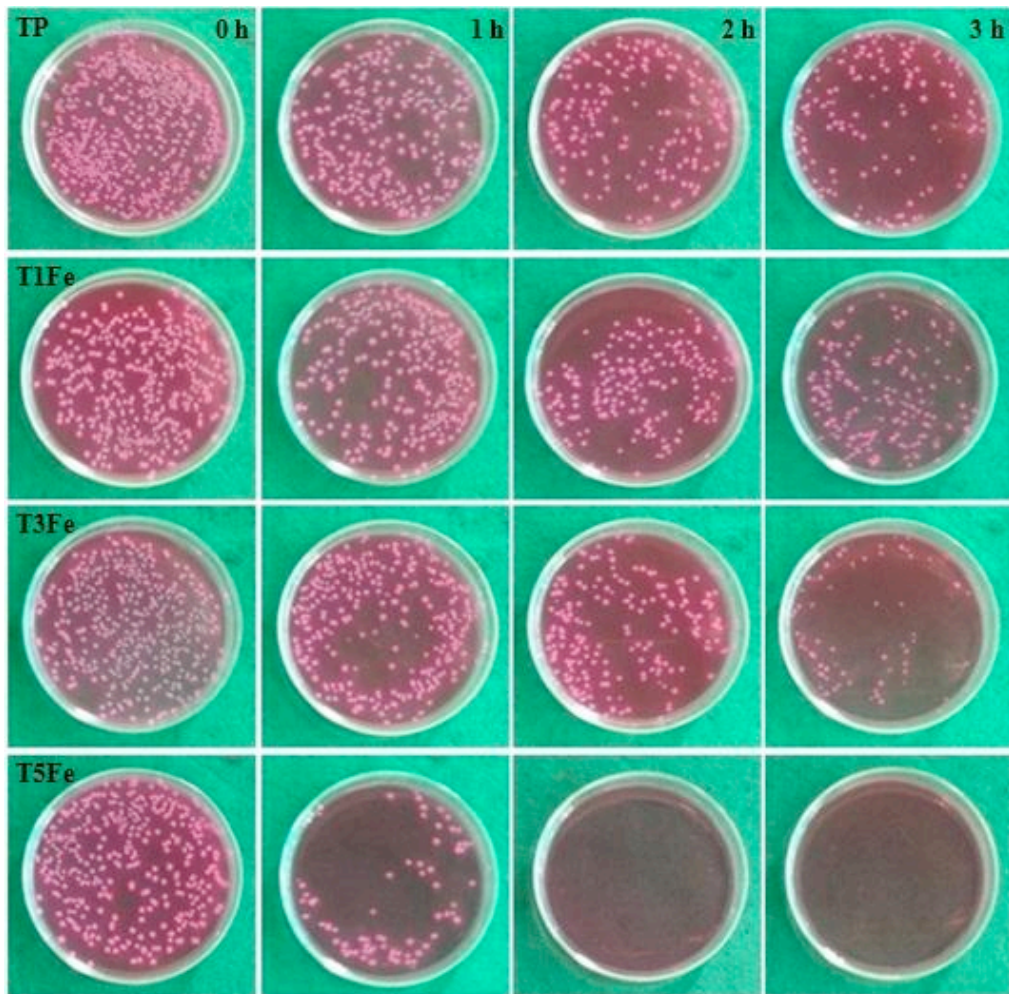
- ผลการตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD พบเฉพาะเฟสอะนาเทส ซึ่งขนาดผลึกอะนาเทสมีขนาดในช่วง 13-20 นาโนเมตร และความหนาของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe จากเครื่อง SEM มีค่าประมาณ 0.25-0.30 ไมโครเมตร

- ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ Fe มากขึ้น ซึ่งฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol แสดงประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกในการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูที่ดีที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 56.3 เปอร์เซ็นต์ เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

- ประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ Fe มากขึ้น เช่นเดียวกัน โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol แสดงประสิทธิภาพการฆ่าเชื้อ *E.coli* ที่ดีที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 100.0 เปอร์เซ็นต์ เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นต้นไป



รูปที่ 9 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *E.coli* ก่อนและหลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วย Fe เท่ากับ 5 %mol ภายใต้แสงยูวีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (กำลังขยาย 30,000 เท่า)



รูปที่ 10 ภาพโคลนของเชื้อ *E.coli* ที่รอดชีวิตหลังทดสอบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์โด๊ปด้วย Fe ภายใต้แสงยูวี

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้ดำเนินงานวิจัย ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา ที่ได้สนับสนุนทุนสำหรับการดำเนินงานวิจัย และขอบคุณคณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา และภาควิชาวิศวกรรมเครื่องจักรและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้สนับสนุนอุปกรณ์เครื่องมือทดสอบ และสถานที่สำหรับการดำเนินงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

[1] Agustina, T.E., Ang, H.M. and Vareek, V.K. 2006. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and*

Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6: 264–273.

- [2] Binyu, Y., Kar, M.L., Qiuquan, G., Woon, M.L. and Jun, Y. 2011. Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. *Nanotechnology*, 22: 1-9.
- [3] Zaleska, A. 2008. Dope-TiO₂: a review, *Resent Patents on Engineering*, 2: 157-164.
- [4] Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A. 2005. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12): 8269-8285.
- [5] Sonawane, R.S., Hegde, S.G. and Dongare, M.K. 2002. Preparation of titanium (IV) oxide

- thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, 77: 744-750.
- [6] Su, C., Hong, B.Y. and Tseng, C.M. 2004. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96: 119-126.
- [7] Alam, M.J. and Cameron, D.C. 2002. Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25: 137-145.
- [8] Jung, S.C., Kim, B.H., Kim, S.J., Imaishi, N. and Cho, Y.I. 2005. Characterization of a TiO₂ photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity. *Chemical Vapor Deposition*, 11(3): 137-141.
- [9] Masuda, Y., Jinbo, Y. and Koumoto, K. 2009. Room temperature CVD of TiO₂ thin films and their electronic properties. *Science of Advanced Materials*, 1: 138-143.
- [10] Besserguenev, V.G., Pereira, R.J.F., Mateus, M.C., Khmelinskii, I.V., Nicula, R.C. and Burkel, E. 2003. TiO₂ thin film synthesis from complex precursors by CVD, its physical and photocatalytic properties. *International Journal of Photoenergy*, 5: 99-105.
- [11] Huang, J.J. and Lee, Y.T. 2013. Self-cleaning and antireflection properties of titanium oxide film by liquid phase deposition. *Surface and Coatings Technology*, 231: 257-260.
- [12] Hu, Y.T., Sun, S.Q., Xi, Z.Y., Duan, C.Y. and Meng, Y. 2006. TiO₂ thin films preparation from aqueous solution and their sterilizing capability. *Journal of Ceramic Processing Research*, 7(1): 49-52.
- [13] Yosuke, T., Jinho, K., Yuji, S., Oriha, K. and Seimei, S. 2008. Fabrication of transparent TiO₂ film with high adhesion by using self-assembly methods: application to super-hydrophilic film. *Thin Solid Films*, 516: 2463-2468.
- [14] Uhlmann, D.R. 1998. Sol-gel science and technology: current state and future prospects. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13: 153-162.
- [15] Ting, K.T., Yi, S.L., Yi, J.C. and Hsin, C. 2010. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal. *International Journal of Molecular Science*, 11: 2336-2361.
- [16] Akpan, U.G. and Hameed, B.H. 2010. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375: 1-11.
- [17] Sangchay, W. 2014. Contact angle of TiO₂/SnO₂ thin films coated on glass substrate. *Walailak Journal of Science and Technology*, 11(5): 429-436.
- [18] Kamwilaisak, K. and Thiamsinsangwon, P. 2013. Preparation of nanostructured crystalline titanium dioxide (TiO₂) by sol-gel technique. *KKU Engineering Journal*, 40(2): 147-153.
- [19] Sangchay, W. 2013. Photocatalytic and antibacterial activity of Ag-doped TiO₂ nanoparticles. *KKU Research Journal*, 18(5): 731-738.
- [20] Sangchay, W., Sikong, L. and Kooptarnond, K. 2013. The photocatalytic and antibacterial activity of Cu-doped TiO₂ thin films. *Walailak Journal of Science and Technology*, 10(1): 19-27.
- [21] Deng, H., Cheuk, K., Zheng, W.N., Wen, C. and Xiao, C.F. 2007. Low temperature preparation of nano TiO₂ and its application as antibacterial agents. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17: 700-703.
- [22] Liu, Z., Zhou, Y., Li, Z., Wang, Y., and Ge, C. 2007. Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel autoigniting

- synthesis. Journal of University of Science and Technology Beijing, 14(6): 552-557.
- [23] Lee, Y.C., Hong, Lee, Y., H.Y., Kim, H., Young, Jung, J., Ko, K.H., Jung, H.S. and Hong, K.S. 2003. Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO₂ thin films. Journal of Colloid and Interface Science, 267: 127-131.
- [24] Zheng, J., Yu, H. and Li, X. 2007. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano structured thin film with a silver hierarchical configuration. Applied Surface Science, 254: 1630-1635.
- [25] Sikong, L., Kongreong, B., Kantachote, D. and Sutthisripok, W. 2010. Photocatalytic activity and antibacterial behavior of Fe³⁺-doped TiO₂/SnO₂ nanoparticles. Energy Research Journal, 1(2): 120-125.
- [26] Stoyanova, A.M., Hitkova, H.Y., Ivanova, N.K., Bachvarova, A.D., Iordanova, R.S. and Sredkova, M.P. 2013. Photocatalytic and antibacterial activity of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by nonhydrolytic sol-gel method. Bulgarian Chemical Communications, 45(4): 497-504.
- [27] Gartner, M., Trapalis, C., Todorova, N., Ginnakopoulou, T., Dobrescu, G., Anastasescu, M., Osiceanu, P., Ghita, A., Enache, M., Dumitru, L., Stoica, T., Zaharescu, M., Bae, J.Y. and Suh, S.H. 2008. Doped sol-gel TiO₂ films for biological applications. The Bulletin of Korean Chemical Society, 29(5): 1038-1042.
- [28] Kim, K.D., Han, D.N., Lee, J.B. and Kim, H.T. 2005. Formation and characterization of Ag deposited TiO₂ nanoparticles by chemical reduction method. Scripta Materialia, 54: 143-146.
- [29] Ondok, V., Musil, J., Meissner, M., Cerstvy, R. and Fajfrlik, K. 2010. Two-functional DC sputtered Cu-containing TiO₂ thin films. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 209: 158-162.