



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของกราฟีน และการเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตตาไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์

โดย

อาจารย์ ดร.ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์ และคณะ

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ : มิถุนายน 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของกราฟีน และการเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตตาไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. อาจารย์ ดร.ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2. ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ทองเต็ม

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการ
อุดมศึกษา (สกอ.) และมหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้เงินทุนสนับสนุนสำหรับงานวิจัยโครงการ “การเตรียม
และหาลักษณะเฉพาะของกราฟีน และการเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตาไลติกของวัสดุผสมระดับนา
โนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์” เป็นอย่างสูงที่สนับสนุนเงินทุนวิจัยสำหรับโครงการนี้ ซึ่งจะ
ทำให้ผู้วิจัยได้พัฒนาศักยภาพ และทักษะในด้านงานวิจัยเป็นอย่างมาก ขอพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.
สมชาย ทองเต็ม นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ให้คำปรึกษา แนะนำ ที่เกี่ยวกับงานวิจัยด้วยดีตลอดระยะเวลาของ
โครงการวิจัย และคณาจารย์ทุกท่านที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้

อาจารย์ ดร.ศุภรัตน์ นาคสิทธิพันธุ์

มิถุนายน 2557

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

กราฟีน (Graphene) คือ วัสดุที่บางที่สุด โครงสร้างเกิดจากการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนแบบรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) มีความหนาเพียงอะตอมชั้นเดียว แสงสามารถส่องผ่านได้ เป็นวัสดุชนิดแรกที่มีเพียง 2 มิติ อย่างแท้จริง นอกจากนี้การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนอย่างเป็นระเบียบทำให้เป็นวัสดุที่แข็งแรงที่สุด กราฟีนแข็งแรงกว่าเหล็กประมาณ 5 เท่า แม้จะแข็ง (ฉีกขาดได้ยาก) แผ่นกราฟีนกลับสามารถบิดงอ ม้วน หรือพับ ได้อย่างง่ายดาย โดยไม่ทำให้โมเลกุลเสียหาย เนื่องจากการจัดเรียงที่เป็นระเบียบของอะตอมอีกเช่นกัน จึงทำให้กราฟีนสามารถนำความร้อน และนำไฟฟ้าได้อย่างดีเยี่ยม เพราะในโครงสร้างของกราฟีนแทบจะไม่มีตำหนิเลย เมื่อกระแสอิเล็กตรอนไหลผ่านจึงไม่กระจาย ความต้านทานไฟฟ้าจึงต่ำมาก แม้จะไม่ได้นำไฟฟ้าดีขนาดตัวนำยิ่งยวด (superconductor) แต่จุดที่เหนือกว่าคือ กราฟีนนำไฟฟ้าได้ดีมากที่อุณหภูมิห้องซึ่งต่างจากตัวนำยิ่งยวดที่ต้องลดอุณหภูมิจนติดลบกว่าร้อยองศาเซลเซียส ทฤษฎีควอนตัมอธิบายวัตถุที่มีขนาดเล็กระดับอนุภาคจะมีสมบัติทั้งทางกายภาพ ทางไฟฟ้า และพฤติกรรมที่แตกต่างจากวัตถุที่เราจับต้องได้ ดังนั้นกราฟีนที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียว ในมิติของความหนาจึงมีคุณสมบัติตามทฤษฎีควอนตัม แต่ในมิติของความกว้างและยาวนั้นกราฟีนกลับมีสมบัติตามฟิสิกส์แบบดั้งเดิม กราฟีนจึงเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเหมือนทั้งวัตถุธรรมดาและอนุภาคควอนตัมพร้อมๆ กัน จากสมบัติต่างๆ ทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยเห็นศักยภาพของกราฟีนที่จะเข้ามาแทนซิลิกอนในเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ในอนาคต ชิ้นส่วนของคอมพิวเตอร์ เช่น ชิปประมวลผล ซึ่งนับวันจะยิ่งถูกพัฒนาให้หน่วยทรานซิสเตอร์บนชิปมีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ จนใกล้ถึงขีดจำกัดทางควอนตัมของสารกึ่งตัวนำที่ทำจากซิลิกอน คุณสมบัติของกราฟีนที่กล่าวมาน่าจะสามารถก้าวข้ามข้อจำกัดของซิลิกอนได้ไม่ยากนัก กราฟีนเล็ก (บาง) กว่า แข็งแรงกว่า นำไฟฟ้าได้ดีกว่า หมายความว่าสามารถเป็นได้ทั้งวงจรรีเลย์ทรานซิสเตอร์ เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัด เป็นโซลาร์เซลล์ เนื่องด้วยคุณสมบัติต่างๆ ทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยเห็นศักยภาพของกราฟีนที่จะเข้ามาแทนซิลิกอนในเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ในอนาคตชิ้นส่วนของคอมพิวเตอร์ เช่น ชิปประมวลผล ซึ่งนับวันจะยิ่งถูกพัฒนาให้หน่วยทรานซิสเตอร์บนชิปมีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ คุณสมบัติของกราฟีนที่กล่าวมา

น่าจะสามารถก้าวข้ามข้อจำกัดของซิลิกอนได้ไม่ยากนัก กราฟีนเล็ก (บาง) กว่า แข็งแรงกว่า นำไฟฟ้าได้ดีกว่า หมายความว่าสามารถเป็นได้ทั้งวงจรรีเลย์ทรอนิกส์ เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัด เป็นโซลาร์เซลล์ หรือ แม้แต่เป็นโครงสร้างของตัวอุปกรณ์เองแทบจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้สร้างอุปกรณ์อะไรก็ได้

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการศึกษาเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นมากมาย ราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ความสามารถในการละลายต่ำ ความเสถียรสูง ทนทานต่อการกัดกร่อน และยังเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว ไททาเนียมไดออกไซด์มีแถบพลังงานมากกว่าสารกึ่งตัวนำอื่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) หรือ เรียกว่า ไทเทเนีย (Titania) มีสูตรทางเคมีเป็น TiO_2 โดยส่วนใหญ่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ รูไทล์ (Rutile) อนาเทส (Anatase) และบรูคไคท์ (Brookite) พบว่ารูไทล์จะมีความเสถียรมากที่สุด ส่วนอนาเทสและบรูคไคท์เป็นรูปแบบกึ่งเสถียรซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนรูปแบบเป็นรูไทล์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อนาเทสและ บรูคไคท์จะค่อนข้างเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ การที่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีรูปแบบผลึกที่แตกต่างกันนั้น ส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติแตกต่างกัน นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีแถบพลังงาน (Band gap) ค่อนข้างกว้างอยู่ในช่วงระหว่าง 3.0-3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งทำให้ตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร โดยกระบวนการดังกล่าวจะตอบสนองเฉพาะแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) และรูไทล์มักจะนำไปใช้งานที่ต้องการความโดดเด่นเกี่ยวข้องกับสมบัติทางแสง (Optical properties) เนื่องจากมีค่า refractive index ค่อนข้างสูง และ optical transparency ในช่วงแสง visible range และทนต่อสารเคมี (Chemical stability) นิยมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นฟิล์มเคลือบกลุ่มออปติค ยกตัวอย่างเช่น dielectric interference filter, multilayer mirrors, antireflective coating นอกจากนี้ยังมีค่า dielectric constant และ สัมประสิทธิ์ความต้านทาน (Resistivity) สูง และใช้เป็นตัวเก็บประจุ (Capacitors) ในชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ทำให้สารกึ่งตัวนำไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งรูไทล์และอนาเทสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst) ที่ดี

โฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวแคตาไลซิส (catalyst) เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา โดยเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกฉายด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) หรือในช่วงที่เห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible) เป็นแสงในช่วง

ความยาวคลื่นที่เหมาะสมที่จะเข้าไปกระตุ้นการทำงานของตัวแคตาลิสต์ โดยจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงานภายในตัวแคตาลิสต์จึงจะทำให้เกิดกระบวนการโฟโตแคตาไลติกขึ้น

จากการทบทวนวรรณกรรมและสืบค้นข้อมูล ทำให้นักวิจัยได้เล็งเห็นถึงความสำคัญและสนใจ การสังเคราะห์ กราฟีน เนื่องจากเป็นวัสดุใหม่ที่มีสมบัติต่างๆ ที่โดดเด่นหลายด้าน ซึ่งถูกค้นพบโดย อาจารย์และศิษย์ชาวรัสเซีย Andre Geim และ Konstantin Novoselov เมื่อปี พ.ศ. 2547 กราฟีน เป็นวัสดุใหม่ มีความน่าสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจและเล็งเห็นถึงความสำคัญถึงการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของกราฟีน อีกทั้งประโยชน์มากมายทางด้าน สมบัติทางแสงของสารไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ยังคงต้องการพัฒนาศักยภาพหรือ เพิ่มประสิทธิภาพของการทำงานทางด้านโฟโตแคตาไลซิสของสารดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงได้จัดทำโครงการศึกษาถึงการเตรียมและการหาลักษณะของกราฟีน และคาดหวังว่าจะสามารถการ เพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตาไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้ ผู้วิจัยคาดหวังถึงงานวิจัยนี้น่าจะก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ นำไปสู่การเผยแพร่ผลงานวิจัยให้แก่ผู้ที่สนใจ หรือเกี่ยวข้องได้ และสุดท้ายนำไปสู่การพัฒนาต่อยอดในเชิงพาณิชย์ต่อไป

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของกราฟีน (Graphene)
- 2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมระดับนาโนกราฟีนและไทเทเนียม ไดออกไซด์
- 2.3 เพื่อศึกษา เฟส โครงสร้างทางจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และลักษณะทางสัณฐาน วิทยา ของวัสดุผสมนาโนกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์
- 2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของของวัสดุผสมนาโนกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อ นำไปประยุกต์ใช้งานในกลุ่มของ photocatalyst

3. ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของกราฟีนและการเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตาไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีแนวทางวิธีวิจัยดังนี้

- 3.1 ศึกษา ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 3.2 ทำการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยใช้ผงกราฟไฟต์ ด้วยเทคนิค Hammers method และผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นอนุภาคผงกราฟีน
- 3.3 หลังจากนั้น ศึกษา วิเคราะห์ทางโครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของกราฟีนที่สังเคราะห์ ด้วยเทคนิค XRD, SAED และ Raman spectroscopy เป็นต้น
- 3.4 ศึกษาและวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อสมบัติทางแสงของกราฟีนด้วย UV-Vis spectrophotometer หรือ FTIR เป็นต้น
- 3.5 ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับผงกราฟีน ในรูปแบบของ Ceramic matrix composite (CMCs) โดยให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็น matrix และเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของกราฟีน
- 3.6 หลังจากนั้น ศึกษา วิเคราะห์ทางโครงสร้างและองค์ประกอบเฟสของวัสดุผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับผงกราฟีนที่เตรียมนี้ ด้วยเทคนิค XRD, SAED และ Raman spectroscopy เป็นต้น
- 3.7 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของการวัสดุผสมระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับผงกราฟีนด้วย SEM, TEM และ AFM เป็นต้น

3.8 ศึกษาและวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนของกราฟีนต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผสมต่อสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer หรือ FTIR หรือ Photoluminescence เป็นต้น

3.9 รวบรวม สรุป และอภิปรายผลการวิจัย เพื่อเขียนรายงาน และนำเสนอผลงานวิจัยที่ประชุมทางวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

ช่วงที่ 1 (เดือนที่ 1- 6)

แผนการดำเนินงานวิจัย	เดือนที่					
	1	2	3	4	5	6
สืบค้นข้อมูลถึงการเตรียม โครงสร้าง และสมบัติของกราฟีน และ วัสดุผสมนาโน graphene-TiO ₂						
จัดซื้อวัสดุ สารเคมี และอุปกรณ์ที่จำเป็น						
สังเคราะห์กราฟีนด้วย Hammer's method และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์						
ศึกษาลักษณะเฉพาะของกราฟีนด้านองค์ประกอบเฟส โครงสร้าง ด้วย XRD, SAED และ Raman spectroscopy						

ช่วงที่ 2 (เดือนที่ 7- 12)

แผนการดำเนินงานวิจัย	เดือนที่					
	7	8	9	10	11	12
ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกราฟีนด้วย AFM, SEM และ TEM						
ศึกษาสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer, FTIR, Photoluminescence						
รวบรวม วิเคราะห์ สรุปผลงานวิจัย เพื่อนำเขียน รายงาน และนำเผยแพร่ผลงานวิจัยทั้งในการประชุมทางวิชาการระดับชาติและ/หรือนานาชาติ รวมทั้งตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ						

ช่วงที่ 3 (เดือนที่ 13 - 18)

แผนการดำเนินงานวิจัย	เดือนที่					
	13	14	15	16	17	18
สืบค้นข้อมูลในการเตรียมวัสดุผสมนาโน graphene-TiO ₂						
ทำการเตรียมวัสดุผสมวัสดุผสมระดับนาโน graphene-TiO ₂ ด้วยวิธีทางเคมี และทางกายภาพพร้อมทั้งหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์						
ศึกษาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของ วัสดุผสมนาโน						

โน graphene-TiO ₂ ด้วย XRD, SAED และ Raman spectroscopy						
--	--	--	--	--	--	--

ช่วงที่ 4 (เดือนที่ 19 - 24)

แผนการดำเนินงานวิจัย	เดือนที่					
	19	20	21	22	23	24
ศึกษาลักษณะเฉพาะด้านสัณฐานวิทยาด้วย AFM, SEM และ TEM						
ศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมระดับนาโน graphene-TiO ₂ ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer, FTIR						
รวบรวม วิเคราะห์ สรุปผลงานวิจัย เพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัยทั้งในการประชุมทางวิชาการระดับชาติและ/หรือนานาชาติ รวมทั้งตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ						
เขียนรายงานฉบับสมบูรณ์						

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. ชื่อเรื่องที่จะตีพิมพ์ : Preparation and characterization of graphene

ชื่อวารสารที่จะตีพิมพ์ : Materials Characterization ค่า impact factor:
1.496

2. ชื่อเรื่องที่จะตีพิมพ์ : Optical properties enhancement of TiO₂-
graphene nanocomposites

ชื่อวารสารที่จะตีพิมพ์ : Applied Surface Science ค่า impact factor: 1.793

3. ชื่อเรื่องที่จะตีพิมพ์ : The effect of temperature on the photocatalytic
of TiO₂-graphene nanocomposites

ชื่อวารสารที่จะตีพิมพ์ : Current Applied Physics ค่า impact factor: 1.740

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000 บาท/ปี)

ตารางงบประมาณโครงการ

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
1. หมวดค่าตอบแทน - ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ - สารเคมี เช่น Graphite, H ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , KMnO ₄ เป็นต้น - วัสดุสำนักงาน - วัสดุอื่นๆ เช่น ท่อแก้ว บีก เกอร์	40,000 10,000 10,000	40,000 10,000 10,000	80,000 20,000 20,000
3. หมวดค่าใช้จ่าย - ค่าวิเคราะห์สาร เช่น เครื่อง XRD, Raman, SEM, TEM, UV-Vis spectrophotometer เป็นต้น - การค่าใช้จ่ายในการเข้าร่วม การประชุมสัมมนาทางวิชาการ และ การเผยแพร่ผลงานวิจัย - อื่นๆ เช่น ค่าถ่ายเอกสาร ค่า จัดทำรายงาน	35,000 20,000 5,000	35,000 20,000 5,000	70,000 40,000 10,000
งบประมาณโครงการ	240,000	240,000	480,000

บทคัดย่อ

การเตรียมวัสดุผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และกราฟีนออกไซด์โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟเตรียมผงกราฟีนออกไซด์ 2, 4 และ 6 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ละลายในน้ำปราศจากไอออน และเติมผงไทเทเนียมไดออกไซด์ 0.5 กรัม คนให้สารละลายเข้ากันโดยอาศัยเครื่องอัลตราโซนิก วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของวัสดุผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และกราฟีนออกไซด์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะสังเกตเห็นอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เกาะอยู่บนพื้นผิวของแผ่นกราฟีนออกไซด์ พบองค์ประกอบของธาตุของไทเทเนียม ออกซิเจน และคาร์บอน วิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแกรไฟต์ พบว่าที่มุม $2\theta = 26.6^\circ$ มีระยะห่างระหว่างระนาบ 0.335 นาโนเมตร ส่วนกราฟีนออกไซด์ที่ปรากฏพิคที่มุม $2\theta = 11.8^\circ$ ระนาบ (002) มีระยะห่างระหว่างระนาบ 0.75 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างระนาบที่เปลี่ยนแปลงไป บ่งบอกถึงการมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเกาะอยู่บริเวณขอบของกราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่มุม $2\theta = 25.3^\circ$ ระนาบ (101) มีระยะห่างระหว่างระนาบ 0.35 นาโนเมตร พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีผลึกเป็นอะนาเทส (JCPDS 21-1272)

วัสดุผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และกราฟีนออกไซด์ถูกเตรียมด้วยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบเพียงเฟสอะนาเทสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ตรงกับหมายเลข JCPDS หมายเลข 21-1272 และไม่ปรากฏเฟสของกราฟีนออกไซด์อาจเนื่องจากมีปริมาณน้อยมาก พบหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนและไทเทเนียม-ออกซิเจน-คาร์บอน จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟลูออรีนทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี พบ G-band และ G-band จากสเปกตรัมรามาน นอกจากนั้นเมื่อมีปริมาณของกราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นพบว่าพลังงานแถบช่องว่างของวัสดุผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และกราฟีนออกไซด์มีค่าลดลง

คำสำคัญ: กราฟีนออกไซด์, ไทเทเนียมไดออกไซด์, วัสดุผสมระดับนาโน, สมบัติทางแสง

Abstract

TiO₂-Graphene oxide particulated composites (GOT) were prepared by microwave technique. An amount graphene oxide was dispersed in deionized water to 2, 4 and 6 mg.mL⁻¹ containing 0.5 g of TiO₂. The morphology of TiO₂-graphene oxide composites are also characterized by scanning electron microscopy (SEM). It showed that the TiO₂-graphene oxide composites seem to consist of TiO₂ particles aggregated on the top of graphene oxide layer. Energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of all investigated TiO₂-graphene oxide sample have revealed peaks of Ti, O and C. X-ray diffraction (XRD) shown patterns of graphene oxide and TiO₂-graphene oxide composites. The strong peak in the XRD pattern of pristine graphite appears at $2\theta = 26.6^\circ$, corresponding to the interlayer spacing of 0.335 nm while the graphene oxide pattern shows a characteristic peak at $2\theta = 11.8^\circ$ is assigned to (002) inter-planar spacing of 0.75 nm, indicating the presence of oxygen-containing functional groups formed during oxidation. The groups cause the graphene oxide sheets to stack more loosely, and the interlayer spacing increases from 0.335 nm to 0.75 nm. Clearly, all the peaks for the TiO₂-graphene oxide composites at $2\theta = 25.3^\circ$ can be ascribed to the (101) corresponding to the interlayer spacing of 0.35 nm planes of anatase form of TiO₂ (JCPDS 21-1272), which is significantly different from the pristine graphite.

Titanium dioxide (TiO₂)-graphene oxide (GO) nanocomposites have been successfully prepared through microwave technique at power of 500 W for 10 min. The XRD results revealed only anatase phase of TiO₂ without detection of the GO peak. By using FTIR, the oxygen functional groups and Ti-O-C were also detected,

including two broad bands of G and D by Raman analysis. When GO was doped with TiO_2 , energy band gap of the nanocomposites became lessened with better conductive materials. The nanocomposites were composed of the anatase phase of TiO_2 particles with well dispersed across the GO sheets.

Keywords: graphene oxide, titanium dioxide, nanocomposites, optical properties

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
Abstract	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ณ
สารบัญรูป	ญ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้	4
1.4 ขอบเขตการวิจัย	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 แกรไฟต์ (Graphite)	5
2.2 กราฟีน (Graphene)	6
2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	7
2.4 วัสดุผสม (Composite materials)	10
	หน้า

2.5	การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	11
2.6	เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	14
2.7	การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)	16
2.8	เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)	19
2.9	การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer)	26
2.10	การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิครามาน (Raman Spectrometer)	28
2.11	ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	30
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1	ขอบเขตการวิจัย	34
3.2	เครื่องมือ	34
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	35
3.4	วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	36
3.5	วิธีการทดลอง	37
3.5.1	การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	37
3.5.2	การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO ₂ -GO	38

บทที่ 4	ผลการทดลอง	
4.1	วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)	41
4.2	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	44
4.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	42
4.4	เทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)	45
4.5	วิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV-Visible Spectrophotometry, UV-VIS)	55
4.6	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิครามานสเปกโตรเมทรี (Raman Spectrometer)	60
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัย	
5.1	สรุปผลการวิจัย	62
	เอกสารอ้างอิง	64
	ภาคผนวก	70

สารบัญรูป

รูป		หน้า
1.1	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ GO	2
2.1	แสดงแบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์	5
2.2	แสดงโครงสร้างกราฟีนในแนวระนาบ 2 มิติ	6
2.3	ลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ มี 3 รูปแบบ คือ รูไทล์ อะนาเทสและบรูคไคท์ ซึ่งแต่ละรูปแบบเหมาะกับการใช้งานในด้านที่ต่างกัน	8
2.4	แสดงชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน	12
2.5	แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	14
2.6	การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน	15
2.7	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี	17
2.8	แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer)	19
2.9	ความถี่ที่มีการดูดกลืนช่วงอินฟราเรด (infrared absorption frequencies)	20
2.10	ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR และวิธีการทำงานของเครื่องตรวจวัด	24
2.11	แสดงการทำงานของ interferometer	25

สารบัญรูป

รูป	หน้า
2.12 องค์ประกอบของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer	27
2.13 Double beam spectrophotometer	28
2.14 แสดงลักษณะการวัดการกระเจิงของรามาน	29
2.15 แสดงการเปลี่ยนระดับพลังงานของโมเลกุลอันเนื่องมาจากการสั่น	29
3.1 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	37
3.2 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผสม TiO ₂ -GO	38
4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงรูปแบบของแกรไฟต์ และกราฟีนออกไซด์	41
4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงรูปแบบของ TiO ₂ และวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม	43
4.3 สเปกตรัมของแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์	44
4.4 สเปกตรัมของวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม	45
4.5 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) แกรไฟต์ และ (ข) กราฟีนออกไซด์	46

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า	
4.6	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO ₂ -GO (ก) 0.02 กรัม, (ข) 0.04 กรัม และ (ค) 0.06 กรัม	48
4.7	(ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแกรไฟต์ (ข) สเปกตรัมของธาตุที่พบบนแกรไฟต์	49
4.8	(ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของกราฟีนออกไซด์ (ข) สเปกตรัมของธาตุที่พบบนกราฟีนออกไซด์	51
4.9	(ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO ₂ -GO 0.02 กรัม (ข) สเปกตรัมของธาตุบนวัสดุผสม TiO ₂ -GO	53
4.10	(ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO ₂ -GO 0.04 กรัม (ข) สเปกตรัมของธาตุบนวัสดุผสม TiO ₂ -GO	55
4.11	(ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO ₂ -GO 0.06 กรัม (ข) สเปกตรัมของธาตุบนวัสดุผสม TiO ₂ -GO	57
4.12	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (ก) TiO ₂ และวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม	59
4.13	กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ TiO ₂	60

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป		หน้า
4.14	กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ GO = 0.02 กรัม	61
4.15	กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ GO = 0.04 กรัม	62
4.16	กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ GO = 0.06 กรัม	63
4.17	รามานสเปกตรัมของวัสดุผสม TiO ₂ -GO ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม	64

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1.1	แสดงสมบัติของกราฟีนและคาร์บอนในอีกรูปอื่นๆ	1
2.1	สมบัติทางกายภาพและทางเชิงกลของไทเทเนียมไดออกไซด์	9
2.2	ความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบางชนิด	21
3.1	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบ ของแกรไฟต์	46
3.2	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของ แผ่นกราฟีนออกไซด์	48
3.3	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของ วัสดุผสม TiO ₂ -GO โดยมี GO = 0.02 กรัม	50
3.4	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของ วัสดุผสม TiO ₂ -GO โดยมี GO = 0.04 กรัม	52
3.5	แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของ วัสดุผสม TiO ₂ -GO โดยมี GO = 0.06 กรัม	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของปัญหา

กราฟีน (Graphene; GR) เป็นดาวดวงใหม่ในการใช้ศาสตร์ทางด้านฟิสิกส์ ไฟฟ้า และวัสดุศาสตร์รวมกันหลังจากค้นพบท่อนาโนคาร์บอนและบัคกี้บอลล์ (C_{60}) GR เป็นแผ่นอะตอมเดี่ยวๆ มีโครงสร้างโมเลกุลแบบ sp^2 -hybridized ของอะตอมคาร์บอน มีโครงสร้างแบบ hexagonal อีกทั้ง GR แสดงสมบัติเชิงกล ความร้อน แสง และไฟฟ้าที่ดี วัสดุ GR จึงได้รับความสนใจอย่างยิ่งในการนำไปประยุกต์ใช้ เช่น อุปกรณ์ nanoelectronic วัสดุผสม ตัวเร่งปฏิกิริยาและอื่นๆ [1] คาร์บอนอัญรูปอื่นๆ ดังเช่น แกรไฟต์ เพชร ฟูลเลอร์รีน ท่อนาโนคาร์บอนและกราฟีน จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าผลึกเดี่ยวของกราฟีนมีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม คือ มีค่ามอดูลัสความยืดหยุ่น 1.0 TPa และความต้านทานของวัสดุต่อการเสีรูปภายใต้แรงกระทำในช่วงยืดหยุ่น 130 GPa การส่องผ่านแสงประมาณ 97.7% (ดูดกลืนแสงสีขาวยาว 2.3%) และมีค่าการนำความร้อน $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ประมาณ 100 เท่าของทองแดง) จึงมีสมบัติทางไฟฟ้าและความยืดหยุ่นที่ดี [2]

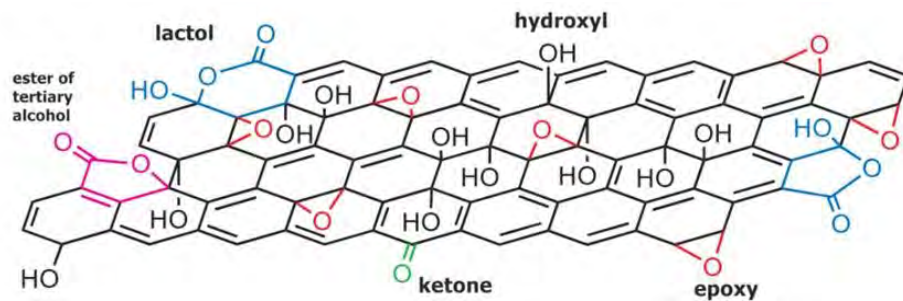
ตารางที่ 1 แสดงสมบัติของกราฟีนและคาร์บอนในอัญรูปอื่นๆ [2]

Carbon allotropes	Graphite	Diamond	Fullerene (C_{60})	Carbon nanotube	Graphene
Hybridized form	sp^2	sp^3	Mainly sp^2	Mainly sp^2	sp^2
Crystal system	Hexagonal	Octahedral	Tetragonal	Icosahedral	Hexagonal
Dimension	Three	Three	Zero	One	Two
Experimental specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	~10-20	20-160	80-90	~1300	~1500
Density (g cm^{-3})	2.09-2.23	3.5-3.53	1.72	> 1	> 1
Optical properties	Uniaxial	Isotropic	Non-linear optical response	Structure-dependent properties	97.7% of optical transmittance
Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1500-2000 ^a , 5-10 ^c	900-2320	0.4	3500	4840-5300
Hardness	High	Ultrahigh	High	High	Highest (single layer)
Tenacity	Flexible non-elastic	-	Elastic	Flexible elastic	Flexible elastic
Electronic properties	Electrical conductor	Insulator, semi-conductor	Insulator	Metallic and semiconducting	Semimetal, zero-gap semiconductor
Electrical conductivity (S cm^{-1})	Anisotropic, $2-3 \times 10^{4a}$, 6^b	-	10^{-10}	Structure-dependent	2000

^aa-direction.

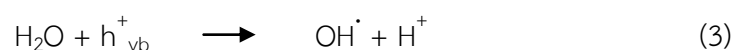
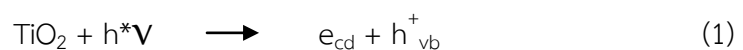
^bc-direction.

กราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide; GO) เป็นลักษณะเฉพาะของ GR ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ โดยทั่วไปเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีของฮัมเมอร์ [3,4] มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน อาทิเช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และคาร์บอนิล (C=O) เกาะรอบๆ ระนาบพื้นผิวและขอบของ GO ทำให้แต่ละชั้นของ GO กว้างขึ้นแสดงดังรูปที่ 1 ซึ่งมีสมบัติเป็น hydrophilic ละลายได้ดีในน้ำ แต่ไม่นำไฟฟ้า โดย GO จะถูกปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารแขวนลอยในน้ำให้เหมาะสมก่อน GO ยังแขวนลอยในน้ำที่สภาวะความเป็นกลางได้ต่ำ จากการวิจัยพบว่าที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด [5]



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ GO [6]

จากการเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ลงไปเพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุ TiO_2 -GO ซึ่งเป็นที่รู้ดีว่า TiO_2 วงอวตอแสงทำให้มีสมบัติทางแสงที่ดีเยี่ยม เนื่องจากเป็นสารแอคทีฟ (Active Species : $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$) ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen Reduction) โดยอิเล็กตรอน (Photoexcited Electron) และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (Water Oxidation) โดยโฮล (Photoexcited Hole) จะมีความสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ดี ดังแสดงในสมการโฟโตแคตาไลติก (1) - (3)



โดย	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's Contant) = 6.625×10^{-34} , จูล-วินาที
	ν	คือ ความถี่ของคลื่นแสง, เฮิร์ตซ์ หรือ วินาที ⁻¹
	h^+	คือ โฮลที่วาเลนซ์แบนด์ (Valence Band Hole)
	e_{cd}	คือ อิเล็กตรอนที่คอนดักชันแบนด์ (Conduction Band Electron)
	OH^\cdot	คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical)

การเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกของ TiO_2 นั้น ตัวปฏิกิริยาหลักที่เกิด คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัลกับสารอินทรีย์ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง h^+ กับสารอินทรีย์โดยตรง เป็นปฏิกิริยารอง ซึ่งเกิดได้น้อยกว่า [7] อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์วัสดุผสม TiO_2 -GO จะศึกษาการส่องผ่านอิเล็กตรอนเพื่อวิเคราะห์สมบัติทางแสงของวัสดุผสม ศึกษาการดูดกลืนของแสงหรือการส่องผ่านของแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-VIS) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของการเติม GO ใน TiO_2 ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ศึกษาสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) [8]

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยจำนวนมากทำการศึกษา ปรับปรุงและพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุผสม TiO_2 -GO ให้ดีขึ้นด้วยกันหลายวิธี อาทิเช่น การเตรียมวัสดุผสมนาโน TiO_2 -GO จากเทคนิคการเผาเส้นดาบด้วยเครื่องไมโครเวฟ [9] การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมนาโน TiO_2 -GO จากการเกิดโฟโตแคตาไลติกด้วยโลหะเฉื่อย [10] และการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโน TiO_2 -GO ด้วยวิธีทางความร้อน เป็นต้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide, GO)
2. เพื่อศึกษาการเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมระดับนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์
3. เพื่อศึกษา เฟส โครงสร้างทางจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของของวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ศึกษากระบวนการเตรียมของกราฟีนออกไซด์และวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟ
2. ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของการเกิดเฟส องค์ประกอบทางเคมี หมู่ฟังก์ชันทางเคมี โครงสร้างทางจุลภาค
3. ได้ศึกษาสมบัติทางแสงของกราฟีนออกไซด์และวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟ

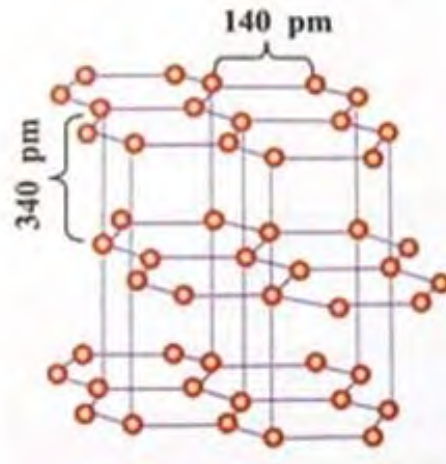
1.4 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยผ่านคลื่นไมโครเวฟ โดยศึกษาอิทธิพลของการเพิ่มอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างผลึกและสมบัติทางแสง โดยการศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ Raman spectrometry ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แกรไฟต์ (Graphite) [11]

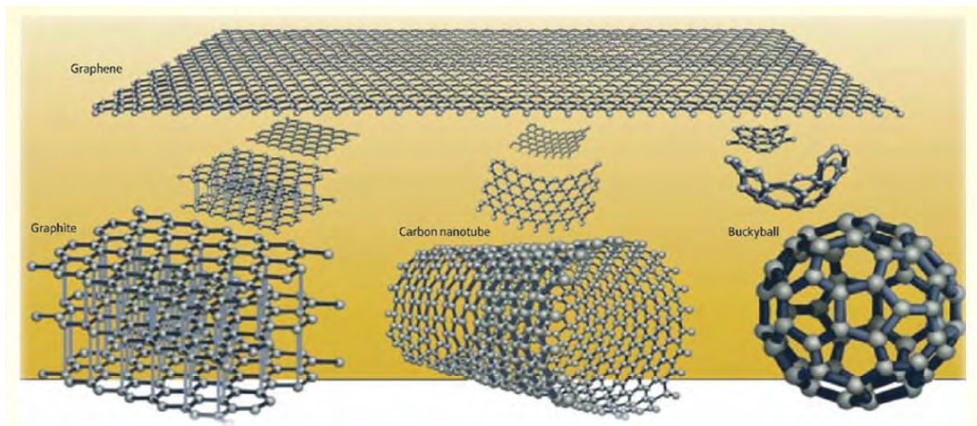


รูปที่ 2.1 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์ [12]

แกรไฟต์ (Graphite) เกิดพันธะกันเป็นโครงข่าย 2 มิติ รูปร่างหกเหลี่ยมเรียงซ้ำกันเป็นชั้นๆ แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยที่คาร์บอนแต่ละอะตอมยังเหลืออิเล็กตรอนเวเลนซ์ใน p-orbital ที่ไม่มีส่วนร่วมในการเกิดพันธะ อีกหนึ่งอะตอมเป็นหมอกอิเล็กตรอนที่ไม่ประจำที่อยู่ระหว่างระนาบและในแนวตั้งฉากกับระนาบอะตอมคาร์บอนทำให้แรงดึงดูดระหว่างระนาบน้อยกว่าแรงดึงดูดภายในระนาบอย่างมาก แกรไฟต์จึงเลื่อนไหลในแนวระนาบอะตอมได้ง่ายกว่าการเลื่อนไหลในแนวตั้งฉากจึงใช้แกรไฟต์ทำเป็นตัวหล่อลื่น เนื่องจากหมอกอิเล็กตรอนไม่ประจำที่จะสามารถเคลื่อนที่ไปได้ในแนวขนานกับระนาบอะตอมคาร์บอน แกรไฟต์จึงเป็นตัวนำไฟฟ้าโดยทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าจะขนานกับระนาบอะตอมคาร์บอน

คุณสมบัติเฉพาะ คือ มีจุดหลอมเหลว 3700 องศาเซลเซียส มีการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส และเนื่องจากแกรไฟต์มีอัตราการขยายตัวต่ำจึงทนต่อการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลันได้

2.2 กราฟีน (Graphene) [13]



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างกราฟีนในแนวระนาบ 2 มิติ [14]

กราฟีน (Graphene) คือวัสดุที่มีโครงสร้างอันเกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอมแบบวงหกเหลี่ยม (Hexagonal Configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติ หลายๆ วงต่อกัน คล้ายกับตาข่ายกรงไข่เกิดเป็นแผ่นกราฟีนขนาดนาโน ปัจจุบันได้มีการนำกราฟีนมาใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวาง เพราะความสามารถทางการนำไฟฟ้า และมีค่าความหนาแน่นต่อพื้นที่ถึง 2630 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่าหลอดคาร์บอนนาโนแบบวงเดี่ยวมากกว่าสองเท่า ดังนั้นจึงมีการนำกราฟีนมาประยุกต์ใช้กับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลายด้าน อาทิเช่น ทรานซิสเตอร์ (Transistor) อุปกรณ์บันทึกความจำ (Memory Device) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cell) และเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Sensor) เป็นต้น

อาจารย์และศิษย์ชาวรัสเซีย อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และคอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) ผู้ศึกษาเกี่ยวกับแกรไฟต์ งานวิจัยของ 2 ท่านนี้ มีแนวคิดที่แสนจะเรียบง่าย คือ พยายามทำให้แกรไฟต์บางลงมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ อย่างที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่า โครงสร้างของแกรไฟต์มีลักษณะเป็นชั้นๆ ซ้อนกันอยู่ ดังนั้นเป้าหมายของไกม์และโนโวเซลอฟ จึงอยู่ที่การทำให้แกรไฟต์ "บางลงจนเหลือเพียงชั้นเดียว" หรืออีกความหมายหนึ่งก็คือ "มีความหนาเท่ากับอะตอมเพียงอะตอมเดียว" นักวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่ในขณะนั้นเชื่อว่าการสร้างวัสดุที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวเป็นเรื่องที่เป็นไปไม่ได้ เพราะคาดการณ์กันว่าอะตอมจะสั่นในแนวขึ้น-ลง ทำให้โครงสร้างของวัสดุไม่

เสถียร จนอาจทำให้อะตอมทั้งหมดระเหยเป็นไอ แต่ในปี 2547 ไกม์และโนโวเซลอฟ ได้พิสูจน์ว่าความเชื่อนี้ผิด หลังจากสามารถสร้างแกรไฟต์ที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวได้สำเร็จ และวัสดุนี้มีความเสถียรอย่างมาก เรียกว่า "กราฟีน (Graphene)" การค้นพบนี้ทำให้ไกม์และโนโวเซลอฟได้รางวัลโนเบลปี (2010) ไปครอง

สำหรับแกรไฟต์ที่โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นชั้น แต่ละชั้นมีเพียงแรงอ่อนๆ จากแรงวันเดอร์วาลส์ยึดเหนี่ยวกันไว้เท่านั้น ซึ่งเป็นสาเหตุว่าเมื่อเราใช้ดินสอดเขียนบนกระดาษจะทำให้แกรไฟต์ถูกกระเทาะออกและไปติดอยู่บนกระดาษเป็นตัวหนังสือ ดังนั้นหากใช้แรงกดดินสอเบาๆ อาจจะสามารถทำให้ชั้นแกรไฟต์เพียงชั้นเดียวแยกออกจากแท่งแกรไฟต์ได้

2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide) [15]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีสูตรโมเลกุล คือ TiO_2 ส่วนใหญ่ที่พบไทเทเนียมไดออกไซด์จะอยู่ในรูปของอะนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) จะไม่พบไทเทเนียมบริสุทธิ์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ แต่จะมีการสกัดออกมาจากรแร่ ilmenite หรือ leucocene ถ้าต้องการให้อยู่ในรูปบริสุทธิ์ที่สุดจะต้องใช้ rutile beach sand มาเป็นแร่ตั้งต้น ในการสกัดไทเทเนียมไดออกไซด์อีกครั้งหนึ่ง โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นตอนทำให้เป็นผงละเอียด

- กระบวนการซัลเฟต (Sulphate Process) โดยใช้กรดซัลฟูริก
- กระบวนการคลอไรด์ (Chloride Process) โดยใช้คลอไรด์

โครงสร้างผลึกที่นิยมนำมาใช้สำหรับกระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำโดยวิธีกระตุ้นด้วยแสงคือ โครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไทเทเนียมเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) แสดงดังรูปที่ 2.3

จากการที่ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันนั้น ส่งผลให้โครงสร้างผลึกแต่ละโครงสร้างมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันด้วย สำหรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะนาเทสนั้น มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 3.894 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์นั้นมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 4.250 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ยา เคลือบผิวอาหาร เป็นตัวดักจับในเครื่องทำความเย็น และนำไปเคลือบผิวอุปกรณ์เพื่อป้องกันการสึกกร่อน

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเชิงกลของไทเทเนียมไดออกไซด์ [18]

สมบัติทางกายภาพและเชิงกล	
Density	4 g.cm ⁻³
Modulus of Rupture	140 MPa
Compressive Strength	680 MPa
Poisson's Ratio	0.27
Fracture Toughness	3.2 MPa.m ^{-1/2}
Shear Modulus	90 GPa
Modulus of Elasticity	230 GPa
Microhardness (HV0.5)	880
Resistivity (25°C)	10 ¹² ohm.cm
Resistivity (700°C)	2.5x10 ⁴ ohm.cm
Dielectric Constant (1MHz)	85
Dissipation Factor (1MHz)	5x10 ⁻⁴
Dielectric Strength	4 KVmm ⁻¹
Thermal Expansion (RT- 1000°C)	9x10 ⁻⁶

Thermal Conductivity (25°C)	11.7 WmK ⁻¹
--------------------------------	------------------------

2.4 วัสดุผสม (Composite Materials) [19]

วัสดุผสมเป็นวัสดุที่มีวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปเป็นองค์ประกอบ ทำให้ได้สารที่สมบัติที่ดีขึ้น และสามารถนำไปใช้งานได้ โดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ เมทริกซ์ (Matrix) และตัวเสริมแรง (Reinforcement)

2.4.1 เมทริกซ์ (Matrix)

เป็นส่วนที่ต่อเนื่อง (Continuous Phase) หรือเรียกว่า เมทริกซ์ซึ่งเป็นตัวกลางให้เส้นใยหรืออนุภาคเกิดการกระจายตัว และช่วยถ่ายเทแรงกระทำจากภายนอกที่กระทำต่อวัสดุผสมมายังเส้นใยหรืออนุภาค

หน้าที่ของเมทริกซ์

1. ให้เส้นใยหรืออนุภาคกระจายตัวและยึดเกาะตามทิศทางที่ต้องการ
2. ป้องกันไม่ให้เส้นใยหรืออนุภาคเกิดความเสียหายอันเนื่องมาจากสิ่งแวดล้อม
3. ทำหน้าที่ถ่ายเทแรงกระทำจากภายนอกไปสู่เส้นใยหรืออนุภาค
4. ช่วยกำหนดรูปร่างของวัสดุผสม
5. ต้องเชื่อมกับตัวเสริมแรงได้

2.4.2 ตัวเสริมแรง (Reinforce)

เป็นส่วนที่ไม่ต่อเนื่อง (Discontinuous Phase) ซึ่งเป็นส่วนที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง (Reinforcement) ให้กับวัสดุ อาจอยู่ในรูปของเส้นใย (Fiber) หรืออนุภาค (Particles)

หน้าที่ของตัวเสริมแรง

1. เพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุผสม

2. สามารถรับแรงกระทำจากภายนอกที่กระทำต่อวัสดุผสมได้ ช่วยไม่ให้เกิดการเสียสภาพหรือการผิดรูปภายใต้แรงกระทำนั้นๆ โดยแรงกระทำนั้นจะถูกถ่ายทอดไปตามเส้นใย

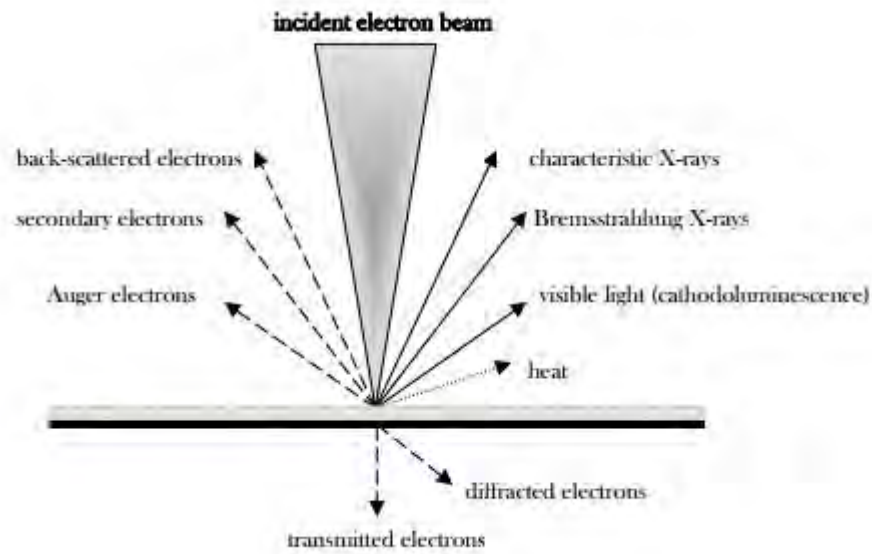
2.5 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [20]

เป็นเทคนิคที่เกิดจากการคิดค้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการมองเห็นของวัตถุของกล้องจุลทรรศน์ให้สามารถแจจแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม โดยการประยุกต์นำเอาอิเล็กตรอนให้สามารถแจจแจงรายละเอียดของภาพได้มากขึ้นกว่าเดิม ที่มีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงมาใช้แทนคลื่นแสงและใช้เลนส์สนามไฟฟ้ามาแทนเลนส์กระจก และมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิวตัวอย่าง จากนั้นก็จะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพที่ปรากฏบนจอรับภาพต่อไป เทคนิคนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายสาขา เช่น วัสดุศาสตร์ ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ธรณีวิทยา ชีววิทยา และการแพทย์ ซึ่งมีจุดเด่นที่สำคัญ 3 ประการ ได้แก่ (1) สามารถให้ภาพที่มีความชัดลึกสูง (High Depth of Field) (2) สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงสูง (High Spatial Resolution) (3) สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อเป็นข้อมูลเชิงเคมี โดยเครื่องมือที่ใช้ เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

หลักการทำงานของกล้อง SEM

ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ภายใต้ภาวะสุญญากาศผ่านชุดเลนส์รวมแสง (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่อุปกรณ์เลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่

ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน [21]

สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons, BSE) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบออกมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายใน

เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

ส่วนประกอบของกล้อง SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูป 2.5 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

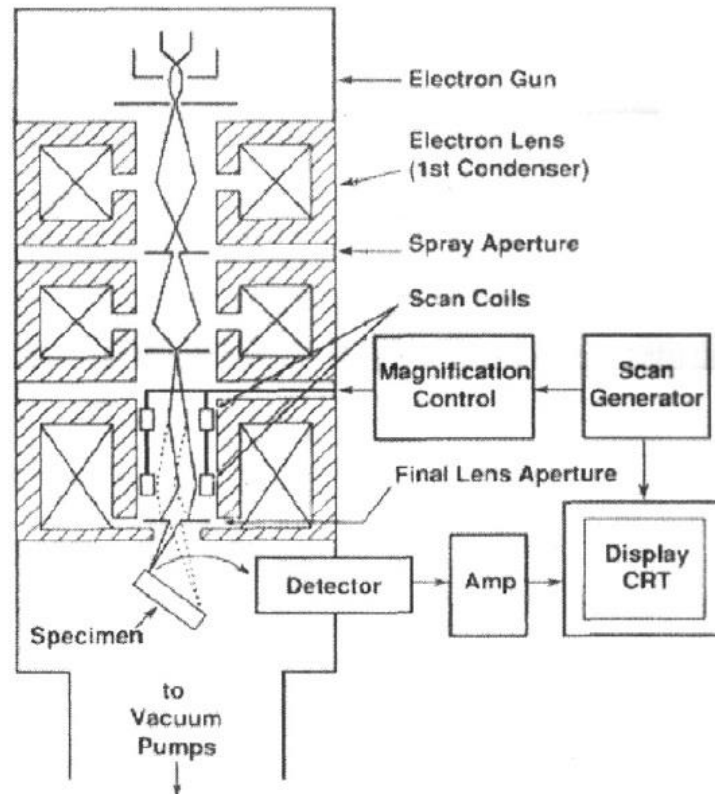
1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด คือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2) เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาด และความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3) ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4) เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

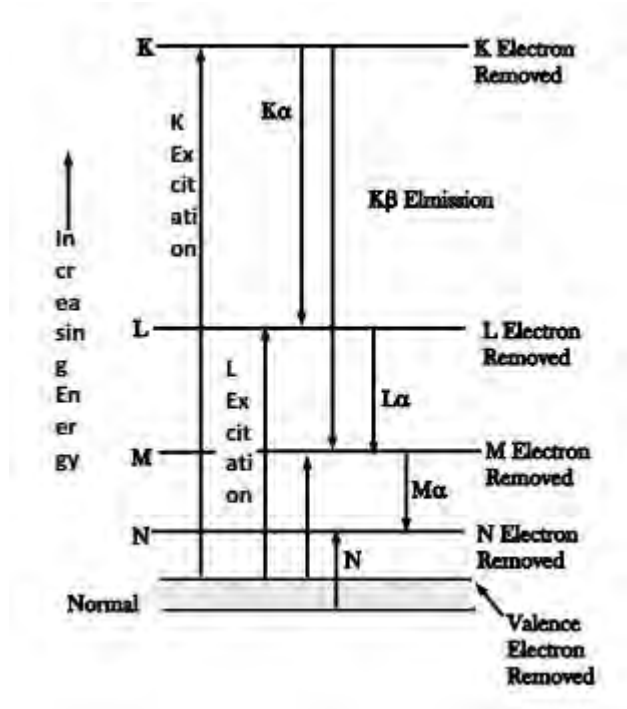
ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องเป็นตัวอย่างที่นำไฟฟ้า และต้องทำให้แห้งด้วยการอบไล่ความชื้น ถ้าตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำมาทำเคลือบเพื่อให้นำไฟฟ้า การเคลือบจะช่วยลดการสะสมของประจุและเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ส่วนมากใช้ทองเป็นโลหะเคลือบ เทคนิคที่นิยมใช้ได้แก่การสปัตเตอร์ (Sputtering)



รูปที่ 2.5 แผนภาพขององค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [22]

2.6 เทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) [23]

มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรในชั้นของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิด พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรจากนั้นอะตอมของวงโคจรชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอ็กซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับ ความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว ซึ่งแสดงกระตุ้นให้เกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [24]

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอ็กซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้หัววัดรังสีเอ็กซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จรูป

2.7 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) [25]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-Destructive Analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) อย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size)

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกิริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง การดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบน ซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิด เนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบเมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆ ด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น

ความเข้ม (Intensity, I) ของรังสีเอ็กซ์ ขึ้นกับกระแสไฟที่ใช้ (Current, I) ความต่างศักย์ (Voltage, V) และเลขอะตอมของธาตุที่เป็นเป้า (Z) ตัวแปรทั้งหมดมีความสัมพันธ์ดังสมการ 2.1

$$I = kIZV^2 \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่} \quad (2.1)$$

ส่วนความถี่ของรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะจะเป็นฟังก์ชันกับเลขอะตอมตามกฎของมอสลีย์ (Moseley 's Law) ดังสมการ 2.2

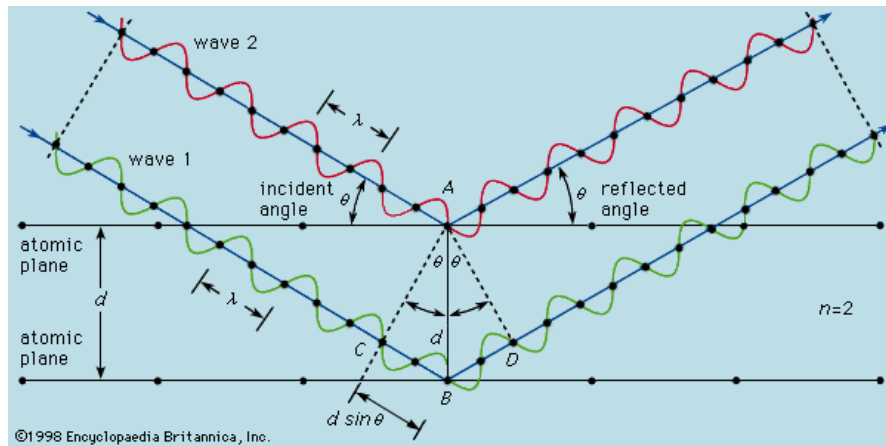
$$\nu = k(Z-1) \quad \text{เมื่อ } k \text{ เป็นค่าคงที่} \quad (2.2)$$

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แบ่งออกเป็นสองชนิดคือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (Powder X-ray Diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single-Crystal X-ray Diffraction)

1. Powder X-ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรืออสัณฐาน เทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิภาคของวัสดุได้

2. Single-Crystal X-ray Diffraction หรือ X-ray Crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ คือ สามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงสำคัญมากในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็ง ซึ่งทำให้อำนาจการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ ดังแสดงในรูป 2.7



รูปที่ 2.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี [26]

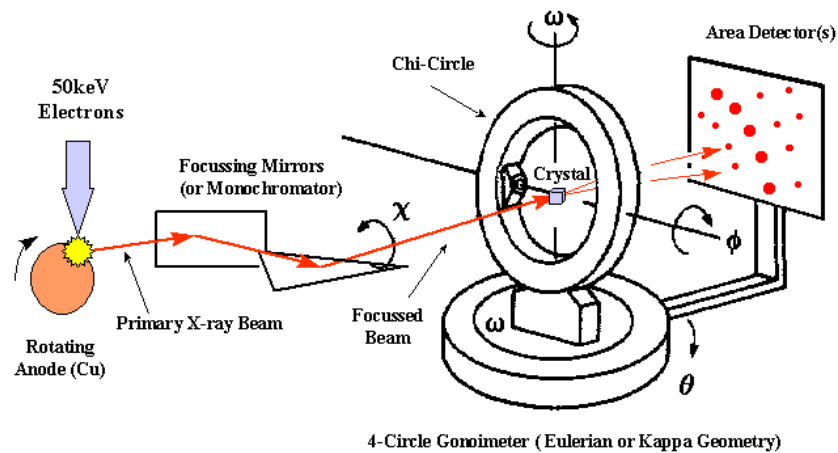
การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง มุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สอง คือ การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้น ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive Interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน รังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลง ถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์ โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ สามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg' Law) ดังสมการ 2.3

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน เพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอ ทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอนโนด ซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอนโนดคือ ทองแดง และโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมา เมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทัลที่ว่าง แอนโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็น โดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1% ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมด รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว

(Characteristic) ที่เป็น $K\alpha$ และ $K\beta$ จากนั้นจึงใช้แผ่นกรอกแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ กำจัดเอาพีคของ $K\beta$ ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป โดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) แสดงดังรูปที่ 2.8



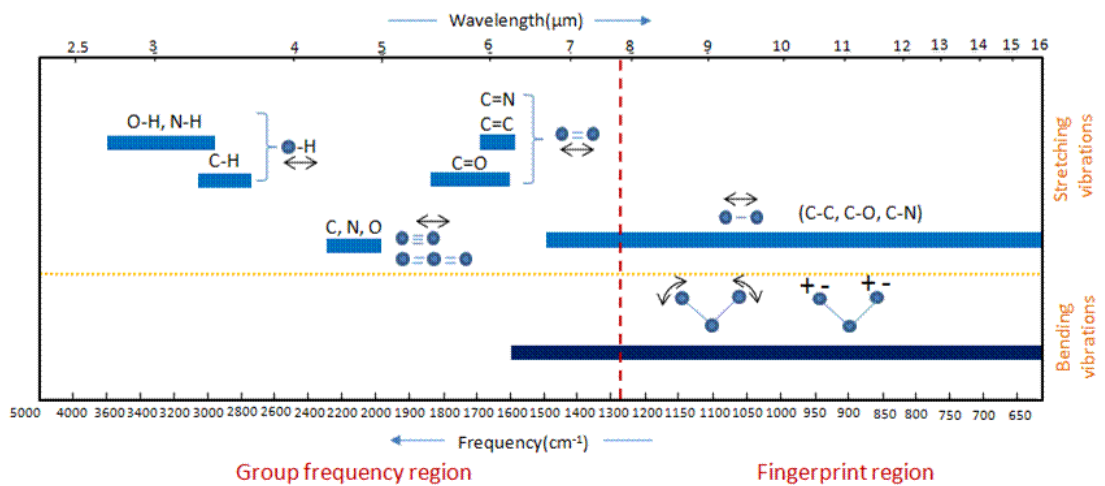
รูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) [27]

2.8 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) [28]

เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้าน infrared spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่มีความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิตั้งยั้งของสสาร อะตอมทุกตัวในโมเลกุลจะมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุล โมเลกุลก็จะดูดกลืนรังสี จำนวนแถบการดูดกลืนทั้งหมดที่สังเกตได้จะมีค่าไม่เท่ากับการสั่นมูลฐานของโมเลกุลทั้งหมด โดยจะมีค่าลดลง ทั้งนี้เพราะจะมีบางแถบพลังงานที่ไม่มีการตอบสนองต่อพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด อย่างไรก็ตาม สารที่มีหมู่ฟังก์ชันประเภทเดียวกันมักให้สเปกตรัมลักษณะคล้ายคลึงกันในช่วงความถี่ใกล้เคียงกัน แม้ว่าจะมีความแตกต่างของส่วนอื่นของโมเลกุลอยู่บ้าง นักเคมีจึงใช้อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการบอกหมู่ฟังก์ชันสำคัญๆ ในโมเลกุลของสารที่สนใจได้ แสดงดังรูปที่ 2.9 และตารางที่ 2.2 รวบรวมความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบางชนิดไว้



รูปที่ 2.9 ความถี่ที่มีการดูดกลืนช่วงอินฟราเรด (Infrared Absorption Frequencies) [29]

ตารางที่ 2.2 ความถี่ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบางชนิด [30]

Type of Vibration			Frequency (cm ⁻¹)	Intensity
C-H	Alkanes	(stretching)	3000-2850	s
		-CH ₃ (bending)	1450 and 1375	m
		-CH ₂ - (bending)	1465	m
=C-H	Alkenes	(stretching, R-CH=CH ₂)	3040-3010	m
		(stretching, cis R-CH=CH-R')	3040-3010	
		(stretching, trans R-CH=CH-R')	3040-3010	
		(stretching, R ₁ R ₂ C=CH ₂)	3095-3075	
		(stretching, R ₁ R ₂ C=CH-R ₃)	3040-3010	
		(bending, R-CH=CH ₂)	990, 910	
		(bending, R ₁ R ₂ C=CH ₂)	890	
		(bending, cis R-CH=CH-R')	728-675	
Ar-H	Ar	(stretching)	3150-3050	s
		(bending, monosubstituted)	770-730	s
			710-690	
		(bending, 1,2-disubstituted)	770-735	
		(bending, 1,3-disubstituted)	810-750	
		(bending, 1,4-disubstituted)	860-800	
≡C-H	Alkynes		3300	s
O=C-H	Aldehyde	(stretching)	2900-2700	m
C=C	Alkene	(stretching, nonconjugation)	1680-1625	m-w
		(stretching, C=C or C=O conjugation)	1600	
	Aromatic		1600 and 1475	m-w

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

Type of Vibration		Frequency (cm ⁻¹)	Intensity	
C≡C	Alkyne (stretching, terminal)	2140-2100	m-w	
	(stretching, internal)	2260-2190		
C=O	Aldehyde (stretching, saturated or alicyclic)	1740-1730	s	
	(stretching, C=C conjugation)	1705-1680		
	(stretching, aryl conjugation)	1715-1695		
	Ketone	(stretching, saturated or alicyclic)	1725-1705	s
		(stretching, C=C conjugation)	1690-1675	
		(stretching, aryl conjugation)	1715-1695	
	Carboxylic Acid	(stretching, saturated or alicyclic)	1725-1700	s
		(stretching, C=C or aryl conj.)	1705-1680	
Ester	(stretching, saturated or alicyclic)	1750-1735	s	
	(stretching, C=C or aryl conjugation)	1730-1717		
Amide	(stretching)	1670-1640	s	
Anhydride	(stretching)	1810 and 1760	s	
Acid chloride	(stretching)	1800	s	
C-O	Ethers, Esters, Carboxylic acids, Anhydrides	(stretching)	1300-1000	s
	Alcohols	(stretching, primary alcohol)	1050	
		(stretching, secondary alcohol)	1100	
		(stretching, tertiary alcohol)	1150	
Phenols	(stretching)	1200		
O-H	Alcohols, Phenols	(stretching, Free OH)	3650-3600	m
		(stretching, H-bonded OH)	3500-3200	m
		(bending, 1° and 2° alcohols)	1350-1260	
		(bending, 3° alcohol and phenol)	1410-1310	
	Carboxylic acids	(stretching, H-bonded OH)	3400-2400	m

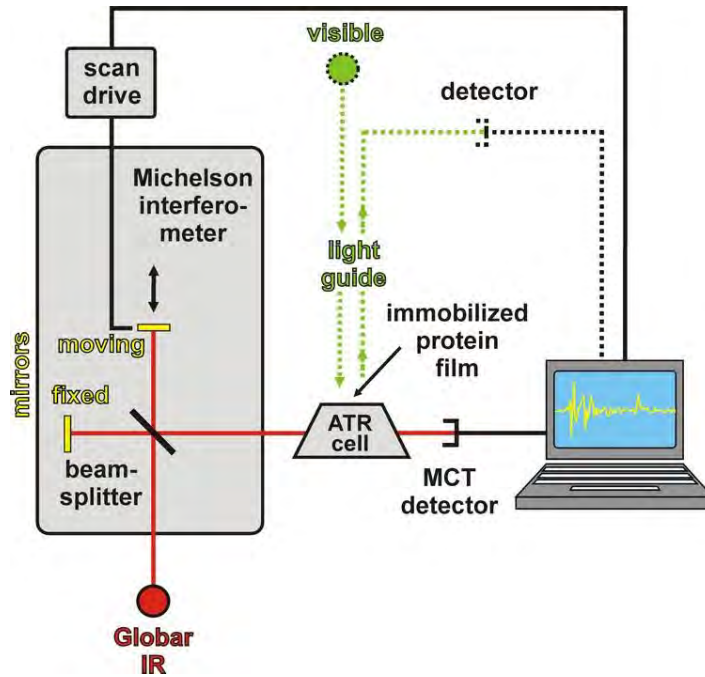
ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

N-H	1° and 2° (stretching, Free NH)	3500-3100	m
	Amines and Amides (bending)	1640-1550	m-s
C-N	Amines (stretching)	1350-1000	m-s
C=N	Imines and Oximes (stretching)	1690-1640	w-s
C≡N	Nitriles (stretching)	2260-2240	m

เครื่องวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด ในระบบ FT-IR มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดรังสี เครื่องมือในการตรวจจับคลื่น (Interferometer) และเครื่องตรวจวัด

เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้มากที่สุดสำหรับ FI-TR คือ Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) และ Mercury Cadmium Telluride (MCT) เวลาในการตอบสนองของเครื่องตรวจวัดโดยส่วนใหญ่ที่ใช้ใน Dispersive Infrared Spectrometer เช่น Thermocouple หรือ Thermistor จะช้ากว่าเวลาที่ Interferometer ทำการสแกนมาก DTGS เป็นเครื่องตรวจวัดประเภท Pyroelectric ที่สามารถส่งสัญญาณการตอบสนองได้อย่างรวดเร็ว เพราะอุปกรณ์ตัวนี้ทำการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ สำหรับ MCT เป็นเครื่องตรวจวัดโฟตอนซึ่งขึ้นกับ quantum nature ของรังสี และให้ผลการตอบสนองที่รวดเร็วมก ขณะที่ DTGS ทำงานที่อุณหภูมิห้อง แต่ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (77 เคลวิน) MCT จะทำงานได้ดี โดยทั่วไป MCT จะเร็วกว่าและมีความไวมากกว่า DTGS แสดงดังรูปที่

2.10



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR และวิธีการทำงานของเครื่องตรวจวัด [31]

หลักการการทำงานของ FT-IR [32]

รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ Michelson Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียม (Ge) วางลงบนโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ตัวแยกแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมาวมกันที่ตัวแยกแสง เกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด

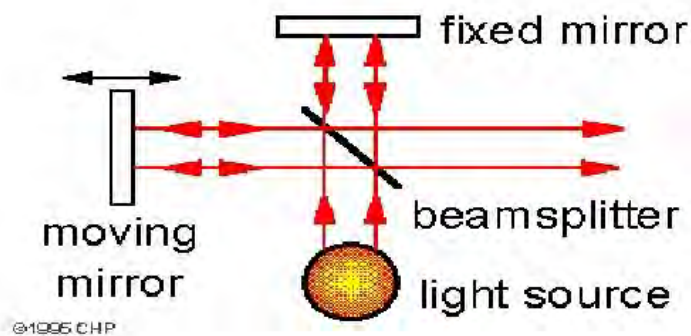
Path difference ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสอง ถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของ Interferometer ยาวเท่ากัน ลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากัน มีเฟสตรงกัน ทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุด เมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda/2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศา การ

แทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้าง เมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น λ รังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกัน

เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ความเข้มข้นของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่น sine โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ขึ้นกับเวลา ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

การประยุกต์ใช้งานของเทคนิค FT-IR

โดยทั่วไป IR/FT-IR นั้นจะใช้ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ทุกประเภทและสารประกอบอนินทรีย์บางประเภท รวมถึงหมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง เช่น อินทรีย์วัตถุ สี โลหะ โพลีเมอร์ พลาสติก เรซิน สารเคลือบยา ยาฆ่าแมลง หรือสารปนเปื้อน เป็นต้น โดยทำการจับคู่สเปกตรัมของสารประกอบที่ต้องการเข้ากับสเปกตรัมอ้างอิง IR/FT-IR ยังใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างและสัญญาณของไอโซเมอร์ ใช้ในการบ่งบอกองค์ประกอบของสารที่เป็นตัวเกิดปฏิกิริยาหรือใช้ในการศึกษาการเคลื่อนไหวของปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังใช้ในการตรวจสอบปริมาณของสารผสม สารที่ไม่บริสุทธิ์หรือสารที่เติมเข้าไปประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ และในบางกรณีนั้นสามารถตรวจสอบได้ต่ำถึง 0.01 เปอร์เซ็นต์



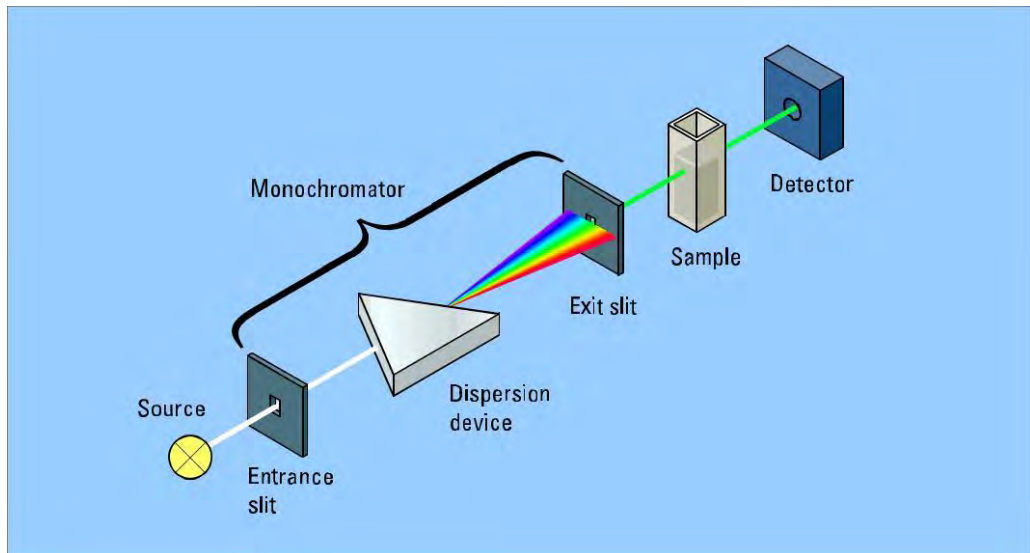
รูปที่ 2.11 แสดงการทำงานของ interferometer [33]

2.9 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) [34]

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra Violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตร ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารต่างๆ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ เป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดี และใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น (Wavelength) ซึ่งเรียกว่า Spectrum

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 2.12

1. Light Source แหล่งกำเนิดรังสีเป็นส่วนที่ให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการออกมาอย่างต่อเนื่องและคงที่ รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ หลอดกำเนิดรังสีมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นรังสีที่เปล่งออกมา เช่น ช่วง UV จะใช้หลอด H₂ and D₂ lamp ให้ความยาวคลื่นอยู่ในย่าน 160-380 nm และช่วง Visible ใช้หลอด Tungsten/Halogen ให้ความยาวคลื่นในช่วง 240-2,500 nm เป็นต้น
2. Monochromator เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสงซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียวใช้ฟิลเตอร์ปริซึมหรือเกรตติง
3. Cell Sample เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง บางครั้งอาจเรียกว่า Cuvettes ที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วจะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะแก้วจะดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกาและควอร์ตซ์ ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล
4. Detector ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องวัดรังสีมีหลายชนิดที่นิยม ได้แก่ Photomultiplier tube และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด Silicon diode detector

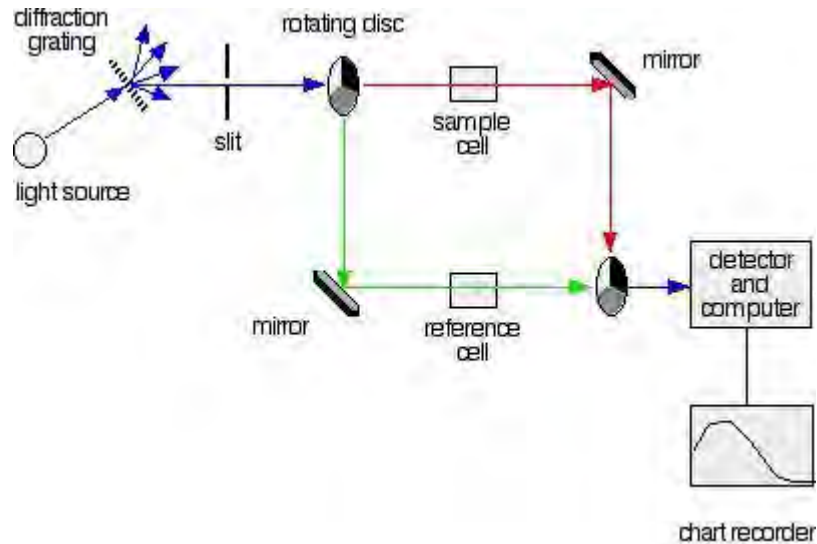


รูปที่ 2.12 องค์ประกอบของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer [35]

เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. Single-Beam Spectrophotometer เมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีจะผ่านเลนส์โมโนโครเมเตอร์ที่เป็น Grating ผ่านสารตัวอย่าง แล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ เนื่องจาก สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเลย การวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกัน

2. Double-Beam Spectrophotometer ลำรังสีจะผ่านโมโนโครเมเตอร์ 2 ครั้งด้วยกัน ทำให้ได้ลำรังสีความยาวคลื่นเดียวอย่างมีประสิทธิภาพและความละเอียดมากขึ้น เมื่อออกจาก Exit Slit แล้ว ลำรังสีจะไปสู่อุปกรณ์ตัดลำรังสี (Beam Chopper) ก็จะสะท้อนไปผ่านสารตัวอย่าง ในขณะเดียวกันลำรังสีจะผ่านไปผ่านสารอ้างอิง ด้วยวิธีนี้ ลำรังสีลำเดียวที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำรังสีแยกออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลา เมื่อลำรังสีทั้งสองนี้ไปตกกระทบ phototube ความแตกต่างของความเข้มจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณต่อไปในการใช้สเปคโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำรังสีคู่ แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 Double beam spectrophotometer [36]

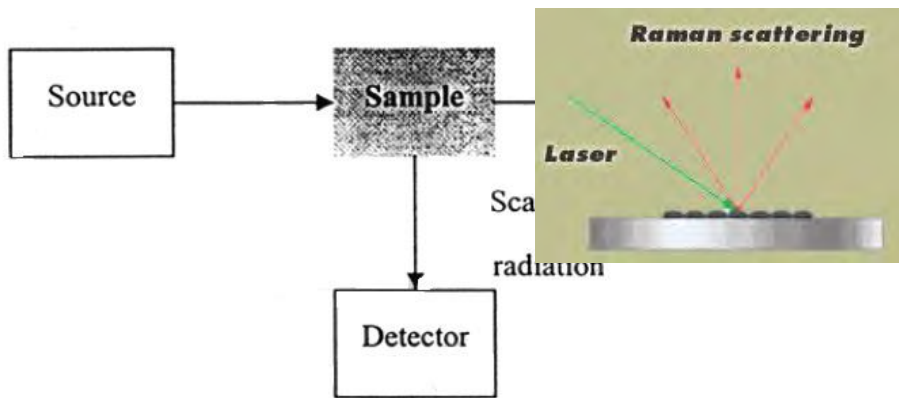
2.10 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิครามาน (Raman Spectrometer)

ในปี ค.ศ. 1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย ชื่อ ซี.วี. รามาน ได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งใส (Transparent Medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเฟส ซึ่งเรียกว่า Raman Scattering หรือ Raman Effect ซึ่งการกระเจิงแสงขึ้นกับชนิดของสาร และได้นำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสาร ลักษณะของรามานสเปกตรัมคล้ายๆ กับอินฟราเรดสเปกตรัม แต่มีบางอย่างที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตัวอย่างที่เป็นน้ำจะไม่มีกรอบวงเลยถ้าใช้เทคนิคทางรามานสเปกโทรสโกปี ทำให้สะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีน้ำผสมอยู่และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเซลล์และ windows เหมือนอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

ทฤษฎีรามานสเปกโทรสโกปี

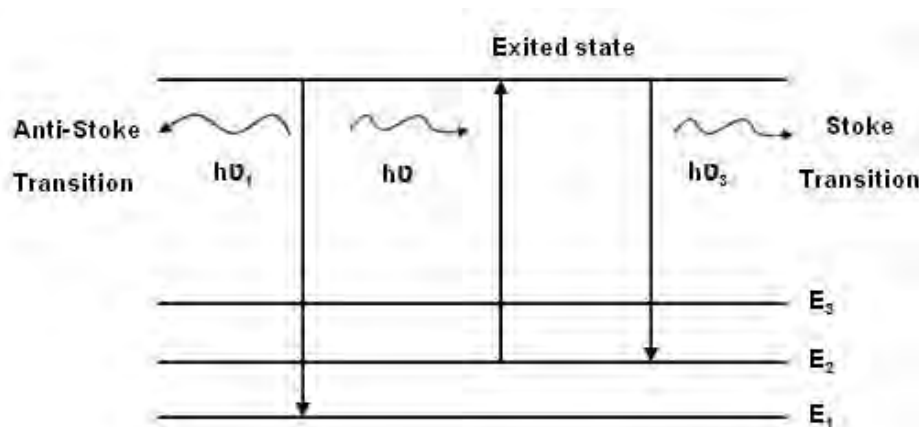
Raman Spectroscopy จะมีหลักการที่ใช้พิจารณาแตกต่างจากกล้องประเภท Rotational Spectroscopy และ Vibration Spectroscopy แต่จะอาศัยหลักการกระเจิงของแสงจากการหมุนของชิ้นงานตัวอย่างที่รับพลังงานเข้าไป วิธีการนี้ถูกคิดค้นโดยนักฟิสิกส์ชาวอินเดียชื่อ C.V. Raman ซึ่งคิดค้นได้ในปี ค.ศ. 1928 จนได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี ค.ศ. 1930 โดยรวมความเป็นไปได้ของ

การสั่นและการหมุนของชิ้นงานตัวอย่างเข้าด้วยกัน โดยพลังงานของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะเกิดการสั่นและการหมุนของโมเลกุลออกมา พลังงานที่คายออกมานั้นอาจจะมากกว่าหรือน้อยกว่าพลังงานตอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นอยู่กับกรณีในการปรับตั้ง Raman Spectroscopy จะมีลักษณะ detector เป็นตัววัดความถี่ของการกระเจิงเรียกว่า การกระเจิงของรามาน (Raman Scattering) โดยที่ต้นกำเนิดพลังงานที่จะทำให้แก๊โมเลกุลจะต้องเป็น monochromatic radiation หรือในบางกรณีอาจใช้เลเซอร์ แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะการวัดการกระเจิงของรามาน [37]

การกระเจิงของรามานนั้นเกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลที่ได้รับพลังงานเข้าไปแล้วถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นแล้วคายพลังงานออกมาในรูปแบบของโฟตอน ซึ่งการคายพลังงานออกมามีการเปลี่ยนแปลงไปจากระดับพลังงานเดิม แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงการเปลี่ยนระดับพลังงานของโมเลกุลอันเนื่องมาจากการสั่น

ระดับพลังงานต่ำแบ่งออกเป็น 3 ระดับ คือ E_1 , E_2 และ E_3 ระดับพลังงานปกติของโมเลกุลอยู่ในภาวะสมดุลที่ระดับพลังงาน E_2 แต่เมื่อได้รับพลังงานโฟตอนจากภายนอกเข้ากระตุ้นโมเลกุลได้รับพลังงานเป็น $h\nu$ หลังจากนั้นได้คายพลังงานออกมาในย่านโฟตอน แต่ในการคายนั้นมีการเปลี่ยนระดับพลังงานไปจากเดิม โดยที่ระดับพลังงานที่คายออกมา $h\nu_3$ นั้นน้อยกว่าตอนที่ได้รับพลังงานเข้าไปทำให้ไปอยู่ในระดับพลังงาน E_3 แสดงว่า $h\nu_3 < h\nu$ ในการเกิดเหตุการณ์นี้เรียกว่า Stoke Transition แต่ถ้าโมเลกุลที่ได้รับพลังงานเข้าไปนั้นคายพลังงานออกมามากกว่าที่ได้รับเข้าไปทำให้ระดับพลังงานเปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำกว่าระดับพลังงานเดิมที่ E_1 แล้วทำการคายพลังงานออกมา $h\nu_1$ แสดงว่า $h\nu_1 > h\nu$ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Anti-Stoke Transition โดยที่ระดับพลังงาน E_1 และ E_3 นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลที่ถูกชนโดยโฟตอนจากภายนอก แล้วทำให้เกิดการสั่นหรือการหมุนของโมเลกุลด้านเคมี ซึ่งการสั่นหรือการหมุนดังกล่าวนั้นจะเป็นค่าเฉพาะของพันธะเคมีภายในโมเลกุลของสารแต่ละชนิด ซึ่งสามารถนำมาเป็นตัวบ่งชี้คุณสมบัติต่างๆ ของวัสดุ รวมไปถึงการหา Crystallographic ของชิ้นงานตัวอย่างด้วย [38]

2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

X. Pu และคณะ [39] การสังเคราะห์วัสดุผสมกราฟีนออกไซด์-ไทเทเนียมไดออกไซด์ (GO-TiO₂, GTHs) จากวิธีการเผาเส้นดาบด้วยเครื่องไมโครเวฟที่พลังงาน 700 W เป็นเวลา 8-60 นาที จากการย่อยสลายด้วย methyl orange เพื่อศึกษาสัญญาณวิทยาและลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม TiO₂-GO ในการสังเคราะห์ GTHs ผลของการทดลองแสดงการรีดักชัน GO จากเทคนิค FT-IR พบว่าหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนได้สลายไป เปรียบเทียบการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของ TiO₂ และ GTHs โดยวัดพื้นที่ผิว (BET surface area) ได้ 54.197 m²/g และ 94.258 m²/g ตามลำดับ พบว่า methyl orange ย่อยสลายได้เพียง 55% วิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าที่มุม $2\theta = 10.5^\circ$ มีระนาบ (002) มีระยะห่างระหว่างผลึก 0.84 nm และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีโดยใช้รามานสเปกโทรสโกปีของ GTHs พบว่าบริเวณตำแหน่งเลขคลื่น 1330 cm⁻¹ (D-band) และ 1588 cm⁻¹ (G-band) ซึ่งเป็นตำแหน่งของโครงสร้างแกรไฟต์

S. Ghasemi และคณะ [40] ศึกษาวัสดุผสมนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์-กราฟีน (TiO_2 -GR) ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการรีดักชันด้วยปฏิกิริยาของแสง วัสดุผสมนาโน TiO_2 -GR หลังจากเติมโลหะที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Pt และ Pd) จากการรีดักชันทางเคมีที่มีไอออนบวกเหมือนกัน ลักษณะเฉพาะของตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่แตกต่างกัน การเพิ่มของ TiO_2 ใน GO จะมีผลต่อการลดลงของขนาดผลึก TiO_2 ส่งผลให้มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน TiO_2 บนแผ่น GR และป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน TiO_2 ในกระบวนการสังเคราะห์ ในการเติม TiO_2 บนพื้นผิว GR มากยิ่งขึ้น เติมโลหะที่เฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีช่วยป้องกันการรวมตัวกันของแผ่น GR และอนุภาคนาโน TiO_2 พิจารณาความยาวคลื่นของแสงมีทิศทางการตอบสนองเลื่อนไปทางแสงสีแดงซึ่งพบทั้งวัสดุผสมนาโน TiO_2 -GR และ M- TiO_2 -GR จากการฉายแสง UV บนอนุภาคนาโน TiO_2 แสดงการรีดิวซ์ GO เป็น GR ซึ่งพันธะ C-OH, C=O และ O=C-OH ได้สลายไปบางส่วน เกิดพันธะ Ti-C และ Ti^{3+} บนพื้นผิวของแผ่น GR จากการวิเคราะห์เทคนิค XPS การเกิดปฏิกิริยาทางแสงประมวลผลได้จากการย่อยสลายในสารละลายทั้ง 2 ชนิดคือ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid และ Reactive Red 195 ภายใต้การฉายรังสี UV และ visible พบว่าวัสดุผสมนาโน M- TiO_2 -GR แสดงสมบัติทางแสงได้อย่างดีเยี่ยม ทั้งในส่วนของการ UV และ visible ยืนยันผลของ GR จากการเติมโลหะมีตระกูลในอนุภาคนาโน TiO_2 ที่มีการให้อิเล็กตรอนมากยิ่งขึ้น

Y. Fan และคณะ [41] ศึกษาการพัฒนาวิธีการเตรียมวัสดุผสมระหว่าง TiO_2 -GR โดยให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของการเตรียมวัสดุผสมจาก FT-IR, XRD และ SEM จากการตรวจวัด TiO_2 -GR ด้วยขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (GCE) แสดงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่โดดเด่นและกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของสารไตรพามีนกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เนื่องจากการเติมกรดแอสคาร์บิกทำให้เกิดอิเล็กตรอนในขั้วอิเล็กโทรดเพิ่มมากขึ้น ผลที่ได้พบว่าสารไตรพามีนมีความว่องไวต่อไฟฟ้าเคมีที่ดี แสดงว่าวัสดุผสม TiO_2 -GR มีความเป็นไปได้ที่จะประยุกต์ใช้ในสมบัติทางไฟฟ้าของตัวเซนเซอร์และตัวตรวจวัดทางชีวภาพ เนื่องจาก GR มีการนำไฟฟ้าได้ดีในระนาบเดียว ซึ่งมีการยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ของคาร์บอนอะตอม

J. Shen และคณะ [42] ศึกษาความว่องไวและประสิทธิภาพจากการสร้าง poly (diallyldimethylammoniumchloride) (PDDA) ช่วยรีดิวซ์แผ่น GO-TiO₂ ในสารลดแรงตึงผิว PDDA ใช้เป็นตัวรีดิวซ์และทำให้แผ่นนาโน GR มีการก่อตัวของ TiO₂ วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะจากการเตรียม TiO₂-GO จากสเปกตรัม FT-IR พบ peak ที่เลขคลื่น 1450 cm⁻¹ และ 3450 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ C-O และ C=O ตามลำดับ เทคนิค XRD พบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ = 26° และมีระนาบ (002) มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบ 0.34 nm เทคนิค XPS ในระดับชั้นพลังงานของคาร์บอน 1s พบหมู่ฟังก์ชัน C-C, C=C และ C-H ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.0 287.7 และ 289.2 eV เทคนิค TGA พบว่า TiO₂-GO มีการสูญเสียน้ำหนักไป 80% ของน้ำหนักทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 700 °C จากเทคนิค TEM แสดงสัญญาณวิทยาของอนุภาคนาโน TiO₂ กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของแผ่น GO และวิเคราะห์ความสูง-ต่ำของพื้นผิวอะตอมด้วยเทคนิค AFM พบว่าอนุภาคนาโน TiO₂ มีความสูงประมาณ 10 nm บนพื้นผิวของ GO สิ่งที่น่าสนใจคือ วัสดุผสม TiO₂-GO แสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตีเชื่อมเมื่อกระตุ้นด้วยแสง UV ในการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน

J. Guo และคณะ [43] ประสบความสำเร็จในการใช้เครื่องอัลตราโซนิคควบคุมการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน TiO₂ บนชั้นของแผ่น GR โดยใช้เวลา 3-4 ชั่วโมง สมบัติทางแสงของวัสดุผสม GR-25%wt TiO₂ ดีกว่า TiO₂ บริสุทธิ์ อนุภาคนาโน TiO₂ มีขนาดเล็กมากและกระจายตัวอยู่บนแผ่นกราฟีน มีการให้อิเล็กตรอนของ TiO₂ จากการรีดิวซ์เกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอน-โฮล ผลของเทคนิค XRD แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ = 25.5° เทคนิค TGA พบว่า GR-TiO₂ สูญเสียน้ำหนักไป 75% ของน้ำหนักทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 700-900 °C เทคนิค SEM และ TEM แสดงอนุภาคนาโนของ TiO₂ กระจายตัวอยู่บนแผ่น GR มีขนาดอนุภาคนาโนของ TiO₂ เฉลี่ยประมาณ 4-5 nm วัดพื้นที่ผิว GR- TiO₂ พบว่ามีพื้นที่ผิวของอนุภาค 49 m²/g และจากเทคนิค FT-IR พบหมู่ฟังก์ชัน C-OH ที่เลขคลื่น 3419.7 cm⁻¹ และเกิดการดูดกลืน peak ของแผ่น GR ที่เลขคลื่น 1569.6 cm⁻¹ พบหมู่ฟังก์ชัน Ti-O-C

B.Y. Sze และคณะ [44] ศึกษาการเตรียมวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์-กราฟีนออกไซด์ (TiO₂-GO) ด้วยวิธีทางความร้อน เพื่อศึกษาสัญญาณวิทยาและลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม TiO₂-GO การวิเคราะห์การดูดกลืนแสง (UV-Vis) พบว่าวัสดุผสม TiO₂-GO สามารถดูดกลืนแสงได้ในช่วงความ

ยาวคลื่น 227-300 nm สเปกตรัมของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม $2\theta = 26^\circ$ ระบาย (002) ตรงกับ JCPDS หมายเลข 71-1167 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM พบว่าวัสดุผสม 120 RGO/ TiO_2 , 150 RGO/ TiO_2 , 180 RGO/ TiO_2 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20.4 ± 3.9 , 20.5 ± 4.7 และ 21.3 ± 3.5 nm ตามลำดับ เทคนิค TGA แสดงวัสดุผสมนาโน $\text{TiO}_2\text{-GO}$ มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า GO เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยวัสดุผสม 120 RGO/ TiO_2 , 150 RGO/ TiO_2 , 180 RGO/ TiO_2 มีการสูญเสียน้ำหนักไปร้อยละ 14.1, 7.9 และ 3.5 ตามลำดับ ที่วัสดุผสม 180 RGO/ TiO_2 มีการสูญเสียน้ำหนักน้อย เนื่องจากมีการเกาะกลุ่มของออกซิเจนรูปร่างบริเวณขอบของแผ่น GO

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ศึกษาการเพิ่มอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์

การวิจัยนี้มีขอบเขตการวิจัยคือ การศึกษาการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยผ่านคลื่นไมโครเวฟ โดยศึกษาอิทธิพลของการเพิ่มอัตราส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในวัสดุผสมนาโนกราฟีนออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างผลึกและสมบัติทางแสง ศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ Raman spectrometry ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer เพื่อให้การดำเนินการวิจัยเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของการวิจัย ผู้วิจัยจึงได้ดำเนินการวิจัย ดังนี้

เครื่องมือ

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 ADVANCE ผลิตโดยบริษัท BRUKER AXS ประเทศเยอรมัน
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM 6335 F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
3. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) รุ่น JEOL JSM 6335 F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
4. เครื่องตรวจสอบประเภทของวัสดุด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectrometer) รุ่น T64000 ผลิตโดยบริษัท HORIBA JOBIN YVON ประเทศฝรั่งเศส
5. เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) รุ่น TENSOR 27 ผลิตโดยบริษัท Bruker Optik ประเทศสหพันธรัฐเยอรมัน

6. เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) รุ่น SPE CORD 40 ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon ประเทศฝรั่งเศส

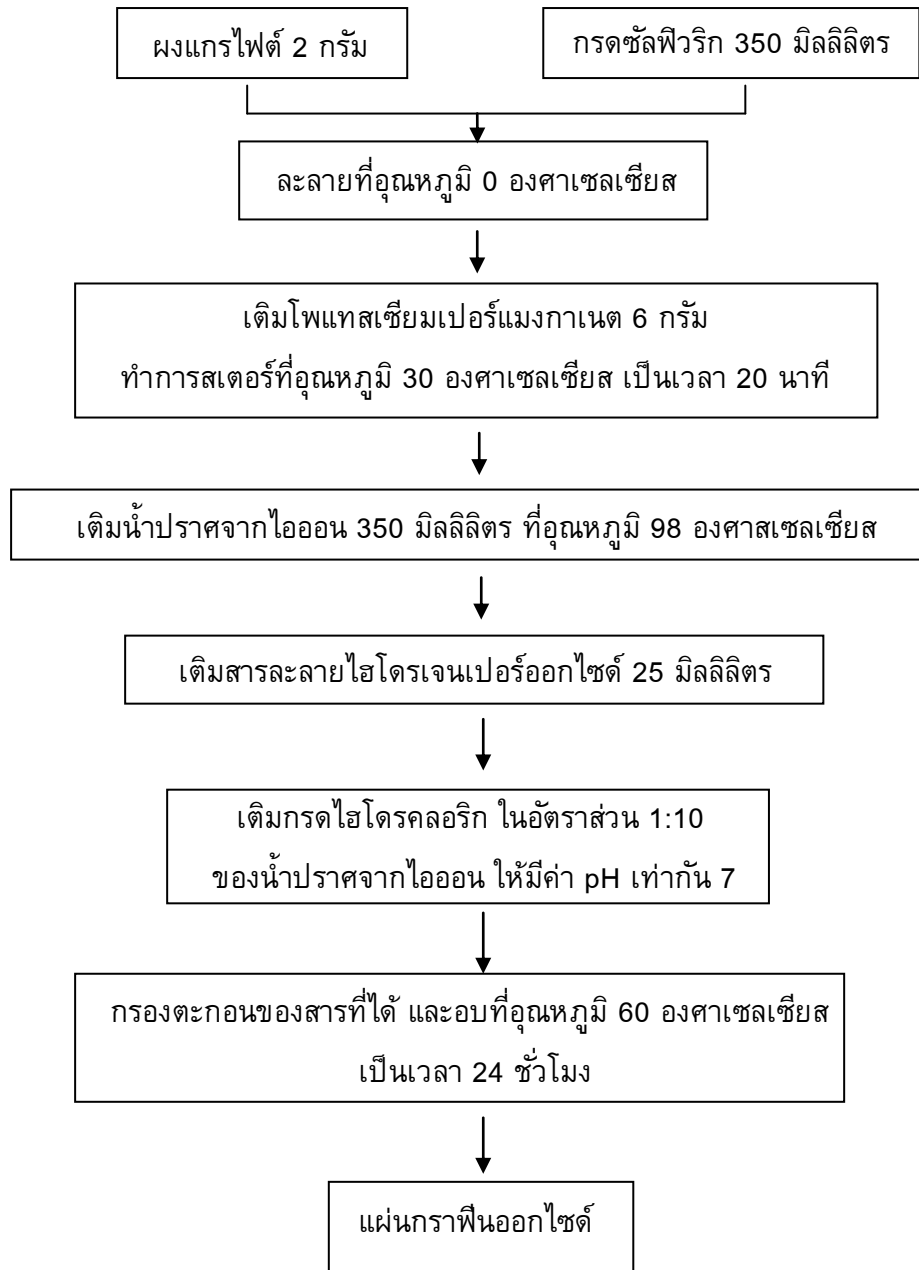
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงแกรไฟต์ (Graphite Powder) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid, H_2SO_4) 98% ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
3. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium Permanganate, $KMnO_4$) ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ประเทศนิวซีแลนด์
4. โซเดียมไนเตรต (Sodium Nitrate, $NaNO_3$) ผลิตโดยบริษัท Quality Reagent Chemical Product (QReC) ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) 30% ผลิตโดยบริษัท MERCK ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน
6. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water; DI Water) ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
7. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)
8. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid, HCl) 37% ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย
9. เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) 95 % ผลิตโดยบริษัทองค์การสุรา กรมสรรพสามิต ประเทศไทย
10. เกลือแกงบริสุทธิ์ (Sodium Chloride, NaCl) 99.9% ผลิตโดยบริษัทปทุมทิพย์ ประเทศไทย
11. น้ำแข็ง

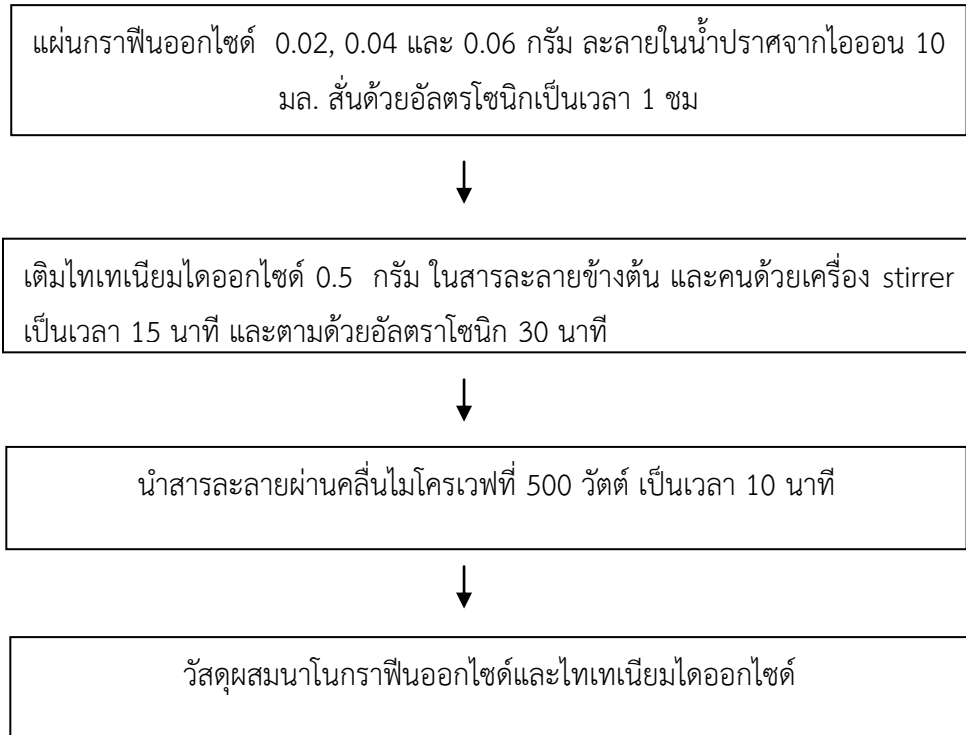
วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. หลอดทดลอง
2. ที่คีบสาร
3. ปีกเกอร์ขนาด 20, 80, 100 และ 1000 มิลลิลิตร
4. ช้อนตักสาร
5. แ่งแก้วคนสาร
6. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Denver Instrument รุ่น TP-214 ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic)
8. ตู้อบสาร (Oven) ผลิตโดยบริษัท Binder รุ่น ED53 ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน
9. เครื่องไมโครเวฟ ผลิตโดยบริษัท Sumsung รุ่น MW71B ประเทศไทย
10. เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) ผลิตโดยบริษัท IKA รุ่น C-MAG HS 7 ประเทศมาเลเซีย
11. ครกหยกสำหรับบดสาร (Agate Mortar)
12. ถ้วยอะลูมินา (Alumina Crucible)
13. กระจกตวงขนาด 10 มิลลิลิตร
14. ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร
15. หลอดหยด (Dropper)
16. กระจกทรง
17. แ่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic Bar)

วิธีการทดลอง



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO

การศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$

การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาบดให้ละเอียด จากนั้นบรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (Sample holder) ของเครื่อง X-ray Diffractometer แล้วนำกระจกสไลด์มาปิดผิวหน้าของสารตัวอย่างให้เรียบแล้วนำไปวิเคราะห์ในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10-80 องศา นำข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับ The Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS)

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปริมาณเล็กน้อยใส่ลงในสารละลายเอทานอล สั่นอนุภาคของแข็งให้กระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เตรียมสตั๊บ (Stub) รองรับสารตัวอย่าง โดยนำแผ่นทองแดงมาปิดลงบนพื้นผิวสตั๊บ จากนั้นดูดสารตัวอย่างมาหยดลงบนแผ่นทองแดง 1-2 หยด ให้ความร้อนจนแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วฉาบผิวสารตัวอย่างด้วยอนุภาคทอง โดยใช้เครื่อง Sputter Coater เป็นเวลา 30 วินาที เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พร้อมทั้งเลือกจุดหรือพื้นที่ในการตรวจสอบชนิดและสัดส่วนปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS

การวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปริมาณเล็กน้อยมาบดให้ละเอียด ผสมกับ KBr ในอัตราส่วน 1:40 บดให้ละเอียดจนผสมเข้ากัน จากนั้นนำมาอัดเป็นแผ่น โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิคความดัน 10 ตัน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer รุ่น TENSOR 27 ผลิตโดยบริษัท Bruker Optik ประเทศเยอรมัน

การวิเคราะห์โดยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปริมาณเล็กน้อยบดให้ละเอียด ละลายในสารละลายเอทานอล และสั่นให้อุณหภูมิของแข็งกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นนำสารละลายที่ได้ใส่ในเซลล์ (Cell) โดยให้ด้านใสหันไปทางที่แสงเคลื่อนที่ผ่าน วัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นจาก 300-1000 นาโนเมตร ในเครื่องวิเคราะห์ UV-Visible Spectrometer รุ่น SPE CORD 40 ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon ประเทศฝรั่งเศส

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปริมาณเล็กน้อยมาวางบนแผ่นสไลด์ แล้วใช้แสงเลเซอร์ซึ่งมีความยาวคลื่น 514.5 นาโนเมตร และมีค่ากำลัง 7.5 วัตต์ โฟกัสลงไปยังพื้นที่ที่ต้องการวิเคราะห์ โดยใช้ Microscope เป็นตัวปรับโฟกัส

บทที่ 4

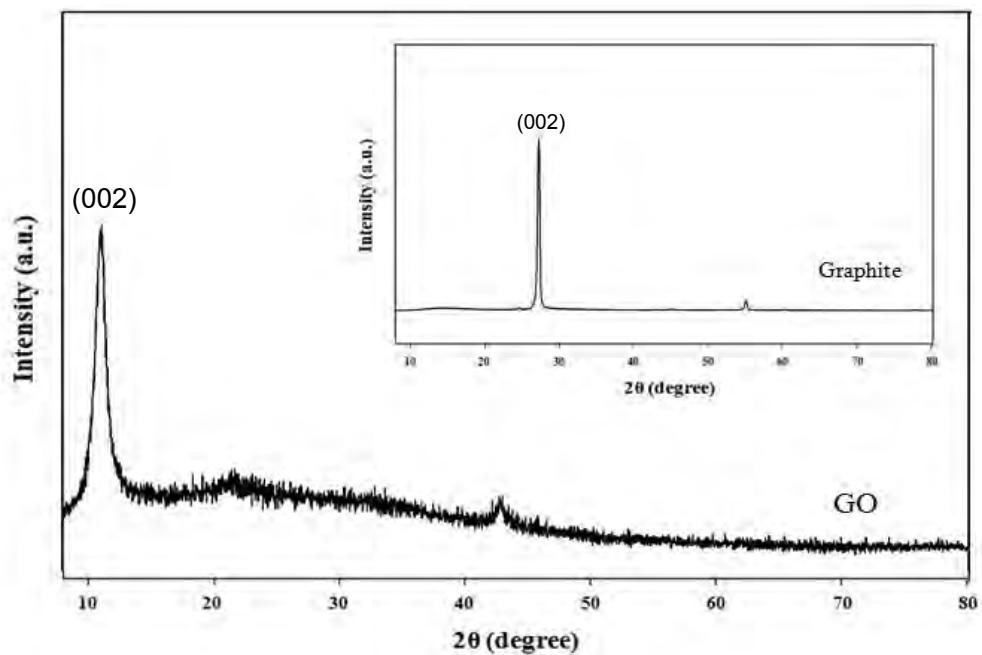
ผลการวิจัย

4.1 วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

ศึกษาองค์ประกอบเฟสและโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ด้วยวิธี Hummers method โดยมีผงแกรไฟต์เป็นสารตั้งต้น

4.1.1 แกรไฟต์ (Graphite) และกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์ (GO) แสดงดังรูปที่ 4.1



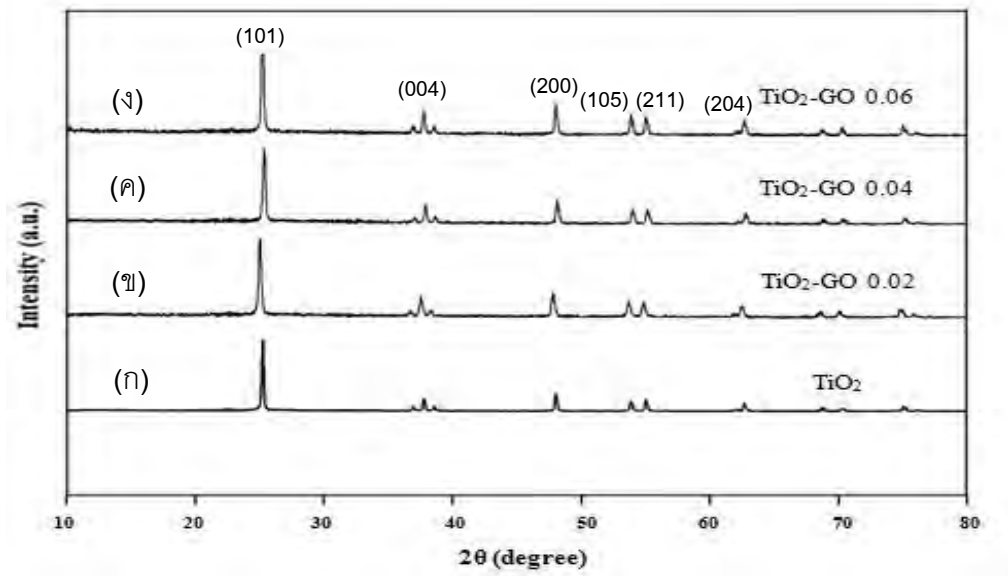
รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์

จากรูปที่ 4.1 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของแกรไฟต์ที่มุม $2\theta = 26.6^\circ$ ตรงกับระนาบ (002) เมื่อคำนวณโดยใช้สมการ Bragg's Law พบว่ามีระยะห่างระหว่างระนาบผลึก 0.335 นาโนเมตร สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของ GO ที่มุม $2\theta = 11.8^\circ$ ตรงกับระนาบ (002) มีระยะห่างระหว่างผลึก 0.75 นาโนเมตร สอดคล้องกับงานวิจัยของ S. Ghasemi และคณะ ที่สังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุผสมนาโน TiO_2 -GO จากการเกิดโฟโตแคตาไลติกด้วยโลหะเฉื่อย [10] บ่งบอกถึงการเกาะกลุ่มกันของออกซิเจนอยู่รอบๆ แผ่นกราฟีนออกไซด์อย่างหลวมๆ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งในงานวิจัยของ T.A. Pham และคณะ ได้ขนาดของระยะห่างระหว่างระนาบผลึกหลังจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใกล้เคียงกัน [3] ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นเปลี่ยนจาก 0.335 นาโนเมตร เป็น 0.75 นาโนเมตร ส่วนที่ไม่เกิดการเลี้ยวเบนจากผลึกของแกรไฟต์ เกิดจากการซ้อนกันอย่างไม่เป็นระเบียบของแผ่น GO เหมือนดังโครงสร้างแกรไฟต์

4.1.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) และวัสดุผสม TiO₂-GO

ศึกษาองค์ประกอบเฟสและโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของ TiO₂ และวัสดุผสม TiO₂-GO ที่ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม แสดงดังรูปที่

4.2



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ (ก) TiO₂ และวัสดุผสม TiO₂-GO ที่

(ก) GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม

รูปแบบ XRD ของ TiO₂ และวัสดุผสมระหว่าง TiO₂-GO โดยมี 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของวัสดุผสมดังกล่าวที่มุม $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0$ และ 54.5° ตรงกับระนาบ (101), (004), (200), (105) และ (211) สเปกตรัมหลักมีระยะห่างระหว่างผลึก 0.35 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ TiO₂ ที่มีโครงสร้างอะนาเทส ตรงกับ JCPDS หมายเลข 21-1272 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Fan และคณะ การเตรียมวัสดุผสมนาโน TiO₂-GO ด้วยวิธีทางความร้อน [41] และพบว่าไม่ปรากฏสเปกตรัมของ GO เนื่องจากปริมาณ GO ที่เติมในวัสดุผสม TiO₂-GO มีปริมาณน้อย อีกทั้งยังมีอนุภาคขนาดเล็ก หากพบสเปกตรัมของ GO จะปรากฏที่มุม $2\theta = 10-12^\circ$ ดังงานวิจัยของ V. Stengl และคณะ ซึ่งศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมนาโน TiO₂-GO [45]

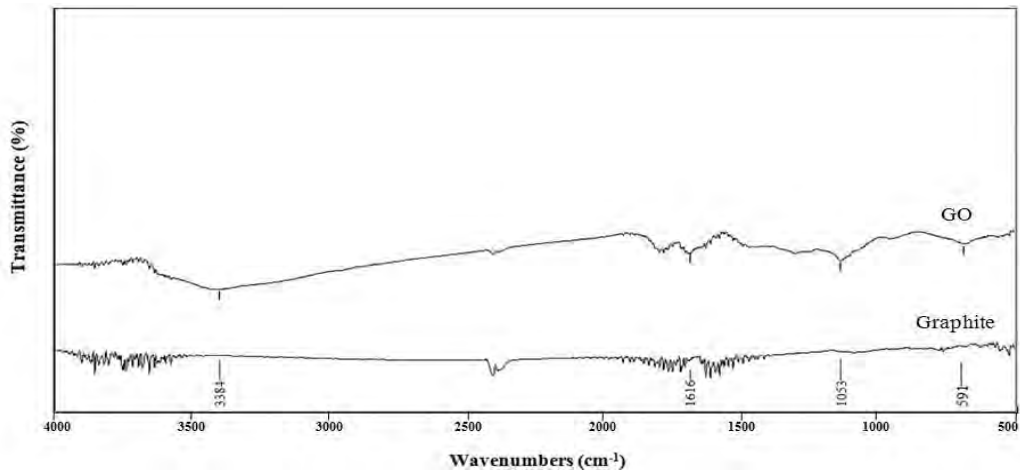
4.2 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องวิเคราะห์สารด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จากการสังเคราะห์ กราฟีนออกไซด์โดยวิธี Hummers method และการสังเคราะห์วัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที

4.2.1 แกรไฟต์ (Graphite) และกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)

สเปกตรัมการวิเคราะห์สารด้วย FT-IR ของแกรไฟต์ และกราฟีนออกไซด์ (GO) แสดงดังรูปที่

4.3



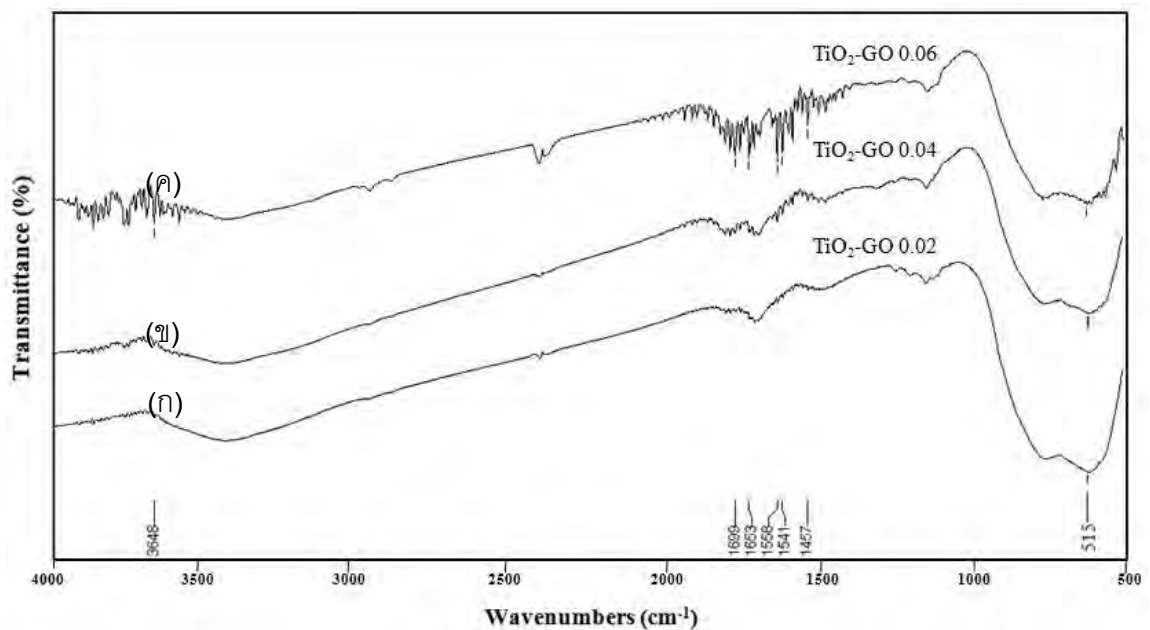
๔.๓

รูปที่ 4.3 สเปกตรัมของแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์

จากรูปที่ 4.3 สเปกตรัม FT-IR ของ GO ที่เลขคลื่น 3384 ต่อเซนติเมตร สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี (-OH) และที่เลขคลื่น 1616 และ 1053 ต่อเซนติเมตร สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิก (C=O) และ (C-O) ตามลำดับ ซึ่งจะเกิดขึ้นบริเวณขอบของแผ่น GO ดังผลงานวิจัยของ X. Pu และคณะ ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุผสมนาโน TiO₂-GO จากเทคนิคการเผาเส้นดาบด้วยเครื่องไมโครเวฟ [9]

4.2.2 วัสดุผสม TiO₂-GO

สเปกตรัม FT-IR ของวัสดุผสม TiO₂-GO ที่ปริมาณ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัมและ 0.06 กรัม วิเคราะห์โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมของวัสดุผสม TiO₂-GO ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม

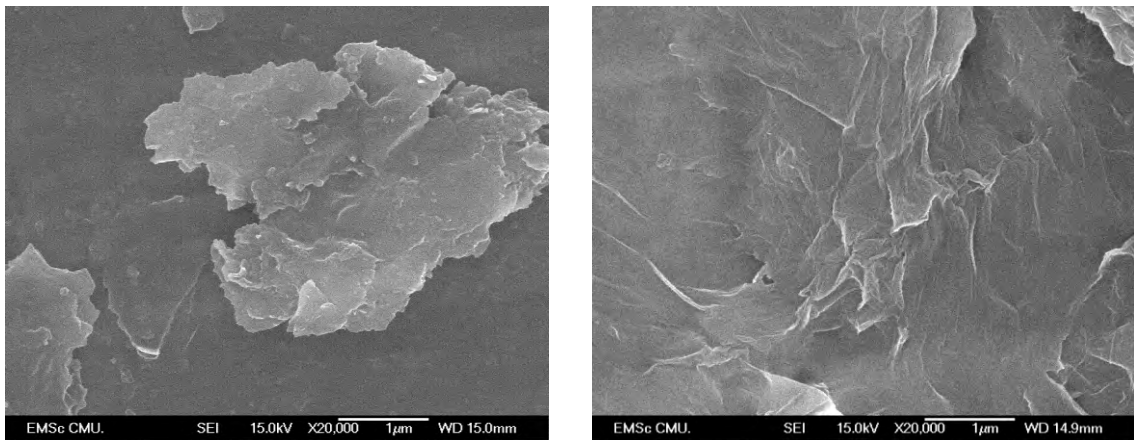
และ (ค) GO = 0.06 กรัม

จากรูปที่ 4.4 สเปกตรัม FT-IR ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่เลขคลื่น 1653 และ 1457 ต่อเซนติเมตร ปรากฏหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซี ($\text{C}=\text{O}$) และ ($\text{C}-\text{O}$) ตามลำดับ เหมือนกันกับ GO ที่เลขคลื่น 3648 ต่อเซนติเมตร ปรากฏหมู่ฟังก์ชันอัลคิล ($\text{O}-\text{H}$) และสเปกตรัมที่เลขคลื่น 515 ต่อเซนติเมตร เกิดพันธะระหว่าง $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของพันธะ $\text{Ti}-\text{O}$ จากการเติม TiO_2 ลงในวัสดุผสมดังกล่าว สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ X. Pu และคณะ ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุผสมนาโน $\text{TiO}_2\text{-GO}$ จากเทคนิคการเผาเส้นดาบด้วยเครื่องไมโครเวฟ [9]

4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวแกรไฟต์และกราฟีนออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.5

4.3.1 แกรไฟต์ (Graphite) และกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)



(ก)

(ข)

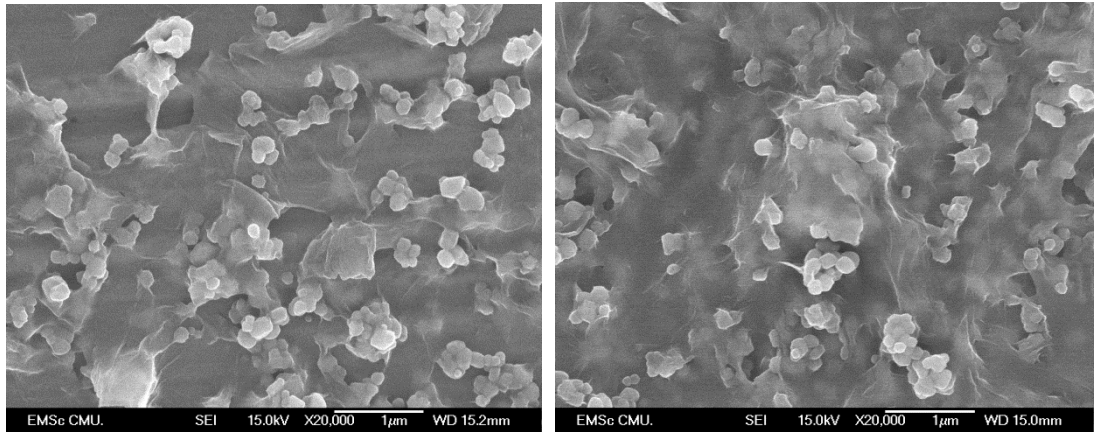
รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(ก) แกรไฟต์ และ (ข) กราฟีนออกไซด์

ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของแกรไฟต์และ GO พบว่าแผ่นแกรไฟต์มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ส่วนแผ่น GO มีลักษณะเป็นริ้วๆ เหมือนกระดาษที่ยับ เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจากแกรไฟต์เป็นกราฟีนออกไซด์ ด้วยวิธี Hummers method

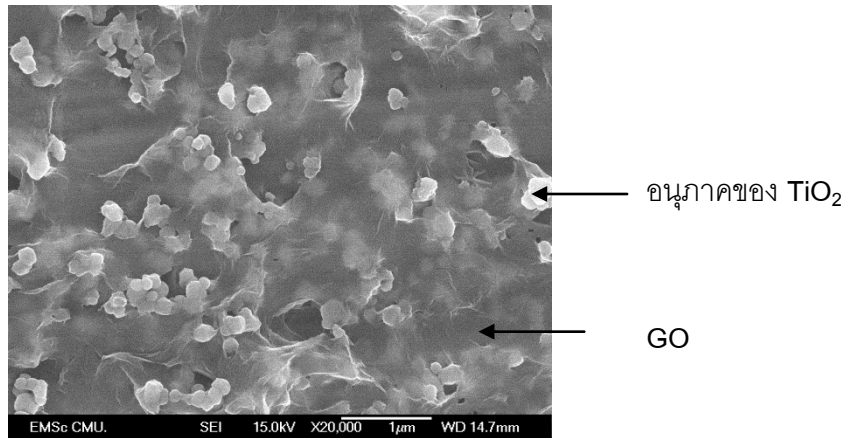
4.3.2 วัสดุผสม TiO_2 -GO

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวจากเทคนิคการสัณดาปด้วยไมโครเวฟของวัสดุผสม TiO_2 -GO ที่ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.6



(ก)

(ข)



(ค)

รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO_2 -GO ที่ (ก)

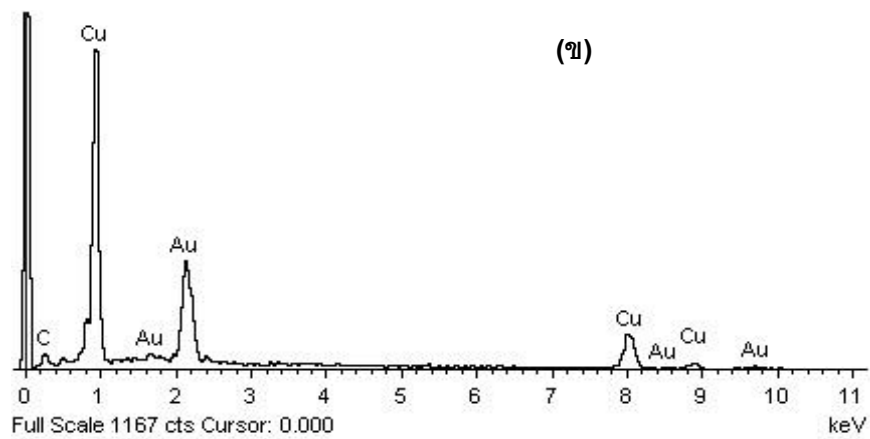
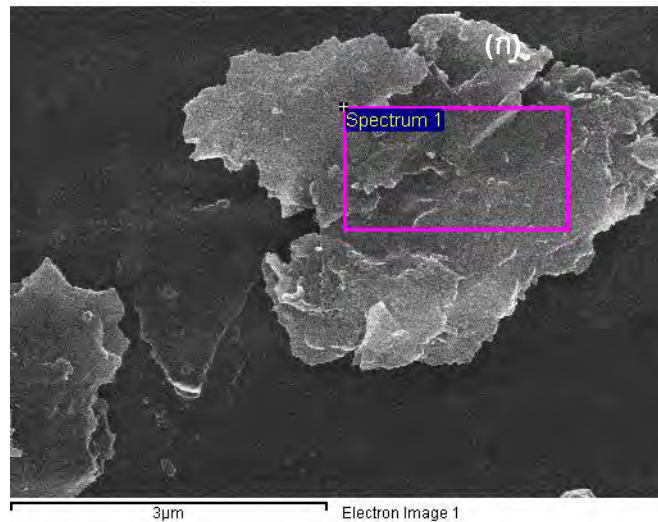
GO = 0.02 กรัม, (ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม

ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของวัสดุผสม TiO_2 -GO ที่เติม GO เท่ากับ 0.02 0.04 และ 0.06 กรัม สังเกตบริเวณที่เป็นสีขาวคือ อนุภาค TiO_2 กระจายตัวเกาะบน พื้นผิวของ GO และสังเกตเห็นแผ่น GO ปกคลุมอนุภาค TiO_2 จากการสันดาปด้วยเทคนิคไมโครเวฟ

4.4 เทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

ศึกษาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของแกรไฟต์ แสดงดังรูปที่ 4.7

4.4.1 แกรไฟต์ (Graphite)



รูปที่ 4.7 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแกรไฟต์

และ (ข) สเปกตรัมของธาตุของแกรไฟต์

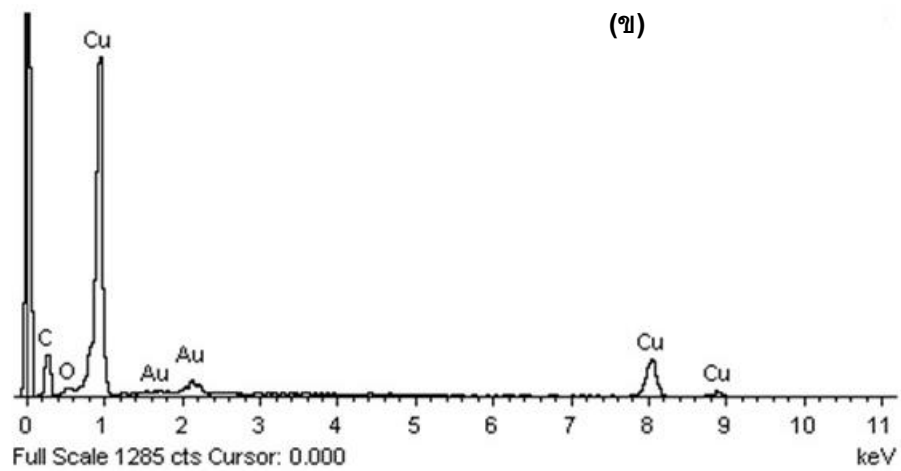
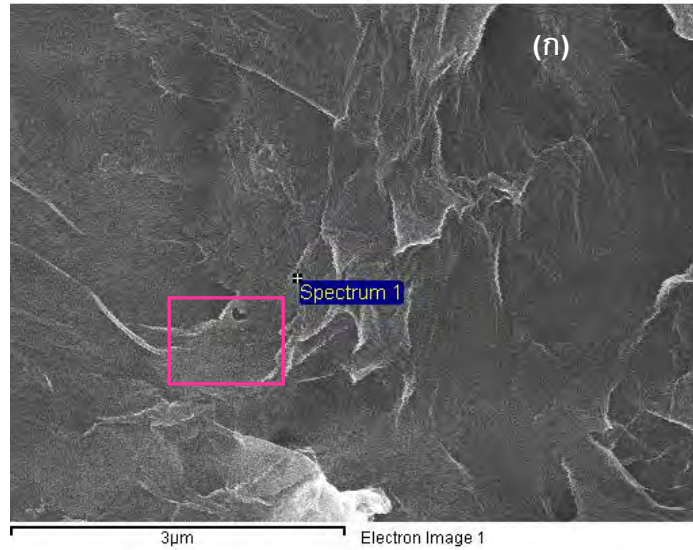
ตารางที่ 3.1 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของแกรไฟต์

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยอะตอม
C K	6.82	36
Cu K	50.33	50.21
Au M	42.85	13.79
รวม	100	

จากรูป 4.7 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของแกรไฟต์ พบว่าแผ่นแกรไฟต์มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ทับกันหลายๆ ชั้น จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นเทพสำหรับเตรียมชิ้นงาน และทอง (Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนผิวแกรไฟต์เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า และจากตาราง 3.1 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนจะมีปริมาณสูงที่สุด คือ 6.82

4.4.2 กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide)

จากการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ ศึกษาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของแผ่นกราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของกราฟีนออกไซด์ และ (ข) สเปกตรัมของธาตุที่พบบนกราฟีนออกไซด์

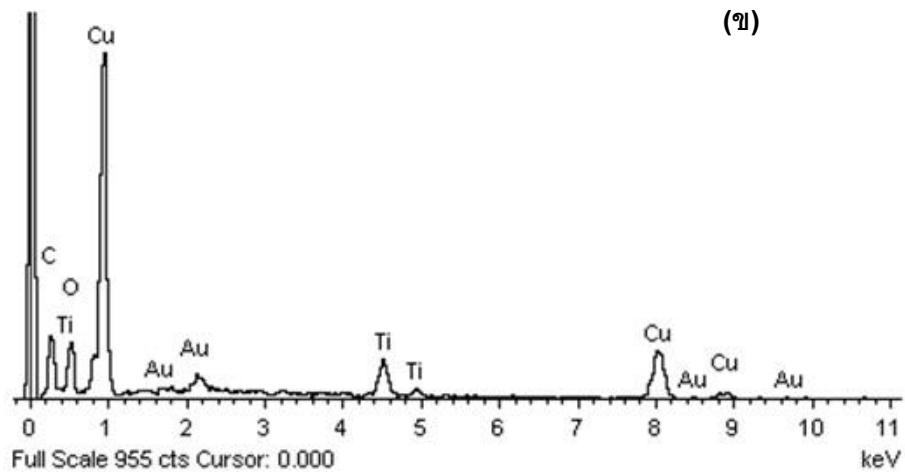
ตารางที่ 3.2 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของแผ่นกราฟีนออกไซด์

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยอะตอม
C K	45.1	75.78
O K	8.09	10.21
Cu K	42.81	13.6
Au M	4	0.41
รวม	100	

จากรูป 4.8 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของ GO พบว่าแผ่น GO มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้นๆ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นออกซิเจน (O) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ ทองแดง (Cu) เป็นเทพสำหรับเตรียมตัวอย่าง และทอง (Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนพื้นผิว GO เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า และจากตาราง 3.2 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนจะมีปริมาณสูงที่สุด คือ 45.1

4.4.3 วัสดุผสม TiO_2 -GO (มี GO = 0.02 กรัม)

การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO_2 -GO โดยมี GO เท่ากับ 0.02 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟ ที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ศึกษาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของวัสดุผสม TiO_2 -GO แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม

TiO_2 -GO ที่ GO = 0.02 กรัม และ (ข) สเปกตรัมของธาตุนับวัสดุผสม TiO_2 -GO

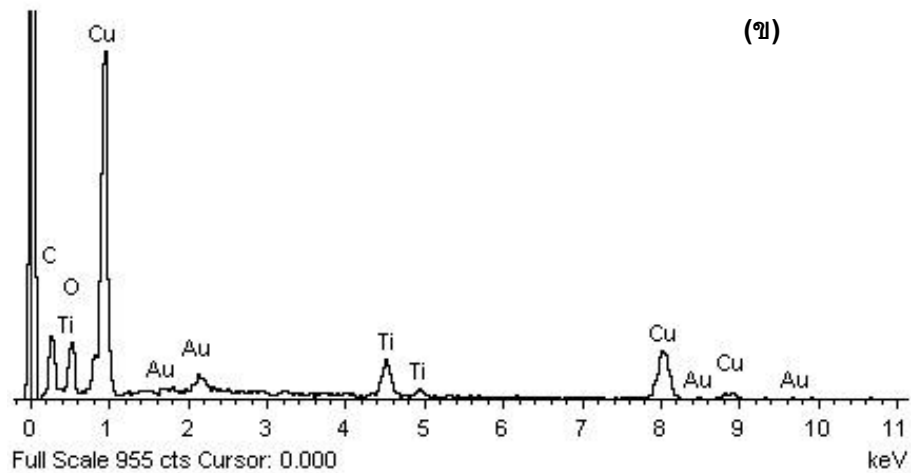
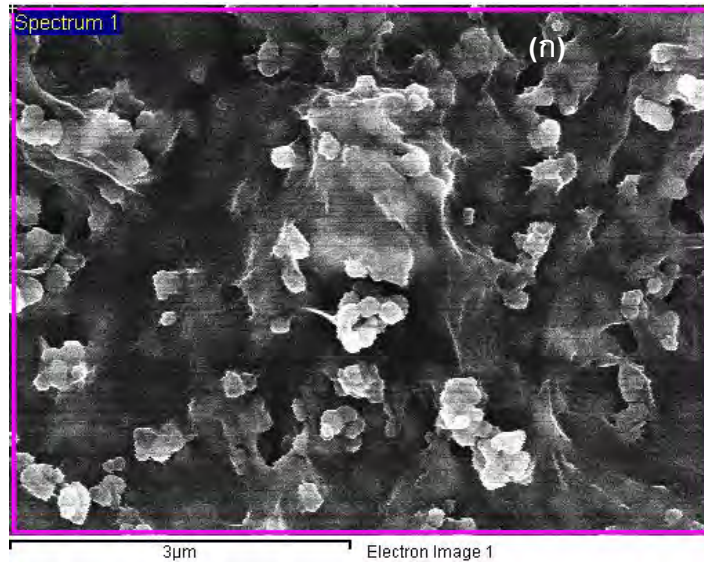
ตารางที่ 3.3 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม TiO_2 -GO โดยมี GO = 0.02 กรัม

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยอะตอม
C K	17.06	46.77
O K	7.53	15.5
Ti K	3.36	2.31
Cu K	66.58	34.51
Au M	5.47	0.92
รวม	100	

จากรูป 4.9 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของวัสดุผสม TiO_2 -GO 0.02 กรัม พบว่ามีอนุภาค TiO_2 กระจายตัวเกาะบนพื้นผิวของ GO จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ออกซิเจน (O) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ ไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เติมเพื่อสังเคราะห์วัสดุผสม TiO_2 -GO ทองแดง (Cu) เป็นเทพสำหรับเตรียมตัวอย่าง และทอง (Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนผิวของวัสดุผสม TiO_2 -GO เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า โดยวิธีการสังเคราะห์ TiO_2 -GO จะอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที และจากตาราง 3.3 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนจะมีปริมาณสูงที่สุด คือ 17.06

4.4.4 วัสดุผสม TiO₂-GO (มี GO = 0.04 กรัม)

การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO โดยมี GO เท่ากับ 0.04 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ศึกษาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของวัสดุผสม TiO₂-GO แสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม

TiO₂-GO ที่ GO = 0.04 กรัม และ (ข) สเปกตรัมของธาตุบนวัสดุผสม TiO₂-GO

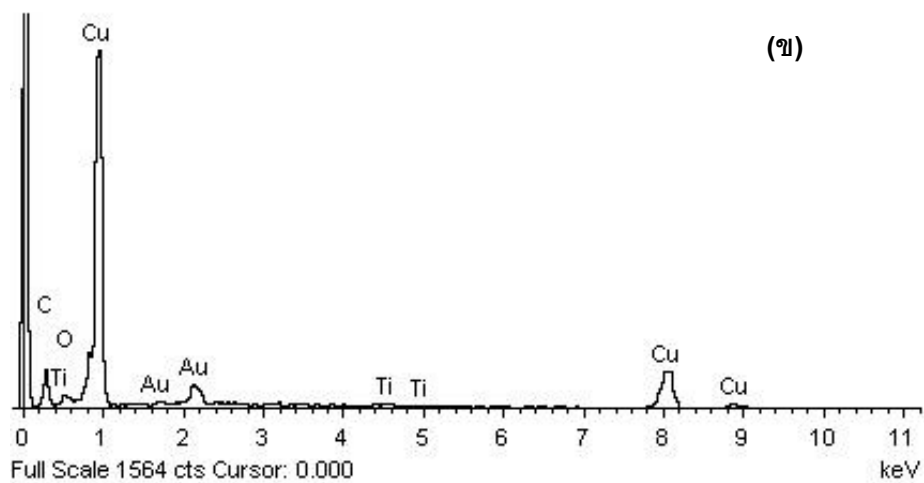
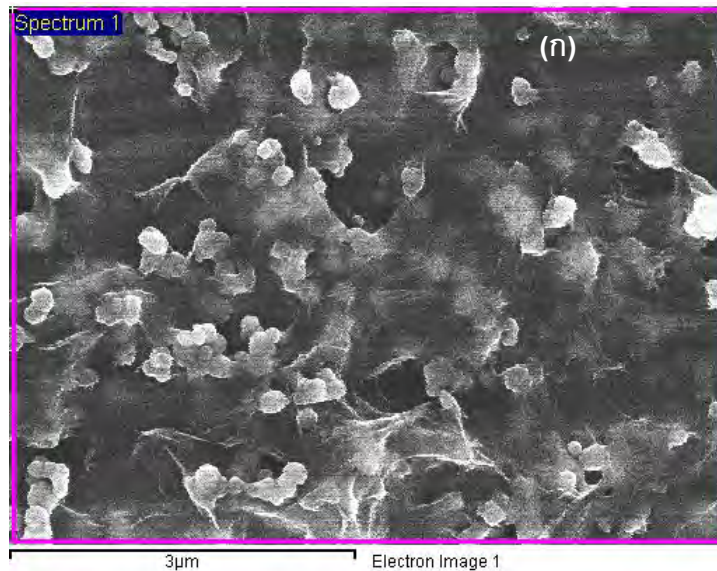
ตารางที่ 3.4 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม TiO₂-GO โดยมี GO = 0.04 กรัม

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยอะตอม
C K	21.78	49.95
O K	12.7	21.87
Ti K	7.86	4.52
Cu K	53.12	23.03
Au M	4.54	0.64
รวม	100	

จากรูป 4.10 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของวัสดุผสม TiO₂-GO 0.04 กรัม พบว่ามีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายตัวเกาะบนพื้นผิวของแผ่น กราฟีนออกไซด์ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ออกซิเจน (O) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ ไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เติมเพื่อสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO ทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นเทพสำหรับเตรียมชิ้นงาน และทอง(Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนผิวของวัสดุผสม TiO₂-GO เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO อาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที และจากตาราง 3.4 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนจะมีปริมาณสูงที่สุด คือ 21.78

4.4.5 วัสดุผสม TiO_2 -GO (มี GO = 0.06 กรัม)

การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO_2 -GO โดยมี GO เท่ากับ 0.06 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ศึกษาองค์ประกอบธาตุหรือองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของวัสดุผสม TiO_2 -GO แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุผสม TiO_2 -GO ที่ GO = 0.06 กรัม (ข) สเปกตรัมของธาตุนิวเคลียสของวัสดุผสม TiO_2 -GO

ตารางที่ 3.5 แสดงร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอมของธาตุองค์ประกอบของวัสดุผสม TiO₂-GO โดยมี GO = 0.06 กรัม

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ร้อยละโดยอะตอม
C K	24.03	62.23
O K	2.39	4.65
Ti K	0.7	0.46
Cu K	63.8	31.23
Au M	9.07	1.43
รวม	100	

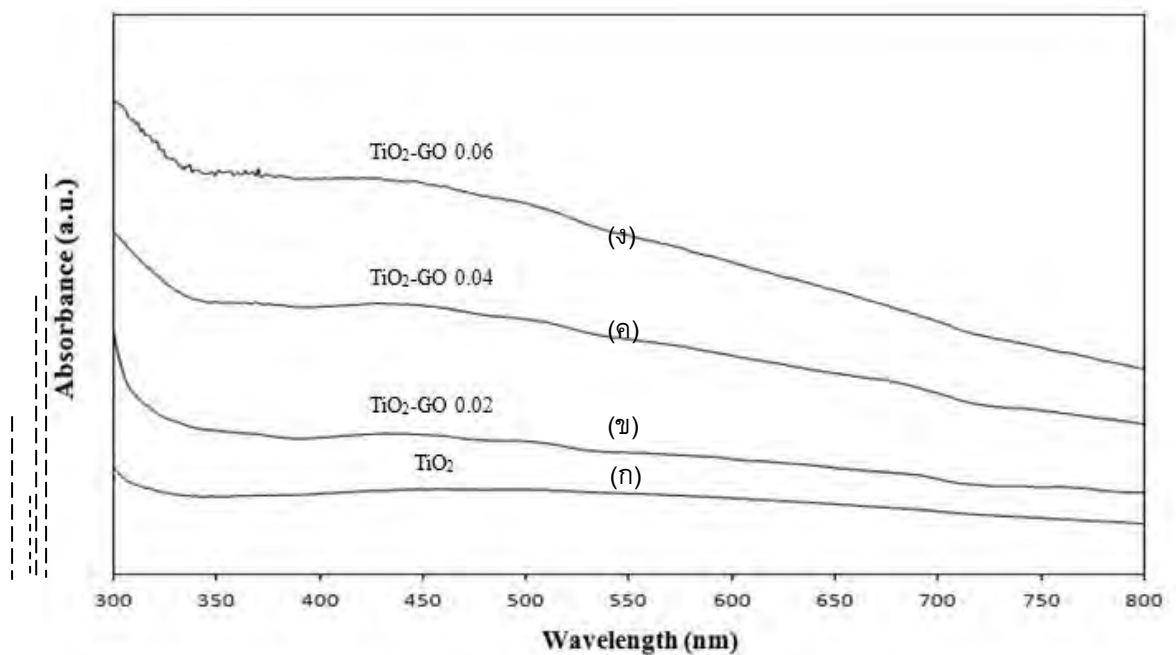
จากรูป 4.11 ผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ของวัสดุผสม TiO₂-GO 0.06 กรัม พบว่ามีอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์กระจายตัวเกาะบนพื้นผิวของแผ่นกราฟีนออกไซด์ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ พบธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ออกซิเจน (O) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ ไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เติมเพื่อสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO ทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นเทพสำหรับเตรียมตัวอย่าง และทอง (Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนผิวของวัสดุผสม TiO₂-GO เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า การสังเคราะห์วัสดุผสม TiO₂-GO อาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที และจากตาราง 3.5 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอนจะมีปริมาณสูงที่สุด คือ 24.03

4.5 วิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS)

ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ของ TiO_2 และ วัสดุผสม TiO_2 -GO โดยมีปริมาณของ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟ ที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที

4.5.1 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสง

วิเคราะห์ช่วงการดูดกลืนแสงของ TiO_2 และวัสดุผสม TiO_2 -GO โดยมีปริมาณ GO เพิ่มขึ้น เป็น 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม แสดงดังรูปที่ 4.12

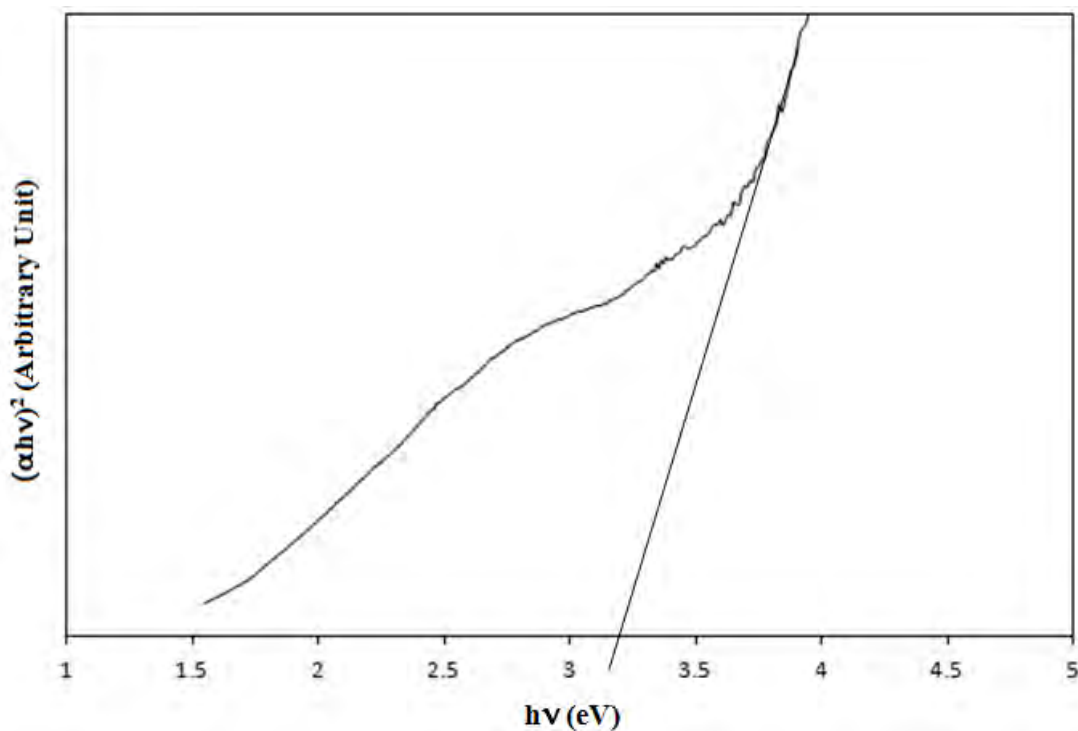


รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (ก) TiO_2 , วัสดุผสม TiO_2 -GO ที่ (ข) GO = 0.02 กรัม, (ค) GO = 0.04 กรัม และ (ง) GO = 0.06 กรัม

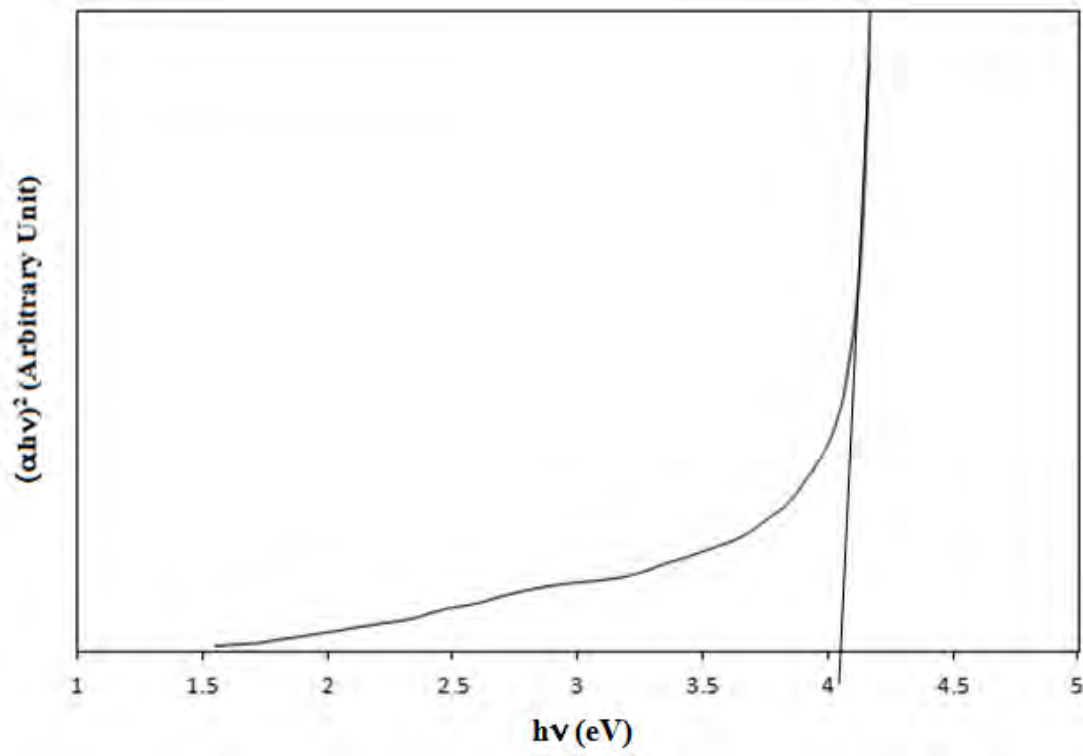
สเปกตรัมแสดงการตรวจวัดการดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร พบว่า TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งตรงกับผลงานวิจัยของ Z.S. Wu และคณะ ซึ่งศึกษาวัสดุผสม กราฟีนและโลหะออกไซด์ เพื่อกักเก็บพลังงานใน ضوءไฟฟ้า [2]

4.5.2 การวิเคราะห์พลังงานของช่องว่างของ TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยมี GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม

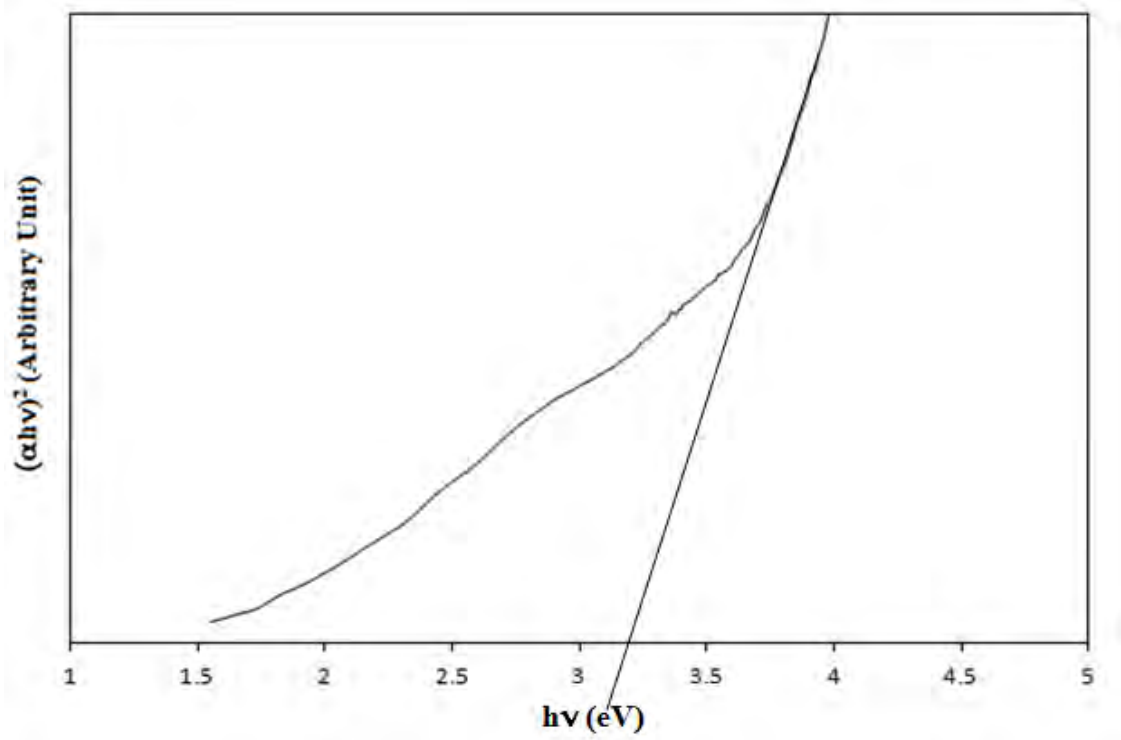
วิเคราะห์พลังงานของช่องว่างของ TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยมี GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ (eV) แสดงดังรูปที่ 4.13-4.16 ตามลำดับ



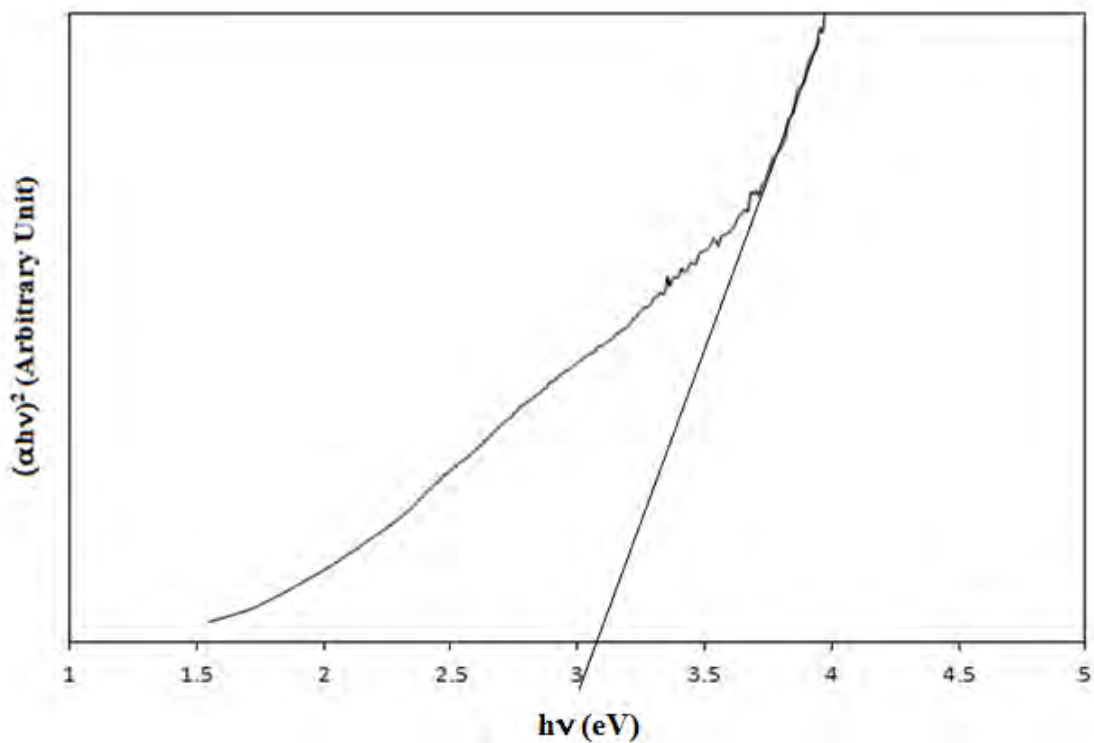
รูปที่ 4.13 กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ TiO_2



รูปที่ 4.14 กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของวัสดุผสม TiO_2 -GO ที่ GO = 0.02 กรัม



รูปที่ 4.15 กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ $\text{GO} = 0.04$ กรัม



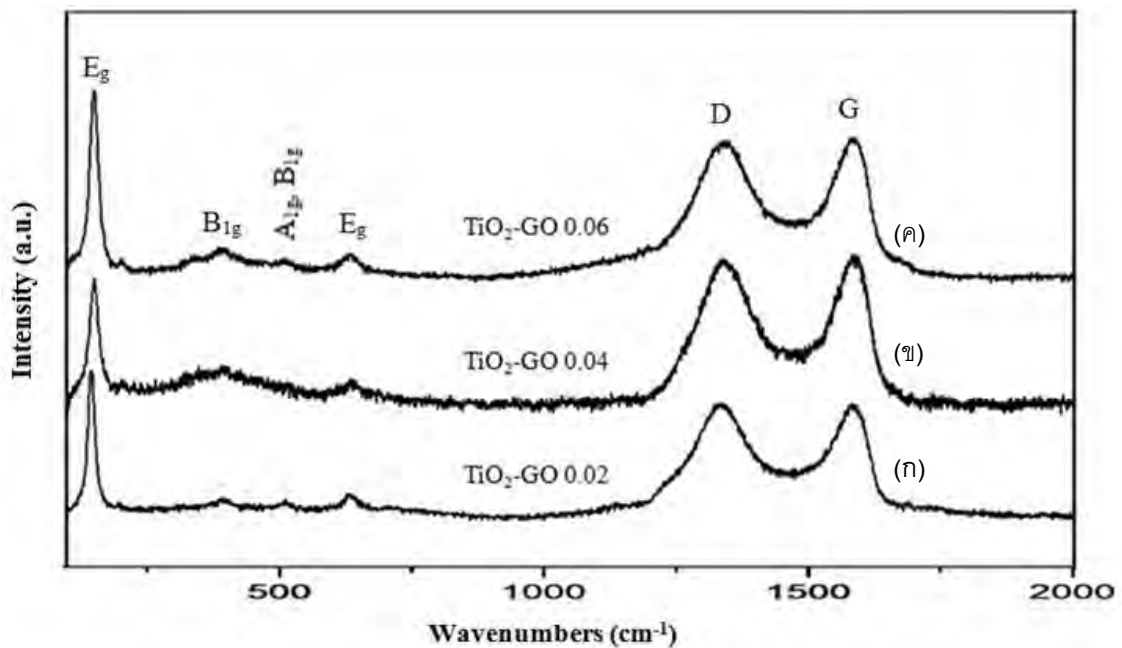
รูปที่ 4.16 กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ $\text{GO} = 0.06$ กรัม

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ โดยการลากเส้นตรงของกราฟไปตัดที่ค่า ดูดกลืนเป็นศูนย์ แสดงพลังงานช่องว่าง (Band Gap, E_g) ของ TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม พบว่ามีพลังงานของช่องว่างระหว่างชั้นวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band) และคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band) เท่ากับ 3.2, 4.05, 3.25 และ 3.05 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ จะสังเกตได้ว่าพลังงานช่องว่างของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ แคบลงเมื่อปริมาณ GO เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงการที่อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจากชั้นวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้

ง่ายขึ้น และค่าพลังงานช่องว่างของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ GO เท่ากับ 0.04 กรัม ใกล้เคียงกับค่าพลังงานช่องว่างของ TiO_2 มากที่สุด ซึ่งค่าพลังงานช่องว่างระหว่างชั้นวาเลนซ์แบนด์และคอนดักชันแบนด์ สอดคล้องกับ TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ประมาณ 3.2 และ 3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ดังผลงานวิจัยของ V. Stengl และคณะ ซึ่งศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมนาโน $\text{TiO}_2\text{-GO}$ [45]

4.6 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิครามานสเปกโทรเมทรี (Raman Spectrometer)

วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยมี GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที ด้วยเทคนิค รามานสเปกโทรสโกปี แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.17 สเปกตรัมรามานของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ที่ (ก) GO = 0.02 กรัม,

(ข) GO = 0.04 กรัม และ (ค) GO = 0.06 กรัม

สเปกตรัมรามานของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยมี GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumbers กับ Intensity พิจารณาตำแหน่งของสเปกตรัม D-band และสเปกตรัม G-band ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ จะพบว่าบริเวณตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1,339 และ 1,589 ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นตำแหน่งของโครงสร้างแกรไฟต์ ที่ตำแหน่ง G-band จะมีการจัดเรียงตัวแบบ sp^2 ของพันธะคาร์บอน (C-C) ตำแหน่งของสเปกตรัม E_g , B_{1g} , A_{1g} B_{1g} และ E_g ที่เลขคลื่น 146, 395, 512 และ 637 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเป็นตำแหน่งของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นอะนาเทส และค่าอัตราส่วนของ Intensity ระหว่าง D-band และ G-band (I_D/I_G) ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ GO เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ L.L. Tan และคณะ ซึ่งศึกษาการรีดิวซ์ CO_2 ในวัสดุผสมนาโน GO-TiO_2 เพื่อให้เกิดความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางแสง [46]

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

สรุปผลการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ด้วยคลื่นไมโครเวฟ ที่พลังงาน 500 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้ปริมาณ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม สรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. สเปกตรัม XRD ของแกรไฟต์มีระยะห่างระหว่างระนาบผลึก 0.335 นาโนเมตร แต่ GO มีระยะห่างระหว่างระนาบผลึกกว้างขึ้นเป็น 0.75 นาโนเมตร เนื่องจากมีกลุ่มฟังก์ชันออกซิเจนเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวของ GO
2. ผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ มีโครงสร้างอะนาเทสของ TiO_2 ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 21-1272 และไม่ปรากฏสเปกตรัมของ GO เนื่องจากปริมาณ GO ที่เติมในวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ มีปริมาณน้อย อีกทั้งยังมีอนุภาคขนาดเล็ก หากพบสเปกตรัมของ GO จะปรากฏที่มุม $2\theta = 10\text{-}12^\circ$
3. สเปกตรัม FT-IR ของ GO ปรากฏหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี (-OH) คาร์บอกซี (C=O) และอัลคอกซี (C-O) ที่เลขคลื่น 3384, 1616 และ 1053 ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ
4. สเปกตรัม FT-IR ของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ ปรากฏหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี (-OH) ที่เลขคลื่น 3648 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และเกิดพันธะระหว่าง Ti-O-Ti ที่เลขคลื่น 515 ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
5. สัณฐานวิทยาของแผ่น GO มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ มีรูคล้ายกระดาษที่ยับ
6. สัณฐานวิทยาของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ พบว่ามีอนุภาค TiO_2 กระจายตัวเกาะบนบริเวณพื้นผิวของแผ่น GO

7. วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของ GO พบธาตุคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ ทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นเทปสำหรับเตรียมตัวอย่าง และทอง (Au) ซึ่งเกิดจากการ coat บนผิวของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า อีกทั้งยังพบธาตุไทเทเนียม (Ti) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เติมเพื่อสังเคราะห์วัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ พบว่าเมื่อปริมาณ GO เพิ่มขึ้น ปริมาณของธาตุคาร์บอน (C) ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย
8. TiO_2 และวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ โดยมีปริมาณ GO เท่ากับ 0.02 กรัม 0.04 กรัม และ 0.06 กรัม จะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร
9. วัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ เมื่อปริมาณ GO เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานช่องว่าง (Band Gap, E_g) แคบลง ซึ่งบ่งบอกถึงการที่อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจากชั้นวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้น
10. สเปกตรัมรามานของวัสดุผสม $\text{TiO}_2\text{-GO}$ แสดงตำแหน่งของ D-band และ G-band ที่เลขคลื่น 1339 และ 1589 ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ แสดงสเปกตรัมของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นอะนาทาส ที่เลขคลื่น 146, 395, 512 และ 637 ต่อเซนติเมตร และค่าอัตราส่วนความเข้มระหว่าง D-band กับ G-band (I_D/I_G) พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ GO เพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] F. Wang and K. Zhang, Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345 (2011) 101-107.
- [2] Z.S. Wu, G. Zhou, L.C. Yin, W. Ren, F. Li and H.M. Cheng, Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, (2012) 1, 107-131.
- [3] T.A. Pham, J.S. Kim, J.S. Kim and Y.T. Jeong, One-step reduction of grapheme oxide with L-glutathione, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384 (2011) 534-548.
- [4] M. Shi, J. Shen, H. Ma, Z. Li, X. Lu, N. Li and M. Ye, Preparation of grapheme-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid its photocatalytic properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 405 (2012) 30-37.
- [5] P. Gao, Z. Liu, M. Tai, D.D.Sun and W. Ng, Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 17-25.
- [6] W. Gao, L. Alemany, L. Ci and P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nature Chemistry*, 1,403-1,408 (2009).
- [7] Y. Min, K. Zhang, W. Zhao, F.C. Zheng, Y.C. Chen and Y.G. Zhang, Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 193-194 (2012) 203-210.

[8] L. M. P. Martinez, S.M. Torres, V. Likodimos, J. L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras and A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of dephenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2013) 241-256.

[9] X. Pu, D. Zhand, Y. Gao, X. Shao, G. Ding, S. Li and S. Zhao, One-pot microwave-assisted combustion synthesis of grapheme oxide-TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013) 382-388.

[10] S. Ghasemi, A. Esfandiar, S.R. Setayesh, A.H. Yangjeh, A. Irajizad and M.R. Gholami, Synthesis and characterization of TiO₂-graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants, *Applied Catalysis A: General*, 462-463 (2013) 82-90.

[11] “Carbon.”

[Online] Available <http://202.29.15.135/chemistry/lesson.php?less=4&page=54> (25 December 2013)

[12] “Graphite structure.” [Online] Available

www.imp.cnrs.fr/utilisateurs/guillard/struct.gif (25 December 2013)

[13] “กราฟีน (Graphene).” [Online] Available

www.nstda.or.th/nstda-knowledge/3895-graphene (11 December 2013)

[14] “กราฟีน (Graphene).” [Online] Available

www.nstda.or.th/nstda-knowledge/3895-graphene (11 December 2013)

[15] “Titanium.” [Online] Available

<http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ti-en.htm> (20 December 2013)

[16] “โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์แบ่งตามรูปผลึก.” [ออนไลน์] สืบค้นจาก

<http://www.vcharkam.com/varticle> (20 December 2013)

- [17] “Titanium Dioxide Chemical Formula.” [Online] Available <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1179> (20 December 2013)
- [18] “Titanium Dioxide Chemical Formula.” [Online] Available <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1179> (20 December 2013)
- [19] ศิริมาตริ ศิลปะชัย, “การศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุผสม 0-3 Composite ที่ประกอบด้วย Copper Powder กับ Polyester resin.” เชียงใหม่: การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาวัสดุศาสตร์, ภาควิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2544.
- [20] วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. “เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทํางาน” พิมพ์ครั้งที่ 1 โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543. หน้า 289.
- [21] รศ. แม้น อมรสิทธิ์, “หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ” พิมพ์ครั้งที่ 1 ห้างหุ้นส่วนจำกัด, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2535.
- [22] T. Toya, R. Jotaki, A. Kato, Specimen Preparations in EPMA and SEM, *JEOL Training Center EP Section*, January, 1986.
- [23] สริญญา ชวพันธ์, “กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการประยุกต์ใช้ในงานวัสดุศาสตร์”, วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์, 2:51-58 (2012).
- [24] รศ. แม้น อมรสิทธิ์, “หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ” พิมพ์ครั้งที่ 1 ห้างหุ้นส่วนจำกัด, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2535.
- [25] บัญชา ธนบุญสมบัติ, “การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟเฟรคชัน” พิมพ์ครั้งที่ 1, สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี ญีปุ่น, 2544.
- [26] Department of interior. 2001. “X-ray diffraction primer” [Online]. Available <http://www.pubs.usgs.gov/of/2001/0f01-041/html/deos/xrpd.html>. (11 December 2013)
- [27] University of Cambridge, England “X-ray crystallography” [Online]. Available <http://www.bloggang.com/viewblog.php?id=timestonenjoy&date=11-02-20068 &group=1&gblog=1=22>. (20 December 2013)
- [28] Barbara, H.S.: Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, England, pp. 45-69, 2004.

- [29] Reusch, W. (2007). Spectroscopy [Online]. Available: <http://www.cem.msu.edu/reusch/VirtualText/Spectrpy/spectro.htm> (25 December 2013)
- [30] Stanislaus. "Interpretation of Infrared Spectra" [Online]. Available <http://www.chem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM> (19 January 2014)
- [31] Barbara, H.S.: Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, England, pp. 45-69, 2004.
- [32] Barbara, H.S.: Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, England, pp. 45-69, 2004.
- [33] รศ. แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม, "หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ" พิมพ์ครั้งที่ 1 ห้างหุ้นส่วนจำกัด, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, 2535.
- [34] "UV-Visible Absorption Spectroscopy." [Online] Available <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/component/k2/item/140-uv-visible-spectrophotometer.html> (3 January 2014)
- [35] "UV-Visible Absorption Spectroscopy." [Online] Available http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm (25 December 2013)
- [36] "A Double Beam UV-Visible Absorption Spectrometer." [Online] Available http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm (25 December 2013)
- [37] พีรพงศ์ ยศประยูรศักดิ์, "สมบัติโฟโตแคตาไลติกของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์." เชียงใหม่: การค้นคว้าแบบอิสระวิทยาศาตรบัณฑิต, สาขาวัสดุศาสตร์, ภาควิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2551.
- [38] ไผเทพ รักษา, "การเตรียมเส้นลวดนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน" การค้นคว้าแบบอิสระเชิงวิทยานิพนธ์ วิทยาศาตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2549.

- [39] X. Pu, D. Zhand, Y. Gao, X. Shao, G. Ding, S. Li and S. Zhao, One-pot microwave-assisted combustion synthesis of grapheme oxide-TiO₂ hybrids for photodegradation of methyl orange, *Journal of Alloys and Compounds*, 551 (2013) 382-388.
- [40] S. Ghasemi, A. Esfandiar, S.R. Setayesh, A.H. Yangjeh, A. Irajizad and M.R. Gholami, Synthesis and characterization of TiO₂-graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants, *Applied Catalysis A: General*, 462-463 (2013) 82-90.
- [41] Y. Fan, H.T. Lu, J.H. Liu, C.P. Yang, Q.S. Jing, Y.X. Zhang, X.K. Yang and K.J. Huang, Hydrothermal preparation and electrochemical sensing properties of TiO₂-graphene nanocomposite, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82 (2011) 78-82.
- [42] J. Shen, Y. Long, T. Li, M. Shi, N. Li and M. Ye, One-pot polyelectrolyte assisted hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced grapheme oxide nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 480-486.
- [43] J.J. Guo, S. Zhu, Z. Chen, Y. Li, Z. Yu, Q. Liu, J. Li, C. Feang and D. Zhang, Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 1082-1090.
- [44] B.Y.S. Chang, N.M. Huang, M.N. An'amt, A.R. Marlinda, Y. Norazriena, M.R. Muhamad, I. Harrison, H.N. Lim and C.H. Chia, Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite, *International Journal of Nanomedicine*, 2017:7 3379-3387.
- [45] V. Stengl, S. Bakardjieva, T.M. Gryger, J. Bludska and M. Kormunda, TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials, *Chemistry Central Journal*, 2013, 7:41.

[46] L.L. Tan, W.J. Ong, S.P. Chai and A.R. Mohamed, Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:465.

ภาคผนวก

โครงการวิจัย เรื่อง การเตรียมและหาลักษณะเฉพาะของกราฟีน และการเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตแคตตาไลติกของวัสดุผสมระดับนาโนของกราฟีนและไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้รับทุนสนับสนุนระหว่างเดือนกรกฎาคม 2555- กรกฎาคม 2557 นั้น มี Output ที่ได้จากโครงการดังนี้

- นำเสนอในการประชุมทางวิชาการ 2 ครั้ง ต่อไปนี้

1. นำเสนอผลงานวิจัยในการประชุม 7th International Conference on Materials Science for Advanced Technologies ระหว่างวันที่ 30 มิถุนายน – 5 กรกฎาคม 2556 ณ ศูนย์ประชุม Suntec สาธารณรัฐสิงคโปร์ (เอกสารแนบหมายเลข 1)

2. นำเสนอผลงานวิจัยในงาน The International Conference on Experimental Mechanics 2013 & the 12th Asian Conference on Experimental Mechanics ระหว่างวันที่ 25-27 พฤศจิกายน 2556 ณ โรงแรมสวิสโซเทล เลอคองคอร์ด กรุงเทพมหานคร (เอกสารแนบหมายเลข 2)

- ตีพิมพ์เผยแพร่ใน SPIE PROCEEDING Vol. 9234 ซึ่ง online ในวันที่ 2 มิถุนายน พ.ศ. 2557 (เอกสารแนบหมายเลข 3)

- ตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 2 ฉบับ (ระหว่างรอการพิจารณา) ดังนี้

1. Synthesis and characterization of transparent graphene oxide nanosheets ในวารสารชื่อ International Journal of Applied Ceramic Technology มี impact factor = 1.153 (เอกสารแนบหมายเลข 4)

2. Characterization and optical properties of TiO₂-graphene oxide nanocomposites prepared by microwave technique ในวารสารชื่อ Applied Surface Science มี impact factor = 2.112 (เอกสารแนบหมายเลข 5)



Dear Author(s),

Congratulations! Your abstract has been accepted for presentation at ICMAT2013 taking place from 20 June to 5 July, 2013 at SUNTEC Singapore. The review reports as shown. This and other program details - your presentation schedule, meeting registration, invoice, receipts, etc will be posted as they become available on your personal page on BIO.

Symposium G: Carbon Nanotubes and Graphene: Synthesis, Functionalization and Applications

ICMAT13-A-2090: The Preparation and Characterization of Graphene Oxide and Graphene
Supanut NARKSITIPAN, Faculty of Science, Maejo University, Thailand

Review Decision	Accepted
Presentation Mode	Poster
Reviewer Comments	NIL

Please register and make payment by 26 March 2013. Failure to do so may result in the Abstract not being included in the conference program and any other publications printed for distribution at the conference.

If your abstract was accepted as a poster presentation, please prepare your poster to fit the usual ICMAT 3.5m high x 1.1m wide poster panel. (Vertical Portrait format is suggested).

Registration and Payment

Please check registration fee table at <http://www.mrs.org.sg/icmat2013/public.asp?page=fees.asp> and note that discounted rate is only applicable for fees paid by 26 March 2013. Regular fees apply after this date.

1. Log in on BIO and click "Meeting Registration" from the left menu.
2. Complete the online form and make payment.
3. Online portal closes on 21 June 2013. After this date, registration and fee payment can only be done onsite.
4. Please see also notes below.

Accommodation

Conference hotels are open for booking at the special conference rate until 31 May 2013.

Please check out details here: <http://www.mrs.org.sg/icmat2013/public.asp?page=hotel/hotel.asp>

Further Information

If you need any assistance, please contact the secretariat by email - icmat2013@meetmad.net

The conference will be held at SUNTEC Singapore and you can obtain information on the venue, travel visa requirements and other tourist information here:

http://www.mrs.org.sg/icmat2013/public.asp?page=singapore_essentials.asp

Yours truly,

ICMAT2013 Secretariat

Notes

1. Each meeting registration covers 2 abstracts (presentations) maximum.
2. The preliminary program will be posted on the conference website in April.

G-P02-21	<p>ICMAT13-A-2090 Conference The Preparation and Characterization of Graphene Oxide and Graphene Supanut NARKSITIPAN¹ ¹Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Thailand ²Corresponding author: supanut@maejo.ac.th</p> <p>Graphene has recently attracted great attention due to its unique chemical and physical properties. In this research, the graphene was prepared from chemical oxidation of graphite using the modified Hummer's method to graphene oxide and chemical reduction of graphene oxide to graphene via microwave technique. The chemical reduction is one of the important steps in order of nanotechnology because graphene-based nanomaterials have potential applications. The structure of graphene and graphene oxide were characterized by Fourier transformed infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The FTIR results confirmed the existence of oxygen-containing groups on the graphene oxide and the reduction of oxygen-containing functional groups of graphene oxide to graphene. The crystallinity was investigated by X-ray diffraction (XRD) technique. Microscopy of prepared graphene was studied by atomic force microscopy (AFM).</p>
----------	--



CSP-097

Characterization of Graphene Oxide-TiO₂ Composite Films Prepared by Microwave Technique

Chariya Patomnetikul and Suparut Narksitipan*

*Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University,
Chiangmai, 50290, Thailand.*

Graphene oxide-TiO₂ particulated composites (GOT) were prepared by microwave technique. An amount graphene oxide is dispersed in deionized water to 2, 4 and 6 mg.mL⁻¹ containing 0.5 g TiO₂. The morphology of graphene oxide-TiO₂ composites are also characterized by scanning electron microscopy (SEM). It showed that the graphene oxide-TiO₂ composite seems to consist of TiO₂ particles aggregated on the top of graphene oxide layer. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) spectra of all investigated graphene oxide-TiO₂ sample have revealed peaks of titanium (Ti), oxygen (O) and carbon (C). X-ray diffraction (XRD) showed patterns of graphene oxide and graphene oxide-TiO₂ composites. In the XRD pattern of graphite, the main peak centered at $2\theta = 26.5^\circ$, corresponding to the interlayer spacing of 0.336 nm while the graphene oxide shows a characteristic peak at $2\theta = 11.8^\circ$, corresponding to interlayer spacing of 0.75 nm, indicating the presence of oxygen-containing functional groups formed during oxidation. All the peaks for the graphene oxide-TiO₂ composites at $2\theta = 25.3, 38.2, 48.1, 53.5,$ and 55.6° can be ascribed to the (101), (103), (004), (200) and (211) planes of anatase form of TiO₂. The effect of amount graphene oxide on optical properties of graphene oxide-TiO₂ are investigated.

Keywords: Graphene oxide, Graphene oxide-TiO₂ composite, Titanium dioxide, Microwave technique

*Corresponding Author: Suparut, E-mail: n_suparut@yahoo.com

SPIE
Suparut Narksitipan (My Account)
SIGN OUT
Subscribe
View Cart



[HOME](#)
[PROCEEDINGS](#)
[JOURNALS](#)
[eBOOKS](#)
[TOPIC COLLECTIONS](#)

[Proceedings Home](#)
[Browse Proceedings >](#)
[by Conference](#)
[By Year](#)
[by Volume No.](#)
[by Volume Title](#)

SPIE Proceedings | Volume 9234 | Composite Materials and Structure >

[< Previous Article](#)
[Next Article >](#)

Proceedings Article

Characterization of GO and TiO₂-GO composites prepared by using microwave technique

Chariya Patomnetikul ; Somchai Thongtem ; Suparut Narksitipan
(+) Author Affiliations

Proc. SPIE 9234, International Conference on Experimental Mechanics 2013 and Twelfth Asian Conference on Experimental Mechanics, 923406 (June 2, 2014); doi:10.1117/12.2054142

Text Size: **A** A A

From Conference Volume 9234
 International Conference on Experimental Mechanics 2013 and Twelfth Asian Conference on Experimental Mechanics
 Somnuk Sirisoonthorn
 Bangkok, Thailand | November 25, 2013

[Abstract](#)
[References](#)

abstract

Graphene oxide (GO) and titanium dioxide-graphene oxide (TiO₂-GO) composites were prepared by microwave technique at power of 500 W and for 10 min. The crystalline structure, chemical structure and morphological of graphite, GO and TiO₂-GO were investigated in this study. The morphology of GO and TiO₂-GO composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM). It showed that the TiO₂-GO composites seem to consist of TiO₂ particles aggregated on the top of graphene oxide layer. The strong peak in the XRD pattern of natural graphite appears at 2θ = 26.6°, corresponding with the interlayer spacing of 0.329 nm while the GO pattern shows a characteristic peak at 2θ = 11.8° is assigned to (002) inter-planar spacing of 0.736 nm, indicating the presence of oxygen-containing functional groups formed during oxidation. These groups cause the GO sheets to stack more loosely, and the interlayer spacing increases from 0.329 nm to 0.736 nm. Additionally, XRD pattern for the TiO₂-GO composites at 2θ = 25.3° can be ascribed to the anatase phase of TiO₂ (JCPDF 21-1272), which is significantly different from the natural graphite and graphene oxide. © (2014) COPYRIGHT Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE). Downloading of the abstract is permitted for personal use only.

Topics

Composites ; Graphene ; Oxides ; X-ray diffraction ; Chemicals ; Oxygen ; Particles ; Scanning electron microscopy ; Titanium

Citation

Chariya Patomnetikul ; Somchai Thongtem and Suparut Narksitipan
 "Characterization of GO and TiO₂-GO composites prepared by using microwave technique", *Proc. SPIE 9234, International Conference on Experimental Mechanics 2013 and Twelfth Asian Conference on Experimental Mechanics*, 923406 (June 2, 2014); doi:10.1117/12.2054142;
<http://dx.doi.org/10.1117/12.2054142>

Characterization of GO and TiO₂-GO Composites Prepared by using Microwave Technique

Chariya Patomnetikul¹, Somchai Thongtem^{2,3} and Suparut Narksitipan^{1*}

¹Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiangmai, 50290 Thailand

²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) and titanium dioxide-graphene oxide (TiO₂-GO) composites were prepared by microwave technique at power of 500 W and for 10 min. The crystalline structure, chemical structure and morphological of graphite, GO and TiO₂-GO were investigated in this study. The morphology of GO and TiO₂-GO composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM). It showed that the TiO₂-GO composites seem to consist of TiO₂ particles aggregated on the top of graphene oxide layer. The strong peak in the XRD pattern of natural graphite appears at $2\theta = 26.6^\circ$, corresponding with the interlayer spacing of 0.329 nm while the GO pattern shows a characteristic peak at $2\theta = 11.8^\circ$ is assigned to (002) inter-planar spacing of 0.736 nm, indicating the presence of oxygen-containing functional groups formed during oxidation. These groups cause the GO sheets to stack more loosely, and the interlayer spacing increases from 0.329 nm to 0.736 nm. Additionally, XRD pattern for the TiO₂-GO composites at $2\theta = 25.3^\circ$ can be ascribed to the anatase phase of TiO₂ (JCPDF 21-1272), which is significantly different from the natural graphite and graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide, GO-TiO₂, Composites

1. INTRODUCTION

Graphene is a new star on applications of condensed-matter physic, electronics, and material science after carbon nanotube and C₆₀. Because graphene is a single-atom thick sheet arranged by sp²-bonded carbon atoms in a hexagonal lattice, which shows outstanding mechanical, thermal, optical, and electrical properties [1]. Graphene oxide (GO) a perfectly functionalized graphene from chemical exfoliation, is a single-atom-thick sheet arranged by localized sp³ defects with in the sp²-bonded carbon atoms in a hexagonal lattice with two-dimensional planar sheets, and has received considerable attentions as a novel cousin of graphene [2]. Titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis has emerged as a highly promising advanced oxidation technology that could decisively contribute in the abatement of environmental pollution based on the utilization of solar energy [3]. Most importantly, significant enhancement of the photocatalytic activity has been frequently observed when GO is combined with TiO₂. In this study, the GO and TiO₂-GO prepared by microwave technique, which is inexpensive and environmentally friendly, which open new opportunities for using GO and TiO₂-GO in a wide range of potential applications. The crystalline structure, chemical structure and morphological of graphite, GO and TiO₂-GO were characterized by XRD, FTIR and SEM, respectively.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Graphene Oxide Synthesis

GO was synthesized by modified Hummer's method [4]. First, graphite powder (2 g) was added to cooled (0°C) H₂SO₄ (50 mL) with stirring to a flask. Then, KMnO₄ (6 g) was added slowly to the mixture. After that, the mixture was stirred at 35°C for 2 h. De-ionized water (350 mL) was slowly added and the temperature was increased to 98°C. The H₂O₂ solution (25 mL) added to the mixture. The mixture was stirred and washed with HCl solution (1:10) and deionized water for several times with until the pH 7. The final product was dried at 60°C for 24 h to GO.

2.2 TiO₂-GO Composites Preparation

TiO₂-GO composites were synthesized by microwave technique at power of 500 W and for 10 min. In a typical process, 0.02 g GO well dissolved in 10 mL of deionized water was achieved by ultrasonication for 1 h. The resultant aqueous dispersion of brown GO sheet was stable. Then, 0.5 g of as prepared TiO₂ powder was added to GO solution. The mixture was first put under stirring for 15 min and then kept ultrasonic condition for 30 min. Finally, the mixture was kept in the microwave at power of 500 W and for 10 min. The TiO₂-GO composites were obtained in the form of black powder.

2.3 Characterization

The phase and crystalline structure of graphite, GO and TiO₂-GO composites were analyzed by X-ray Diffraction (D8 Advanced, Bruker Co., Karlsruhe, Germany) with Cu K α -radiation. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) was recorded on a Nicolet 460 Spectrometer (Thermo Fisher Scientific Inc., Wisconsin, USA.). Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) was performed with a JEOL JSM 6335F instrument at a voltage of 15 kV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of graphite, GO and TiO₂-GO composites are illustrated in Fig. 1. In the XRD pattern of natural graphite appears sharp peak at 2θ around 26.6° which corresponding to the interlayer spacing of 0.329 nm while the GO pattern shows a characteristic peak at 2θ around 11.8° is assigned to (002) inter-planar spacing of 0.736 nm, indicating the presence of oxygen-containing functional groups formed during oxidation. These groups cause the graphene oxide sheets to stack more loosely, and the interlayer spacing increases from 0.329 nm to 0.736 nm. The XRD patterns of TiO₂-GO composites clearly showed peaks of anatase phase structure of TiO₂. The planes of (101), (200), (004), (105) and (211) at 2θ around 25.3° , 48.1° , 37.8° , 53.9° and 55.06° respectively, which indicate that patterns are in good agreement with JCPDS number 21-1272. In patterns of TiO₂-GO composites, GO peaks were not observed because of the structure of TiO₂ was nearly unchanged in composites [5] or low content of GO. The results indicate that the GO or TiO₂-GO is attributed to the stacking disorder of GO for the intercalating of TiO₂ into stacked GO layers.

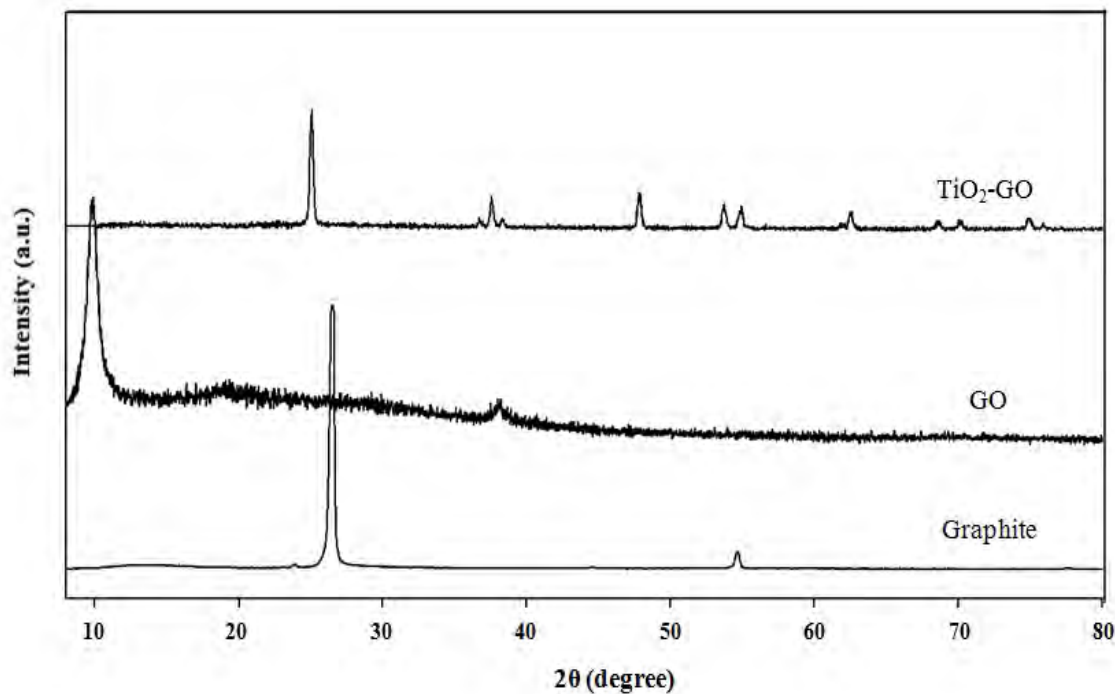


Fig. 1. XRD patterns of graphite, GO and TiO₂-GO composites.

Characteristic FT-IR spectra of natural graphite, GO and TiO₂-GO composites were shown in Fig. 2. All spectra present a broad peak around 3384 cm⁻¹ belongs to the bending and stretching modes of O-H groups, and the peak at 1616 cm⁻¹ is assigned to the C=O stretching vibration on the GO surface. Also, the peak at 1053 cm⁻¹ band is due to the C-O stretching vibrations. These surface oxygen-containing functional groups render the possibility of covalent linkage of TiO₂ onto the GO surface. As for TiO₂-GO composites, the broad absorptions at low frequencies below 1000 cm⁻¹ were ascribed to the vibration of Ti-O-Ti and Ti-O-C [6,7]. This demonstrates that the TiO₂ particle were strong chemically bonded on the GO.

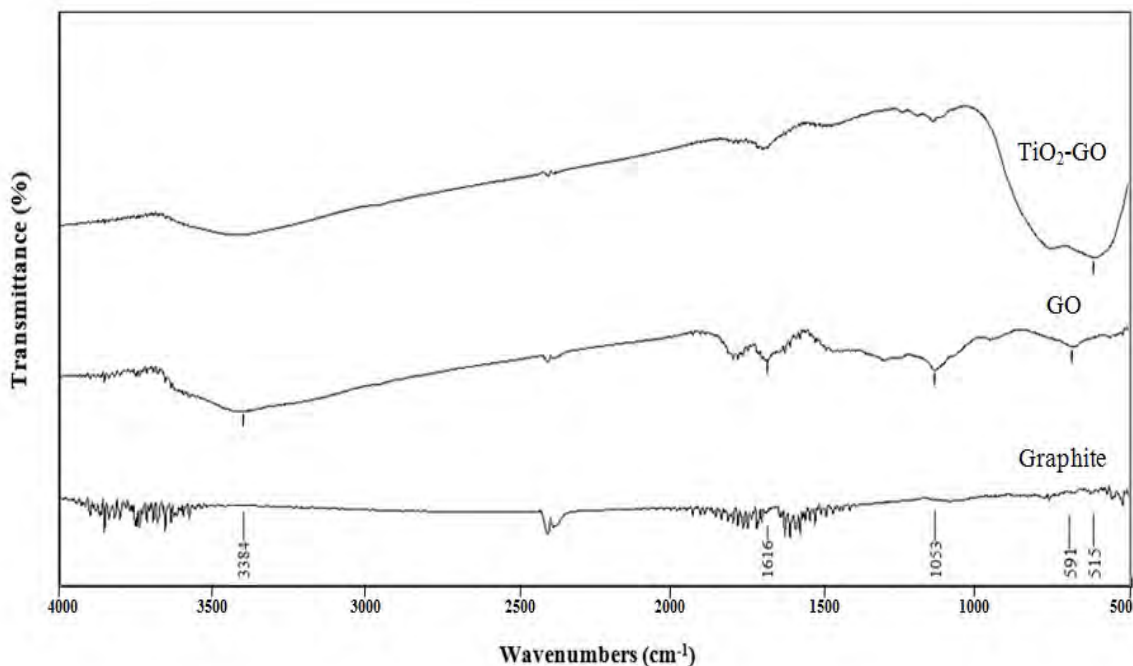


Fig. 2. FT-IR spectra of graphite, GO and TiO₂-GO composites.

3.3 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

The morphological of graphite, GO and TiO₂-GO composites were characterized by using FE-SEM. The FE-SEM images of graphite, GO and TiO₂-GO composites are shown in Fig. 3 (a), (b) and (c), respectively. Graphite shows thick platelets, while GO exhibit thin crumbled structure morphology. The TiO₂-GO composites evidence the binding of TiO₂ particles onto the GO sheets. The TiO₂ particles are likely to interact with GO sheets.

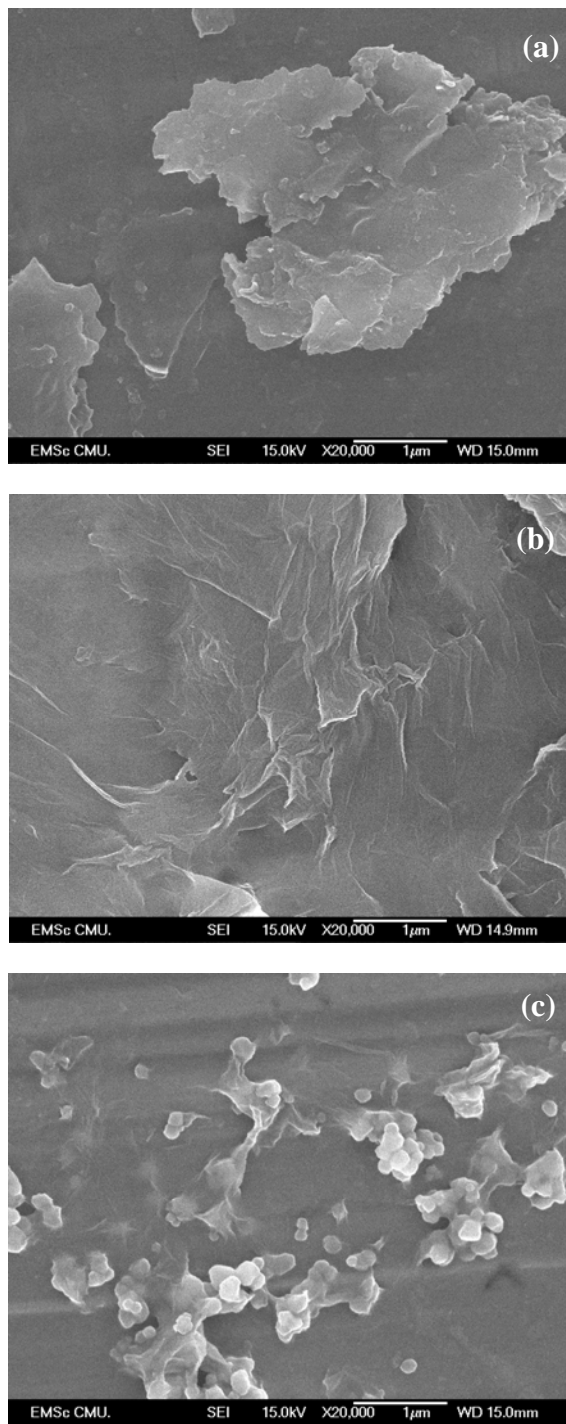


Fig. 3. FE-SEM images of (a) graphite, (b) GO and (c) TiO₂-GO composites.

4. CONCLUSIONS

In this study, GO and TiO₂-GO composites were successfully prepared via modified Hummer's method and microwave technique. The results showed that the GO is a layer of graphene with hydroxyl groups and carboxylic groups attached it. During process, the combination of anatase TiO₂ particles and GO sheets were achieved. FTIR spectra showed vibration of Ti-O-Ti at frequency below 1000 cm⁻¹. The morphology of GO and GO-TiO₂ composites had a flake like structure with wrinkles and TiO₂ particles dispersed onto the GO sheets, respectively.

Acknowledgements:

This research was financially supported by the Thailand Research Fund and the Thailand's Office of the Higher Education Commission, Thailand and Faculty of Science, Maejo University.

References:

- [1] Wang, F. and Zhang, K., "Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 345, 101-107 (2011).
- [2] Min, Y., Zhang, K., Zhao, W., Zheng, F. C., Chen, Y. C. and Zhang, Y. G., "Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue," *Chem. Eng. J.*, 193-194, 203-210 (2012).
- [3] Pastrana-Martinez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Falaras, P. and Silva, A. M. T., "Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of dephenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye," *Appl. Catal. B: Environmental*, 123-124, 241-256 (2012).
- [4] Pham, T. A., Kim, J. S., Kim, J. S., Jeong, Y. T., "One-step reduction of grapheme oxide with L-glutathione," *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384, 543-548, (2011).
- [5] Khalid, N. R., Ahmed, E., Hong, Z., Sana, L., Ahmed, M., "Enhanced photocatalytic activity of grapheme-TiO₂ composite under visible light irradiation," *Curr. Appl. Phys.*, 13, 659-663, (2012).
- [6] Yang, J., Wu, M., Chen, F., Fei, Z., Zhong, M., "Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/grapheme oxide composites," *J. Supercrit. Fluids*, 56, 201-207, (2011).
- [7] Qianqian, Z., Tang, B. and Guoxin, H., "High photoactive and visible-light responsive grapheme/titanate nanotubes photocatalysts: Preparation and characterization," *J. Hazard. Mater.*, 198, 78-86, (2011).

Synthesis and characterization of transparent graphene oxide nanosheets

Journal:	<i>International Journal of Applied Ceramic Technology</i>
Manuscript ID:	ACT-2692.R1
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Narksitipam, Suparut; Maejo University, Materials Science Thongtem, Somchai; Chiang Mai University, Physics and Materials Science
Keywords:	crystals/crystallization, structure, nanomaterials, thin films

SCHOLARONE™
Manuscripts

Review

Synthesis and characterization of transparent graphene oxide nanosheets

Suparut Narksitipan^{1,*} and Somchai Thongtem^{2,3}

¹ Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³ Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

* Corresponding author: n_suparut@yahoo.com (S. Narksitipan¹) Tel. +66 (0)53 873 515, Fax. +66 (0)53 878 225

Abstract

Graphene oxide nanosheets have been successfully synthesized through a modified Hammer's method by oxidation of pure natural graphite powder. The crystallinity, structure and morphology of the as-synthesized product were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectrophotometry, X-ray photoelectron spectroscopy, Scanning electron microscopy and Transmission electron microscopy. The analysis results revealed the presence of oxygen-containing groups in the as-synthesized graphene oxide nanosheets. Additionally, the graphene oxide nanosheets synthesized by exfoliation of graphite were very thin layers with transparency and similar to wrinkled and crumpled silk veils.

Keywords: Graphene oxide, X-ray diffraction, Spectroscopy, Electron microscopy

1. Introduction

In recent years, carbon nanostructures have attracted a great deal of attention due to their unique optical and electronic properties, which lead to open up a new research area for nanomaterials science and nanotechnology. These nanostructured materials are very important for a wide variety of technological applications, when the exciting graphene carbon material was discovered in 2004 by Nonoselov and Geim [1, 2]. Among all of the present graphic forms, graphene has been emerging as a material of great interest. It is a hexagonal arrangement and a two-dimensional (2D) single atomic layer of sp^2 bonded carbon atoms. In addition, graphene oxide is highly oxidized sheets of sp^2 hybridized carbon bearing oxygen functional groups on its basal planes and edges. It consists of 2D network of sp^2 and sp^3 bonded atoms, in contrast to an ideal graphene sheets which consist of 100 % sp^2 hybridized carbon atoms. Graphene oxide has the potential to be used as suitable semiconducting materials with band gap about 1.7 eV at room temperature [3, 4].

In this study, graphene oxide nanosheets were synthesized by a modified Hammer's method. The crystalline structure, morphology, graphitic arrangement and the presence of different oxygen functional groups were discussed in this report.

2. Experimental procedures

Graphite powder was purchased from Sigma Aldrich Co. LLC, potassium permanganate ($KMnO_4$) from Ajax Finechem Pty Ltd, sodium nitrate ($NaNO_3$) from QREC Chemical Co. Ltd, and hydrogen peroxide (H_2O_2), sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl) from Merck & Co Inc. All of these chemicals were analytical grade and used without further purification. The graphene oxide was synthesized from graphite powder by a

1
2
3 modify Hammer's method [5, 6]. Typically, 1.0 g graphite powder and 0.5 g sodium nitrate
4
5 were dissolved in 23 ml sulfuric acid in a 500 ml flask placed in an ice bath with constant
6
7 stirring for 5 min. Then 3 g potassium permanganate was slowly added to the solution
8
9 mixture with 2 h continuous stirring, which was transferred to a 35° water bath and stirred for
10
11 30 min. Subsequently, 46 ml deionized (DI) water was slowly added to the solution of which
12
13 the temperature was raised to 98° for additional 30 min. In the end, the reaction was stopped
14
15 by adding of 140 ml deionized water and 10 ml hydrogen peroxide to the mixture. Its color
16
17 was changed from dark to bright yellow. The final product was filtered, rinsed with
18
19 hydrochloric acid and deionized water several times until the rinsed water was neutral, and
20
21 dried in an electric oven at 60 °C for 24 h. The graphene oxide was dispersed in deionized
22
23 water by ultrasonic vibration for 1 h to generate graphene oxide nanosheets.
24
25
26
27

28 The crystal structure of graphene oxide and graphite was characterized by an X-ray
29
30 diffractometer (XRD, Rigaku Miniflex II) operating at 20 kV, 15 mA and Cu-K α line of
31
32 1.542 Å; a Fourier transform infrared (FTIR, Bruker Tensor 27) spectrometer recorded over
33
34 the range of 400-4000 cm $^{-1}$; a Raman spectrometer (T64000 HORIBA Jobin Yvon) using 50
35
36 mW and 514.5 nm wavelength Ar green laser; a scanning electron microscope (SEM, JEOL
37
38 JSM-6335F) operating at 15 kV and a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-
39
40 2010) operating at 200 kV.
41
42
43
44

45 3. Results and discussion

46
47 The X-ray diffraction (XRD) is an effective method used to investigate the interlayer
48
49 change and crystalline degree of the as-synthesized graphene oxide nanosheets and graphite
50
51 as illustrated in Fig. 1. The space between two layers is an important parameter to give the
52
53 structure information of graphene oxide nanosheets and graphite. The XRD pattern of
54
55 graphene oxide nanosheets shows the diffraction peak at $2\theta = 10.2^\circ$ and the corresponding
56
57
58
59
60

1
2
3 interlayer spacing of 0.86 nm which are mainly due to the oxidation of graphite and the
4 presence of oxygen-containing functional groups during oxidation. The diffraction peak of
5 graphite was detected at 26.5° , corresponding to the interlayer spacing of 0.33 nm. The
6 disappearance of the graphitic peak at 26.5° and the appearance of the graphene peak at 10.2°
7 showed that the as-synthesized graphene nanosheets were completely oxidized [7, 8].
8
9

10
11
12
13
14
15 Structured properties of the as-synthesized graphene oxide nanosheets and graphite
16 were further characterized using FTIR spectroscopy (Fig. 2). In the spectrum of graphene
17 oxide, the broad band at 3418 cm^{-1} could be assigned as the O–H stretching vibration arising
18 from hydroxyl groups on the graphene oxide surface, while the band at 1622 cm^{-1} and 1399
19 cm^{-1} are associated with the stretching of the C=O and C–O bonds in carboxylic groups,
20 respectively. These peaks were able to identify the chemical structure of the as-synthesized
21 graphene oxide nanosheets, which were in accordance with those detected by other
22 researchers [9, 10]. Raman spectra of carbon materials with the G and D bands are sensitive
23 to defects, disorder and domain size. The intensity ratio of D to G bands (I_D/I_G) could give the
24 information of disorder degree and average size of the sp^2 domains [11, 12]. Fig. 3 shows
25 Raman spectra of graphene oxide and graphite. An obvious D band at 1340 cm^{-1} and typical
26 G band at 1589 cm^{-1} were detected in the graphene oxide. For the graphite, the D and G bands
27 were detected at 1334 and 1564 cm^{-1} , respectively. There was a strong intensity peak at
28 around 1564 cm^{-1} in the spectrum for graphite, which could be assigned to the G band. The G
29 band is common to all the sp^2 carbon vibrational atoms. A lower intensity peak at 1334 cm^{-1}
30 of the D band was specified as the presence of sp^3 in graphite. The G band of graphene oxide
31 was broadened and slightly shifted to the higher wavenumber. The intensity of the D band
32 was obviously increased which induced by structural disorder after oxidation. Additionally,
33 the higher of the I_D/I_G was detected in the spectrum of graphene oxide, which was ascribed to
34 contain oxygen functional groups.
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 XPS is one of the surface analytical techniques, which can provide useful information
4
5 on the nature of the functional groups and chemical state of element. The survey spectrum
6
7 clearly indicated the existence of C1s and O1s for GO nanosheet was shown in Fig. 6 (a).
8
9 Additionally, the high resolution XPS of C1s revealed in Fig. 6 (b). The C1s spectra of GO
10
11 nanosheet can be deconvoluted into three Gaussian peaks centered at the binding energy of
12
13 284.9, 286.9, and 288.3 eV, corresponding to carbon atoms in different functional groups: C-
14
15 C, C-O in hydroxyl or epoxy forms, and C=O, respectively [13-15].
16
17

18
19 The surface morphology of graphene oxide nanosheets (Fig. 4) was analyzed by SEM
20
21 and TEM. For the SEM image, the graphene oxide nanosheets were uniform throughout the
22
23 surface. Some wrinkles were also detected, due to the randomly aggregated and crumpled
24
25 thin nanosheets. Large graphene oxide nanosheets were also detected by TEM. The graphene
26
27 oxide nanosheets were similar to wavy silk veils. They rippled and entangled with each other.
28
29 They were transparent and stable under the electron beam, which confirmed the existence of
30
31 two dimensional nanosheets of graphene oxide.
32
33

34 35 36 **4. Conclusions**

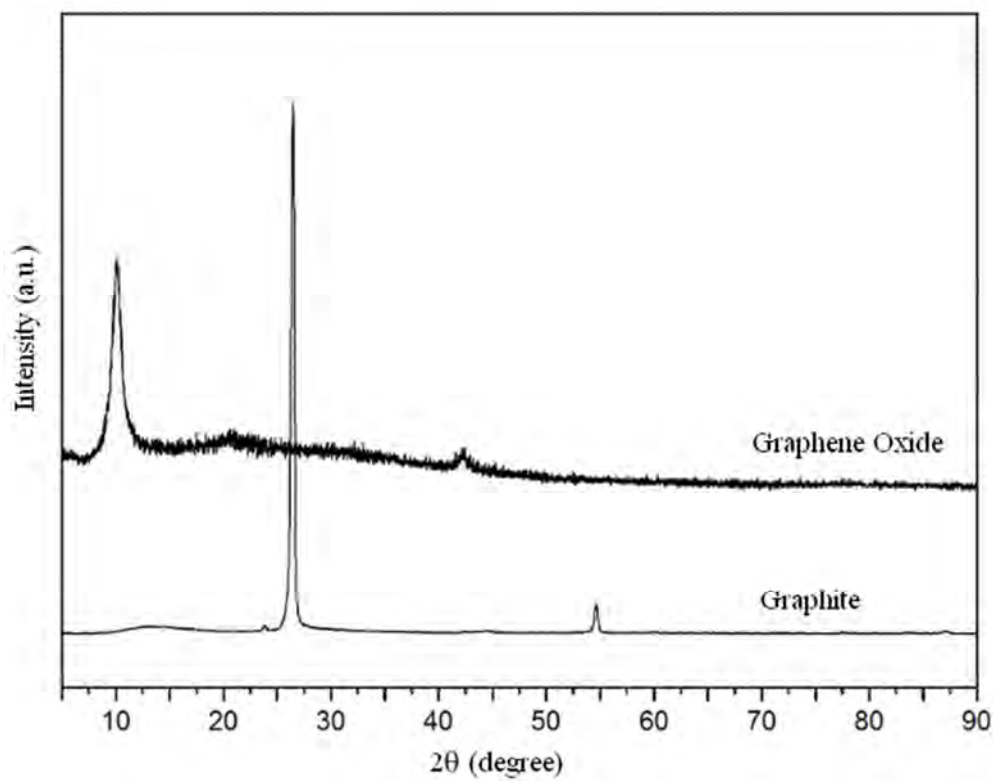
37
38 The graphene oxide nanosheets were successfully synthesized and confirmed the
39
40 existence of oxygen-containing groups inside to create layered structures of graphene with
41
42 different attached oxygen, hydroxyl and carboxylic groups.
43
44

45
46 **Acknowledgements:** This research was financially supported by the Thailand Research
47
48 Fund and the Thailand's Office of the Higher Education Commission, Thailand.
49
50

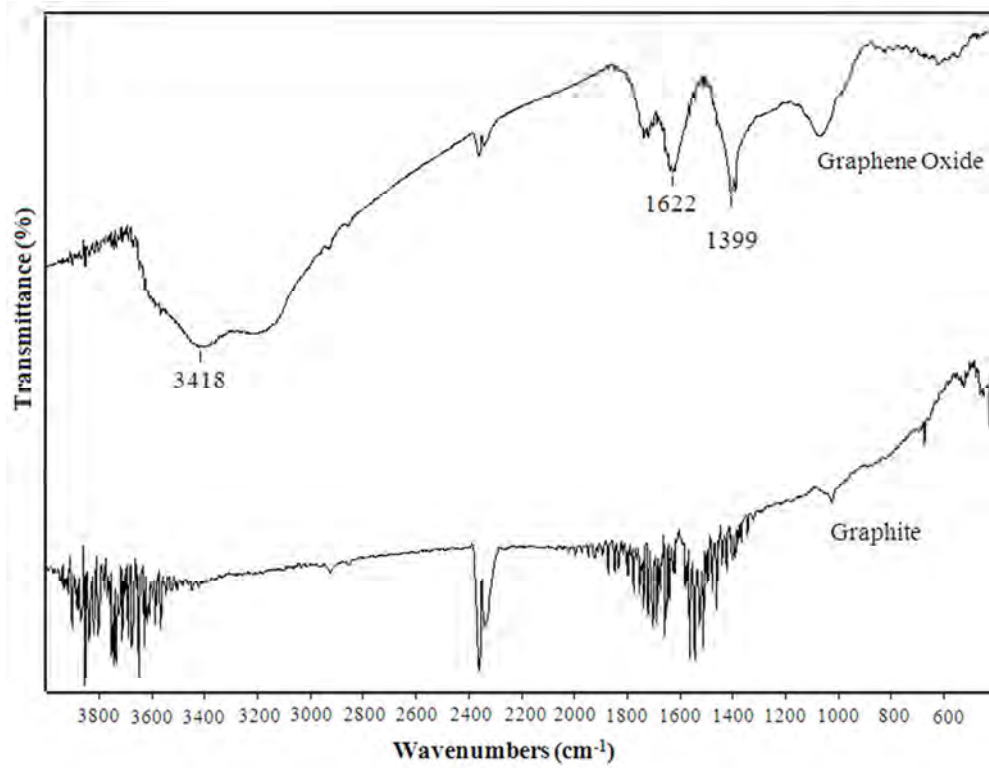
References

- [1] H. Wang, H. Tian, S. Wang, W. Zheng, Y. Liu, "Simple and eco-friendly solvothermal synthesis of luminescent reduced graphene oxide small sheets," *Mater. Lett.*, 78 170–173 (2012).
- [2] F. Tu, S. Liu, G. Jin, G. Yan, C. Pan, "Fabrication of graphene from graphene oxide by ultrasonication with high Li storage capability," *Powder Tech.*, 249 146–150 (2013).
- [3] G. Venugopal, K. Krishnamoorthya, R. Mohanc, S.J. Kima, "An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films," *Mater. Chem. Phys.*, 23 29-33 (2012).
- [4] Y. Peng, D. Huang, "Fabrication of patterned reduced graphene oxide nanosheet field-emission cathodic film at room-temperature," *Appl. Surf. Sci.*, 283 81–86 (2013).
- [5] J. Guo, S. Zhu, Z. Chen, Y. Li, Z. Yu, Q. Liu, J. Li, C. Feng, D. Zhang, "Sonochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles on graphene for use as photocatalyst," *Ultrason. Sonochem.*, 18 1082–1090 (2011).
- [6] O. Akhavan, "The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets," *Carbon*, 48 509–519 (2010).
- [7] T.A. Pham, J.S. Kim, J.S. Kim, Y.T., Jeong, "One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 384 543–548 (2011).
- [8] J.D. Qiu, J. Huang, R.P. Liang, "Nanocomposite film based on graphene oxide for high performance flexible glucose biosensor," *Sens. Actuators B*, 160 287–294 (2011).

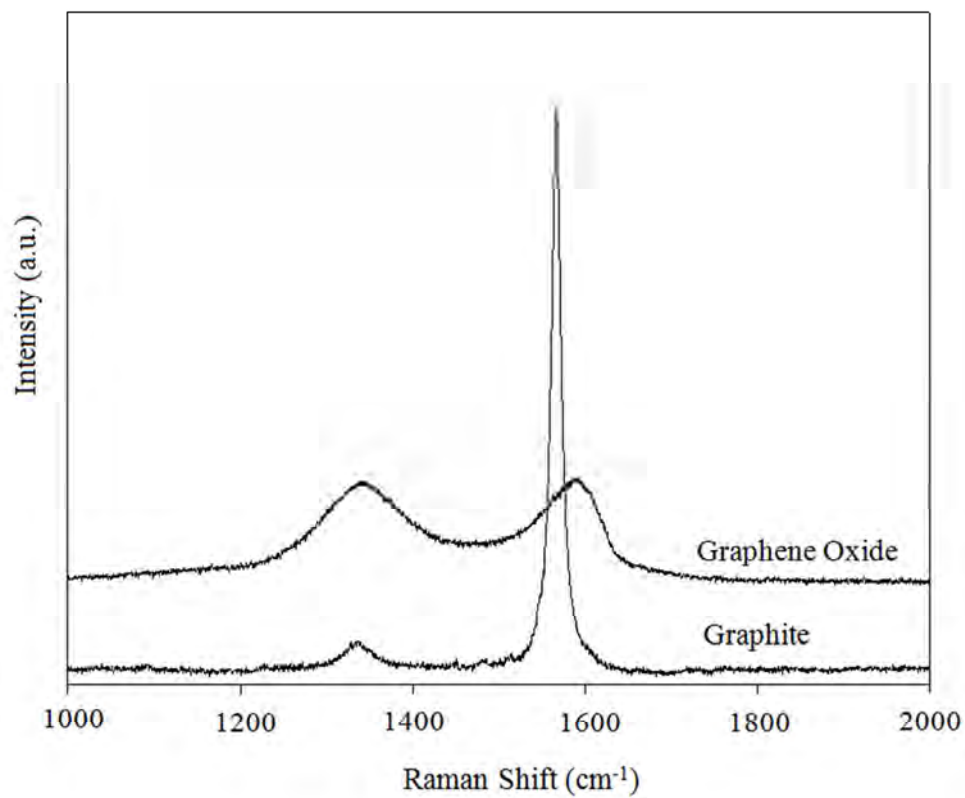
- 1
2
3 [9] V. Mani, A.P. Periasamy, S.M. Chen, “Highly selective amperometric nitrite sensor
4 based on chemically reduced graphene oxide modified electrode,” *Electrochem.*
5
6 *Commun.*, 17 75–78 (2012).
7
8
9
- 10 [10] J.N. Ding, Y.B. Liu, N.Y. Yuan, G.Q. Ding, Y. Fan, C.T. Yu, “The influence of
11 temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide
12 prepared by hydrothermal reduction,” *Diam. Relat. Mat.*, 21 11–15 (2012).
13
14
15
16
17
- 18 [11] H. Wang, H. Tian, S. Wang, W. Zheng, Y. Liu, “An environment-friendly route to
19 synthesize reduced graphene oxide as a supercapacitor electrode material,”
20 *Electrochimica. Acta*, 69 364– 370 (2012).
21
22
23
24
- 25 [12] X. Zhang, P. Song, X. Cui, “Photoinduced hydrophobic surface of graphene oxide thin
26 films,” *Thin Solid Films*, 520 3539–3543 (2012).
27
28
29
- 30 [13] D. Wang, X. Li, J. Chen, X. Tao, “Enhance photoelectrocatalytic activity of reduced
31 graphene oxide/TiO₂ composite films for dry degradation,” *Chem. Eng. J.*, 198-199
32 547-554 (2012).
33
34
35
36
37
- 38 [14] Z. Zhang, W. Yang, X. Zou, F. Xu, X Wang, B. Zhang, J. Tang, “One-pot,
39 solvothermal synthesis of TiO₂-graphene composite nanosheets,” *J. Coll. Interface Sci.*,
40 386 198-204 (2012).
41
42
43
44
- 45 [15] J. Chen, X. Zhang, X. Zheng, C. Liu, X. Cui, W. Zheng, “Size distribution-controlled
46 preparation of graphene oxide nanosheets with different C/O ratios,” *Mats. Chem.*
47 *Phys.*, 139 8-11 (2013).
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



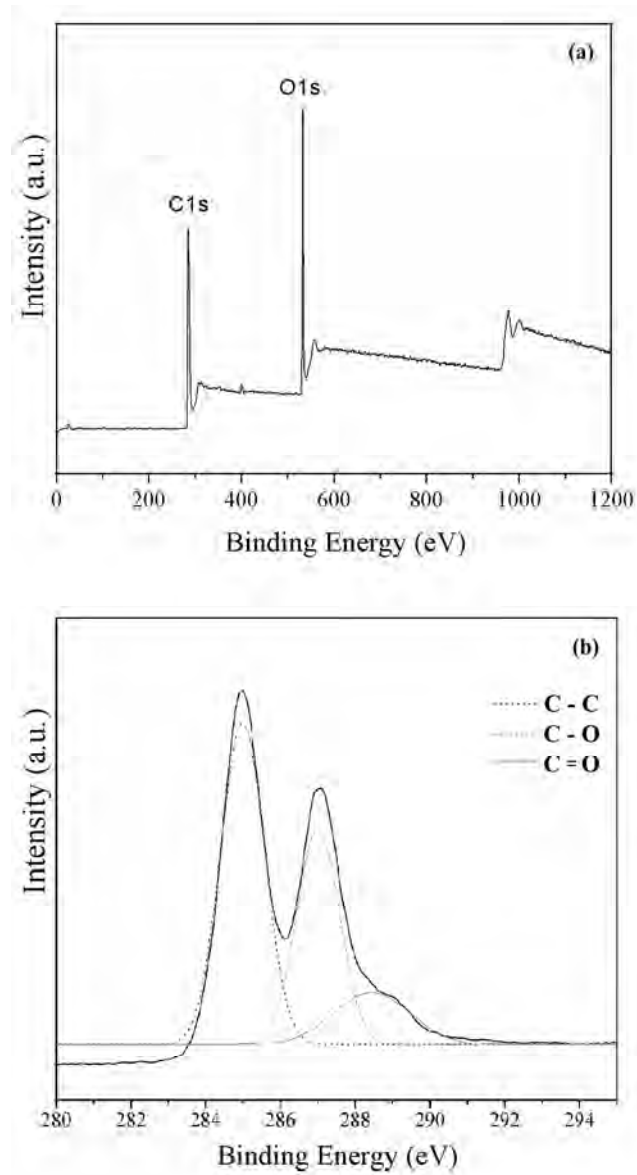
XRD patterns of graphene oxide nanosheets and graphite.
317x251mm (120 x 120 DPI)



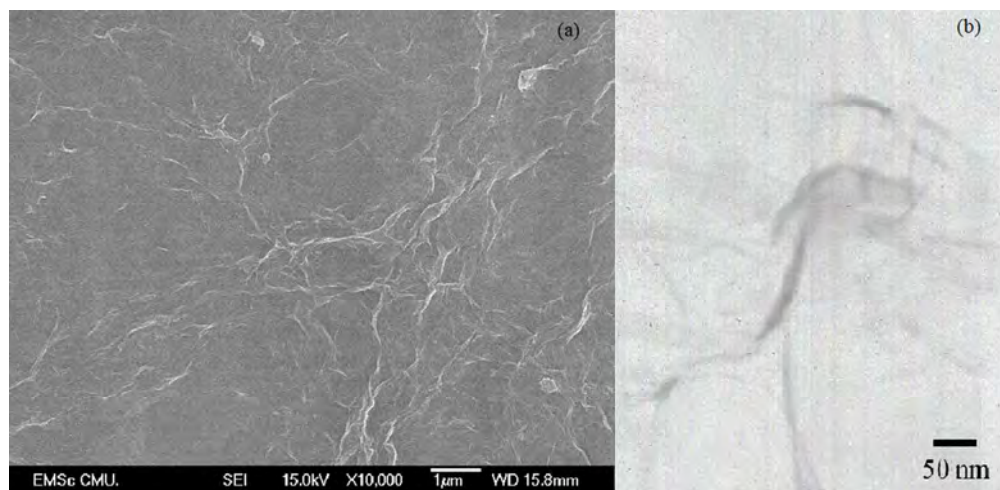
FTIR spectra of graphene oxide nanosheets and graphite.
317x245mm (120 x 120 DPI)



Raman spectra of graphene oxide nanosheets and graphite.
317x270mm (120 x 120 DPI)



(a) XPS survey spectrum of GO and (b) C1s XPS spectra of GO.
272x496mm (120 x 120 DPI)



(a) SEM and (b) TEM images of graphene oxide nanosheets.
317x153mm (120 x 120 DPI)

Elsevier Editorial System(tm) for Applied Surface Science
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Characterization and optical properties of TiO₂-graphene oxide nanocomposites prepared by microwave technique

Article Type: Full Length Article

Keywords: Graphene oxide; Titanium dioxide; Nanocomposites; Optical properties

Corresponding Author: Dr. Suparut Narksitipan, PhD

Corresponding Author's Institution: Maejo University

First Author: Suparut Narksitipan, Ph.D.

Order of Authors: Suparut Narksitipan, Ph.D.; Suparut Narksitipan, PhD

Suggested Reviewers: Titipun Thongtem

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University

ttpthongtem@yahoo.com

She has published numerous papers in the area of inorganic chemistry and inorganic materials science. Also, she is reviewer many articles in this area.

Vinci Richard

Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, USA

vinci@lehigh.edu

He is an expert in the processing thin films, small scale structures, fabrication and application of MEMS devices. He has many published papers in the field.

Masato Kakihana

Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Miyagi, Japan

kakihana@tagen.tohoku.ac.jp

He is expert in the area of synthesis inorganic materials. He has published numerous papers in this area.

June 23, 2014

Dear Editor of Journal of Applied Surface Science,

I am writing with regards to submission of the paper "*Characterization and optical properties of TiO₂-graphene oxide nanocomposites prepared by microwave technique*" for publication in ***Journal of Applied Surface Science***. Graphene oxide are new materials which have recently been developed for use as batteries, sensors, supercapacitors and nanocomposites. So far, all the previous researches have been on their development and investigations on their structure and properties. In the present study, TiO₂-graphene oxide nanocomposites were successfully prepared by microwave radiation. The promising materials for different applications.

Therefore, the authors would like to submit the original work which is not being published or submitted elsewhere for consideration.

Thank you very much for your valuable time and kind attention. I am looking forward to hearing from you in the near future.

Yours Sincerely,

Dr. Suparut Narksitipan
Program in Materials Science,
Faculty of Science, Maejo University
Chiang Mai 50290, Thailand

Highlights

Titanium dioxide-graphene oxide as nanocomposites. They were successfully prepared by microwave radiation. The promising materials for different applications.

Characterization and optical properties of TiO₂-graphene oxide nanocomposites prepared by microwave technique

Suparut Narksitipan^{1,*} and Somchai Thongtem^{2,3}

¹ Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

² Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³ Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

* Corresponding author: n_suparut@yahoo.com, narksuparut@gmail.com (S. Narksitipan¹)
Tel. +66 (0)53 873 515, Fax. +66 (0)53 878 225

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂)-graphene oxide (GO) nanocomposites have been successfully prepared through microwave technique at power of 500 W for 10 min. The crystalline structure, chemical structure, surface morphology and optical properties of TiO₂-GO nanocomposites were studied using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis spectroscopy. The XRD results revealed only anatase phase of TiO₂ without detection of the GO peak. By using FTIR, the oxygen functional groups and Ti-O-C were also detected, including two broad bands of G and D by Raman analysis. When GO was doped with TiO₂, energy band gap of the nanocomposites became lessened with better conductive materials. The nanocomposites were composed of the anatase phase of TiO₂ particles with well dispersed across the GO sheets.

Keywords: Graphene oxide; Titanium dioxide; Nanocomposites; Optical properties

1. Introduction

In recent years, graphene and graphene-based materials have attracted tremendous attention due to their novel electronic, optical, mechanical and chemical properties, which have a number of potential applications. Graphene oxide (GO), a perfectly functionalized graphene from chemical exfoliation, is a single-atom-thick sheet arranged by localized sp^3 defects within the sp^2 -bonded carbon atoms in a hexagonal lattice with two-dimensional planar sheets. It has received considerable attention as a novel family of graphene. As a starting materials, GO has been increasingly applied into inorganic and organic hybrid nanocomposited systems. Furthermore, GO itself is considered as a candidate for use in composited materials that exhibit good electrical and gas-adsorption properties. GO has various oxygen functional groups, which can interact with many different functional groups [1–5]. Among different semiconducting materials, TiO_2 has been recognized as the most common use for widespread environmental applications due to its long-term stability, nontoxicity, controllable structure and morphology, and economical excellence. However, the rapid combination of electrons and holes is one of the main reasons to reduce the photocatalytic efficiency of TiO_2 . Its wide band gap of 3.2 eV confines its application to the ultraviolet (UV) region, which makes up only a small fraction (~5%) of the total solar spectrum exposing on the Earth's surface [6, 7]. In recent years, increasing interests have been focused on constructing visible-light driven TiO_2 owing to its obvious advantage on utilization of solar energy. One method is metal-nonmetal doping, which introduces an impurity level in the band gap and increases visible-light absorbance. Thus, through combination with semiconductor nanomaterials, graphene and GO can promote the diffusion of reactants to the surface of photocatalysts due to their high specific surface areas. The excellent electronic conductivity of the semiconducting materials can be improved by the combination with graphene or GO which can promote the transfer of photoelectrons [8–10].

In this paper, TiO_2 -GO nanocomposites were successfully prepared using microwave technique. The effect of the concentration of GO on phase, chemical structure, morphology and optical properties of these nanocomposites has been intensively investigated.

2. Experimental method

In this research, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite powder by a modified Hammer's method [11, 12]. Typically, 1.0 g graphite powder and 0.5 g sodium nitrate were dissolved in 23 ml sulfuric acid in a 500 ml flask placed in an ice bath with constant stirring for 5 min. Then 3 g potassium permanganate was slowly added to the solution mixture with 2 h continuous stirring. The mixture system was put in a 35 °C water bath and stirred for 30 min. Subsequently, 46 ml deionized (DI) water was slowly added to the solution of which its temperature was raised to 98 °C for additional 30 min. In the end, the reaction was stopped by adding of 140 ml deionized water and 10 ml hydrogen peroxide to the mixture. Its color was changed from dark to bright yellow. The product was filtered, and rinsed with hydrochloric acid and deionized water several times until the rinsed water was neutralized. The final product was dried in an electrical oven at 60 °C for 24 h. The graphene oxide was dispersed in deionized water by ultrasonic vibration for 1 h to produce graphene oxide nanosheets.

In the next step, mixed aqueous solutions containing different contents of GO nanosheets (2, 4 and 6 mg/ml) in deionized water were firstly ultrasonicated for 1 h. Then, each 500 mg of TiO₂ was added to the solutions with 30 min stirring and followed by another 1 h ultrasonication. Each solution was irradiated in a 500 W microwave oven for 10 min at a time. Finally, TiO₂-GO nanocomposites were synthesized.

The crystal structure of TiO₂-GO nanocomposites were characterized by an X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Miniflex II) operating at 20 kV, 15 mA and Cu-K_α line of 1.542 Å; a Fourier transform infrared (FTIR, Bruker Tensor 27) spectrometer recorded over the range of 400–4000 cm⁻¹; a Raman spectrometer (T64000 HORIBA Jobin Yvon) using 50 mW and 514.5 nm wavelength Ar green laser; and a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) operating at 15 kV, including UV-visible absorption spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 25).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of graphite and GO. The XRD pattern of pure graphite exhibits sharp peak at 2θ about 26.6° corresponding to the (002) plane with the interplanar spacing of 0.33 nm and a small intensity peak at 2θ around 54°. Due to the oxidation process,

the XRD pattern of GO reveals a reflection peak at $2\theta = 10.2^\circ$, which corresponds to interlayer spacing of 0.82 nm. The interlayer spacing of GO is much larger than that of graphite due to the introduction of oxygen-containing functional groups during oxidation. These groups cause the GO sheets to stack more loosely [13]. The XRD patterns of pure TiO₂ and TiO₂-GO nanocomposites were recorded and analyzed. Those of pure TiO₂ and TiO₂-GO composites with 0.04 and 0.06 wt% GO are shown in Fig. 2. All XRD patterns of TiO₂ and TiO₂-GO nanocomposites can be specified as anatase phase of TiO₂ (JCPDS no. 21-1272). In this research, concentration of GO was so low that no characteristic peak assigned to GO at $2\theta \sim 10\text{-}12^\circ$ was detected, including very tiny particle size of GO [14].

Structural properties of the TiO₂-GO nanocomposites were further characterized using FTIR spectroscopy, as shown in Fig. 3. The band around 3648 cm⁻¹ belongs to the stretching modes of O-H groups on the GO surface, while the band at 1699 cm⁻¹ and 1457 cm⁻¹ are associated with the stretching of the C=O and C-O bonds, respectively. Furthermore, the absorption peak at 1541 cm⁻¹ can be assigned to the skeletal vibration of unoxidized graphitic domains. The spectrum also showed strong absorption bands at 515 cm⁻¹, indicating the presence of Ti-O-C bonds in the nanocomposites, indicating the chemical interaction between functional groups of GO and TiO₂ [15–17].

Raman spectroscopy has been accepted to be a powerful and nondestructive tool used to characterize the vibration modes of chemical bond and quality of graphitic materials because the G and D bands are sensitive to defects, disorder and carbon grain size. Fig. 4 showed Raman spectra of nanocomposites with various GO contents. A well-resolved TiO₂ Raman peak was detected at about 146 cm⁻¹, which was attributed to the main E_g anatase vibration mode. The detection of the vibration peaks at 395 cm⁻¹ (B_{1g}), 512 cm⁻¹ (A_{1g} + B_{1g}) and 637 cm⁻¹ (E_g) indicates that the anatase crystallites were the major species [18]. All Raman spectra exhibited two broad bands of GO at around 1339 cm⁻¹ and 1565–1589 cm⁻¹, which were attributed to disorder amorphous carbon (D band) and graphitic sp² carbon (G band), respectively. It should be noted that G band of TiO₂-0.06 wt% GO is broadened and shifted to 1589 cm⁻¹ (red shift) due to the presence of isolated double bonds that resonate at higher wavenumbers [19–21].

The direct band gap (E_g) of TiO₂ and TiO₂-GO nanocomposites with various GO contents were determined by fitting the absorption data to the direct transition equation:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

where α , h , ν , E_g and B are the optical absorption coefficient, Planck's constant, photon frequency, direct energy band gap and a constant, respectively [22]. The band gaps of TiO₂ and TiO₂-GO nanocomposites with various GO contents were determined by plotting the $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$) (Fig. 5) and extrapolating the linear portions of the curves to zero absorption. The energy band gaps were found to be in the range of 3.1 and 3.3 eV. The effect of GO contents on the optical properties of TiO₂-GO nanocomposites was investigated and it was found that the band gap of TiO₂-GO nanocomposites decreased with increasing of GO contents. The increasing of GO contents in TiO₂-GO nanocomposites is ascribed to the formation of Ti-O-C bond, which cause the band gap of the nanocomposites to become narrower and the composites became better conductive materials. This supported the qualitative observation of a red shift in the absorption edge of the TiO₂-GO nanocomposites as compared to pure anatase TiO₂. GO has a band gap between 1.7 and 4.3 eV, depending on the preparation method [14]. The narrowing of band gap could be ascribed to the chemical bonding between TiO₂ and the specific sites of carbon. [23, 24]

FE-SEM images (Fig. 6) show the morphology and microstructure of pure anatase TiO₂, GO, and TiO₂-GO nanocomposites. Fig. 6(a) shows an FE-SEM image of pure anatase TiO₂ particles. The detail morphology of TiO₂ was sphere aggregates of densely arrangement with diameter about 100 nm. Fig. 6(b) reveals that the GO sheet consists of wrinkled and crumpled sheets. Additionally, TiO₂-0.04 and 0.06 wt% GO nanocomposites shown in Fig. 6(c) and (d) clearly indicate that the surface and interlayer of GO sheet are decorated by TiO₂ particles, which revealed the dispersed TiO₂ particles cover with GO wrinkled sheets.

4. Conclusions

In conclusion, the TiO₂-GO nanocomposites was successfully prepared using microwave technique. Only anatase phase of TiO₂ without the detection of GO, due to the very low content of GO. The presence of various oxygen functional groups in GO and Ti-O-C bonds were also detected. By increasing of GO content in the TiO₂-GO nanocomposites, the energy band gap became lessened due to the formation of Ti-O-C bond. The

microstructure characterization indicates that the anatase TiO₂ were well dispersive across the GO sheets.

Acknowledgements: The research was financially supported by the Thailand Research Fund and the Thailand's Office of the Higher Education Commission, Thailand.

References

- [1] C. Jianli, Z. Xiaoming, Z. Xianliang, L. Chang, C. Xiaoqiang, Z. Weitao, Size distribution-controlled preparation of graphene oxide nanosheets with different C/O ratios, *Mats. Chem. Phys.* 139 (2013) 8–11.
- [2] M. YuLin, Z. Kan, Z. Wei, Z. FanCai, C. YouCun, Z. YuanGuang, Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue, *J. Chem. Eng.* 193-194 (2012) 203–210.
- [3] G.H. Won, H.K. Byung, M.L. Sang, Y.Y. Han, J.Y. Yong, J. Yongseok, B.L. Jin, J.K. Hae, Agent-free synthesis of graphene oxide/transition metal oxide composites and its application for hydrogen storage, *Inter. J. Hydro. Energy* 37 (2012) 7594–7599.
- [4] Y. Jintao, W. Minjie, C. Feng, F. Zhengdong, Z. Minqiang, Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/graphene oxide composites, *J. Supercrit. Fluids* 56 (2011) 201–207.
- [5] D. Jijun, W. Minqiang, D. Jianping, G. Weiyin, Y. Zhi, R. Chenxin, Z. Xiangyu, A comparison study between ZnO nanorods coated with graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Alloys Comp.* 582 (2014) 29–32.
- [6] W. Dongting, L. Xin, C. Jiangfeng, T. Xia, Enhanced photoelectron catalytic activity of reduced graphene oxide/TiO₂ composite films for dry degradation, *J. Chem. Eng.* 198-199 (2012) 547–554.
- [7] L.T. Lling, J.O. Wee, P.C. Siang, R.M. Abdul, Reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide, *Nanoscale. Res. Lett.* 465 (2013) 1–9.

- [8] S. Qing, Z. Jiawang, W. Yuan, Y. Minglang, Z. Chengquan, L. Wei, L. Xueqin, Effect of the morphology of V_2O_5/TiO_2 nanoheterostructures on the visible light photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 1475–1481.
- [9] P. Xipeng, Z. Dafeng, G. Yanyan, S. Xin, D. Guqiao, L. Songsong, Z. Shuping, One-pot microwave-assisted combustion synthesis of graphene oxide- TiO_2 hybrids for photodegradation of methyl orange, *J. Alloys Comp.* 551 (2013) 382–388.
- [10] N.P. Thuy-Duong, H.P. Viet, W.S. Eun, P. Hai-Dinh, K. Sunwook, S.C. Jin, J.K. Eui, H.H. Seung, The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites, *J. Chem. Eng.* 170 (2011) 226–232.
- [11] G. Jingjing, Z. Shenmin, C. Zhixin, L. Yao, Y. Ziyong, L. Qinglei, L. Jingbo, F. Chuanliang, Z. Di, Sonochemical synthesis of TiO_2 nanoparticles on graphene for use as photocatalyst, *Ultrason, Sonochem.* 18 (2011) 1082–1090.
- [12] O. Akhavan, The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets, *Carbon* 48 (2010) 509–519.
- [13] D. Guixiang, W. Xiaowu, Z. Lidong, F. Yan, L. Yue, One-step green synthesis of graphene-ZnO nanocomposites, *Mats. Lett.* 98 (2013) 168–170.
- [14] S. Vaclav, B. Snejana, M.G. Tomas, B. Jana, K. Marin, TiO_2 -graphene oxide nanocomposit as advanced photocatalytic materials, *J. Chem. Central.* 41 (2013) 1–12.
- [15] R.K. Gupta, Z.A. Alahmed, F. Yakuphanoglu, Graphene oxide based cost battery, *Mats. Lett.* 112 (2013) 75–77.
- [16] S. Ghasemi, A. Esfandial, S. Rahman Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, A.Iraji Zad, Synthesis and characterization of TiO_2 -graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants, *Appl. Catal. A: General* 462–463 (2013) 82–90.
- [17] F. Yang, L. Hai-Tiang, L. Jin-Hang, Y. Chun-Peng, J. Qiang-Shan, Z. Yu-Xia, Y. Xiang-Kun, H. Ke-Jing, Hydrothermal preparation and electrochemical sensing properties of TiO_2 -graphene nanocomposite, *Coll. Surf. B: Biointerface* 83 (2011) 78–82.

- [18] S. Min, S. Jianfeng, M. Hongwei, L. Zhiqiang, L. Xin, L. Na, Y. Mingxin, Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 405 (2012) 30–37.
- [19] V.S. Channu, R. Bobba, R. Holze, Graphite and graphene oxide electrodes for lithium ion batteries, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 436 (2013) 245–251.
- [20] T. Feiyue, L. Suqin, J. Guanhua, Y. Guiqing, P. Chunyue, Fabrication of graphene from graphene oxide by ultrasonication with high Li storage capability, *Powder Technol.* 249 (2013) 146–150.
- [21] Z. Zhe, Y. Wenshu, Z. Xiaoxin, X. Fugang, W. Xiaodan, Z. Bailin, T. Jilin, One-pot, solvothermal synthesis of TiO₂-graphene composite nanosheets, *J. Coll. Interface Sci.* 386 (2012) 198–204.
- [22] M.B.A. Muneer, H.K. Abdul Amir, B.M. Abu, S.T. Mohd, S. Kamaruzzaman, Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4871–4888.
- [23] W. Feng, Z. Kan, Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 345 (2011) 101–107.
- [24] L. Dayu, C. Can, H. Haihua, W. Yaping, X. Sheng, Y. Beili, L. Peigang, L. Bingqing, S. Honglei, One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *J. Alloys Comp.* 582 (2014) 236–240.

Figures captions

Fig. 1 XRD patterns of graphite and GO.

Fig. 2 XRD patterns of (a) pure TiO₂, (b) TiO₂-0.04 wt%GO and (c) TiO₂-0.06 wt%GO.

Fig. 3 FTIR spectra of (a) TiO₂-0.04 wt%GO and (b) TiO₂-0.06 wt%GO, comparing with TiO₂ (inset).

Fig. 4 Raman spectra of (a) pure TiO₂, (b) TiO₂-0.04 wt%GO and (c) TiO₂-0.06 wt%GO.

Fig. 5 The plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) of (a) TiO₂, (b) TiO₂-0.04 wt%GO and (c) TiO₂-0.06 wt%GO.

Fig. 6 FE-SEM images of (a) anatase TiO₂, (b) GO, (c) TiO₂-0.04 wt%GO and (d) TiO₂-0.06 wt%GO.

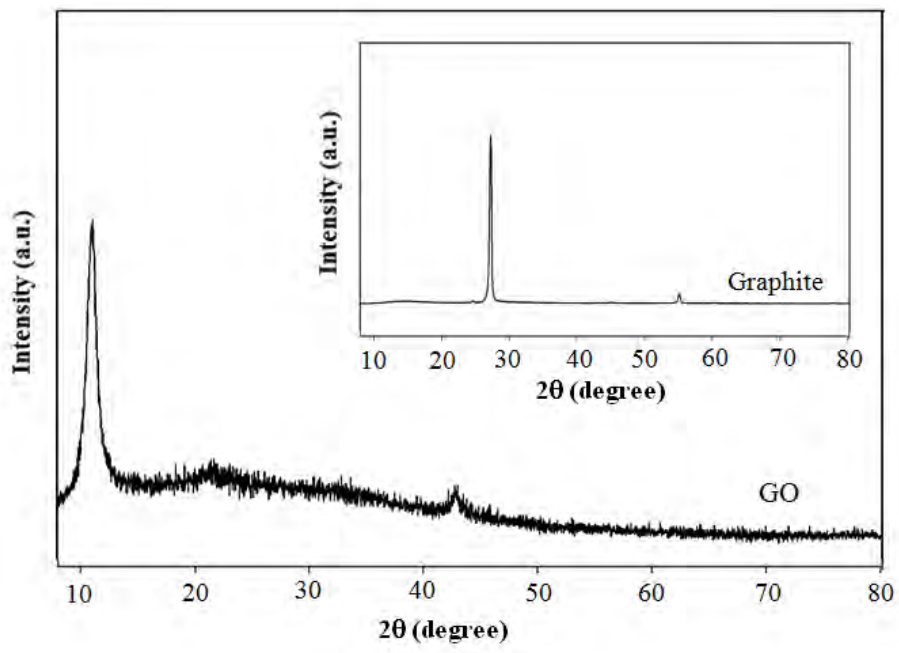


Fig. 1

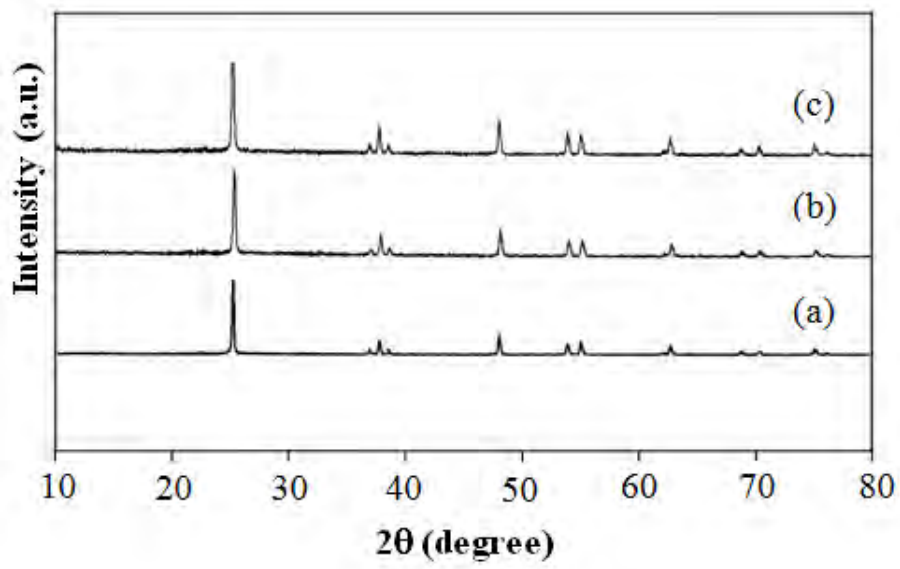


Fig. 2

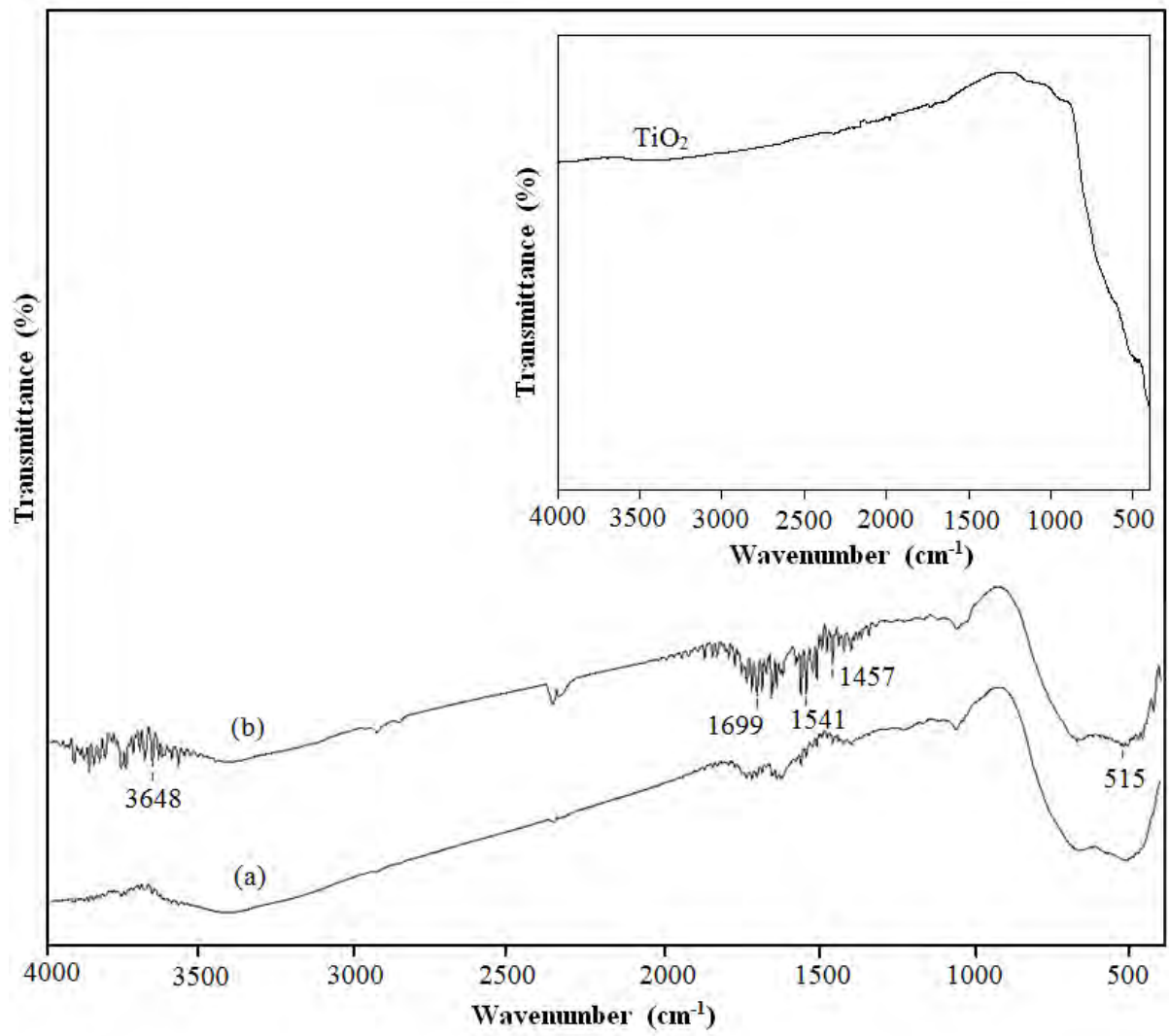


Fig. 3

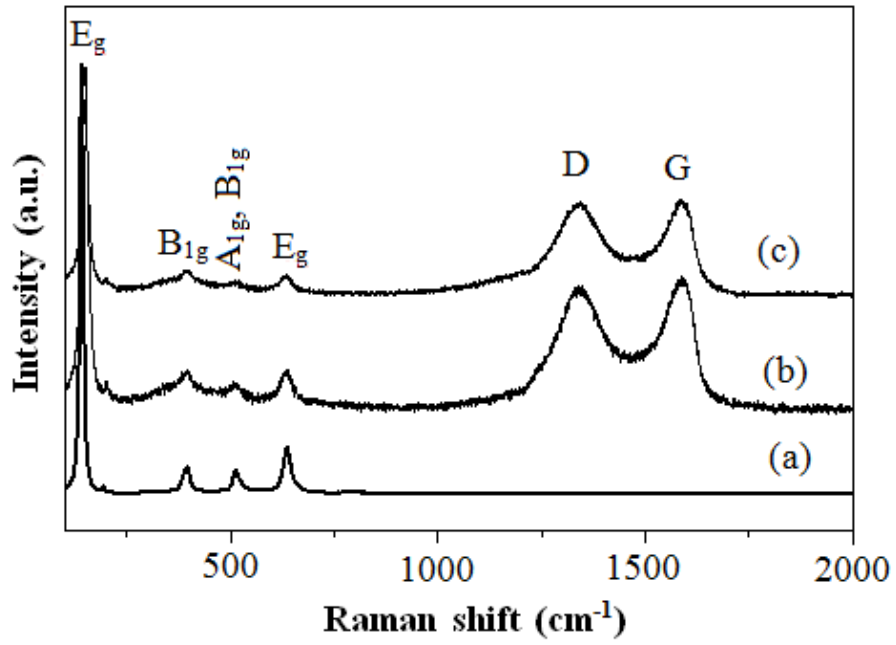


Fig. 4

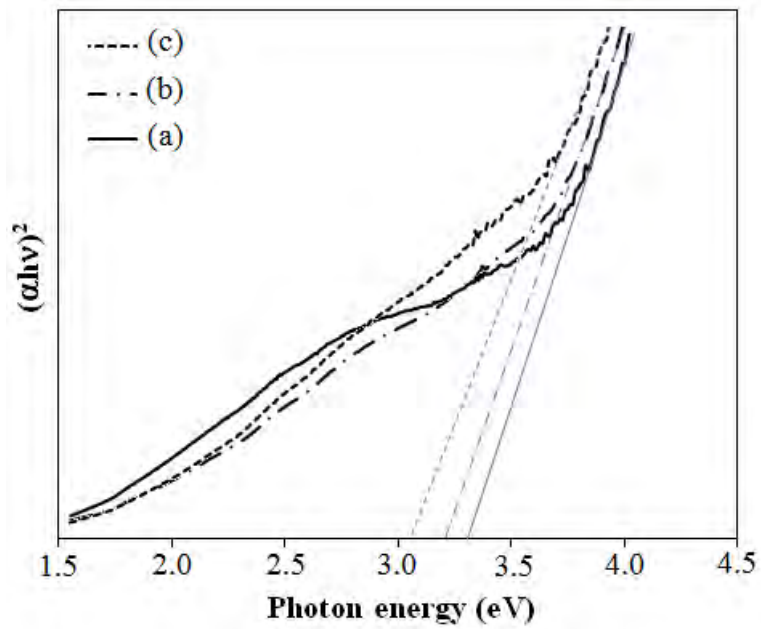


Fig. 5

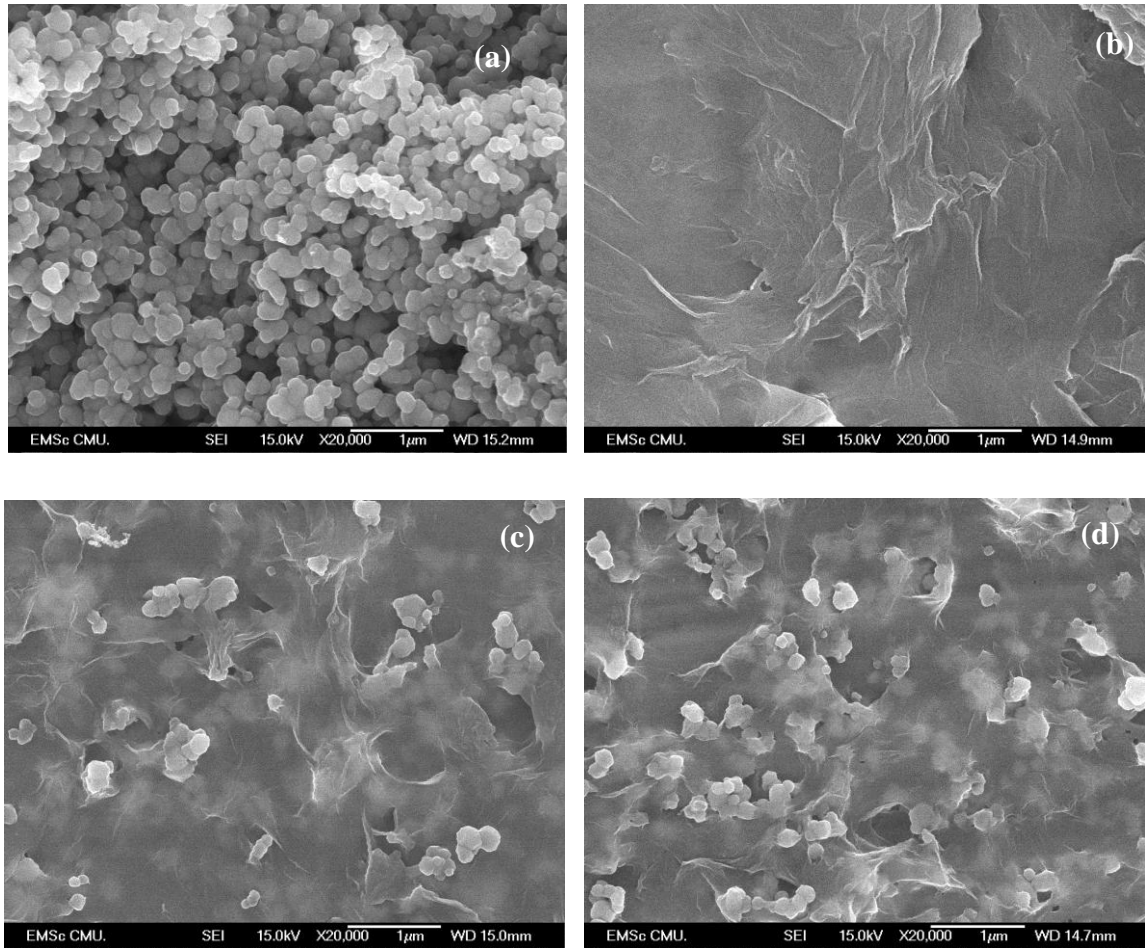


Fig. 6