



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเร่งปฏิบัติการเชิงแสง
และสมบัติทางแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก
ของวัสดุนาโนคอมพอสิตของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

โดย นายนำพล อินสิน

27 มีนาคม 2561

สัญญาเลขที่ MRG5680091

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง
และสมบัติทางแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติก
ของวัสดุนาโนคอมพอสิตของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

นายนำพล อินสิน
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

นาโนคอมพอสิตของอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ที่แสดงหน้าที่สองอย่างควบคู่กันระหว่างความเป็นซูเปอร์พาราแมกเนติกและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการ 3 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ในเฟสแมกนีไทต์และแมกเฮไมต์ถูกเตรียมโดยกระบวนการย่อยสลายสารเชิงซ้อนของเหล็กและโอเลเอตภายใต้ความร้อนสูง ขั้นที่ 2 ได้แก่การเคลือบผิวของอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ด้วยชั้นซิลิกาที่อยู่ในเฟสอสัณฐานด้วยกระบวนการรีเวอร์สไมโครอิมัลชัน ในขั้นสุดท้าย ชั้นไทเทเนียเป็นผิวเคลือบชั้นที่สองได้ถูกสร้างขึ้นเพื่อเคลือบซ้ำชั้นซิลิกาที่มีอยู่เดิมด้วยกระบวนการโซล-เจลในสภาวะที่ถูกควบคุม วัสดุนาโนคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นได้ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรมิเตอร์ และเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป จากการวิเคราะห์พบว่าชั้นไทเทเนียที่ได้มีผลึกแบบอนาเทสซึ่งมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และชั้นซิลิกาช่วยป้องกันการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียไม่ได้รับผลกระทบเมื่อนำมาสร้างคอมพอสิตกับเหล็กออกไซด์ คอมพอสิตไทเทเนีย-ซิลิกา-เหล็กออกไซด์ที่เตรียมได้ มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงกว่าอนุภาคของไทเทเนียที่เคลือบบนเหล็กออกไซด์โดยตรงในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูในน้ำ และสามารถนำอนุภาคดังกล่าวกลับมาใช้ซ้ำได้ง่ายโดยใช้สนามแม่เหล็กจากภายนอกในการแยกอนุภาคนาโนคอมพอสิตกลับหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา คอมพอสิตปริมาณ 0.5 กรัมต่อลิตร สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลู 3 ppm ได้มากกว่าร้อยละ 90 ภายใต้แสงยูวี ในเวลา 5 ชั่วโมง และคอมพอสิตดังกล่าว มีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมได้อย่างน้อย 3 ครั้ง โดยไม่ต้องผ่านการปรับปรุงพื้นผิวของคอมพอสิต จากนั้นศึกษาผลของความหนาชั้นซิลิกาที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของคอมพอสิต โดยใช้ปริมาณเหล็กออกไซด์ 45 mg ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู 12 ppm ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ภายใต้แสงยูวี เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าชั้นซิลิกาหนาประมาณ 6 นาโนเมตร เป็นความหนาที่เพียงพอสำหรับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคไทเทเนียกับอนุภาคเหล็กออกไซด์และเพียงพอต่อการคงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนีย นอกจากนี้ นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ ยังแสดงความสามารถในการกำจัดแบคทีเรียชนิด *Staphylococcus aureus* จากงานวิจัยชิ้นนี้ นาโนคอมพอสิตที่สังเคราะห์ได้สามารถมีประโยชน์ได้หลากหลายเช่นการกำจัดมลพิษและแบคทีเรียก่อโรคที่สามารถถูกแยกออกมาจากสิ่งแวดล้อมได้ทันทีหลังจากการใช้งานด้วยแรงดึงจากสนามแม่เหล็ก

Abstract

Nanocomposites of iron oxide nanoparticles with dual functionality of superparamagnetic and photocatalytic properties were prepared using a three step process. The iron oxide nanoparticles of magnetite and maghemite phases were first synthesized using a thermal decomposition of iron-oleate complexes. Then amorphous silica layer was coated onto the iron oxide nanoparticle surface using reverse micro-emulsion process. In the last step, titania layer (second shell) were coated onto iron oxide@silica core-shell nanoparticles using a sol-gel process under controlled condition. The nanocomposites were characterized using X-ray diffractometer, transmission electron microscope, surface area analyzer, vibrating sample magnetometer, X-ray fluorescent spectrometer, and Fourier-transform infrared spectroscopy. From the analyses, titania in the outer layer was in the anatase phase and exhibited high photocatalytic property, while silica interlayer prevents the loss of photocatalytic activity from electron-hole recombination when anatase titania shells are directly coated onto iron oxide. Titania-silica-iron oxide nanocomposites showed higher photocatalytic activity than titania-coated iron oxide nanoparticles in the photodegradation of methylene blue dye. These composites could be easily recovered from liquid phase using a magnetic field. The 0.5 g/L composites can degrade more than 90 percent of 3 ppm methylene blue under ultraviolet irradiation for 5 h. These composites could effectively photodegrade the dye for at least three cycles without regeneration. The effects of thickness of silica interlayer were studied using 45 mg of iron oxide nanoparticles for degrading methylene blue (12 ppm, 30 mL) under ultraviolet irradiation (5h). From our studies, approximately 6 nanometer of silica interlayer is an enough thickness for the inhibition of electron translocation between titania and iron oxide nanoparticles, and enough for maintaining the efficiency of photocatalytic activity of titania nanoparticles. Moreover, the nanocomposites exhibited high antibacterial properties against *Staphylococcus aureus*. From our study, the nanocomposites can be useful in various applications such as removal of pollutants and pathogenic bacteria with readily separation from the environment using an external magnetic field.

Executive Summary

การเร่งปฏิริยาเชิงแสง เป็นปฏิริยาที่อาศัยตัวเร่งปฏิริยาที่สามารถดูดกลืนพลังงานแสงเพื่อกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลเพื่อใช้ในการเกิดปฏิริยาในทิศทางที่ต้องการ โดยไทเทเนียเป็นตัวเร่งปฏิริยาเชิงแสงวิวิพันธ์ที่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาสูง แต่ไทเทเนียที่เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่ดีจำเป็นต้องมีขนาดอนุภาคเล็กเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ทำให้การแยกอนุภาคไทเทเนียออกจากผลิตภัณฑ์หลังจากสิ้นสุดปฏิริยาทำได้ยาก แนวทางหนึ่งที่สามารถใช้แยกตัวเร่งปฏิริยาวิวิพันธ์ออกจากระบบ คือการสร้างคอมพอสิตกับวัสดุที่มีความเป็นแม่เหล็ก หรือมีสมบัติแบบเฟอร์โรแมกเนติกหรือเฟอร์แมกเนติก เพื่อให้สามารถแยกวัสดุเหล่านั้นออกจากปฏิริยาได้ทันทีโดยใช้แรงแม่เหล็ก

อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ เป็นวัสดุที่มีความเป็นแม่เหล็กชนิดหนึ่งที่น่าจะใช้ในระบบทางชีวภาพและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเหล็กออกไซด์จะมีความปลอดภัยสูงและมีความเสถียรสูงแล้ว เมื่ออนุภาคแม่เหล็กมีขนาดระดับนาโนเมตรจะแสดงปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก กล่าวคือ อนุภาคเหล่านี้จะไม่แสดงการดูดรวมตัวกันในสภาวะที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก แต่เมื่อให้สนามแม่เหล็ก อนุภาคเหล่านี้จะถูกดึงดูดเข้าหาสนามแม่เหล็กอย่างแรงและรวดเร็ว ปรากฏการณ์นี้ ทำให้อนุภาคระดับนาโนเมตรของแม่เหล็กสามารถกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ได้อย่างเสถียร แต่จะถูกแยกออกจากตัวทำละลายได้อย่างรวดเร็ว

งานวิจัยชิ้นนี้ เสนอแนวทางในรวมสมบัติการเร่งปฏิริยาเชิงแสง และสมบัติแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมกเนติกไว้ในอนุภาคนาโนคอมพอสิตระหว่างอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์และอนุภาคไทเทเนีย โดยคำนึงถึงปัญหาที่เกิดขึ้นจากการสัมผัสกันโดยตรงของพื้นผิวของเหล็กออกไซด์และไทเทเนีย ซึ่งพบว่าสมบัติเร่งปฏิริยาเชิงแสงของไทเทเนียลดลงอย่างมากเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นหลังถูกกระตุ้นจะถูกถ่ายเทไปที่เหล็กออกไซด์ซึ่งมีช่องว่างพลังงานที่แคบกว่าและสูญเสียความเป็นตัวเร่งปฏิริยาไป งานวิจัยชิ้นนี้ จึงเสนอแนวทางในการเตรียมนาโนคอมพอสิตโดยมีชั้นซิลิกาที่ระหว่างไทเทเนียและเหล็กออกไซด์ เนื่องจากซิลิกามีช่องว่างพลังงานที่กว้างมากและน่าจะยับยั้งการถ่ายเทอิเล็กตรอนและโฮลระหว่างวัสดุทั้งสองได้ และได้ศึกษาความหนาของซิลิกาที่เพียงพอต่อการป้องกันการถ่ายเทอิเล็กตรอนนี้ ผ่านการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิริยาการย่อยสลายของเมทิลลีนบลูของนาโนคอมพอสิตที่มีความหนาของชั้นซิลิกาที่แตกต่างกัน

การทดลอง

นาโนคอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-เหล็กออกไซด์ ถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการ 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรก อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ในเฟสแมกนีไทต์และแมกเฮไมต์ถูกเตรียมโดยกระบวนการสลายสารเชิงซ้อนของเหล็กและโอเลเอตภายใต้ความร้อนสูง ขั้นที่ 2 ได้แก่การเคลือบผิวของอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ด้วยชั้นซิลิกาที่

อยู่ในเฟสอัดฐานด้วยกระบวนการรีเวอร์สไมโครอิมัลชัน ในขั้นสุดท้าย ชั้นไทเทเนียเป็นผิวเคลือบชั้นที่สองได้ถูกสร้างขึ้นเพื่อเคลือบชั้นซิลิกาที่มีอยู่เดิมด้วยกระบวนการโซล-เจลในสภาวะที่ถูกควบคุม วัสดุนาโนคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นได้ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรมิเตอร์ และเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป

การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ทำโดยใช้สีย้อมเมทิลีนบลูเป็นสารตั้งต้น นาโนคอมพอสิตที่เริ่มต้นจากเหล็กออกไซด์ 45 mg ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู 12 ppm ปริมาตร 30 มิลลิลิตร ภายใต้แสงยูวี เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยแหล่งกำเนิดรังสียูวี ใช้หลอด black light ซึ่งเป็นช่วงยูวีที่พลังงานต่ำและไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย โดยทำการศึกษาผลของความหนาของชั้นซิลิกาต่อประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม ความเข้มข้นและเวลาที่เหมาะสม และความสามารถในการนำนาโนคอมพอสิตมาใช้ซ้ำโดยไม่ผ่านกระบวนการกระตุ้นพื้นผิวของนาโนคอมพอสิต

สำหรับการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ที่สะท้อนมาในรูปการกระตุ้นให้เกิด reactive oxygen species ที่มีฤทธิ์ในต้านเชื้อแบคทีเรีย โดยในงานวิจัยนี้ ใช้ *Staphylococcus aureus* เป็นตัวแทนแบคทีเรียที่ก่อโรคมะเร็งในการศึกษา โดยใช้การบ่มแบคทีเรียกับนาโนคอมพอสิตและกระตุ้นด้วยรังสียูวีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนจะบ่มเชื้อต่ออีก 24 ชั่วโมงในที่มืด จากนั้นนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่รอดชีวิต เปรียบเทียบกับแบคทีเรียในจานเลี้ยงเชื้อที่ไม่สัมผัสนาโนคอมพอสิตแต่ได้รับรังสียูวีในเวลาเท่ากันและจานเลี้ยงเชื้อที่ไม่ได้รับการฉายรังสียูวี

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

นาโนคอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-เหล็กออกไซด์ที่มีความเสถียรทางคอลลอยด์ได้ถูกเตรียมขึ้น โดยอนุภาคมีขนาดรวม 20-50 นาโนเมตรขึ้นกับความหนาของชั้นซิลิกา ผลจากการวิเคราะห์ผลึกด้วย XRD พบว่า ไทเทเนียอยู่ในเฟสอะนาเทส และเหล็กออกไซด์อยู่ในเฟสแมกนีไทต์และแมกนีไมต์ตามที่ต้องการ และซิลิกาอยู่ในรูปอัดฐานซึ่งเป็นเฟสที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตต่ำสำหรับการขยายการใช้งานในสิ่งแวดล้อมและในระบบสิ่งมีชีวิต

ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม นาโนคอมพอสิตสามารถย่อยสลายเมทิลีนบลูได้ภายในเวลา 2 ชั่วโมง และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างน้อย 3 ครั้งโดยประสิทธิภาพลดต่ำลงเพียงเล็กน้อย หลังจากครั้งที่ 3 หากต้องการใช้ซ้ำ สามารถกระตุ้นพื้นผิวของนาโนคอมพอสิตได้ใหม่โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้ ยังพบว่าชั้นซิลิกาครมีความหนาอย่างน้อย 6 นาโนเมตรเพื่อให้การยับยั้งการถ่ายเทอิเล็กตรอนและโฮลจากไทเทเนียไปยังเหล็กออกไซด์เกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ

สำหรับฤทธิ์ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย พบว่าการบ่มแบคทีเรีย *S. aureus* กับนาโนคอมพอสิตภายใต้รังสียูวีพลังงานต่ำเพียง 1 ชั่วโมง สามารถยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียได้ถึง 50 เท่า เทียบกับแบคทีเรียที่ได้รับเพียงรังสียูวี แสดงให้เห็นแนวโน้มที่ดีในการใช้นาโนคอมพ

ลิตในการกำจัดแบคทีเรียและสามารถแยกวัสดุที่ใช้แล้วออกจากระบบได้ด้วยสนามแม่เหล็ก แตกต่างจากการกำจัดแบคทีเรียด้วยวิธีอื่น ๆ ที่อาจก่อให้เกิดการปนเปื้อนของสารทำลายแบคทีเรียในบริเวณที่ไม่ต้องการได้

บทสรุป

งานวิจัยนี้ ได้เสนอแนวทางในการสร้างนาโนคอมพอสิตของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและวัสดุแม่เหล็กที่มีความเสถียรเชิงคอลลอยด์และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงในรูปนาโนคอมพอสิตของไทเทเนียม-ซิลิกา-เหล็กออกไซด์ วัสดุนี้ สามารถกำจัดสีย้อมและทำลายแบคทีเรียตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพพร้อมทั้งมีการตอบสนองต่อแม่เหล็กทำให้การแยกออกจากระบบและการนำมาใช้ซ้ำทำได้ง่าย อันจะเป็นแนวทางใหม่ในการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อมและประโยชน์ทางการแพทย์ในด้านการต้านแบคทีเรียต่อไป

สำหรับงานวิจัยที่สามารถดำเนินการต่อเนื่องจากโครงการนี้ ควรมีการศึกษาด้านการใช้พลังงานแสงในช่วงที่ตามองเห็น เพื่อให้นาโนคอมพอสิตสามารถเก็บเกี่ยวพลังงานจากแสงอาทิตย์ได้โดยตรง และควรดำเนินการออกแบบระบบในการใช้งานนาโนคอมพอสิตให้สามารถใช้งานในระดับที่ใหญ่ขึ้นเพื่อประโยชน์ในทางพาณิชย์ต่อไป

Project Code : MRG5680091

(รหัสโครงการ)

Project Title : การเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงและสมบัติทางแม่เหล็กแบบซูเปอร์พาราแมก-
(ชื่อโครงการ) เติคของวัสดุนาโนคอมพอสิตของอนุภาคนาโนเหล็กออกไซด์

Investigator : นายนำพล อินสิน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
(ชื่อนักวิจัย) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : Numpon.i@chula.ac.th

Project Period : 2 ปี 6 เดือน
(ระยะเวลาโครงการ)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตชนิดใหม่ที่ประกอบด้วยไทเทเนีย-ซิลิกา-อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ซึ่งมีความเสถียรทางคอลลอยด์ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง และแสดงปรากฏการณ์ซูเปอร์พาราแมกเนติก
2. เพื่อประยุกต์นาโนคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงชนิดใหม่ในการย่อยสลายสีย้อมและสามารถแยกออกจากระบบได้ด้วยสนามแม่เหล็กภายนอก
3. เพื่อศึกษาความเป็นพิษและความเป็นไปได้ในการใช้งานทางชีวภาพ

วิธีทดลอง

การเตรียมนาโนคอมพอสิต ไทเทเนีย-ซิลิกา-เหล็กออกไซด์

ในการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต ประกอบด้วยขั้นตอนหลัก ดังแสดงในรูปที่ 1 และเครื่องมือในเตรียมและการวิเคราะห์ และสารเคมีที่ใช้ตั้งสรุปในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 1 แผนภาพอย่างง่ายแสดงคอมพอสิตที่สนใจสังเคราะห์ขึ้น

ตารางที่ 1 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมและวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้

เครื่องมือ	Model
X-ray powder diffraction spectrometer (XRD)	DMAX2200/Ultima ⁺ (Rigaku)
Surface area analyzer	BELSORP-mini (BEL Japan)
Transmission electron microscope (TEM)	JEM-2100 (JOEL)
Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)	Impact 410 (Nicolet)
Vibrating sample magnetometer (VSM)	7404 (Lake Shore Cryotronics)
Dynamic light scattering spectrometer (DLS)	Zetatrac (Microtrac)
Centrifuge	Centaur 2 (Sanyo)
Rotary evaporator	N-1000 (Eyela)
Stirrer	MS 101 (Gem)

ตารางที่ 2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต

Chemicals	Suppliers
Iron (III) chloride (FeCl_3)	Aldrich
Oleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)	Merck
Sodium hydroxide (NaOH)	Merck (pellet for analysis)
n-Hexane (C_6H_{14})	Carlo erba
1-Octadecene ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$)	Aldrich (technical grade)
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Merck
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	Fluka (purum>98%)
Igepal CO-520	Aldrich
Cyclohexane (C_6H_{12})	Merck
1-hexanol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$)	Fluka (purum>98%)
Ammonia solution, 25%	Merck (for analysis)
Titanium (IV) butoxide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)	Fluka
Hexadecyltrimethyl ammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB)	Fluka

วิธีการเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์ (I)

1. ชั่ง FeCl_3 1.2977 กรัม ละลายในน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
2. ชั่ง NaOH 0.96 กรัม ละลายด้วยน้ำ DI ปริมาตร 10 มิลลิลิตร
3. นำขวดกั่นกลมปริมาตร 250 มิลลิลิตร เติม Oleic acid ปริมาตร 7.6 มิลลิลิตร แล้วจึง

เติมสารละลาย NaOH

4. เติมสารละลาย FeCl_3 และ Hexane : Ethanol : DI water อัตราส่วน 7 : 4 : 3
5. นำไปปั่นกวน (stir) ด้วย magnetic stirrer
6. ทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
7. สกัดเอาชั้นน้ำออก จะเหลือชั้นของ hexane แล้วค่อยนำไประเหย hexane โดยใช้ความดันจนได้ Iron-oleate complex
8. เติม 1-Octadecene : Oleic acid : Iron-oleate complex ในอัตราส่วน 20 : 0.57 :

3.6

9. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
10. เหยียงที่ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และล้างอนุภาคแม่เหล็ก แล้วนำอนุภาคดังกล่าวมากระจายตัว (disperse) ใน Hexane

วิธีการเตรียมอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกา (SI)

1. เตรียมอนุภาคแม่เหล็กที่กระจายตัวใน Cyclohexane 90 มิลลิกรัม
2. เตรียม Igepal CO-520 9.88 กรัม กระจายตัวอยู่ใน Cyclohexane 84 มิลลิลิตร เติมอนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมไว้ นำไป sonicate
3. เติม Ammonium hydroxide ปริมาตร 700 ไมโครลิตร ปั่น(stir) เป็นตลอดเวลา แล้วเติม Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ปริมาตร 150, 600, 2400 ไมโครลิตร (sample A, B, C ตามลำดับ) ปั่น(stir) เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
4. เหยียงที่ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และล้างด้วย Ethanol แล้วนำอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกากระจายตัว (disperse) ใน Ethanol

วิธีการเคลือบอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์บนคอมพอสิตของอนุภาคแม่เหล็กถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกา(TSI)

1. เตรียม Hexanol : Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) : DI water ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็น 6 : 3 : 1 เทผสมกัน แล้วปั่นกวน (stir) เป็นเวลา 60 นาที จะพบว่าสารละลายขุ่นสีขาวกลายเป็นสารละลายใส ใส่อนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกา
2. เติม Tetrabutyl orthotitanate (TBOT) ปริมาตร 50 ไมโครลิตร
3. ปั่นกวน (stir) พร้อมกับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เหยียงที่ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที และล้างด้วย Ethanol และ DI water จะได้สารตัวอย่างเป็น TSI sample A, B, C ตามปริมาณของ TEOS ที่เติมเข้าไป (150, 600, 2400 μL)

การทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโดยการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

ตอนที่ 1 เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู

1.เตรียม Stock สารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 100 ppm โดยชั่งเมทิลีนบลู 10 mg ละลายในน้ำแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำในขวดปริมาตร 50 mL

2.เตรียมสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 12 ppm จาก Stock สารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 100 ppm

3.นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยสแกนความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm ด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer

ตอนที่ 2 ทดสอบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

1.นำอนุภาคที่เตรียมได้ น้ำหนัก 45 mg ของอนุภาคแม่เหล็ก ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 mL ที่มีสารละลายเมทิลีนบลูเข้มข้น 12 ppm ปริมาตร 30 mL

2.ทิ้งไว้ในตู้มืด

3.นำออกจากตู้มืด เก็บตัวอย่างของสารละลายเมทิลีนบลูก่อนฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 36 วัตต์

4.นำสารละลายและอนุภาคที่เหลือจากข้อ 3 ไปฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต เก็บตัวอย่างเมื่อเวลาผ่านไปเป็น 0.5, 1, 2, 3, 5 ชั่วโมง

5.นำสารละลายและอนุภาคที่ได้จากข้อ 4 แยกออกโดยอาศัยสมบัติแม่เหล็ก

7.นำสารละลายส่วนใสไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer เพื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงที่ความยาวคลื่น 664 nm

8.นำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ในแต่ละครั้งของการวัดมาคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู จากนั้นเขียนกราฟเทียบกับเวลาที่ฉายแสง (Irradiation Time) เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของอนุภาคแต่ละชนิด

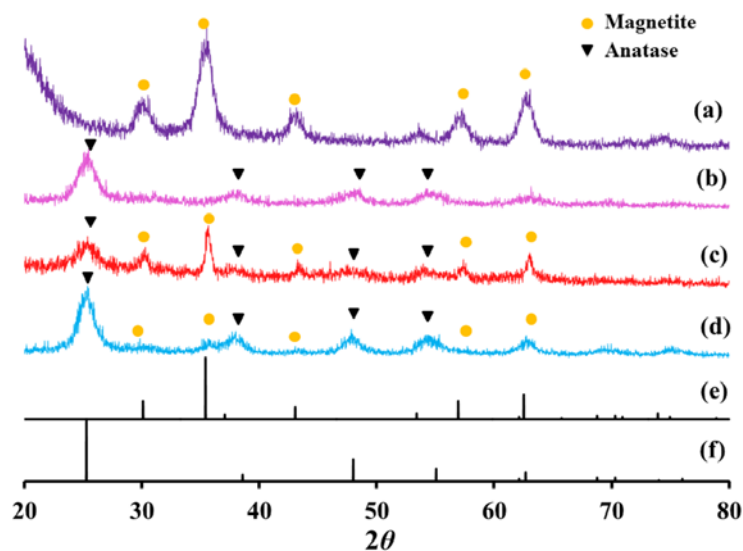
การทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย

ใช้วิธีการทดสอบการต้านเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* โดยการเลี้ยงเชื้อให้เจริญเติบโตใน 5 mL Luria-Bertani (LB) ที่สั้นที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส จากนั้นเพาะเชื้อในอาหารใหม่โดยเติม fresh LB 20 mL (optical density at 600 nm of 0.5) เชื้อจะถูกเจือจางใน LB เป็นหลายความเข้มข้นและนำสารคอลลอยด์ตัวอย่าง 10 μ L ใส่ลงในเชื้อ นำจานเลี้ยงเชื้อที่ใส่สารทั้งหมดไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง ภายใต้รังสียูวี ก่อนจะบ่มต่ออีก

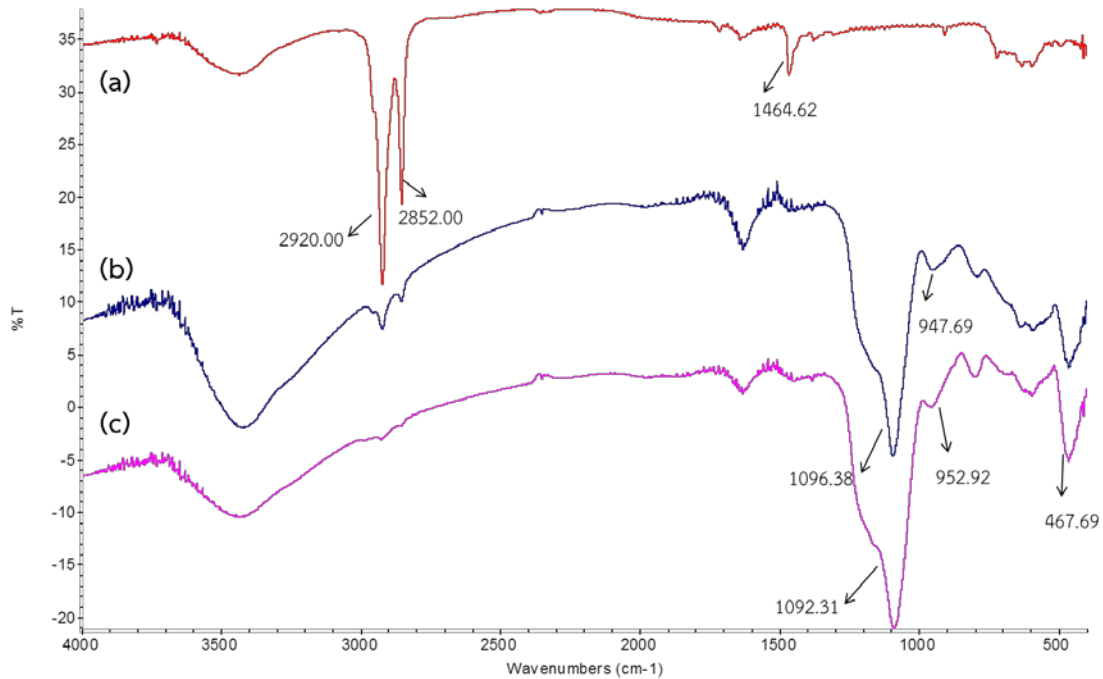
24 ชั่วโมง นับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรียที่รอดชีวิต ใช้วิธีการเดียวกันกับงานเลี้ยงเชื้อที่ใส่เฉพาะเชื้อแบคทีเรียแต่ไม่ใส่สารคอลลอยด์ และอีกงานเลี้ยงเชื้อไม่ฉายแสงและไม่เติมสารคอลลอยด์ (untreated control)

ผลการทดลอง สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของอนุภาคแม่เหล็ก (I), อนุภาคไทเทเนีย (T), อนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยไทเทเนีย (TI), คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก (TSI) แสดงให้เห็นในรูปที่ 2 พบว่า อนุภาคแม่เหล็กที่เตรียมขึ้นได้มีความเป็นผลึก โดยมีเฟสของสารตรงกับ JCPDS no. 19-0629 ซึ่งเป็นเฟสของแมกนีไทต์ (magnetite) ในกราฟจะแสดงตำแหน่งพีคด้วยเครื่องหมายวงกลมสีเหลือง เส้น B ในรูปที่ 2 เป็น XRD pattern ของอนุภาคไทเทเนีย พบพีคตรงกับ JCPDS no. 21-1272 โดยตำแหน่ง 2 theta ที่สำคัญได้แก่ 25.5° , 37.9° , 48.2° และ 54.4° ซึ่งตรงกับเฟสอนาเทส (anatase) ของไทเทเนียในกราฟแสดงตำแหน่งพีคด้วยเครื่องหมายสามเหลี่ยมสีดำ คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก มี XRD pattern แสดงในเส้น c พบว่าคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นได้มีเฟสผสมระหว่างเฟสแมกนีไทต์กับอนาเทส ซึ่งแสดงแนวโน้มว่าคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นมาได้จะมีสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบอนุภาคแม่เหล็กและมีสมบัติการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ที่ดีแบบอนุภาคอนาเทสไทเทเนีย การที่ไม่เห็นเฟสของชั้นซิลิกาด้วยเทคนิค XRD เพราะว่าซิลิกาที่เตรียมขึ้นได้ไม่มีความเป็นผลึก ส่วน XRD pattern ของอนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยไทเทเนีย พบว่าคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นได้มีเฟสผสมระหว่างเฟสแมกนีไทต์กับอนาเทสเช่นเดียวกับคอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก



รูปที่ 2 แสดง X-ray diffraction patterns ของ (a) อนุภาคแม่เหล็ก, (b) อนุภาคไทเทเนีย, (c) คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก, (d) อนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยไทเทเนีย, (e) JCPDS no. 19-0629 (magnetite phase), (d) JCPDS no. 21-1272 (anatase phase)



รูปที่ 3 แสดง FT-IR spectra ของ (a) อนุภาคแม่เหล็ก, (b) อนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกา, (c) คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของอนุภาคแม่เหล็ก (I), คอมพอสิตของซิลิกาที่เคลือบบนแม่เหล็ก (SI), คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก (TSI) แสดงให้เห็นในรูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างข้างต้นด้วยเครื่อง FT-IR เป็นการพิสูจน์ให้เห็นว่ามีการเคลือบชั้นซิลิกาและไทเทเนียบนอนุภาคแม่เหล็กเรียบร้อยแล้ว โดยจากกราฟซึ่งวิเคราะห์ในช่วง wavenumber 400 ถึง 4000 cm^{-1} จะพบพีคที่ wavenumber 3400 cm^{-1} จะตรงกับการสั่นแบบ stretching ของพันธะ O-H และน้ำ ส่วนที่ 1640 cm^{-1} แสดงการสั่นแบบ bending ของ hydroxyl และพันธะ C-O ซึ่งมาจากโครงสร้างของ oleate ส่วนพีคที่ 2920 และ 2845 cm^{-1} แสดงการสั่นแบบ stretching ของพันธะ C-H จาก oleate ส่วนในกราฟเส้น b จะพบพีคใกล้ๆ 1090 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นแบบ asymmetric stretching ของพันธะ Si-O-Si ตัวอย่างในกราฟเส้น c คือ คอมพอสิตของไทเทเนีย-ซิลิกา-แม่เหล็ก (TSI) พบพีคที่ 1090 cm^{-1} ที่ตรงกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si และที่ 960 cm^{-1} ตรงกับการสั่นของพันธะ Si-O-Ti และ Si-O-H มีพีคใหม่ที่แตกต่างจากอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกา เมื่อเคลือบอีกชั้นด้วยอนุภาคของไทเทเนีย คือ พีคที่ 466 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบ stretching ของพันธะ Ti-O-Ti ผลที่ได้จากเทคนิคนี้จึงสนับสนุนว่าอนุภาคแม่เหล็กถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกาและชั้นไทเทเนียแล้ว

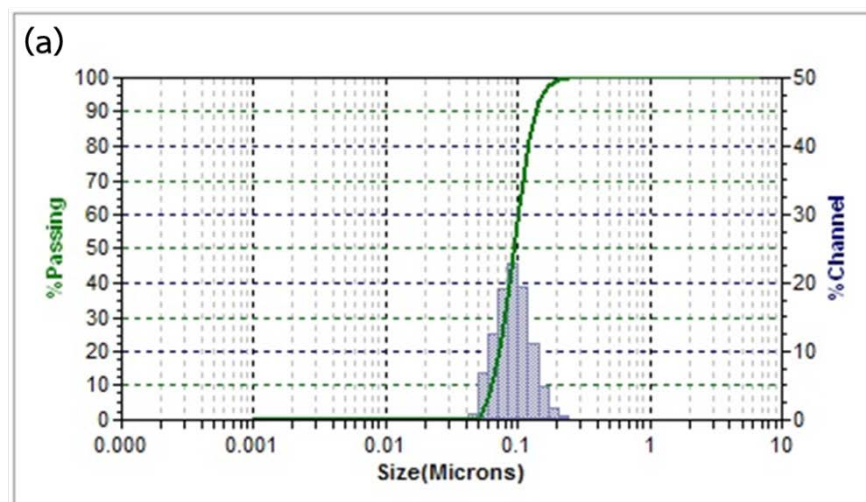
สำหรับขนาดของอนุภาคนาโนคอมพอสิต และความหนาของชั้นซิลิกาในคอมพอสิตวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Dynamic light scattering (DLS) ร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังสรุปในตารางที่ 3 และรูปที่ 4-5

ตารางที่ 3 แสดงความแตกต่างของปริมาณของ TEOS ที่เติมในการเตรียมซิลิกาและความหนาของชั้นซิลิกาโดยการวัดด้วยเครื่อง TEM

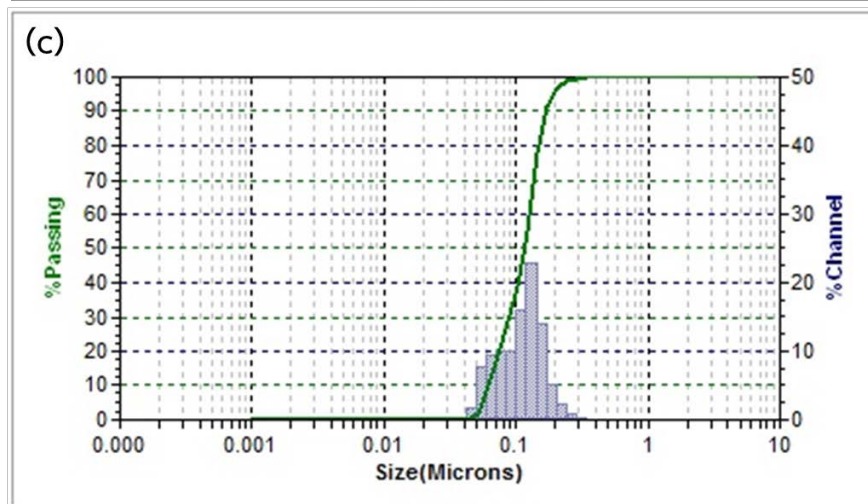
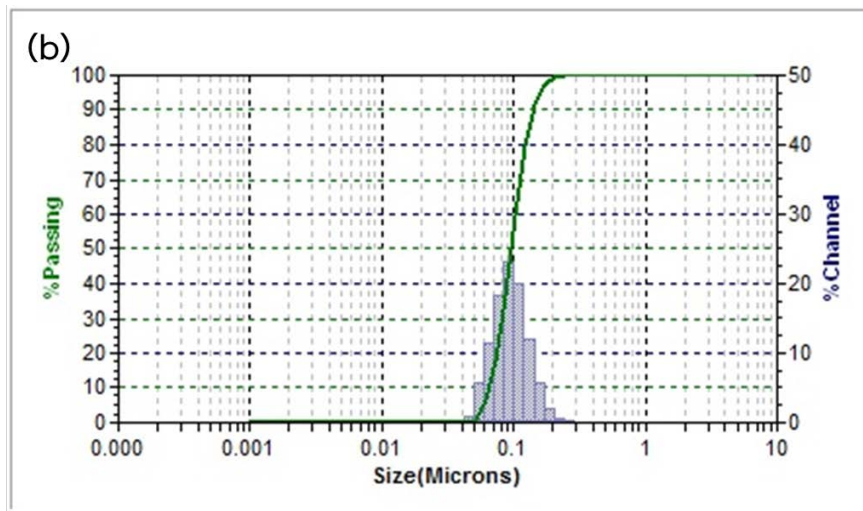
ตัวอย่าง TSI Sample	TEOS ที่เติมเข้าไป (uL)	ความหนาของชั้นซิลิกา (nm)	ขนาดของคอมพอสิต (nm)	PDI ของคอมพอสิต (nm)
A	150	1.1±0.5	98.2±28.09	0.2448
B	600	6.1±1.2	108.5±28.86	0.2113
C	2400	16.6±2.0	117.2±42.9	0.2252

หมายเหตุ: ขนาดของคอมพอสิตวัดจากเครื่อง dynamic light scattering (DLS)

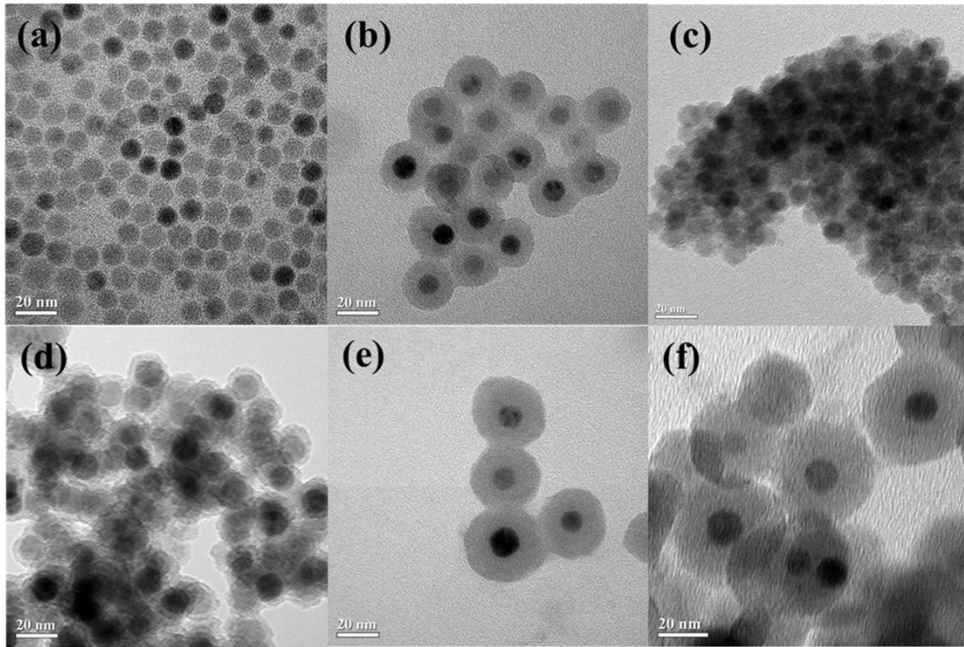
ผลวิเคราะห์จากเครื่อง Dynamic light scattering (DLS) ของคอมพอสิตของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกาและไทเทเนีย โดยมีความแตกต่างของชั้นซิลิกาตามปริมาณ TEOS ที่เติม



รูปที่ 4 กราฟแสดงการกระจายของขนาดคอมพอสิตที่วัดได้จากการใช้เครื่อง dynamic light scattering (DLS) ซึ่งคอมพอสิตของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกาและไทเทเนีย มีปริมาณ TEOS ที่ใช้ในการเตรียม(a) 150uL



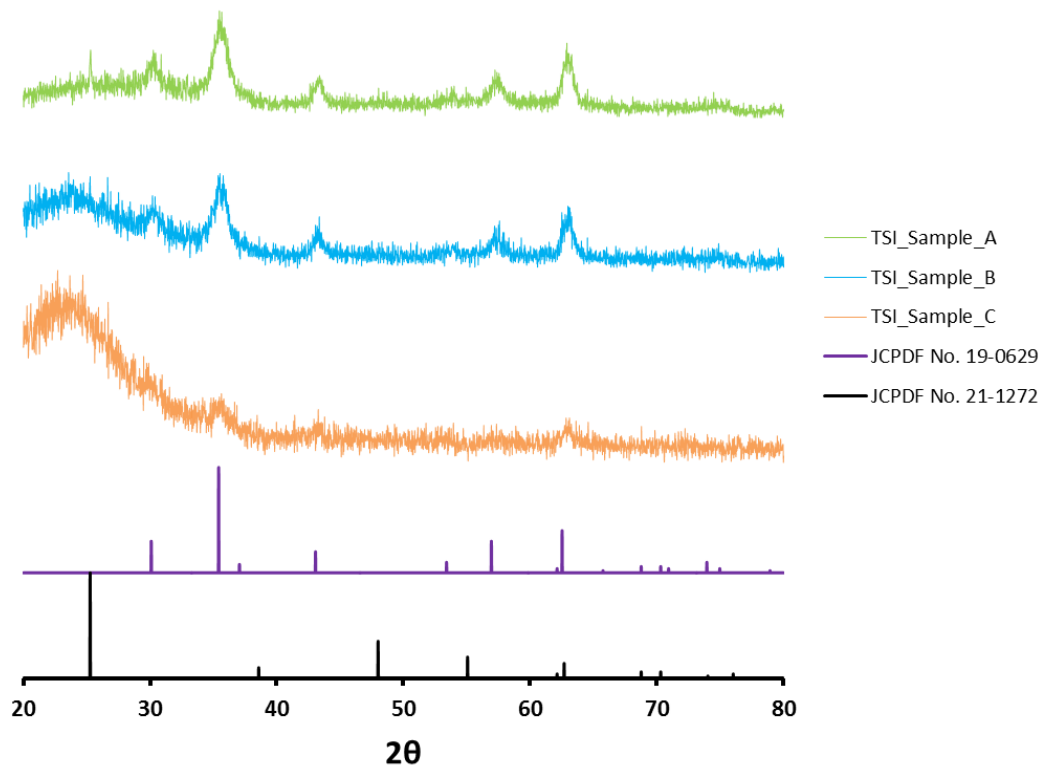
รูปที่4(ต่อ) กราฟแสดงการกระจายของขนาดคอมพอลิตที่วัดได้จากการใช้เครื่อง dynamic light scattering (DLS) ซึ่งคอมพอลิตของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยซิลิกาและไทเทเนียม มีปริมาณ TEOS ที่ใช้ในการเตรียม (b) 600 uL, (c) 2400 uL



รูปที่ 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (a) อนุภาคแม่เหล็ก, (b) อนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกา (SI_Sample_B), (c) อนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นไทเทเนีย, (d) อนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย โดยใช้ TEOS 150 μ L (TSI_Sample_A), (e) ใช้ TEOS 600 μ L (TSI_Sample_B), (f) ใช้ TEOS 2400 μ L (TSI_Sample_C)

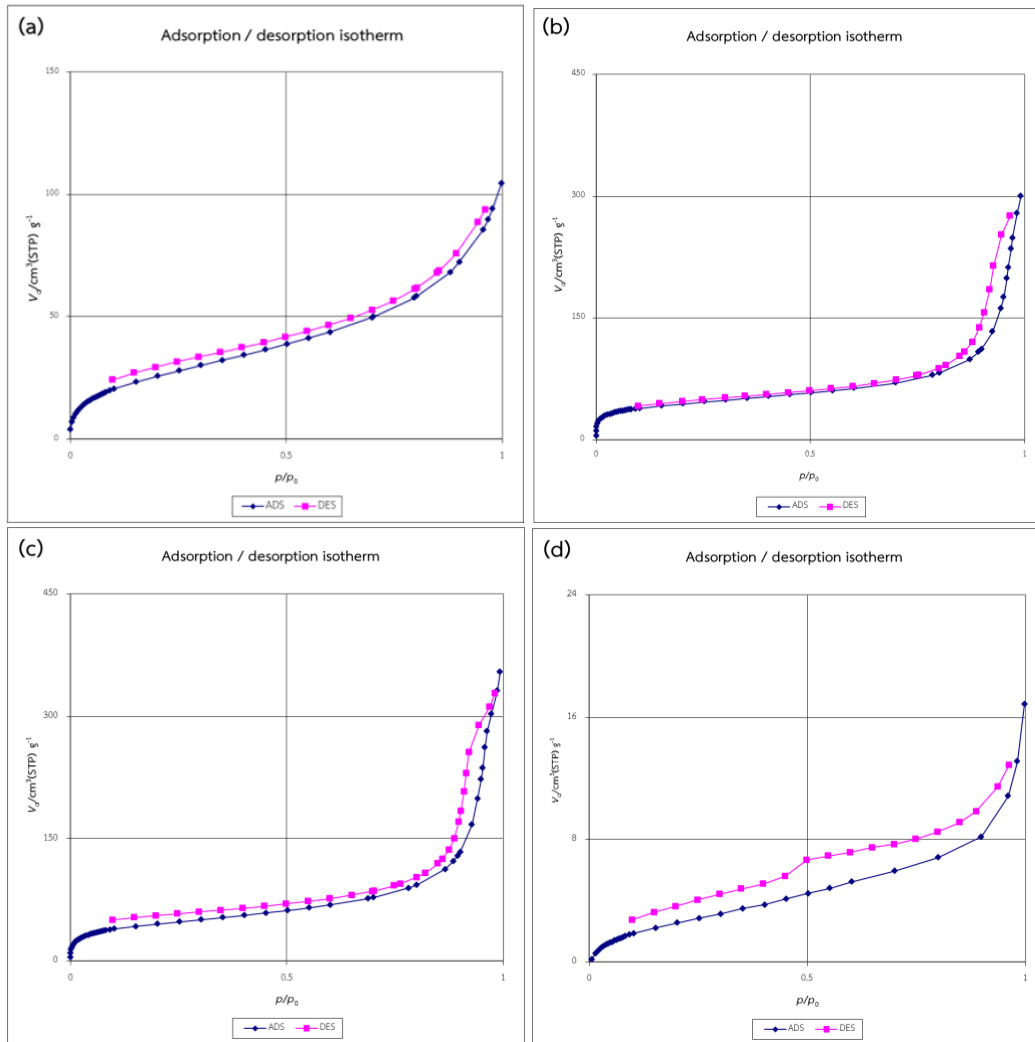
เมื่อทำการวิเคราะห์อนุภาคเหล็กออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าอนุภาคเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปทรงกลม มีลักษณะกระจายตัวของอนุภาคที่ดี มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน คือ อยู่ในช่วงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8-12 นาโนเมตร ดังรูปที่ 5a ผลจากการเติม TEOS ในปริมาณที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ชั้นซิลิกาที่มีความหนาแตกต่างกันไป โดยจากภาพถ่าย TEM พบว่าตัวอย่าง A มีความหนาของชั้นซิลิกาประมาณ 1.1 ± 0.5 นาโนเมตร ตัวอย่าง B มีความหนาของชั้นซิลิกาประมาณ 6.1 ± 1.2 นาโนเมตร ส่วนตัวอย่าง C มีความหนาของชั้นซิลิกาประมาณ 16.6 ± 2.0 นาโนเมตร ขึ้นกับปริมาณของ TEOS ที่เติม ผลจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะเห็นได้ว่าอนุภาคของไทเทเนียเคลือบอยู่บนอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกาอย่างดี ทำให้ขนาดโดยรวมของคอมพอสิตเพิ่มขึ้น ผลการวัดขนาดอนุภาคจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน TEM ให้ค่าขนาดอนุภาคเล็กกว่าผลที่ได้จากการวัดขนาดเครื่อง DLS แม้ว่าจะใช้อนุภาคเดียวกัน เนื่องจากเทคนิค DLS วัดขนาดขึ้นกับ speed of particles ภายใต้ Brownian motion ผลการวัดขนาดจากเครื่อง DLS ไม่เพียงขึ้นกับขนาดของอนุภาคอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับโครงสร้างของพื้นผิว, ชนิดของสารละลายที่ใช้กระจายอนุภาค, การรวมตัวของอนุภาค (aggregation) และความเข้มข้นของไอออนในสารละลาย จึงทำให้เกิดชั้นรอบ ๆ อนุภาคเรียกว่า hydrodynamic diameter

ดังนั้นข้อมูลจากเครื่อง DLS จะให้ค่าขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าความเป็นจริง แต่สามารถใช้บอกการรวมตัวหรือการกระจายตัวของอนุภาคได้



รูปที่ 6 แสดง X-ray diffraction patterns ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย โดยใช้ TEOS 150 uL (TSI_Sample_A), ใช้ TEOS 600 uL (TSI_Sample_B), ใช้ TEOS 2400 uL (TSI_Sample_C) , JCPDS no. 19-0629 (magnetite phase), JCPDS no. 21-1272 (anatase phase)

จาก XRD pattern ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนียจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มความหนาของชั้นซิลิกาจะสัมพันธ์กับการที่ intensity ของ magnetite และ anatase titania phase ลดลง คอมพอสิตของอนุภาคที่เคลือบด้วยซิลิกาและไทเทเนียที่มีความหนาของชั้นซิลิกา 1 นาโนเมตรและ 6 นาโนเมตร จะพบพีคของ magnetite และ anatase ชัดเจน แต่ของคอมพอสิตของอนุภาคที่เคลือบด้วยซิลิกาและไทเทเนียที่มีความหนาของชั้นซิลิกา 16 นาโนเมตร ด้วยความหนาของชั้นซิลิกาที่เป็นสารที่ไม่มีความเป็นผลึกและเกิดสัญญาณ broad อีกทั้งยังมีจำนวนมากกว่าคอมพอสิต 2 ตัวอย่างแรก ทำให้บังบังพีคของ anatase phase

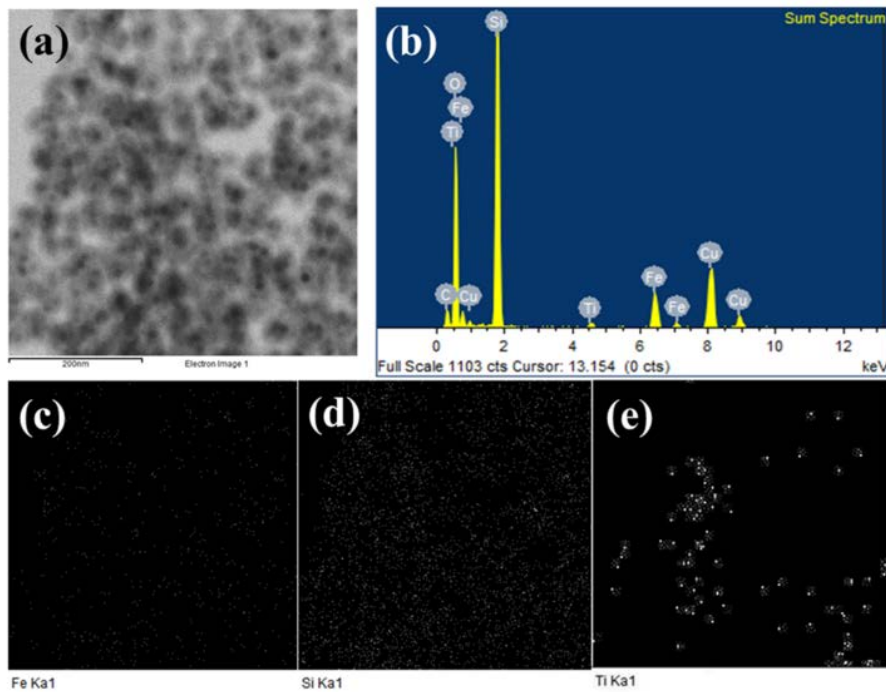


รูปที่ 7 แสดง Nitrogen adsorption-desorption isotherm ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย โดย (a) ใช้ TEOS 150 uL (TSI_Sample_A), (b) ใช้ TEOS 600 uL (TSI_Sample_B), (c) ใช้ TEOS 2400 uL (TSI_Sample_C), (d) อนุภาคของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยไทเทเนีย

ตารางที่ 4 แสดง BET specific surface area ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกา
กากับไทเทเนีย และอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นไทเทเนีย

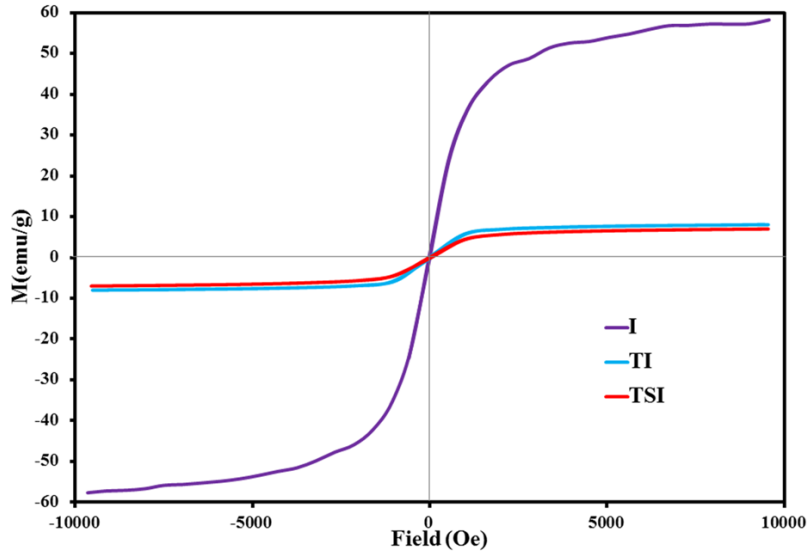
Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)
TSI_Sample_A	97.9
TSI_Sample_B	161.9
TSI_Sample_C	172.0
TI	10.8

จาก nitrogen adsorption-desorption isotherms ของอนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย โดยใช้ TEOS 150 uL (TSI_Sample_A), ใช้ TEOS 600 uL (TSI_Sample_B), ใช้ TEOS 2400 uL (TSI_Sample_C) และอนุภาคของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยไทเทเนีย จะพบว่าทุกตัวอย่างจะมี nitrogen adsorption-desorption isotherms ตรงกับ Type IV isotherm (รูปที่ 7) ตามการจัดของ Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) classification และมี H2 hysteresis loops จึงสามารถบอกได้ว่าอนุภาคที่เตรียมขึ้นได้นั้นเป็น mesoporous structures และมีโพรงภายในที่เชื่อมถึงกัน ซึ่งจากข้อมูลที่ได้สามารถคำนวณเป็นค่า specific surface area โดย BET analysis ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4 โดยค่า specific surface area เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความหนาของชั้นซิลิกา (ค่า BET specific surface area ของอนุภาคไทเทเนียเคลือบแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ 10.8 m²g⁻¹) จากข้อมูลนี้แสดงให้เห็นว่าชั้นซิลิกามีความสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของค่า specific surface



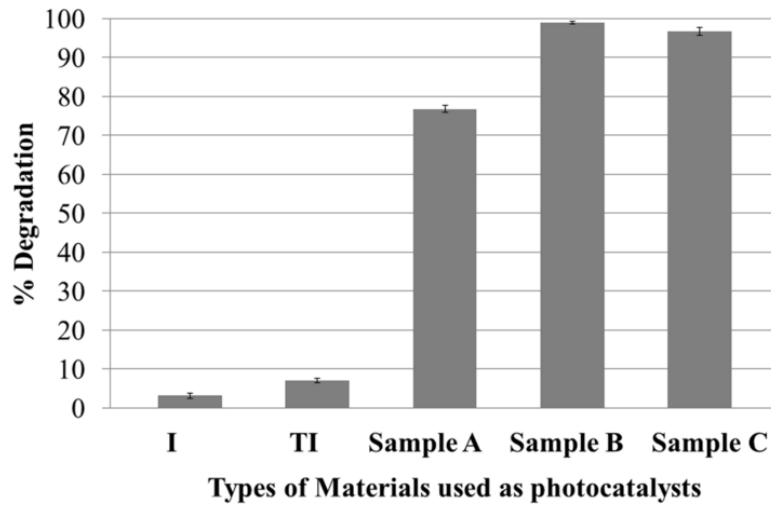
รูปที่ 8 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของคอมพอสิตแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย (TSI_Sample B), (b) กราฟ EDX ของคอมพอสิตแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนีย (TSI_sample_B) และรูป STEM ของ EDX elemental mapping (TSI_sample_B) ได้แก่ ธาตุ (c) Fe, (d) Si, (e) Ti

ผลจาก EDX mapping ทำให้ยืนยันได้ว่ามีอนุภาคของไทเทเนียและซิลิกาในคอมพอสิตที่เตรียมเสร็จแล้ว เป็นการช่วยยืนยันการปรากฏของซิลิกาและไทเทเนียในสารตัวอย่างบริเวณเดียวกับเหล็กออกไซด์ ถึงแม้ว่าผลจาก XRD จะไม่ชัดเจน เนื่องจากการมีปริมาณต่ำของไทเทเนียและความเป็นอนุฐานของซิลิกา



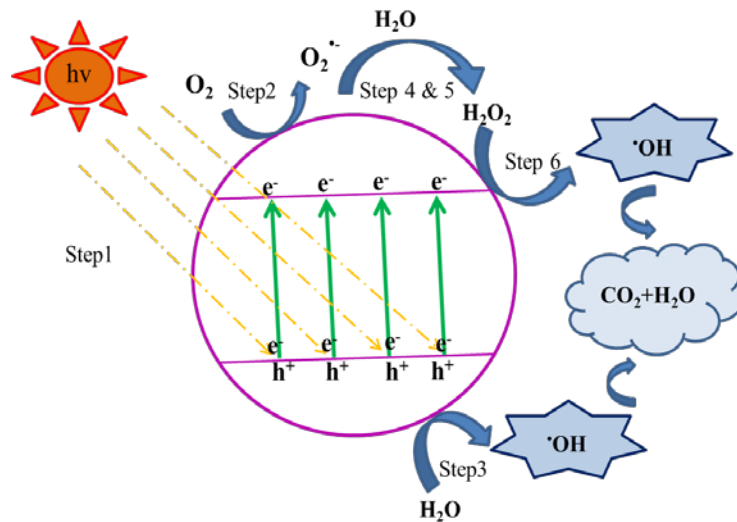
รูปที่ 9 กราฟแสดงสมบัติของแม่เหล็กที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง VSM ของอนุภาคแม่เหล็ก(I), อนุภาคแม่เหล็กที่เคลือบด้วยชั้นไทเทเนียม(TI), อนุภาคแม่เหล็กที่ถูกเคลือบด้วยชั้นซิลิกาและไทเทเนียม(TSI_Sample_B)

สมบัติแม่เหล็กของคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Vibrating sample magnetometer (VSM) จากกราฟแสดงสมบัติแม่เหล็กจะพบว่าอนุภาคทั้งสามชนิดแสดงสมบัติ superparamagnetic ที่อุณหภูมิห้อง จึงสามารถแสดงสมบัติเป็นแม่เหล็กได้เมื่อสนามแม่เหล็กภายนอกมาเหนี่ยวนำและไม่แสดงสมบัติแม่เหล็กหากไม่มีสนามแม่เหล็กมาเหนี่ยวนำ ค่า saturation magnetization (Ms) ของอนุภาคแม่เหล็กที่มี oleic acid เป็น surfactant คือ 58 emu/g ส่วนอนุภาคของแม่เหล็กที่เคลือบด้วยไทเทเนียม คือ 8 emu/g ส่วนคอมพอสิตของแม่เหล็ก-ซิลิกา-ไทเทเนียม คือ 7 emu/g การลดลงของค่า saturation magnetization (Ms) ของคอมพอสิตเกิดจากการที่อนุภาคแม่เหล็กถูกเคลือบด้วยส่วนที่เป็นอนุภาคที่เป็น diamagnetic materials



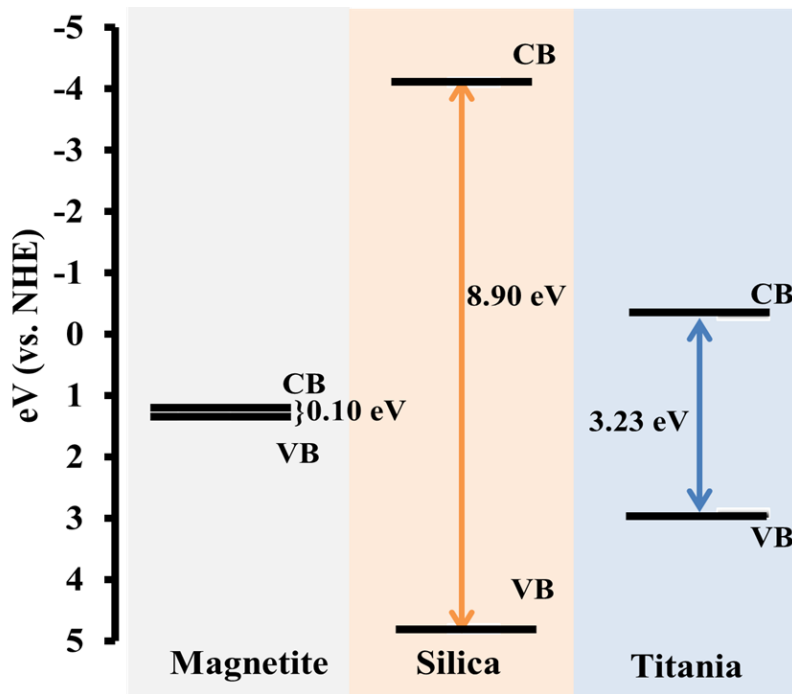
รูปที่ 10 กราฟแสดงการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูของอนุภาคต่างกัน ได้แก่ อนุภาคแม่เหล็ก (I), อนุภาคแม่เหล็ก 90 มิลลิกรัมที่ถูกเคลือบด้วยชั้นไทเทเนีย (TI), อนุภาคแม่เหล็ก 90 มิลลิกรัมเคลือบด้วยชั้นซิลิกา 150 uL และถูกเคลือบด้วยชั้นไทเทเนียข้างนอกสุด (TSI_Sample_A), อนุภาคแม่เหล็ก 90 มิลลิกรัมเคลือบด้วยชั้นซิลิกา 600 uL และถูกเคลือบด้วยชั้นไทเทเนียข้างนอกสุด (TSI_Sample_B), อนุภาคแม่เหล็ก 90 มิลลิกรัมเคลือบด้วยชั้นซิลิกา 2400 uL และถูกเคลือบด้วยชั้นไทเทเนียข้างนอกสุด (TSI_Sample_C)

จากกราฟในรูปที่ 10 แสดงผลการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลู ความเข้มข้น 12 ppm ปริมาณ 30 mL จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของอนุภาคต่างๆ เรียงจากน้อยไปมาก คือ TSI_90_600_50~TSI_90_2400_50 > TSI_90_150_50 >> TI_90_50 > I ตามลำดับ เห็นได้ว่าการสัมผัสกันโดยตรงของอนุภาคแม่เหล็กและอนุภาคไทเทเนียจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงมาก เมื่อมีชั้นซิลิกามากั้นตรงกลางส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น ถ้ามีเพียงชั้นซิลิกาบางเพียง 1 นาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่ายังไม่เพียงพอสำหรับกั้นการส่งผ่านอิเล็กตรอนของสองชั้นดังกล่าว เพราะฉะนั้นความหนาของชั้นซิลิกาที่เหมาะสมและเพียงพอที่จะป้องกันการส่งผ่านอิเล็กตรอนของอนุภาคแม่เหล็กกับอนุภาคไทเทเนีย คือ ความหนาของชั้นซิลิกาที่มากกว่าหรือเท่ากับ 6 นาโนเมตร



รูปที่ 11 แผนภาพแสดงการเกิดกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงโดยใช้ไทเทเนียมเป็นตัวเร่ง

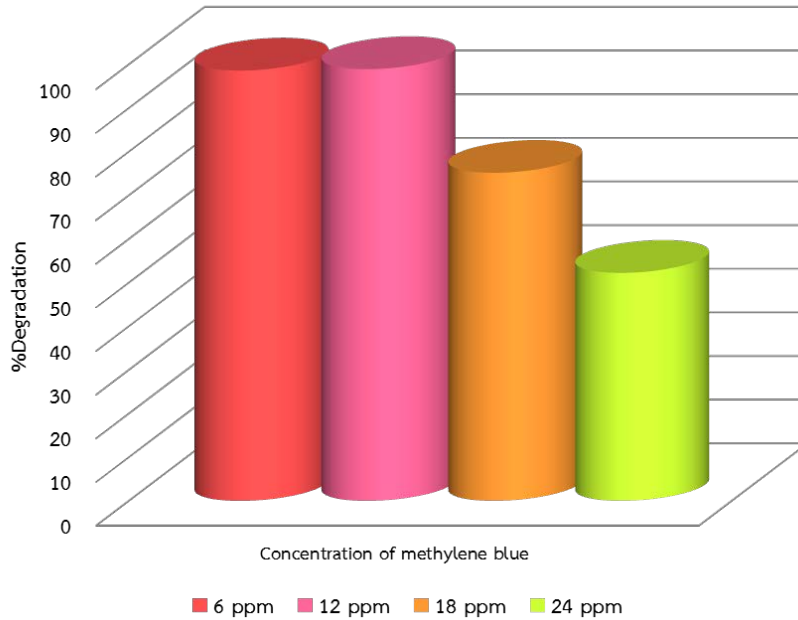
กลไกในการย่อยสลายสีย้อมโดยใช้ไทเทเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงนั้น เมื่อไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงที่เพียงพอ อิเล็กตรอนในวาเลนซ์แบนด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์จะเคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ และกระตุ้นโมเลกุลของออกซิเจนในระบบให้เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัลและไฮดรอกซิลเรดิคัลตามลำดับ เรดิคัลเหล่านี้ อาจเรียกรวมกันว่าอนุมูลอิสระของออกซิเจน ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้ทำหน้าที่ในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู เมื่อเตรียมเป็นคอมพอสิตกับแม่เหล็กโดยตรงที่ไม่มีชั้นซิลิกา กากัน เพื่อต้องการอาศัยสมบัติแม่เหล็กในการแยกอนุภาคที่ใช้แล้วกลับมาใช้อีกครั้ง พบว่าประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนียมลดลง เพราะ band gap ของอนุภาคแม่เหล็กที่แคบ เกิดการรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลที่เกิดการกระตุ้นด้วยแสง ทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นลดลงอย่างมาก เมื่อมีพัฒนาคอมพอสิตมาเป็นการเคลือบสองชั้นด้วยชั้นแรกคือซิลิกา เป็นสารที่ไม่มีความเป็นผลึก มีพื้นที่ผิวสูง มี band gap ที่กว้างถึง 8.9 eV และอยู่ในตำแหน่งที่สามารถกักการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ได้จากแสงของไทเทเนียมไม่ให้เคลื่อนที่ไปยังคอนดักชันแบนด์ของแม่เหล็กได้ดังรูปที่ 12 ส่วนในชั้นที่สองคือ ไทเทเนียมนั้น หลังจากทำการเคลือบชั้นซิลิกาที่ตรงกลาง ยังคงความเป็นผลึกแบบ anatase ที่มีประสิทธิภาพที่ดีในการสลายสีย้อมเมื่อมีความหนาของชั้นซิลิกาที่มากกว่าหรือเท่ากับ 6 นาโนเมตร ดังนั้นคอมพอสิตที่ได้จะมีสมบัติแม่เหล็กใช้แยกอนุภาคกลับมาใช้ใหม่ได้และมีประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีได้ดี



รูปที่ 12 ตำแหน่งของ band edge ของทั้งสามสารประกอบในคอมพอสิต

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูต่อความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของคอมพอสิตภายใต้แสงยูวี

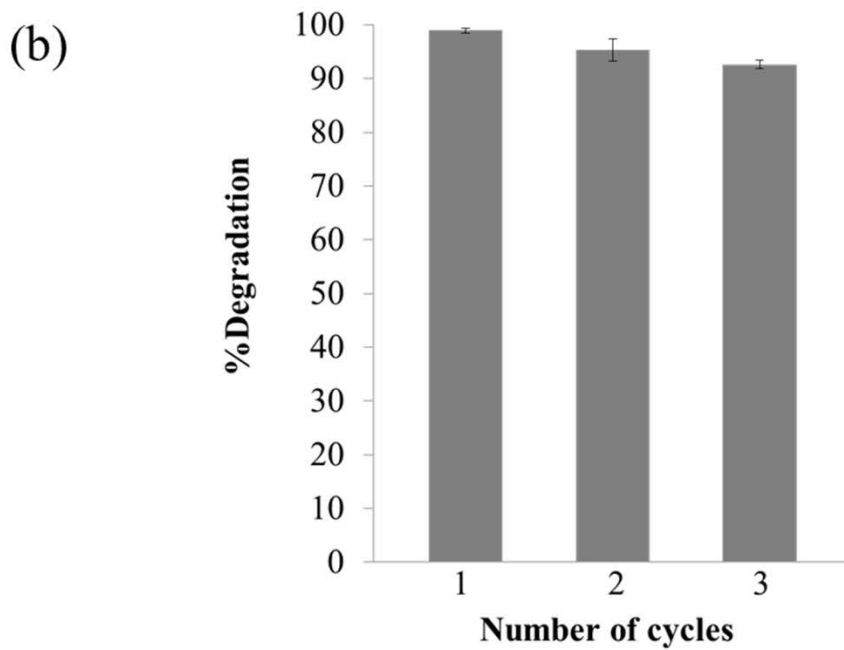
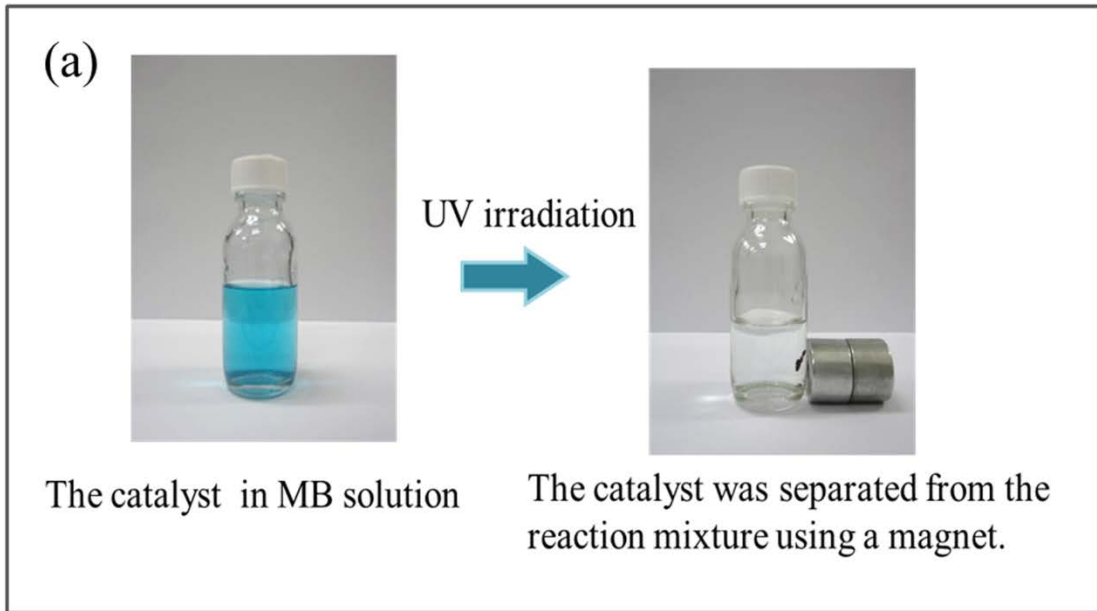
ทำการศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูเริ่มต้น ในช่วงความเข้มข้น 6 ถึง 24 ppm โดยใช้น้ำหนักแม่เหล็กในคอมพอสิตคงที่ 45 mg และปริมาตรสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูคงที่ 30 mL ฉายแสงยูวี 36 วัตต์ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ลดลงของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ผลการศึกษาที่ได้พบว่าประสิทธิภาพการสลายสีย้อมลดลงเมื่อความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเพราะเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูเริ่มต้นเพิ่มขึ้น จะมีโมเลกุลของสารที่มาดูดซับบนพื้นผิวของคอมพอสิตเพิ่มมากขึ้น ทำให้ Hydroxyl radicals ลดลง จึงให้ผลประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงตามไปด้วย นอกจากนี้ ความเข้มข้นของสีย้อมเมทิลีนบลูสูงๆ ทำให้แสงยูวีส่องผ่านลงไปนสารละลายน้อยลง ส่งผลเสียต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของคอมพอสิต



รูปที่ 13 กราฟแสดงการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกันของคอมพอสิตแม่เหล็ก-ซิลิกา-ไทเทเนีย (TSI_Sample_B) ภายใต้แสงยูวี

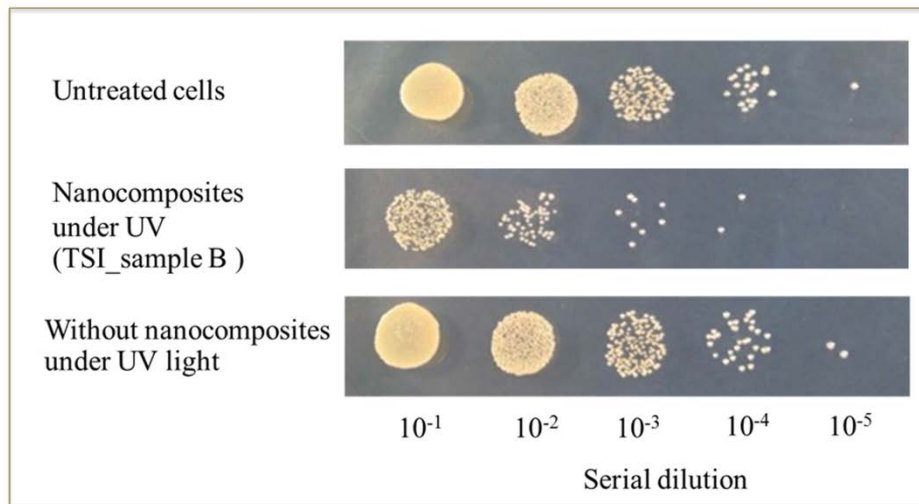
ประสิทธิภาพในการนำนาโนคอมพอสิตมาใช้ซ้ำ

เมื่อศึกษาประสิทธิภาพการนำกลับมาใช้ซ้ำของคอมพอสิตพบว่า คอมพอสิตดังกล่าวสามารถแยกออกจากสีย้อมได้ง่ายหลังจากการใช้งานเสร็จ โดยอาศัยสนามแม่เหล็กจากภายนอกในการเหนี่ยวนำดังรูปที่ 14 a คอมพอสิตดังกล่าวสามารถใช้งานได้อย่างน้อยสามครั้งโดยไม่ต้อง regeneration ดังกราฟ 14 b ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีของคอมพอสิตยังคงประสิทธิภาพดีที่ประมาณ 90% หลังจากใช้งานในครั้งที่สามจะให้ค่าประสิทธิภาพลดลงต่ำกว่า 90% เนื่องจากเกิด by-products เกาะบนพื้นผิวของคอมพอสิต จึงควรทำการ regeneration โดยการใช้สารละลาย 1%(v/v) Hydrogen peroxide



รูปที่ 14 (a) ภาพแสดงการแยกของคอมพอสิตโดยอาศัยสมบัติแม่เหล็กออกจากสารละลายเมทิลีนบลูหลังจากใช้งานเสร็จและ (b) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของคอมพอสิตในการนำกลับมาใช้ซ้ำ

ประสิทธิภาพในการกำจัดแบคทีเรีย



รูปที่ 15 แสดงประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียของคอมพอสิตแม่เหล็ก-ซิลิกา-ไทเทเนียม (TSI_Sample_B)

นอกจากคอมพอสิตดังกล่าวจะสามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้แล้ว ยังมีงานวิจัยหลายชิ้นที่พบว่าไทเทเนียมสามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทดลองนำเอาคอมพอสิตที่เตรียมได้ไปต้านเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* พบว่า หลังจากฉายแสงและใส่คอมพอสิตที่ลงไปเชื้อแบคทีเรียพบการรอดชีวิตของแบคทีเรียลดลง โดยมีค่า 0.5×10^5 CFU/mL เทียบกับค่าของ untreated control (2.5×10^6 CFU/mL) ในขณะที่เชื้อแบคทีเรียฉายแสงอยู่มีการรอดชีวิตของแบคทีเรียสัมพันธ์กับ untreated control ดังแสดงในรูปที่ 15 โดยเชื่อว่าการทำลายเซลล์แบคทีเรียเกิดจาก reactive oxygen species ต่าง ๆ ที่เริ่มจากการทำลายการทำงานของเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรีย จนทำให้การทำงานของเซลล์ของแบคทีเรียถูกยับยั้งและตายในที่สุด

งานวิจัยชิ้นนี้ ได้แสดงให้เห็นว่านาโนคอมพอสิตที่เตรียมนี้ แสดงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดี ผ่านการศึกษาการย่อยสลายสี methylene blue และฤทธิ์ในการกำจัดแบคทีเรีย ในขณะที่นาโนคอมพอสิตยังมีความเสถียรเชิงคอลลอยด์ และแสดงสมบัติซูเปอร์พาราแมกเนติก ทำให้สามารถแยกนาโนคอมพอสิตออกจากสารผสมของปฏิกิริยาหลังจกทดลองและนำกลับมาใช้ซ้ำได้ อันจะเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ประโยชน์ต่อไป

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

1. ศึกษาการดัดแปรไทเทเนียให้มีความสามารถในการดูดกลืนแสงมายังช่วงที่ตามองเห็นได้ เพื่อเป็นการขยายโอกาสในการประยุกต์ใช้ให้นอกเหนือจากการใช้ยูวีในการกระตุ้น อันจ้เป็นการเก็บเกี่ยวพลังงานจากแสงอาทิตย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยการดัดแปรไทเทเนียที่น่าสนใจ อาทิเช่น การเจือด้วยโลหะหลัก และการดัดแปรผิวไทเทเนียด้วยโมเลกุลอินทรีย์และอนินทรีย์ที่มีระดับพลังงานที่เหมาะสมในการดูดกลืนแสงและถ่ายเทอิเล็กตรอนมายังไทเทเนีย
2. ประยุกต์ใช้งานนาโนคอมพอสิตที่เตรียมขึ้นนี้ในระบบต่าง ๆ เช่นการบำบัดน้ำเสีย และการกำจัดแบคทีเรีย โดยทำการออกแบบระบบให้อาศัยการแยกด้วยสนามแม่เหล็กทำได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

Keywords : iron oxide nanoparticles, superparamagnetic, photocatalyst, anatase

(คำหลัก) อนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กออกไซด์, ซูเปอร์พาราแมกเนติก, ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง, อะนาทาส

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
 - 1.1 Chanhom, P.; Charoenlap, N.; Tomapatanaget, B.; Insin, N. Colloidal titania-silica-iron oxide nanocomposites and the effect from silica thickness on the photocatalytic and bactericidal activities. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2017**, 427, 235-240
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - เชิงวิชาการ
 - 2.1 สร้างนักวิจัยใหม่ เป็นบัณฑิตปริญญาโท สาขาเคมีอินทรีย์ จำนวน 1 คน
 - 2.2 สร้างแนวทางในการวิจัยเชิงประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ทางการแพทย์และการแก้สิ่งแวดล้อม
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
 - 3.1 นำเสนอผลงานในที่ประชุมนานาชาติ
 - Chanhom, P.; and Insin, N. Colloidal Titania-Silica-Iron Oxide Nanocomposites and their Photocatalytic Properties. (Poster), *the 39th Congress on Science and Technology of Thailand 2013*, Bangkok
 - Chanhom, P.; Charoenlap, N.; and Insin, N. Colloidal Titania-Silica-Iron Oxide Nanocomposites and Their Photocatalytic Properties. (Oral) *11th International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers 2016*, Vancouver



Colloidal titania-silica-iron oxide nanocomposites and the effect from silica thickness on the photocatalytic and bactericidal activities[☆]



Padtaraporn Chanhom^a, Nisanart Charoenlap^b, Boosayarat Tomapatanaget^a, Numpon Insin^{a,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b Laboratory of Biotechnology, Chulabhorn Research Institute, Bangkok 10210, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Photocatalyst
Nanocomposite
Superparamagnetic
Titania

ABSTRACT

New types of colloidal multifunctional nanocomposites that combine superparamagnetic character and high photocatalytic activity were synthesized and investigated. The superparamagnetic nanocomposites composed of anatase titania, silica, and iron oxide nanoparticles (TSI) were synthesized using thermal decomposition method followed by microemulsion method, without calcination at high temperature. Different techniques including X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were used to characterize and confirm the structure of the nanocomposites. These nanocomposites showed high photocatalytic activity when used in the photodegradation of methylene blue under irradiation with a black light lamp. Moreover, the nanocomposites exhibited high antibacterial properties. From our study, the nanocomposites can be useful in various applications such as removal of pollutants with readily separation from the environment using an external magnetic field. These composites could effectively photo-degrade the dye at least three cycles without regeneration. The effects of silica shell thickness on the photocatalytic activity was investigated, and the thickness of 6 nm of the silica interlayer is enough for the inhibition of electron translocation between titania and iron oxide nanoparticles and maintaining the efficiency of photocatalytic activity of titania nanoparticles.

1. Introduction

Titania or titanium oxide (TiO₂) has become an attractive material for applications in different fields ranging from photocatalysis to medicine. The photocatalytic process has been reported to be more effective in the degradation of organic pollutants than other processes [1], and titania nanoparticles are one of the most interesting photocatalysts. The important advantages of titania are as follows [2,3]. First, titania is an excellent photocatalyst because it shows high photocatalytic activity in various reactions. Also, titania has physical and chemical stability; accordingly, it can destroy a variety of organic pollutants in different solutions without reduction in the catalytic activity and can be reused for many cycles. Moreover, titania is inexpensive, and non-toxic material that can transform a variety of toxic pollutants into harmless products. However, the post-treatment separation in titania slurry system after photocatalytic oxidation reaction has a serious limitation as it is difficult to separate and recover titania nanoparticles from the liquid phase. In order to solve this problem, one of the alternative approaches is coating titania particles on the surface of magnetic particles to equip them with magnetic responses for magnetic separation.

The two-component model, in which titania particles were directly coated onto the magnetic particles to form the magnetic particles/titania particles core/shell structures, has been reported [4]. Maghemite and magnetite particles were commonly used as the magnetic components due to their stability toward oxidation and low toxicity. However, low photocatalytic activity was observed because a direct contact of the magnetic core and titania shell could increase to the recombination of photogenerated electron-hole pairs [4,5]. The drawback could be overcome by inserting an interlayer comprising materials with large band gap to inhibit the recombination of electron-hole pairs for improving the photocatalytic activity. For this purpose, silica has been reported to be used as interlayer because other than its large band gap, silica exhibits high thermal and chemical stability and low toxicity [6].

The three-component structures of the magnetic core/insulator interlayer/photocatalyst shell composites composed of iron oxides/silica/titania have been reported to obtain a photocatalyst with high photocatalytic activity in combination with strong magnetic responses [6,7]. However, in these previous studies the three-component composites were in the size range of 300–550 nm or larger in diameters, at which the composites were likely to aggregate readily due to the

[☆] In remembrance of His Majesty King Bhumibol Adulyadej (1927–2016), for his life-time dedication to Thailand.

* Corresponding author.

E-mail address: Numpon.I@chula.ac.th (N. Insin).

magnetic dipole interaction of each particle and low colloidal stability for the particles of large sizes. In order to reduce the aggregation and increase the surface area and photocatalytic activity of the composites, the sizes of the composites should be smaller with the iron oxides components are in their superparamagnetic state where the magnetic attraction between particles is not observed. It has been reported that the magnetite and maghemite nanoparticles with the size ranging from 4 to 50 nm in diameter exhibit superparamagnetic character [8–13] and the magnetic photocatalyst should incorporate the iron oxides nanoparticles of these sizes to become colloidally stable.

In this work we have synthesized superparamagnetic iron oxide/silica/titania nanocomposites that were colloidally stable in order to diminish particle agglomeration using a combination of thermal decomposition and reverse microemulsion methods. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles, prepared by thermal decomposition of iron-oleate complex, were encapsulated inside discrete silica nanospheres, and titania was coated onto surface of silica using the reverse microemulsion method. Under mild conditions, titania was transformed from amorphous phase to anatase, resulting in the titania-silica-iron oxide nanocomposites (TSI) with low aggregation, high colloidal stability and low energy consumption in the preparation. The photocatalytic properties of as-synthesized core-shell nanocomposites were evaluated by the degradation of methylene blue under UV irradiation. Also, titania has been reported to kill bacteria because of their photocatalytic activity [14]; therefore, the bactericidal activity of the new magnetic titania nanocomposites was investigated using a Gram-positive *Staphylococcus aureus* as a model. *S. aureus* is a human pathogenic bacterium, which is defined as one of the major causes of healthcare-associated Infections (HAI) by Center of Control Diseases (CDC) [15]. *S. aureus* causes many diseases, including bacteremia [16], pneumonia [17], and endocarditis [18], especially in immunocompromised or immunosuppressed patients who are hospitalized for a long period of time. Moreover, *S. aureus* has ability to acquire antibiotic resistances from other organisms, resulting in high number of resistant *S. aureus* strains that is more difficult to cure with antibiotic. This life-threatening infection is currently of a major concern worldwide. Thus, other than searching for new antibiotics, a novel strategy for treatment of *S. aureus* infection should be considered.

2. Experimental section

2.1. Materials

Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1-octadecene, Igepal CO-520, Tetrabutyl orthotitanate (TBOT) were purchased from Aldrich. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and Cetyltrimethylammonium bromide ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB) were purchased from Fluka. All chemical reagents were of analytical grade and used without further purification.

2.1.1. Syntheses of nanocomposites

The synthesis of monodisperse iron oxide nanoparticles (I) was performed using a method reported earlier with some modification [8,9]. 8 mmol of iron (III) chloride was dissolved in de-ionized water (10 mL). 24 mmol of sodium oleate was transferred into the iron (III) chloride solution. Then, 56 mL mixture of ethanol, de-ionized water, and hexane (the volume ratio of ethanol:water:hexane=1.33:1:2.33) were added to the above solution, and the mixture was refluxed at 70 °C for 4 h. After being washed in de-ionized water for three times, the resulting iron-oleate complex was collected using centrifugation. Then, hexane was removed by evaporation under reduced pressure. The sticky iron-oleate complex precursor was dispersed in a mixed solvent comprising oleic acid and 1-octadecene with the weight ratio of oleic acid:iron-oleate complex:1-octadecene of 1:6.3:35. The mixture solution was slowly heated to 320 °C and maintained at that temperature for 30 min under nitrogen gas. Iron oxide nanoparticles were

precipitated and collected by centrifugation.

Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as silicon source for the preparation of silica-coated iron oxide nanoparticle (SI) using the reverse microemulsion method similar to previous reports [19,20]. Typically, 9.88g of Igepal CO-520 was dispersed in cyclohexane by sonication. Then, 90 mg of iron oxide nanoparticles were added to solution under continuous stirring. Afterward, 700 μL of 25% ammonium hydroxide solution and 600 μL of TEOS were added to the above mixture solution. The reaction was continually stirred for 16 h at room temperature. Finally, the silica-coated iron oxide nanoparticles were precipitated in ethanol using centrifugation.

In the preparation of silica-coated iron oxide nanoparticles, the effect of the amount of TEOS on the thickness of silica shell was investigated. The process of silica thickness variation was done following the method above but varied amounts of TEOS were added in the mixture solution. Three different volumes of TEOS (150, 600 and 2400 μL) were used in preparation of silica layer. The SI nanocomposites of different silica thickness were further coated with titania.

The reverse microemulsion method for coating titania nanoparticle on the silica-iron oxide surface to obtain titania-silica-iron oxide nanocomposites (TSI) was modified from previous research [21]. Firstly, 7.3 mL of 1-hexanol was used as solvent for dispersing as-synthesized silica-coated iron oxide (SI) nanoparticles. 3g of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was added to the silica-coated iron oxide solution. Secondly, the mixed solution was continuously stirred at room temperature for 1 h. Afterward, 50 μL of tetrabutyl orthotitanate (TBOT) and 1 mL of de-ionized water were added into the mixture. The reaction mixture was refluxed at 80 °C for 24 h under vigorous stirring. Finally, the sample was centrifuged and washed with ethanol and de-ionized water, and the final product was re-dispersed in PBS buffer (pH 7.4) for bactericidal activity. For comparison, titania-coated iron oxide nanoparticles (TI) and pure titania photocatalyst (T) were prepared in the same method mentioned above.

2.2. Characterization methods

2.2.1. X-ray Electron Diffraction (XRD)

The crystalline phases of iron oxides and titania nanoparticles were characterized using a D/MAX 2200 X-ray diffractometer (Rigaku, Japan) with Cu-K α radiation at an accelerating voltage of 40 kV and an applied current of 30 mA. The XRD patterns of composites, iron oxides and titania nanoparticles were recorded at 2θ in a range of 20–80°.

2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM images were taken using a JEOL 2100 microscope (Japan) at an accelerating voltage of 120 kV. One drop of the colloidal solutions, prepared by dispersing a small amount of nanoparticles in ethanol using an ultrasonic treatment for at least 2 min, was placed onto a formvar-coated copper grid and dried at room temperature for TEM measurement. The images were used to study the sizes and morphology of particles and the thickness of the coating of the layers.

2.3. Measurement of photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the as-prepared nanocomposite was investigated by measuring the degradation of methylene blue solution upon UV irradiation and comparing with the titania-coated iron oxide nanoparticles and iron oxide nanoparticles. A 36 W black light blue UV lamp was used as the irradiation light source. For each photocatalytic experiment, photocatalyst nanocomposites with 45 mg of iron oxide nanoparticles were dispersed in a 30 mL aqueous solution of 12 ppm methylene blue. The suspension was kept in dark to obtain an adsorption-desorption equilibrium for the catalyst, water and dye before irradiation. At given intervals of UV irradiation for 0–5 h, sample was collected, and the catalyst was separated from the solution

using a magnet. The photocatalytic ability of the as-prepared TSI nanocomposites was compared with the titania-coated iron oxide nanoparticles and iron oxide nanoparticles by determining the photodegradation of methylene blue measured by the decrease of the dye absorbance at 664 nm.

The catalyst reusability was investigated by repeating the photocatalytic cycles of the same TSI catalyst. The reused catalyst experiment was done according to the measurement of photocatalytic activity mentioned earlier. The catalyst was collected from methylene blue solution using a magnet. The photocatalytic cycle was repeated for three times.

2.4. Bactericidal activity

In order to determine the bactericidal activity of TSI nanocomposite, the killing assay [22] was performed with some modifications. Briefly, *S. aureus* was grown aerobically in 5 mL of Luria-Bertani (LB) broth at 37 °C overnight with shaking. Then, the cells were subcultured in 20 mL of fresh LB medium and grown until reaching exponential phase (optical density at 600 nm of 0.5). The cells were then treated with nanocomposite activated by Ultra Violet (UV) light (200 lx, measured using a digital light meter, Model EA31, Exttech Instrument, USA) at 37 °C for 1 h. The treated cells were serially diluted in LB and 10 μ L of each sample was spotted on the LB agar plate. The plates were incubated at 37 °C for 24 h under UV light before the survival colonies were counted. The cells treated with UV radiation alone were used as a control experiment and conducted in parallel. All experiments were repeated at least three times and representative data are shown.

3. Results and discussion

The titania-silica-iron oxides nanocomposites were prepared from hydrothermal decomposition of iron oleate complexes and reverse microemulsion, resulting in brown powder after centrifuged and dried under reduced pressure. The crystalline phases of the nanocomposites were identified using X-ray diffractometry. Fig. 1 shows the XRD patterns of iron oxide nanoparticles, titania nanoparticles, titania-silica-iron oxide nanoparticles, and titania-coated iron oxide nanoparticles. The diffraction peaks for the magnetite (JCPDS no. 19-0629) and anatase phase (JCPDS no. 21-1272) are marked with circle and triangle signs, respectively. From the XRD pattern of iron oxide nanoparticles (Fig. 1a), it shows a set of strong XRD peaks at $2\theta=20\text{--}80^\circ$ corresponding to magnetite phase [8]. The XRD patterns of titania nanoparticles (Fig. 1b) show that the as-prepared titania nanoparticles have diffrac-

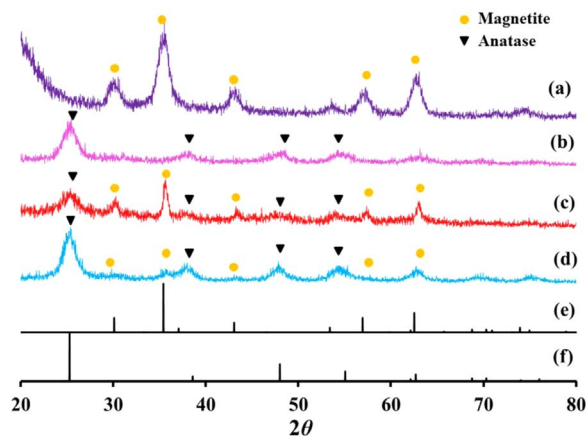


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) iron oxide nanoparticles, (b) titania nanoparticles, (c) titania-silica-iron oxide (TSI) nanoparticles, (d) titania-coated iron oxide (TI) nanoparticles, (e) JCPDS no. 19-0629 (magnetite phase), (f) JCPDS no. 21-1272 (anatase phase).

tion peaks at the same position as the characteristic diffraction peaks of anatase titania (2θ at 25.5°, 37.9°, 48.2° and 54.4°). Fig. 1c and d present XRD patterns of titania-silica-iron oxide nanoparticles and titania-coated iron oxide nanoparticles, respectively. The XRD patterns show that both composites have mixed diffraction peaks of anatase and magnetite phase, suggesting that the phase structure of iron oxide nanoparticles are well retained after coating the outer shell with silica and titania. It can be indicated that the composites could have both the ferrimagnetic property from iron oxide nanoparticles [8] and the high photoactive property from titania of anatase phase [2].

The TEM images for the samples that obtained at different experimental conditions are shown in Fig. 2. The TEM image of the iron oxide nanoparticles prepared by thermal decomposition procedure showed narrow size distributions and spherical shape as shown in Fig. 2a. These particles can disperse well in nonpolar solvents. The particle size of as-prepared iron oxide nanoparticles has diameters ranging from 8 to 12 nm. After deposition of silica layer onto iron oxide nanoparticles, most silica shells were uniformly coated on the surface of iron oxide nanoparticles as shown in Fig. 2b. The image displays a strong evidence of a core-shell structure that the iron oxide core (dark) is surrounded by a thin silica shell (bright). In contrast, the titania-coated iron oxide nanocomposites showed some degree of agglomeration and the titania shells were not clearly observed by TEM image (Fig. 2c). This is likely due to the fact that reaction rate of TBOT is much faster and more difficult to control compared to TEOS.

For the variation in the thickness of silica layer, the quantities of TEOS were adjusted resulting in different thicknesses of silica layers according to Table 1 and Fig. 2d–f. The mean thicknesses of silica layer from TEM images were approximately 1.1 ± 0.5 nm (Sample A), 6.1 ± 1.2 nm (Sample B) and 16.6 ± 2.0 nm (Sample C) directly depending on the quantity of TEOS added. After further titania coating, TEM images of titania-silica-iron oxide nanoparticles was recorded as shown in Fig. 2d–f. It can be seen that titania shells from the hydrolyzed tetrabutyl orthotitanate (titanium source) was deposited uniformly onto the surface of the silica-coated iron oxide nanoparticles. Fig. S2 (Supplementary) displays that confirmation of titania coating on the nanocomposites using elemental mapping (using $K\alpha$ signal of Ti) from Energy dispersive X-ray spectroscopy elemental analysis. All prepared nanocomposites prepared exhibited a mean diameter of less than 100 nm.

The magnetic properties of the products were investigated using a vibrating sample magnetometer (VSM; Model 7404, Lake Shore Cryotronics, Inc., USA) as a magnetization curves in Fig. S3 in Supplementary. All of the materials showed superparamagnetic behavior at room temperature as there was no coercivity observed. The saturation magnetization (M_s) of the iron oxide (I) nanoparticle was 58 emu/g corresponding to magnetite nanoparticles with excess oleic acid surfactant [20], whereas those of titania-coated iron oxide (TI) nanoparticle and titania-silica-iron oxide (TSI) nanoparticle were 8 and 7 emu/g, respectively. The significant decreases in M_s of TI and TSI in comparison to iron oxide nanoparticles are as expected for the composite materials between ferrimagnetic materials and diamagnetic materials.

Photodegradation of methylene blue under UV irradiation was studied in order to compare the photocatalytic activities of the photocatalysts. As shown in Fig. 3, comparing five catalysts, the TSI_Sample B and Sample C nanocomposites exhibited high photocatalytic efficiency of above 95% dye degradation in 5 h of irradiation. However, only 76.9% methylene blue was decomposed using TSI_Sample A as photocatalyst under the same condition, and only 6.29% and 3.13% methylene blue decomposition was observed when TI nanocomposite and iron oxide nanoparticles were used as photocatalysts, respectively. From the reported band edge positions of the three materials [23–25], an unfavorable electronic heterojunction between iron oxide core and titania shell was expected and could lead to higher possibility of electron-hole recombination. Iron oxide core becomes the

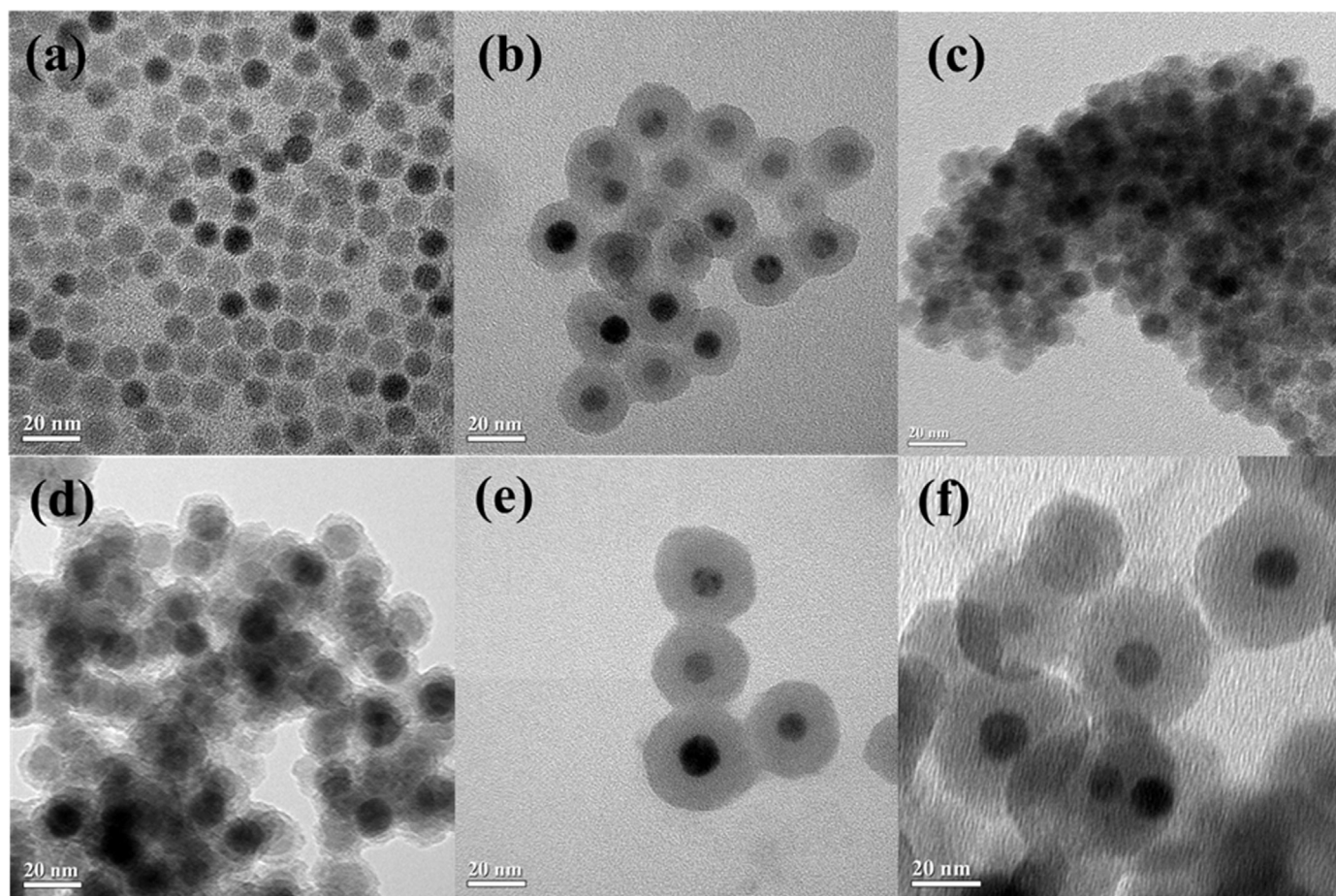


Fig. 2. The TEM images of (a) iron oxide nanoparticles, (b) silica-coated iron oxide, (c) titania-coated iron oxide (TI) nanocomposites, (d) TSI nanocomposites_Sample A (TEOS 150 μ L), (e) TSI nanocomposites_Sample B (TEOS 600 μ L), (f) TSI nanocomposites_Sample C (TEOS 2400 μ L).

Table 1

Differences in quantities of TEOS added in the syntheses and silica layer thicknesses measured using TEM for the titania-silica-iron oxide (TSI) nanocomposites.

TSI sample	TEOS added (μ L)	Silica shell thickness (nm) ^a	Sizes of TSI nanocomposites (nm) ^b	Polydispersity Index (PDI) of TSI samples ^b
A	150	1.1 \pm 0.5	98.2 \pm 28.09	0.2448
B	600	6.1 \pm 1.2	108.5 \pm 28.86	0.2113
C	2400	16.6 \pm 2.0	117.2 \pm 42.9	0.2252

^a Measured from the TEM images of the corresponding silica-coated iron oxides nanoparticles (SI) shown in Fig. S1 (Supplementary).

^b Measured from dynamic light scattering (DLS) analysis.

recombination center of photogenerated electron and hole as shown in Fig. 4. Therefore, less reactive oxygen species (such as hydroxyl radicals) were generated on the surface of TI nanocomposite under UV irradiation for degradation of methylene blue. Consequently, TI nanocomposites with the direct contact between iron oxide and titania exhibited low photocatalytic activity. Insertion of silica, a large bandgap insulating material, demonstrated significantly higher in photocatalytic activities likely due to the prevention of electron transfer between titania and iron oxide and decrease in the recombination of electron and hole.

Moreover, the results revealed that the degradation efficiency was found to depend essentially on the thickness of silica interlayer. In TSI_Sample A with thin silica layer, the photodegradation of methylene blue decreased by more than 10% comparing to the ones with thicker layer. The reasons for the higher photocatalytic activities when

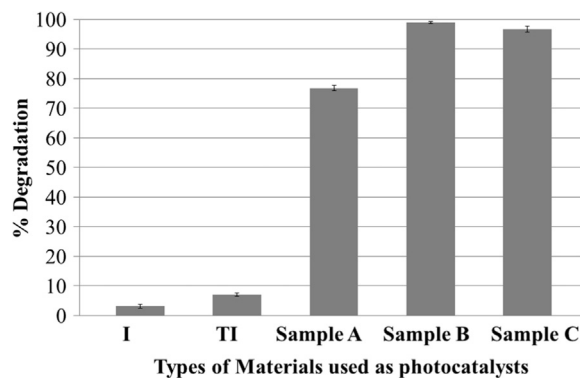


Fig. 3. Comparison of photocatalytic degradation of four samples: iron oxide nanoparticles (I), titania coated iron oxide nanoparticles (TI), titania-silica-iron oxide nanocomposites with 1 nm silica interlayer (TSI_sample A), titania-silica-iron oxide nanocomposites with 6 nm silica interlayer (TSI_sample B), titania-silica-iron oxide nanocomposites with 16.6 nm silica interlayer (TSI_sample C).

thicker silica interlayer was inserted could be due to the incomplete silica coating when thin silica layer was fabricated. Another explanation for the silica thickness dependence of photocatalytic activities could be because of quantum tunneling of electrons through the thinner silica layer similar to other three layer systems previously reported [26]. From our observation, the silica layer thickness of 6 nm was suitable for preventing the interaction between iron oxide nanoparticles and titania nanoparticles and encouraged the adsorption of dye molecules on surface of catalyst leading to high photocatalytic activities of the TSI nanocomposites.

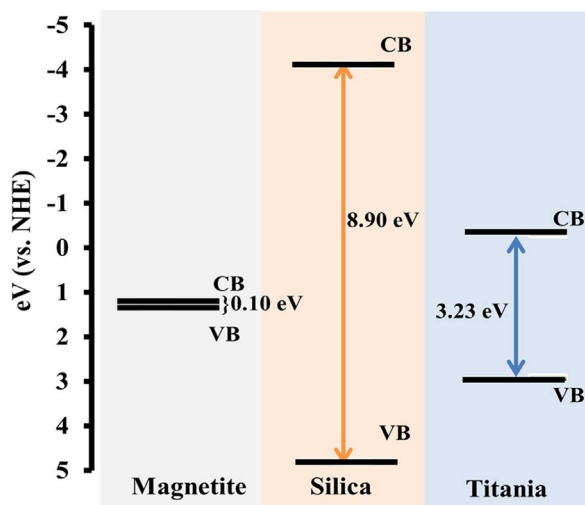


Fig. 4. Band edge positions of the three materials in composites [23–25].

To test the reusability of TSI nanocomposites on the photocatalytic methylene blue degradation, the photocatalysts could maintain high photocatalytic activity and could be easily recovered by a magnet (Fig. 5). The photocatalyst was reused at least three times without regeneration. After three cycles, degradation of methylene blue decrease to lower than 90%, likely due to the incomplete photodegradation in previous steps that could lead to by-products deposition onto the active surface of TSI. The regeneration of the photocatalyst could be done by addition of 35 wt% hydrogen peroxide solution as suggested previously [27].

Other than photodegradation of organic dyes, the titania-based photocatalysts have been reported to exhibit bactericidal activity [14]. Therefore, the modified titania nanocomposite, TSI_Sample B, was tested for its bactericidal activity against *S. aureus*. After treating exponential phase cells of *S. aureus* with TSI under long wavelength UV light, the number of survival cells was dramatically decreased to 0.5×10^5 CFU/mL, comparing to the untreated control (2.5×10^6 CFU/mL) (Fig. 6). In contrast, treating *S. aureus* with UV light alone caused no effect on bacterial survival relative to the untreated control (Fig. 6). It obviously revealed that the TSI nanocomposite activated with UV

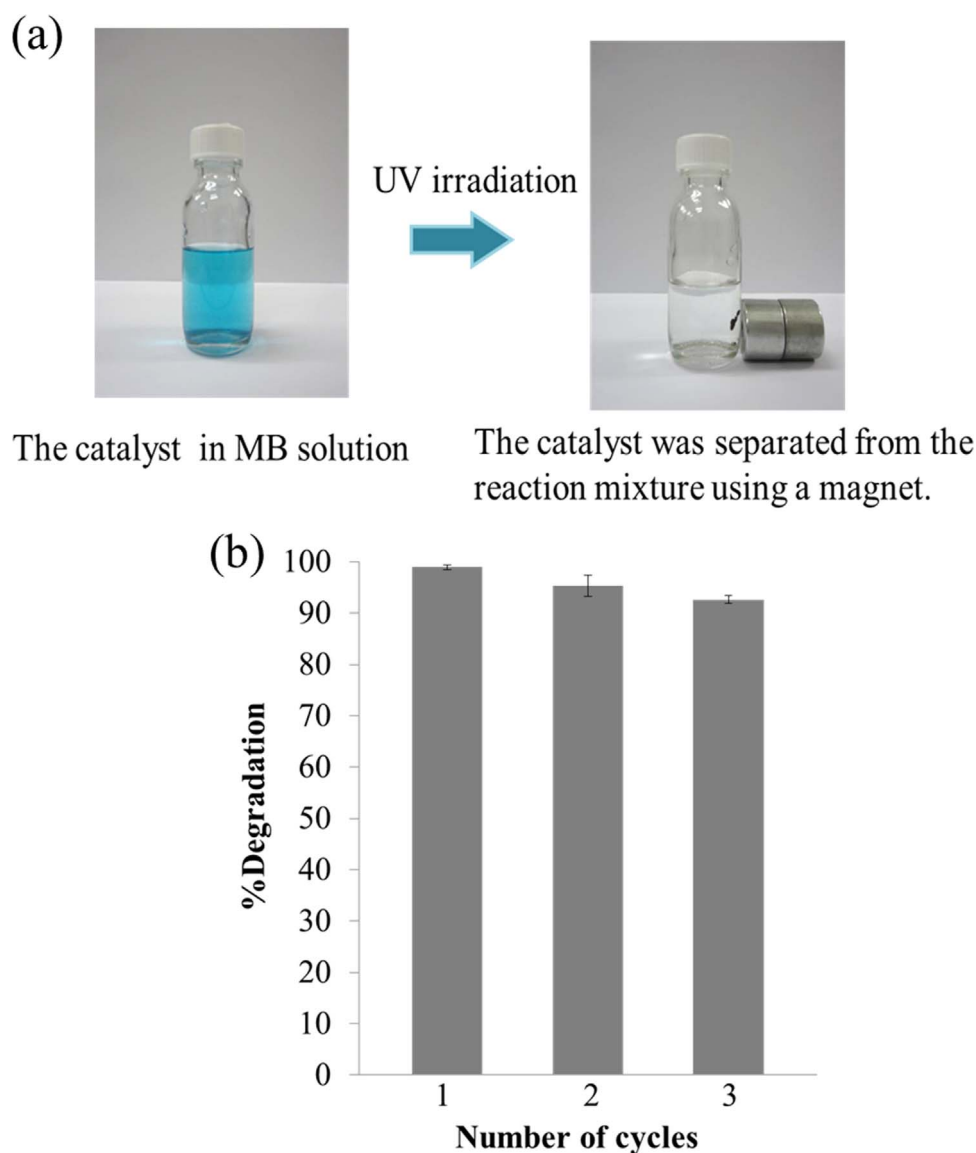


Fig. 5. (a) Illustration of a magnetic separation of titania-silica-iron oxide nanocomposites from methylene blue solution (b) Photocatalytic degradation of methylene blue by recycled TSI nanocomposites.

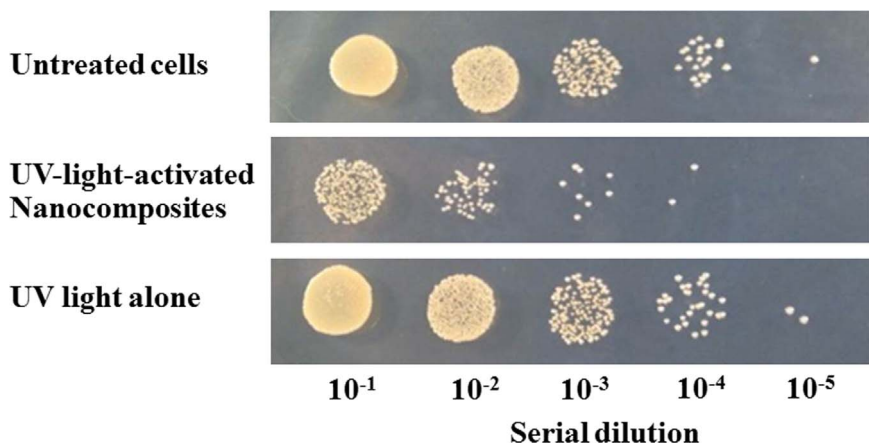


Fig. 6. The bactericidal activity of TSI_Sample B in *S. aureus* treated with UV-light-activated nanocomposites (Panel 2) and UV light alone (Panel 3), comparing to untreated cells (Panel 1).

light could effectively kill *S. aureus*. The cytotoxicity of TSI nanocomposite against *S. aureus* is probably due to a photocatalytic oxidation of nanocomposite, which generates reactive radicals, leading to depolarization of bacterial outer membrane [28,29]. In addition, the light that is required for activating photocatalytic activity of TSI is a long wavelength which is harmless to biological molecules. Thus, it is safe to use TSI for further applications. Usually, only short wavelength of UV is known as a mutagen causing DNA damages in both prokaryotic [30] and eukaryotic cells [31]. Altogether, the results suggest that TSI nanocomposites exhibited bactericidal activity against *S. aureus*, indicating that it could be used as an alternative treatment for bacterial infections as well as for cleaning the medical devices or hospital textiles which are the most common sources for HAI [32]. Due to TSI has magnetic properties, it can be easily separated from contaminated sources and simply reusable. However, the application of TSI as disinfectant needs further optimization and is worth to investigate.

4. Conclusions

Magnetic photocatalysts (titania-silica-iron oxide nanocomposites) with high photocatalytic properties and magnetic response have been successfully synthesized. These composites showed higher efficiency for the decomposition of methylene blue compared with titania-coated iron oxide nanoparticles and iron oxide nanoparticles. The composites were reused at least three times without any regeneration. The thickness of silica interlayer of at least 6 nm was enough to obtain the nanocomposites with high photocatalytic activities. With this high photocatalytic activities and its reusability, TSI can possibly be used in environmental approach such as a photodegradation of organic pollutants in polluted area.

Moreover, titania-silica-iron oxide nanocomposites also showed the bactericidal effects on pathogenic microorganism model *S. aureus*. Therefore, this antibacterial activity of TSI could be applied in medical applications, including alternative treatments for bacterial infection and novel agent for disinfecting contaminated sources in hospital settings.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (MRG5680091) and partly by the Grants for Development of New Faculty Staff, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University. We would like to thanks Dr. Paiboon Vattanaviboon for critical discussion. We are also grateful to Dr. Kritapas Laohhasurayotin for providing assistance in VSM measurement and Mr. Boonlaer Ngotawornchai for his assistance with the TEM imaging.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jmmm.2016.10.123](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.123).

References

- [1] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, Chemosphere 48 (2002) 1047–1060.
- [2] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C 1 (2000) 1–21.
- [3] X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 2891–2959.
- [4] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4387–4396.
- [5] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, J. Mol. Catal. A: Chem. 180 (2002) 193–200.
- [6] X. Yu, S. Liu, J. Yu, Appl. Catal. B 104 (2011) 12–20.
- [7] Z. Teng, X. Su, G. Chen, C. Tian, H. Li, L. Ai, G. Lu, Colloids Surf. A 402 (2012) 60–65.
- [8] J. Park, K. An, W. Hwang, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J. Park, N. Hwang, T. Hyeon, Nat. Mater. 3 (2004) 891–895.
- [9] X. Wen, J. Yang, B. He, Z. Gu, Curr. Appl. Phys. 8 (2008) 535–541.
- [10] C. Meiorin, D. Muraca, K.R. Pirota, M.I. Aranguren, M.A. Mosiewicki, Eur. Polym. J. 53 (2014) 90–99.
- [11] L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, Ceram. Int. 40 (2014) 1519–1524.
- [12] M. Tadic, S. Kralj, M. Jagodic, D. Hanzel, D. Makovec, Appl. Surf. Sci. 322 (2014) 255–264.
- [13] M. Abbas, M.N. Islam, B.P. Rao, M.O. Abdel-Hamed, C. Kim, J. Ind. Eng. Chem. 31 (2015) 43–46.
- [14] J. Wang, J. Li, S. Qian, G. Guo, Q. Wang, J. Tang, H. Shen, X. Liu, X. Zhang, P.K. Chu, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 11162–11178.
- [15] C.J. Chen, Y.C. Huang, Clin. Microbiol. Infect. 20 (2014) 605–623.
- [16] A.C. Fluit, J. Acar, M.E. Jones, R. Gupta, F.J. Schmitz, J. Verhoef, Clin. Infect. Dis. 30 (2000) 454–460.
- [17] M.L. Metersky, R.G. Masterton, H. Lode, T.M. File Jr., T. Babinchak, Int. J. Infect. Dis. 16 (2012) e321–e331.
- [18] V.G. Fowler, J.M. Miro, B. Hoen, C.H. Cabell, E. Abrutyn, E. Rubinstein, G.R. Corey, D. Spelman, S.F. Bradley, B. Barsic, P.A. Pappas, K.J. Anstrom, D. Wray, C.Q. Fortes, I. Anguera, E. Athan, P. Jones, J.T.M. van der Meer, T.S.J. Elliott, D.P. Levine, A.S. Bayer, JAMA 293 (2005) 3012–3021.
- [19] D.K. Yi, S.S. Lee, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, Chem. Mater. 18 (2006) 614–619.
- [20] H.L. Ding, Y.X. Zhang, S. Wang, J.M. Xu, S.C. Xu, G.H. Li, Chem. Mater. 24 (2012) 4572–4580.
- [21] Z. Liu, Z. Jian, J. Fang, X. Xu, X. Zhu, S. Wu, Int. J. Photoenergy 2012 (2012), 702503.
- [22] B. Prapagdee, P. Vattanaviboon, S. Mongkolsuk, FEMS Microbiol. Lett. 232 (2004) 217–223.
- [23] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. Li, S. Lin, Nanoscale Res. Lett. 9 (2014) 1–8.
- [24] X. Hou, Y. Tian, X. Zhang, S. Dou, L. Pan, W. Wang, Y. Li, J. Zhao, J. Alloy. Compd. 638 (2015) 214–220.
- [25] X. Lin, X. Guo, D. Liu, Q. Wang, H. Zhai, L. Chang, Mater. Res. Bull. 63 (2015) 72–79.
- [26] C.H. Liu, Y.C. Chang, T.B. Norris, Z. Zhong, Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 273–278.
- [27] F. Nogueira, J. Lopes, A. Silva, M. Goncalves, A. Anastacio, K. Sapag, L. Oliveira, Appl. Clay Sci. 43 (2009) 190–195.
- [28] C. Fonseca, A. Ochoa, M.T. Ulloa, E. Alvarez, D. Canales, P.A. Zapata, Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl. 57 (2015) 314–320.
- [29] J. Liu, Z. Wang, Z. Luo, S. Bashir, Dalton Trans. 42 (2013) 2158–2166.
- [30] G. Villani, S. Boiteux, M. Radman, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75 (1978) 3037–3041.
- [31] S.T. Durant, K.S. Paffett, M. Shrivastav, G.S. Timmins, W.F. Morgan, J.A. Nickoloff, Mol. Cell. Biol. 26 (2006) 6047–6055.
- [32] S. Fijan, S.S. Turk, Int. J. Environ. Res. Public Health 9 (2012) 3330–3343.