

การสังเคราะห์และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ในการเป็นตัวเร่งเชิงแสงประสิทธิภาพสูงที่มีสมบัติแม่เหล็ก

Synthesis and characterization of barium ferrite coated with titanium dioxide as high efficient magnetic photocatalyst

นรินทร์พิภย์ รักขาว¹ ฉัตรชัย วีระนิติสกุล² พงศกร จันทวรรตน์³ นัทธมน คุณแสง⁴ และ อภิรัตน์ เลาห์บุตรี¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

²ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

³ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

⁴ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail : narinthip.r@ku.th, veranitisagul.c@gmail.com, fscpsj@ku.ac.th, fscinmk@ku.ac.th and fengapl@ku.ac.th

บทคัดย่อ

การทดลองนี้ประยุกต์ใช้เทคนิคโซล-เจลแบบชั้นต่อชั้นเพื่อใช้สังเคราะห์ตัวเร่งเชิงแสงที่มีสมบัติแม่เหล็กระหว่างแบเรียมเฟอร์ไรต์ ซิลิกาและไทเทเนียมที่มีโครงสร้างเป็นแบบแกนหุ้มด้วยชั้นเคลือบ ในงานวิจัยนี้แบเรียมเฟอร์ไรต์ที่เป็นแม่เหล็กในชั้นแกนกลางจะผ่านการปรับผิวโดยเคลือบซิลิกา พอลิอะคริลิกแอซิด และไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ จากนั้นนำแม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ผ่านการปรับผิวแล้วไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องไวเบรตติ้งแซมเปิลแมกนีโตมิเตอร์ (VSM) ผลการวิจัยยืนยันว่าสามารถเตรียมตัวเร่งเชิงแสงที่มีสมบัติแม่เหล็กได้สำเร็จ นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสง โดยย่อยสลายโพแทสเซียมไอโอไดด์และเอติคอลทาร์ทราซีน ตัวเร่งเชิงแสงที่มีสมบัติแม่เหล็กที่ผ่านการใช้งานแล้วสามารถใช้แม่เหล็กแยกกลับมาใช้ใหม่ได้จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งเชิงแสงที่มีสมบัติแม่เหล็กสามารถนำมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 3 ครั้ง

คำสำคัญ :

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง สมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสง ไทเทเนียมไดออกไซด์ แบเรียมเฟอร์ไรต์

Abstract

The magnetic photocatalyst consisting of barium ferrite, silica and titania with core-shell structure, was synthesized via layer-by-layer based sol-gel technique. In this work, barium ferrite was used as magnetic core for surface modification by coating with silica, polyacrylic acid and titanium dioxide, respectively. The surface modified barium ferrite was then calcined at 500 °C for 2 hours to obtain the anatase phase of titania shell. The obtained product was characterized

by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning electron microscope (SEM) and Vibrating sample magnetometer (VSM). The results confirmed that magnetic photocatalyst was successfully prepared. In addition, photocatalytic activities were studied on the degradation of potassium iodide and edicol tartrazine. The used magnetic photocatalyst could be recovered by applying the magnet. In addition, the results showed that the magnetic photocatalyst can be recycled for using as a photocatalyst at least 3 times.

Keywords :

magnetic photocatalysts, photocatalytic activity, titanium dioxide, barium ferrite

1. บทนำ

น้ำถือเป็นปัจจัยสำคัญในการดำเนินชีวิตของสิ่งมีชีวิตทุกชนิด แต่เนื่องด้วยจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นอย่างล้นหลามทำให้น้ำมีคุณภาพเปลี่ยนไป โดยสาเหตุที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำมีหลายสาเหตุด้วยกัน อาทิเช่น แหล่งน้ำเสียจากชุมชน การใช้สารเคมีจากการทำเกษตรกรรม การทำเหมืองแร่ และอีกหนึ่งสาเหตุที่สำคัญ คือ การปล่อยน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม วิธีการในการแก้ปัญหามลพิษทางน้ำดังกล่าวอาจมีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งกระบวนการย่อยสลายด้วยแสงของตัวเร่งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยม และได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) หรือซิงค์ซัลไฟด์ (Zinc sulfide, ZnS) มีสมบัติเป็นตัวเร่งเชิงแสงซึ่งสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์หลายชนิดที่ก่อให้เกิดมลพิษทางน้ำ [1] เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet light) หรือช่วงแสงที่สามารถมองเห็นได้ (Visible light) โดยกลไกที่เกิดขึ้น คือ อิเล็กตรอนของสารตัวเร่งจะถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงาน (Electronic transition) จากแถบเวเลนซ์ (Valance band) ไปยังแถบนำ (Conduction band) เกิดเป็นสปีชีส์ว่องไวที่

มีสมบัติในการย่อยสลายสารพิษต่างๆ ได้ [2] จากงานวิจัยในอดีตที่ผ่านมาพบว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ราคาถูก สามารถใช้งานได้นาน อีกทั้งมีขนาดเล็ก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ในทางกลับกันขนาดอนุภาคที่เล็กส่งผลให้การนำไทเทเนียมไดออกไซด์กลับมาใช้งานอีกครั้งนั้นเป็นไปได้ยาก [3] และเป็นปัญหาสำคัญที่น่าสนใจในการศึกษา จากปัญหาดังกล่าวทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะปรับปรุงสารตัวเร่งให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น และลดปัญหาดังกล่าวลง โดยการเพิ่มความเข้มแม่เหล็กให้กับตัวเร่งเชิงแสง อย่างไรก็ตาม การเกาะติดของไทเทเนียมไดออกไซด์บนผิวแม่เหล็กโดยตรงนั้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งเชิงแสงลดต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ปกติกติ [4] เนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับแกนแม่เหล็ก [5] ดังนั้นจึงมีการใช้ซิลิกา (SiO_2) เป็นชั้นคั่นกลาง (Intermediate layer) ระหว่างชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์กับแกนแม่เหล็ก รวมถึงเป็นการช่วยเพิ่มเสถียรภาพ และป้องกันการกัดกร่อนของแกนแม่เหล็กได้อีกด้วย [6]

จากเหตุผลดังกล่าว ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเตรียมวัสดุไฮบริดระหว่างตัวเร่งเชิงแสงและวัสดุแม่เหล็กเพื่อนำไปใช้ในการย่อยสลายสารละลายสีย้อมจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์

ให้เกิดการเกาะติดบนตัวยัด (Substrate) ซึ่งเป็นสารแม่เหล็กชนิดแบเรียมเฟอร์ไรต์ (Barium ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) ในลักษณะที่ใช้สารแม่เหล็กเป็นแกนกลาง (Core) และมีไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นชั้นเปลือก (Shell) หุ้มอยู่ข้างนอกโดยวิธีการโซลเจล และมีการใช้ซิลิกาที่มีการปรับปรุงผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดเป็นชั้นคั่นกลาง เมื่อนำวัสดุไฮบริดไปใช้ในการย่อยสลายสารละลายสีย้อม วัสดุไฮบริดที่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งเชิงแสงมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ และสามารถนำกลับคืนมาใช้ใหม่ได้โดยอาศัยสมบัติแม่เหล็กภายในวัสดุ ทำให้สะดวกต่อกระบวนการนำตัวเร่งเชิงแสงมาใช้ใหม่ [7]

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียม $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

แม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เตรียมได้จากวิธีการโซลเจล โดยใช้แบเรียมไนเตรท เหล็ก (III) ไนเตรท ซิตริกแอซิด และกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสารตั้งต้นทั้งหมดตามน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 1 ผสมเข้าด้วยกันในบีกเกอร์ ใส่ถังแม่เหล็ก กวนสาร แล้วนำไปวางบนเตาให้ความร้อน เติมน้ำปราศจากไอออนลงไปเล็กน้อย ให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส พร้อมกับกวนสารให้เป็นเนื้อเดียวกัน จนมีลักษณะคล้ายเจล จากนั้นนำพรีเคอร์เซอร์เจลที่ได้ไปเผาเพื่อทำให้พรีเคอร์เซอร์เกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จะได้ผงแม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์ จากนั้นนำไปบดและร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 325 เมช (45 ไมครอน) เพื่อเตรียมนำไปใช้ต่อในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 1 ปริมาณสารตั้งต้นในการเตรียมแบเรียมเฟอร์ไรต์

ชนิดสารเคมี	ปริมาณ (กรัม)
แบเรียมไนเตรท	2.60
เหล็ก (III) ไนเตรท	44.44
ซิตริกแอซิด	25.22
กลีเซอรอล	11.05

2.2 การเตรียม $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ และปรับสภาพผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด

นำผงแม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ได้จากขั้นตอนที่แล้วมาเคลือบผิวด้วยซิลิกา และปรับผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (Polyacrylic acid, PAA) โดยเริ่มต้นจาก เตรียมสารละลายเอทานอลร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก ใส่ผงแม่เหล็กที่เตรียมไว้ลงไป จากนั้นเติมเตตระเอทอกซิออรัโธซิลิเกต (Tetraethoxyothosilicate, TEOS) ในสารละลายเอทานอลลงไปอย่างช้าๆ กวนและให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แยก $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ ออกล้างด้วยสารละลายเอทานอล และอบค้างคืนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสจนแห้ง

ปรับสภาพผิว $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ ที่เตรียมได้ด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดติดของไทเทเนียม (TiO_2) โดยใส่ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ ลงในโดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (Dimethylformamide) ละลายพอลิอะคริลิกแอซิด โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย แล้วเติมลงไปอย่างช้าๆ กวน และให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเก็บแม่เหล็กที่ผ่านการปรับผิว ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ -PAA) โดยการเทของเหลวออก แล้วล้างด้วยเอทานอล และอบค้างคืนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสจนแห้ง

2.3 การเตรียม BaFe₁₂O₁₉/SiO₂-PAA/TiO₂

เตรียมสารละลายเอทานอลอัตราส่วนความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก โดยการผสมเอทานอล 25 กรัมเข้ากับน้ำปราศจากไอออน 75 กรัม ใส่ไทเทเนียมเอ็นบิวทอกไซด์ (Titanium-N-butoxide, TBOT) แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสพร้อมกับกวนสารให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใส่ผงแม่เหล็กเคลือบด้วยซิลิกา และปรับสภาพผิวด้วย PAA แล้วลงไป 2.5 กรัม ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสพร้อมกับกวนสารให้เป็นเนื้อเดียวกันจนได้สารพรีเคอร์เซอร์ที่มีลักษณะคล้ายเจล เพาพรีเคอร์เซอร์เจลที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของไทเทเนียมเป็นเฟสอานาเทส (Anatase)

2.4 การทดสอบการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสงกับสารละลาย 2 ชนิด ดังนี้

2.4.1 สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์

ดวงสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ความเข้มข้นเท่ากับ 0.2 โมลต่อลิตร จำนวน 40 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์ทดสอบที่มีตัวเร่งเชิงแสง 0.05 กรัม บรรจุอยู่ วางเซลล์ทดสอบลงในตู้ทดสอบสมบัติ การเป็นตัวเร่งเชิงแสง ฉายแสงไฟในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และจับเวลาเพื่อเก็บตัวอย่างสารทดสอบทุกๆ 15 นาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่ความยาวคลื่น 288 นาโนเมตร

2.4.2 สารละลายเอติคอลทาร์ทราซีน

เตรียมสารละลายเอติคอลทาร์ทราซีนที่ใช้ในการทดสอบความเข้มข้นเท่ากับ 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm) แล้วดวงสารละลายตัวอย่าง 40 มิลลิลิตร ใส่ลงในเซลล์ทดสอบที่มีตัวเร่งเชิงแสง

บรรจุอยู่ 0.05 กรัม นำเซลล์ทดสอบใส่ในตู้ทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสง ฉายแสงไฟในช่วงอัลตราไวโอเล็ต จับเวลาเพื่อเก็บตัวอย่างสารทดสอบทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายเอติคอลทาร์ทราซีนที่ความยาวคลื่น 427 นาโนเมตร

2.5 การนำตัวเร่งเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ (Test for reusability)

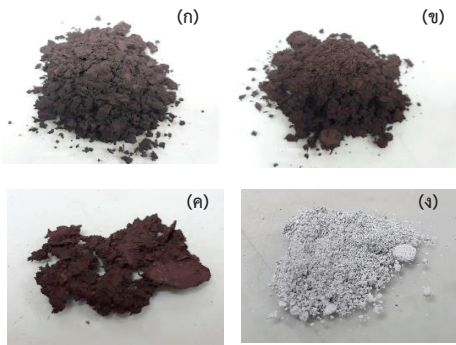
ในการศึกษาการนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ได้ศึกษาที่สารละลายเอติคอลทาร์ทราซีน โดยเริ่มต้นจากชั่งน้ำหนักตัวเร่งเชิงแสงที่ผ่านการทดสอบการเป็นตัวเร่งเชิงแสงครั้งที่ 1 จำนวน 0.05 กรัม ใส่ลงในสารละลายตัวอย่าง ความเข้มข้น 10 ส่วนในล้านส่วน (ppm) 40 มิลลิลิตร นำเซลล์ทดสอบใส่ในตู้ทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสง โดยฉายแสงไฟในช่วงอัลตราไวโอเล็ตในการทดสอบ จับเวลาเพื่อเก็บตัวอย่างสารทดสอบทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนด้วยเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายเอติคอลทาร์ทราซีนที่ความยาวคลื่น 427 นาโนเมตร ทดลองซ้ำโดยใช้ตัวเร่งเชิงแสงที่ผ่านการทดสอบครั้งที่ 2 และครั้งที่ 3

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 ลักษณะทางกายภาพ

ลักษณะผงแม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์ (BaFe₁₂O₁₉) ที่ได้หลังจากการเผาด้วยอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคที่เล็ก ละเอียด สีน้ำตาลแดงเข้ม ดังภาพที่ 1 (ก) จากนั้นเมื่อเคลือบผิวแบเรียมเฟอร์ไรต์ด้วยซิลิกา (BaFe₁₂O₁₉/SiO₂) แล้ว ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงใดๆ ของลักษณะภายนอก ดังแสดงในภาพที่ 1 (ข) เมื่อปรับสภาพผิวแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (BaFe₁₂O₁₉/SiO₂-PAA) พบว่า อนุภาคแม่เหล็กมีการเกาะกลุ่ม

กันมากขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนปรับผิว ดังภาพที่ 1 (ค) และเมื่อเคลือบผิวแบเรียมเฟอร์ไรต์ดังกล่าวอีกครั้งด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็ก ละเอียด และสีของอนุภาคเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีเทาซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน ดังภาพที่ 1 (ง)

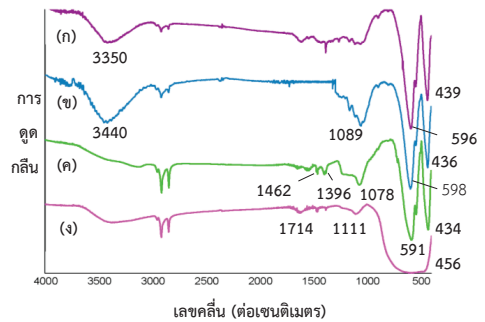


ภาพที่ 1 ลักษณะทางกายภาพ (ก) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
(ข) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ (ค) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}$
(ง) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$

3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

ภาพที่ 2 แสดง อินฟราเรดสเปกตรัมของแบเรียมเฟอร์ไรต์ แบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกา แบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาปรับสภาพผิวด้วย PAA และแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาปรับสภาพผิวด้วย PAA และเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าทุกตัวอย่างปรากฏพีกขึ้นที่ช่วงเลขคลื่น 550-560 และ 580-590 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ Fe-O [3] ในแบเรียมเฟอร์ไรต์ อินฟราเรดสเปกตรัมของแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยซิลิกา (ภาพที่ 2 (ข)) ปรากฏพีกที่ช่วงเลขคลื่น 1050-1100 ต่อเซนติเมตร [3] และช่วงเลขคลื่น 940-960 ต่อเซนติเมตร [3] เนื่องจากการสั่นของพันธะ Si-O-Si ส่วนแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาปรับสภาพผิวด้วย

PAA และเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ (ภาพที่ 2 (ง)) มีพีกในช่วงเลขคลื่น 500-900 ต่อเซนติเมตร เนื่องจากการสั่นของพันธะ Ti-O [8] และปรากฏการสั่นของพันธะ C = O ที่ช่วงเลขคลื่นเท่ากับ 1714 ต่อเซนติเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2 (ค) และ 2 (ง) แสดงว่าในสารตัวอย่างมี BaCO_3 ซึ่งเกิดจากการเตรียม $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ดังสมการที่ (1) (2) และ (3) [9]



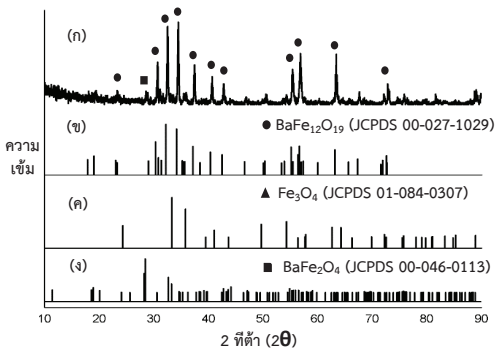
ภาพที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

- (ก) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ข) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$
(ค) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}$
(ง) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$

3.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแม่เหล็กดังภาพที่ 3 (ก) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ตรงกับพิกมาตรฐานของเฟสแบเรียมเฟอร์ไรต์ (JCPDS 00-027-1029, ภาพที่ 3 (ข)) แต่มีการเจือปนด้วย BaFe_2O_4 ปริมาณเล็กน้อย (JCPDS 00-046-0113, ภาพที่ 3 (ง)) BaFe_2O_4 ที่พบเกิดจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนไปเป็นเฟส $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่ยังไม่สมบูรณ์ตามสมการ (2)-(3) และไม่ปรากฏเฟสของ Fe_3O_4 (JCPDS 01-084-0307, ภาพที่ 3 (ค))

เมื่อวิเคราะห์ผงแม่เหล็กที่ปรับสภาพผิวด้วยซิลิกา ดังภาพที่ 4 (ก) จะเห็นว่า พิกของซิลิกาที่ปรากฏจากการเปรียบเทียบกับมาตรฐานการเลี้ยวเบนของซิลิกา (JCPDS 01-089-3609, ภาพที่ 4 (ข)) มีการซ้อนทับกับพีคของแบเรียมเฟอโรไรต์ แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ดังภาพที่ 2 และ Energy Dispersive Spectrometry (EDS) ยืนยันว่ามีซิลิกาติดอยู่บนผิวของแบเรียมเฟอโรไรต์ ดังภาพที่ 7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 5 (ก) แสดงเฟสของแบเรียมเฟอโรไรต์และไทเทเนียเฟสอนาเทส (Anatase) โดยพบองศาการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 25.36 37.85 และ 62.81 ซึ่งใกล้เคียงกับพิกมาตรฐานการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานไทเทเนียเฟสอนาเทส (JCPDS 01-089-4921, ภาพที่ 5 (ข)) นอกจากนี้ไม่ปรากฏพิกของเฟสรูไทล์ (JCPDS 01-089-4920, ภาพที่ 5 (ค)) จึงยืนยันได้ว่า ไทเทเนียมไดออกไซด์อนาเทสเฟสเกาะติดอยู่บนผิวนอกของผงแม่เหล็กแกนกลางที่เคลือบด้วยซิลิกาและปรับสภาพผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด



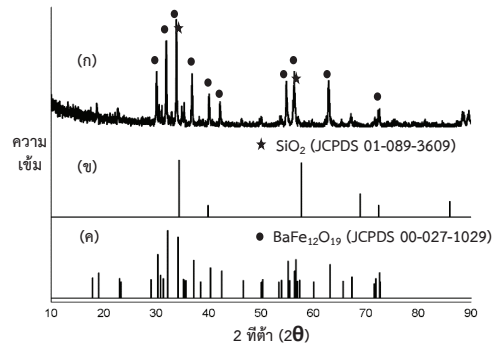
ภาพที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ

(ก) ผงแม่เหล็ก $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่เตรียมได้

(ข) พิกมาตรฐานของ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

(ค) พิกมาตรฐานของ Fe_3O_4

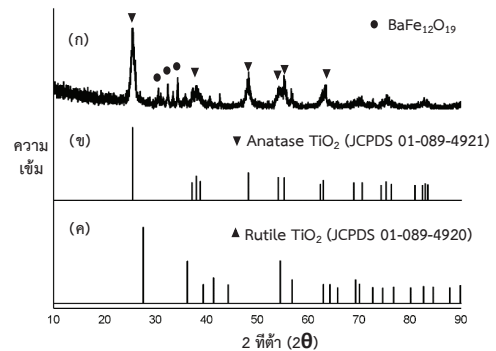
(ง) พิกมาตรฐานของ BaFe_2O_4



ภาพที่ 4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ

(ก) ผงแม่เหล็ก $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ ที่เตรียมได้

(ข) พิกมาตรฐานของ SiO_2



ภาพที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ

(ก) ผงแม่เหล็ก $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$

ที่เตรียมได้

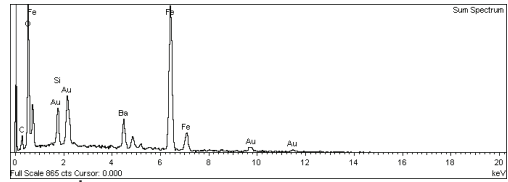
(ข) พิกมาตรฐานของ Anatase TiO_2

(ค) พิกมาตรฐานของ Rutile TiO_2

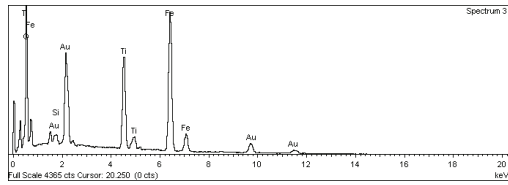
3.4 โครงสร้างจุลภาค

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่า สารแม่เหล็กแบเรียมเฟอโรไรต์มีลักษณะโครงสร้างค่อนข้างเป็นแผ่นและซ้อนทับกันเป็นชั้นดังแสดงในภาพที่ 6 (ก) เมื่อผ่านการเคลือบผิวแบเรียมเฟอโรไรต์ด้วยซิลิกาแล้วสังเกตเห็นได้ว่ามีอนุภาคกลมๆ ขนาดเล็กเกาะทับบนแผ่นที่ซ้อนทับกันดังภาพที่ 6 (ข) เมื่อตรวจสอบด้วย

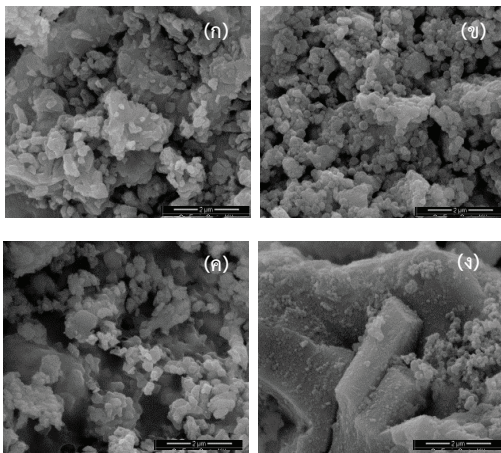
เทคนิค EDS แสดงให้เห็นว่า อนุภาคกลมดังกล่าว คือ ซิลิกา เพราะเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 7 พบพีกของ Si เป็นองค์ประกอบ เมื่อศึกษาแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาที่ผ่านการปรับผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด พบว่ามีเยื่อบางๆ เชื่อมติดอนุภาคแม่เหล็กเข้าด้วยกัน ทำให้อนุภาคเกาะกลุ่มกันมากขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนการปรับผิวดังภาพที่ 6 (ค) เมื่อศึกษาโครงสร้างแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบด้วยชั้นซิลิกา พอลิอะคริลิกแอซิด และไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันเกาะกลุ่มกันแน่น และมีอนุภาคเล็กๆ กระจายอยู่ทั่วพื้นผิวดังภาพที่ 6 (ง) และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ผลการวิเคราะห์ยืนยันว่าอนุภาคดังกล่าวมี Ti เป็นองค์ประกอบซึ่งน่าจะเป็นไทเทเนีย ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 7 EDS สเปกตรัมแสดงธาตุองค์ประกอบ
ใน BaFe₁₂O₁₉/SiO₂



ภาพที่ 8 EDS สเปกตรัมแสดงธาตุองค์ประกอบ
ใน BaFe₁₂O₁₉/SiO₂-PAA/TiO₂



ภาพที่ 6 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค

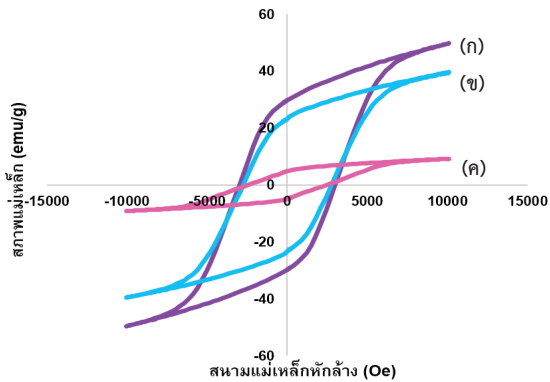
(ก) BaFe₁₂O₁₉ (ข) BaFe₁₂O₁₉/SiO₂

(ค) BaFe₁₂O₁₉/SiO₂-PAA

(ง) BaFe₁₂O₁₉/SiO₂-PAA/TiO₂

3.5 การวิเคราะห์สมบัติความเป็นแม่เหล็ก

ภาพที่ 9 แสดงผลการทดสอบสมบัติแม่เหล็กของแบเรียมเฟอร์ไรต์ (ภาพที่ 9 (ก)) แบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกา (ภาพที่ 9 (ข)) และแบเรียมเฟอร์ไรต์เคลือบซิลิกาปรับสภาพผิวด้วย PAA และเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ (ภาพที่ 9 (ค)) จะเห็นว่าลูปฮิสเทอรีซิสของวัสดุไฮบริดมีความกว้างของลูปค่อนข้างมาก แสดงว่าวัสดุไฮบริดมีความเป็นแม่เหล็กถาวร และจากการวิเคราะห์ค่าสนามแม่เหล็กหักล้าง (Coercivity, H_c) ดังตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่า แบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ไม่ผ่านการเคลือบผิวมีค่าสนามแม่เหล็กหักล้างสูงสุดเมื่อเทียบกับแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่ผ่านการเคลือบผิว ซึ่งเป็นไปตามแนวโน้มที่ความหนาของชั้นเคลือบมีผลต่อการบดบังความสามารถของแม่เหล็กส่งผลให้มีค่าที่ลดลง



ภาพที่ 9 ลูปฮิสเทอรีซิสของ

(ก) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ข) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$

(ค) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$

ตารางที่ 2 สมบัติของแม่เหล็กแบเรียมเฟอร์ไรต์

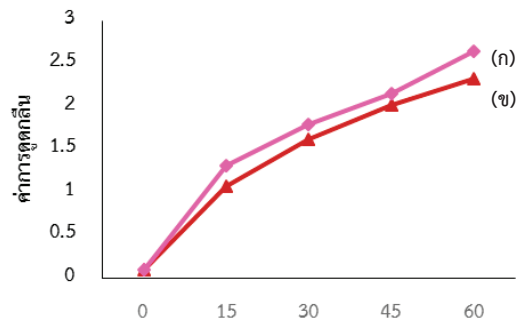
ชนิดสาร	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	49.82	25.83	3288
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$	39.39	20.90	3038
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$	9.17	3.69	2994

3.6 การทดสอบการเป็นตัวเร่งเชิงแสง

3.6.1 สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์

การทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งเชิงแสงด้วยสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์เป็นการทดสอบเบื้องต้น เพื่อยืนยันว่าตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งเชิงแสงสมบัติแม่เหล็กจากผลการทดสอบ เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งเชิงแสงระหว่างตัวเร่งที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วย PAA ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$) กับตัวเร่งที่ไม่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วย PAA ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) จากผลการทดสอบดังภาพที่ 10 พบว่า $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการทำให้สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์เกิดการแตกตัวเป็นไอออนที่สูงกว่า

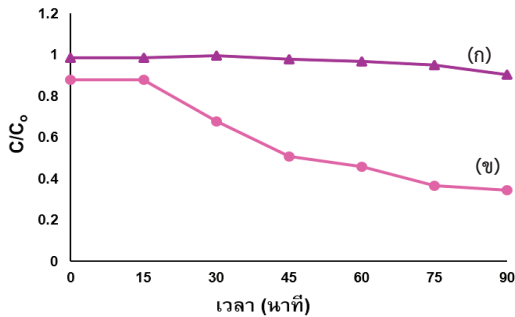
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ เนื่องจากการปรับสภาพผิวของซิลิกาด้วย PAA ช่วยเพิ่มการยึดติดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผิวได้มากขึ้น โดยวัดการแตกตัวได้จากความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ I_3^- ดังสมการที่ (4) และ (5) [10]



ภาพที่ 10 กราฟเปรียบเทียบการดูดกลืนแสงของสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ด้วยตัวเร่งเชิงแสงระหว่าง (ก) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-PAA}/\text{TiO}_2$ (ข) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

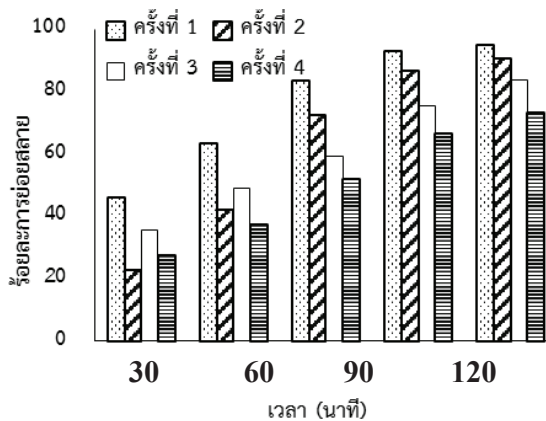
3.6.2 สารละลายเอติคอลทาร์ทราชีน

เมื่อนำตัวเร่งเชิงแสงที่มีสมบัติแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้ไปย่อยสลายสารละลายเอติคอลทาร์ทราชีนโดยการศึกษาในที่มืด และฉายแสงด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) และเก็บข้อมูลทุกๆ 15 นาทีเป็นเวลา 90 นาที พบว่าตัวเร่งที่สังเคราะห์ได้แสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมดังแสดงในภาพที่ 11 ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งสามารถย่อยสลายสีย้อมได้เมื่อมีการฉายแสงเท่านั้น แสดงว่าแสงเป็นปัจจัยหลักในการย่อยสลาย และเมื่อเวลาผ่านไป 135 นาที สารละลายเอติคอลทาร์ทราชีนเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารละลายที่มีสีไปเป็นสารละลายไม่มีสี



ภาพที่ 11 การดูดกลืนของสารละลายเอติคอลลาร์ทราซีน ณ เวลาใดๆ ด้วยตัวเร่งเชิงแสงเมื่อใช้ (ก) ในที่มืด (ข) เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเลต (UV)

เมื่อทดสอบการนำตัวเร่งเชิงแสงกลับมาใช้ใหม่ โดยการเก็บข้อมูลทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 150 นาที จากการทดสอบพบว่า หลังจากการใช้งานผ่านไป 3 ครั้ง ตัวเร่งเชิงแสงสมบัติแม่เหล็กยังคงมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายอยู่ที่ร้อยละ 95 เมื่อผ่านการใช้งานและนำกลับมาใช้ใหม่ในครั้งที่ 2 3 และ 4 ประสิทธิภาพในการย่อยสลายอยู่ที่ร้อยละ 90 83 และ 73 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 12 แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของตัวเร่งมีแนวโน้มลดลงเมื่อผ่านจำนวนครั้งการใช้งานที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 12 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายของตัวเร่งเชิงแสงเมื่อใช้ซ้ำครั้งที่ 1 2 3 และ 4 ในสารละลายเอติคอลลาร์ทราซีน ณ เวลาใดๆ

4. บทสรุป

ตัวเร่งเชิงแสงที่มีแบรียมเฟอร์ไรต์เป็นแกนกลางที่ผ่านการเคลือบด้วยซิลิกา พอลิอะคริลิกแอซิด และไทเทเนียม ตามลำดับ สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีโซลเจล จากการศึกษาพบว่าการเคลือบผิวแม่เหล็กแบรียมเฟอร์ไรต์ด้วยซิลิกาและปรับผิวด้วยพอลิอะคริลิกแอซิดช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการยึดติดของไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ดีขึ้น อีกทั้งไม่ส่งผลกระทบต่อความสามารถในการดูดติดของแม่เหล็ก ตัวเร่งเชิงแสงที่ได้จากการสังเคราะห์มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์และสารละลายเอติคอลลาร์ทราซีนได้ และยังสามารถแยกตัวเร่งเชิงแสงด้วยแม่เหล็ก เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 3 ครั้ง

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์สำหรับทุนวิจัยสนับสนุนในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาเคมี และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในการเอื้อเฟื้อสถานที่เพื่อการทำวิจัย ขอขอบคุณ ดร.วรวัชร วัฒนฐานะ และนางสาวนลพรธน นุชสุวรรณ สำหรับคำแนะนำต่างๆ ที่มีประโยชน์ต่อการทำวิจัย รวมไปถึงขอบคุณบุคคลต่างๆ ที่ไม่อาจกล่าวได้หมด มา ณ ที่นี้ด้วย

6. เอกสารอ้างอิง

[1] บัทมาพร ตรีเนตร (2555). การเตรียมวัสดุนาโน Ag/TiO_2 เพื่อเป็นตัวเร่งด้วยแสงสำหรับใช้ในการย่อยสลายสีย้อมรีแอกทีฟบูล 19 และสีย้อมเมทิลออเรนจ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

[2] Chi Y., Yuan Q., Li Y., Zhao L., Li N. and Li X. (2013). Magnetically separable $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ -Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. J Hazard Mater, 262 : 404 - 411.

- [3] Cheng J.P., Ma R., Li M., Wu J.S., Liu F. and Zhang X.B. (2012). Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite : Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*, 210 : 80 - 86.
- [4] Fu W., Yang H., Chang L., Hari B., Li M. and Zou G. (2006). Anatase TiO_2 nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 289 : 47 - 52.
- [5] Gao Y., Chen B., Li H. and Ma Y. (2003). Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 80 : 348 - 355.
- [6] Mu G., Pan X., Chen N., He C. and Gu M. (2008). Synthesis and characterization of hard magnetic composites—Hollow microsphere/titania/barium ferrite. *Applied Surface Science*, 254 : 2483 - 2486.
- [7] Harraz F.A., Mohamed R.M., Rashad M.M., Wang Y.C. and Sigmund W. (2014). Magnetic nanocomposite based on titania-silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Ceramics International*, 40 : 375 - 384.
- [8] Cui B., Peng H., Xia H., Guo X. and Guo H. (2013). Magnetically recoverable core-shell nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@TiO}_2\text{-Ag}$ with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. *Separation and Purification Technology*, 103 : 251 - 257.
- [9] Veranitisagul C., Wattanathana W., Nantharak W., Jantaratana P., Laobuthee A. and Koonsaeng N. (2016). $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ from thermal decomposition of bimetallic triethanolamine complex as magnetic filler for bioplastics. *Materials Chemistry and Physics*, 177 : 48 - 55.
- [10] Sakulphaemaruethai S., Pavasupree S., Suzuki Y. and Yoshikawa S. (2005). Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method—Effect of calcination conditions. *Materials Letter*, 59 : 2965 - 2968.