

การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์และศึกษาผลของการเจือกราฟีนออกไซด์ ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

Synthesis of graphene oxide and studying the effect of graphene oxide decorating
on the photocatalytic property of titanium dioxide nanoparticles

วรรษยา ไส้ไทย^a, ณัฐธิดา รักกะเปา^{a,b,*}, หาญชนะ เกตมาลา^c, ศุภรัตน์ แสงสร^a, ทาริกานต์ สาคะโร^a

Warunya Saithai^a, Natthida Rakkapao^{a,b,*}, Harnchana Gatemala^c, Suparat Saengson^a, Tarikan Sakaro^a

^aสาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี สุราษฎร์ธานี 84000

^bศูนย์วิจัยความเป็นเลิศด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ สงขลา 90110

^cฝ่ายวิจัยเทคโนโลยีพลังงานใหม่ สถาบันนวัตกรรม ปตท. บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) อยุธยา 13170

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani Campus, Surat Thani 84000, Thailand

^bCenter of Excellence in Membrane Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai Campus, Songkhla 90110, Thailand

^cNew Energy Technology Research Department, PTT Innovation Institute, PTT Public Company Limited, Ayutthaya 13170, Thailand

*Corresponding author. E-mail address: natthida.r@psu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมกราฟไฟต์ที่หลุดลอก โดยใช้ H_2SO_4 ร่วมกับ $KMnO_4$ และให้ความร้อนแก่ตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จด้วยไฟฟ้า จากนั้นนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยวิธี Hummer's เพื่อให้ได้ กราฟีนออกไซด์ที่มีคุณภาพดี จากนั้นนำกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ไปคอมพอสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์ เพื่อปรับปรุงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ดีขึ้น จากผลการทดลองพบว่าการผลิตกราฟีนออกไซด์จากกราฟไฟต์ที่หลุดลอกนั้นเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีกว่าเมื่อเทียบกับการเตรียมจากกราฟไฟต์แบบดั้งเดิม โดยพบว่าอนุภาคนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์เจือกราฟีนออกไซด์จากกราฟไฟต์ที่หลุดลอกนั้นมีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำยแสงดีที่สุดเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์เจือกราฟีนออกไซด์จากกราฟไฟต์ และไทเทเนียมไดออกไซด์ดั้งเดิม โดยมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้อย่างสมบูรณ์ ในเวลาเพียง 90 นาที ภายใต้แสงอาทิตย์จำลอง

คำสำคัญ: กราฟีนออกไซด์, กราฟไฟต์ที่หลุดลอก, ตัวเร่งปฏิกิริยาดำยแสง, นาโนคอมพอสิต, ไทเทเนียมไดออกไซด์

Abstract

This research aimed to study the preparation of exfoliated graphite (G_E) by using H_2SO_4 in presence of $KMnO_4$ and rapidly heating the sample by arc-discharge method. Then used G_E as a raw material for synthesizing good quality graphene oxide by Hummer's method. The prepared graphene oxide was then composited with TiO_2 , aimed to improve the photocatalytic properties of TiO_2 . The results showed that the fabrication of graphene oxide from exfoliated graphite is an efficient method and yielded better product quality compared to a conventional Hummer's method that graphite was used as raw material. It was found that graphene oxide-doped TiO_2 nanocomposites from exfoliated graphite (TiO_2/G_EO) had the best photocatalytic efficiency compared to the graphene oxide-doped TiO_2 nanocomposites from graphite (TiO_2/GO) and the pristine TiO_2 . The TiO_2/G_EO was found to be effective in complete degradation of methylene blue dye in only 90 minutes under UV-Vis irradiation.

Keyword: Exfoliated Graphite, Graphite Oxide, Nanocomposites, Photocatalyst, Titanium dioxide

คำนำ

ผู้วิจัยสนใจปรับปรุงประสิทธิภาพของสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของ TiO_2 โดยเติมสารตัวเติมอื่นเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม คือ กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากกราฟีนออกไซด์มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสูง (Pala and Tokat, 2002) มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ (Robinson et al., 2001) และมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง (Ambrosi et al., 2014) กราฟีนออกไซด์เตรียมได้จากกระบวนการออกซิเดชันของกราฟไฟต์โดยใช้สารเคมีเข้มข้นและเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรง ดังนั้นการเตรียมกราฟีนออกไซด์ในระดับอุตสาหกรรมจึงค่อนข้างจำกัดและเป็นไปได้ยาก ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการผลิตกราฟีนออกไซด์คุณภาพดีจากกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (Exfoliate Graphite; G_E) ซึ่งสามารถผลิตได้จากสารแทรกสอดและการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างอย่างรวดเร็ว โดยกราฟไฟต์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินเทอร์คาเลต (Intercalated Compounds; ICs) ซึ่งที่นิยมใช้คือ H_2SO_4 จะแทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของคาร์บอน (Geng et al., 2011) และเมื่อได้รับความร้อน สารอินเทอร์คาเลตจะแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆ และกลายเป็นไอ (Saidaminov et al., 2013) ซึ่งทำให้เกิดการขยายตัวของระนาบคาร์บอนและได้ผลิตภัณฑ์เป็นกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (Anderson and Chung, 1984) ทั้งนี้มีรายงานว่า การเตรียมโดยใช้ ICs ร่วมกับการเติมตัวออกซิไดซ์นั้นส่งผลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ G_E ที่มีคุณภาพดีขึ้น (Liu and Liangb, 2014) ซึ่งตัวออกซิไดซ์จะทำหน้าที่ออกซิไดซ์บริเวณขอบและจุดบกพร่องของอนุภาคกราฟไฟต์ จึงช่วยส่งเสริมให้เกิดการแทรกสอดของ ICs ได้ดีขึ้น อีกทั้งงานวิจัยนี้ยังนำการอาร์คดิสซาร์จด้วยไฟฟ้าซึ่งเป็นวิธีที่ใช้อย่างแพร่หลายในการผลิตท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เพื่อให้ความร้อนแก่สารประกอบอินเทอร์คาเลตของกราฟไฟต์ (Graphite Intercalated Compounds; GICs) ซึ่งการอาร์คดิสซาร์จด้วยไฟฟ้านั้นเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และมีต้นทุนต่ำ จึงมีศักยภาพในการขยายกำลังการผลิต G_E สู่ระดับอุตสาหกรรมได้ โดยงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมกราฟไฟต์ที่หลุดลอกโดยใช้ H_2SO_4 ร่วมกับ KMnO_4 และให้ความร้อนแก่ตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีอาร์คดิสซาร์จด้วยไฟฟ้า และนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่มีคุณภาพดีว่าการสังเคราะห์จากกราฟไฟต์ดั้งเดิมด้วยวิธี Hummer's จากนั้นนำกราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ไปคอมพอสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ Solvothermal เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ดีขึ้น

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมตัวอย่าง

การเตรียมกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (Exfoliated Graphite)

แช่ผงกราฟไฟต์ในกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น ปริมาณ 40 มิลลิลิตร และเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ปริมาณ 7.2 กรัม กวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 3 h จากนั้นนำไปต้มในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 6°C เป็นเวลา 10 วัน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ จากนั้นล้างตัวอย่างด้วยน้ำและอบตัวอย่างให้แห้งด้วยเตาอบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 48 h เพื่อให้ได้ผงตัวอย่างแห้ง และนำตัวอย่างไปให้ความร้อนอย่างรวดเร็วด้วยการอาร์คโดยใช้กระแสไฟฟ้า 68 A จะได้ผลิตภัณฑ์กราฟไฟต์ที่หลุดลอก (G_E)

การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide)

สังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยใช้กราฟไฟต์บริสุทธิ์ (G) และกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (G_E) เป็นวัตถุดิบตั้งต้น ด้วยวิธี Hummer's (William S. Hummers et al., 1958) โดยนำผงวัตถุดิบตั้งต้น 1 กรัม และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดทำปฏิกิริยาและกวนผสมอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นเติมโซเดียมไนเตรต (NaNO_3) 1.5 กรัม และกวนผสมเป็นเวลา 2 h แล้วเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) 8 กรัม ลงในสารแขวนลอยและกวนผสมเป็นเวลา 2 h พร้อม

กับควบคุมอุณหภูมิที่ 20 °C จะได้ตัวอย่างสารแขวนลอยสีน้ำตาลอมเทา เมื่อเติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ลงในขวดทำปฏิกิริยา อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเป็น 95 °C และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที สารแขวนลอยจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล เมื่อเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) เข้มข้น 30 wt% ปริมาณ 30 มิลลิลิตร สีของสารแขวนลอยจะเปลี่ยนเป็นน้ำตาลอมเหลือง จากนั้นล้างตะกอนด้วยสารละลายเจือจางของกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร และน้ำกลั่น ทำตะกอนให้แห้งโดยการแช่เยือกแข็ง จะได้กราฟีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ (Suktha et al., 2019) โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาวิธีการเตรียมกราฟีนออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นเมื่อเทียบกับวิธี Hummer's แบบดั้งเดิมตามที่อธิบายไว้ข้างต้น โดยทดลองใช้กราฟาไฟต์ที่หลุดลอก (G_L) เป็นสารตั้งต้นแทนกราฟาไฟต์บริสุทธิ์ (G) โดยจะนิยามผลิตภัณฑ์กราฟีนออกไซด์ที่ได้เป็น G_LO และ GO ตามลำดับตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งขึ้นที่ใช้ในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์เจือกราฟีนออกไซด์

สังเคราะห์ด้วยวิธี solvothermal โดยใช้ TiO₂ (P25) 1 กรัม กระจายตัวในตัวทำละลายผสมของน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร และเอทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที และเติมผงกราฟีนออกไซด์ GO หรือ G_LO ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 0.003 กรัม โดยคิดเป็น 3 wt% จากนั้นผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที จนตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำสารที่ได้ใส่ในหม้อหนึ่งความดัน (Teflon-lined stainless autoclave) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 h เมื่อครบเวลาจึงนำอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งแบบแช่เยือกแข็งเป็นเวลา 6 h (Martins et al., 2018)

การวิเคราะห์ตัวอย่าง

การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) รุ่น JSM-5200 ประเทศญี่ปุ่น ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะ รูปร่าง ขนาด และพื้นผิวของตัวอย่าง เตรียมตัวอย่างโดยอบไล่ความชื้นก่อนนำผงตัวอย่างไปติดบนเทปนำไฟฟ้าสองหน้า ซึ่งอยู่บนสตัปแล้วเคลือบตัวอย่างด้วยทองคำเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

X-RAY Diffractometer (XRD) ยี่ห้อ PANALYTICAL รุ่น EMPYREAN ประเทศเนเธอร์แลนด์ ถูกนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างและความสมบูรณ์ของผลึกกราฟาไฟต์ โดยบันทึกค่า 2θ ระหว่าง 5 ° ถึง 65 °

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ยี่ห้อ Perkin-Elmer รุ่น Spectrum Two ประเทศสหรัฐอเมริกา ถูกนำมาใช้วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีภายในโครงสร้างของตัวอย่างกราฟาไฟต์ที่หลุดลอกและกราฟีนออกไซด์ โดยวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในโหมด ATR ช่วงเลขคลื่น 4,000-400 cm⁻¹ ทำการสแกนที่ความละเอียด 2 cm⁻¹ จำนวน 32 ซ้ำต่อสเปกตรัม

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพิจารณาจากความเร็วในการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) ภายใต้แสงอาทิตย์จำลอง โดยใช้หลอดเมทัลฮาไลด์กำลังไฟ 400 วัตต์ เป็นแหล่งกำเนิดแสง ทดสอบโดยเติมตัวเร่ง

ปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสง TiO_2 , TiO_2/GO หรือ $\text{TiO}_2/\text{G}_\text{E}$ ปริมาณ 0.05 กรัม ในสารละลาย MB เข้มข้น 20 ppm ปริมาณ 50 มิลลิลิตร กวนผสมกันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นฉายแสงจากหลอดเมทัลฮาไลด์ไปยังตัวอย่าง เป็นเวลา 120 นาที โดยเก็บตัวอย่างสารละลาย MB ทุกๆ 15 นาที เพื่อนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis Spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200-700 นาโนเมตร จากนั้นนำค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายที่เวลาต่างๆ (A_i) มาเทียบกับค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย MB เริ่มต้น (A_0) และคำนวณร้อยละการย่อยสลาย (%D) ตาม Equation 1

$$\%D = \frac{(A_0 - A_i)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ D คือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยแสงของตัวอย่าง
 A_0 คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น
 A_i คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ณ เวลาต่างๆ

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

กราฟไฟต์ที่หลุดลอกและกราฟฟีนออกไซด์

ลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างกราฟไฟต์ (G) แสดงดัง Fig. 1A และเมื่อนำกราฟไฟต์ไปผ่านกระบวนการปรับสภาพ และให้ความร้อนโดยวิธีอาร์คดิซซาร์จด้วยไฟฟ้าจะได้กราฟไฟต์ที่หลุดลอกเป็นผลิตภัณฑ์แสดงดัง Fig. 1B ซึ่งพบว่ามีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างจากกราฟไฟต์ดั้งเดิมโดยสิ้นเชิง โดยมีลักษณะเป็นผงสีดําละเอียด พู มีน้ำหนักเบา และฟุ้งกระจายได้ง่าย

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของตัวอย่างกราฟฟีนออกไซด์ซึ่งสังเคราะห์จากกราฟไฟต์ (GO) และสังเคราะห์จากกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (G_E) เทียบกับกราฟไฟต์ดั้งเดิม (G) และกราฟไฟต์ที่หลุดลอก (G_E) แสดงดัง Fig. 2 ซึ่งพบว่าตัวอย่างกราฟไฟต์มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนที่จับตัวกันอย่างหนาแน่น มีทั้งขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน เมื่อมีการปรับสภาพและให้ความร้อนด้วยการอาร์คดิซซาร์จ พบว่าอนุภาคกราฟไฟต์นั้นแตกตัวและกระจายออกเป็นแผ่นขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับตัวอย่างกราฟไฟต์ดั้งเดิม และเมื่อนำตัวอย่าง G และ G_E ไปผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยวิธี Hummer's พบว่าแผ่นกราฟฟีนออกไซด์ GO และ G_E ที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นบางและคลี่ตัวออกโดยไม่พบว่ามีกรรมรวมตัวเป็นอนุภาคหลงเหลืออยู่อีกต่อไป ทั้งนี้พบว่าตัวอย่าง G_E นั้นมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีขนาดเล็กและไร้ระเบียบกว่าของ GO ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการผ่านกระบวนการปรับสภาพและให้ความร้อนด้วยการอาร์คดิซซาร์จมาก่อน โดยนักวิจัยคาดว่าจะสามารถลดการแตกหักของแผ่นกราฟฟีนออกไซด์ลงได้ โดยการลดความเข้มข้นของสารเคมีในกระบวนการ Hummer's ลง ทั้งนี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์กราฟฟีนออกไซด์ที่มีคุณภาพดีและมีลักษณะของแผ่นที่สมบูรณ์ที่สุด

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างและความสมบูรณ์ของผลึกกราฟไฟต์ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของตัวอย่างกราฟไฟต์ดั้งเดิม กราฟไฟต์ที่หลุดลอก กราฟฟีนออกไซด์จากกราฟไฟต์ และกราฟฟีนออกไซด์จากกราฟไฟต์ที่หลุดลอก แสดงดัง Fig. 3 โดยตัวอย่างกราฟไฟต์นั้นปรากฏฟีกอย่างชัดเจนที่ตำแหน่ง 26.5° ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของระนาบ (002) ของผลึกกราฟไฟต์ ซึ่งสอดคล้องกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบ d_{002} ที่ 3.40 นาโนเมตร ทั้งนี้พบว่าตัวอย่าง G_E นั้นยังปรากฏฟีกที่ตำแหน่ง 2θ เดิม แต่มีความเข้มของฟีกลดลง ซึ่งแสดงถึงความบกพร่องของโครงสร้างผลึกกราฟไฟต์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ที่พบการแตกออกของอนุภาคกราฟไฟต์เมื่อผ่านการปรับสภาพและให้ความร้อนด้วยการอาร์คดิซซาร์จด้วยไฟฟ้า และเมื่อนำตัวอย่างไปผ่านกระบวนการ Hummer's พบว่า GO นั้นปรากฏฟีกของระนาบผลึก (002) ที่ตำแหน่ง 10.3° ซึ่งสอดคล้องกับ d_{002} ที่ 8.60 นาโนเมตร ซึ่งการขยายตัวของระนาบ

(002) นั้นเป็นผลมาจากการเกิดออกซิเดชันทำให้หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนเข้ามาแทรกตัวอยู่ระหว่างระนาบของแผ่นกราฟีน ซึ่งนอกจากจะพบการขยายตัวของระนาบ (002) แล้ว ยังพบว่าความเข้มของพีคดังกล่าวลดลงอันเนื่องมาจากผลึกกราฟาไฟต์ถูกทำลายจึงกลายเป็นแผ่นกราฟีนออกไซด์อิสระมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และพบว่าการใช้ G_E เป็นวัตถุดิบตั้งต้นแทนกราฟาไฟต์นั้นช่วยส่งเสริมให้เกิดออกซิเดชันที่มีความสมบูรณ์และทั่วถึงมากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ G_{E-O} ที่มีคุณภาพดีขึ้นเมื่อเทียบกับ GO โดยแผ่นกราฟีนออกไซด์ของ G_{E-O} นั้นมีความอิสระมากขึ้น ดังเห็นได้จากการเลื่อนของพีคระนาบผลึก (002) ไปที่ตำแหน่ง 9.4° ซึ่งสอดคล้องกับ d_{002} ที่ 9.45 นาโนเมตร

เทคนิค FTIR ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพและความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวอย่างกราฟาไฟต์ที่หลุดลอก (G_E) เมื่อผ่านกระบวนการ Hummer's และได้กราฟีนออกไซด์ (G_{E-O}) เป็นผลิตภัณฑ์ โดย FTIR สเปกตรัมของตัวอย่าง G_E และ G_{E-O} แสดงเทียบกันแสดงดัง Fig. 4 จากผลการทดลองพบว่า FTIR สเปกตรัมของ G_{E-O} นั้นปรากฏพีคการดูดกลืน อันได้แก่ การสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่ $3,439\text{ cm}^{-1}$, การสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ของหมู่คาร์บอนิล ที่ 1730 cm^{-1} , การสั่นแบบยืดของพันธะ C=C ที่ 1630 cm^{-1} , การสั่นของพันธะ C-O ของหมู่อีพอกไซด์ ที่ 1200 cm^{-1} , และการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O-C ที่ 1055 cm^{-1} ซึ่งการดูดกลืนเหล่านั้นสามารถยืนยันการเกิดหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนชนิดต่างๆ เช่น คาร์บอนิล อีพอกไซด์ และไฮดรอกซิล เป็นต้น (Zhang et al., 2018) บนแผ่นกราฟาไฟต์ที่หลุดลอกเมื่อผ่านกระบวนการออกซิเดชัน และได้กราฟีนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยพีคดังกล่าวนี้มีความเข้มต่ำหรือไม่ปรากฏเลยในตัวอย่าง G_E ซึ่งเป็นสารตั้งต้น สอดคล้องกับผลการขยายระยะห่างระหว่างระนาบที่กว้างขึ้นเนื่องจากการแทรกตัวของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค XRD

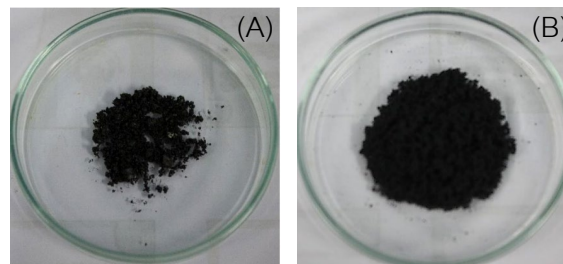


Fig. 1 (A) Physical characteristics of graphite; and (B) thermal expansion of the exfoliated graphite after arc discharge

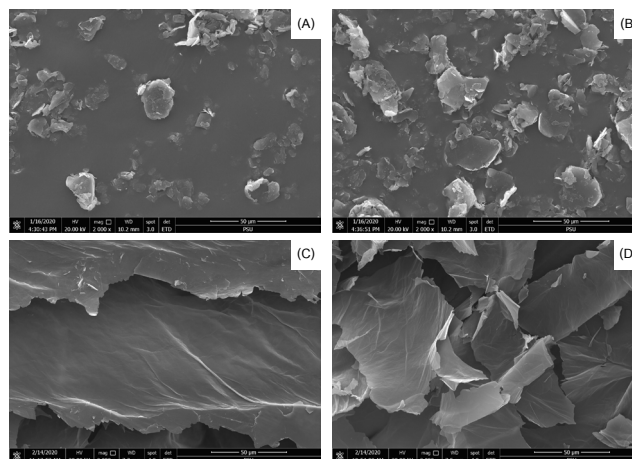


Fig. 2 SEM micrographs at 2,000 magnification of (A) graphite, (B) exfoliated graphite, and graphene oxide; (C) from graphite; and (D) from exfoliated graphite. The scale bar is 50 μm

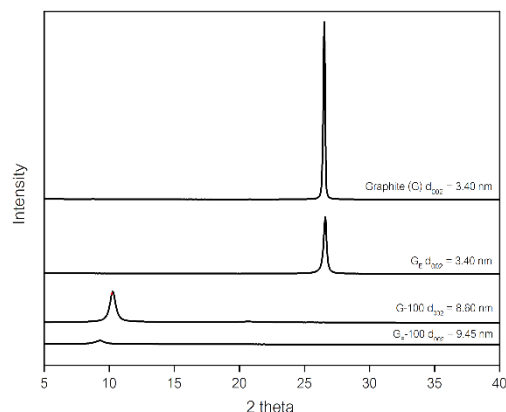


Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of graphite (G), exfoliated graphite (G_E), graphene oxide from graphite (GO) and graphene oxide from exfoliated graphite ($G_{E}O$)

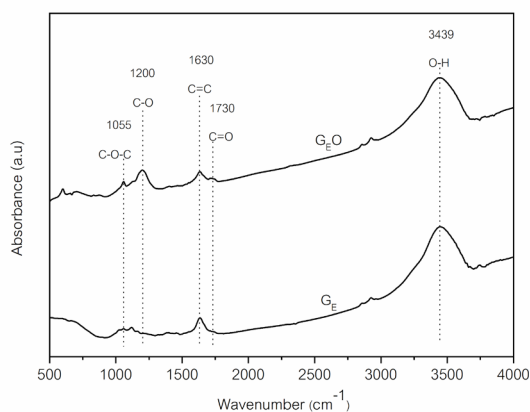


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of exfoliated graphite (G_E) and graphene oxide from exfoliated graphite ($G_{E}O$)

อนุภาคนาโนคอมพอสิตไทเทเนียมไดออกไซด์เจือกราฟีนออกไซด์

เมื่อทดลองนำตัวอย่างกราฟีนออกไซด์ GO และ G_EO ไปคอมพอสิตกับไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่คล้ายคลึงกัน โดยมีลักษณะเป็นผงเนื้อละเอียดสีเทาอ่อนๆ เมื่อนำตัวอย่างนาโนคอมพอสิต TiO_2/GO และ TiO_2/G_EO ไปทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสง โดยพิจารณาจากประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MB ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์จำลอง เป็นเวลา 120 นาที พบว่ามีประสิทธิภาพดีกว่าเมื่อเทียบกับของ TiO_2 บริสุทธิ์ แสดงดัง Fig. 5 โดยประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสงที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างนาโนคอมพอสิตนั้นเป็นผลมาจากการเจือกราฟีนออกไซด์ซึ่งมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี จึงช่วยลดการรวมตัวกลับของอิเล็กตรอน (e^-) และหลุมอิเล็กตรอน (h^+) ของไทเทเนียม ดังนั้นคุณภาพและความสมบูรณ์ของแผ่นกราฟีนออกไซด์จึงมีอิทธิพลอย่างมากต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสงของตัวอย่างนาโนคอมพอสิตดังกล่าว โดยอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่มีแผ่นกราฟีนออกไซด์คุณภาพดีกว่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสงของ TiO_2 ได้ดีกว่าเช่นกัน จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่าง TiO_2/G_EO นั้นแสดงประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อม MB ภายใต้แสงอาทิตย์จำลองได้ดีที่สุด โดยย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ในเวลาเพียง 90 นาที ซึ่งสูงกว่าของ TiO_2/GO และ TiO_2 บริสุทธิ์ ซึ่งใช้เวลา 105 และ 120 นาที ตามลำดับ

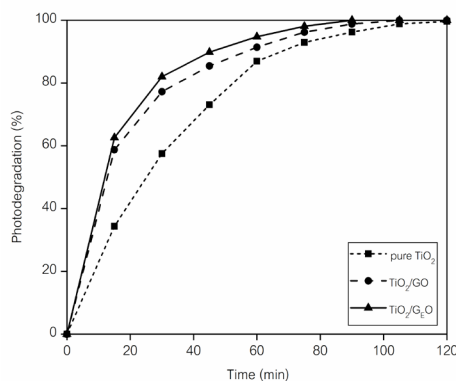


Fig. 5 The photocatalytic degradation under UV-Vis light irradiation of methylene blue of pure TiO₂ and graphene oxide decorated TiO₂ (TiO₂/GO and TiO₂/G_EO) nanocomposites

สรุป

ผลการเตรียมกราฟไฟต์ที่หลุดลอกโดยใช้ H₂SO₄ ร่วมกับตัวออกซิไดซ์ที่แรงคือ KMnO₄ และให้ความร้อนแก่ตัวอย่างอย่างรวดเร็วด้วยวิธีอาร์คดิซซาร์จด้วยไฟฟ้า เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุติดตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ด้วยวิธี Hummer's พบว่ากระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยใช้กราฟไฟต์ที่หลุดลอก (G_E) เป็นสารตั้งต้นแทนกราฟไฟต์นั้นช่วยส่งเสริมให้เกิดออกซิเดชันที่มีความสมบูรณ์และทั่วถึงมากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์กราฟีนออกไซด์ที่มีคุณภาพดีกว่าเมื่อเทียบกับกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกราฟไฟต์ดั้งเดิม โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าการใช้ G_E เป็นวัสดุติดตั้งต้นสามารถขยายระนาบของชั้นคาร์บอนได้มากขึ้น โดยตัวอย่าง G_EO มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 9.45 นาโนเมตร ขณะที่ตัวอย่าง GO ซึ่งเตรียมจากกราฟไฟต์ดั้งเดิมมีค่าเท่ากับ 8.61 นาโนเมตร ซึ่งบ่งชี้ถึงการแยกตัวออกและความอิสระของแผ่นกราฟีนออกไซด์ที่มากขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้ความสมบูรณ์ของผลึกกราฟไฟต์ลดลง และเมื่อนำตัวอย่าง GO และ G_EO ไปคอมพอสิตกับ TiO₂ ด้วยวิธี solvothermal เพื่อพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง TiO₂/GO และ TiO₂/G_EO พบว่าการเจือ กราฟีนออกไซด์นั้นช่วยปรับปรุงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ TiO₂ ให้ดีขึ้น โดยตัวอย่าง TiO₂/G_EO มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้อย่างสมบูรณ์ ในเวลาเพียง 90 นาที ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์จำลอง ซึ่งเร็วกว่าของตัวอย่าง TiO₂/GO และ TiO₂ บริสุทธิ์ ซึ่งใช้เวลา 105 และ 120 นาที ตามลำดับ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการทำวิจัยจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สัญญาเลขที่ SIT6201045S และ SCI6305091b ทุนโครงการการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ระหว่าง วว. กับสถาบันการศึกษา สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ทุนบัณฑิตศึกษาระดับปริญญาโทจากศูนย์วิจัยความเป็นเลิศด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ปิงปประมาณ 2563 จากบัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ปิงปประมาณ 2563 จากบัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

เอกสารอ้างอิง

- Ambrosi, A., Cardozo, N.S.M., Tessaro, I.C. 2014. Membrane separation processes for the beer industry: A review and state of the art. *Food bioprocess Technol.* 7 (4): 921–936. Springer.
- Anderson, S.H., Chung, D.D.L. 1984. Exfoliation of intercalated graphite. *Carbon* 22(3): 253–263.
- Geng, Y., Zheng, Q., Kim, J.-K. 2011. Effects of stage, intercalant species and expansion technique on exfoliation of

- graphite intercalation compound into graphene sheets. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11(2): 1084–1091. American Scientific Publishers.
- Liu, D. F., Liang, J.Z. 2014. Preparation of expandable graphite by ozone oxidation method. *Adv. Mater. Res.* 18(4): 483–488. doi.org/10.1007/s10965-010-9440-2
- Martins, P.M., Ferreira, C.G., Silva, A.R., Magalhães, B., Alves, M.M., Pereira, L., Marques, P., Melle-Franco, M., Lanceros-Méndez, S. 2018. TiO₂/graphene and TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study. *Compos. Part B Eng.* 145: 39–46.
- Pala, A., Tokat, E. 2002. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Res.* 36(11): 2920–2925.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(3): 247–255.
- Saidaminov, M.I., Maksimova, N.V., Sorokina, N.E., Avdeev, V.V. 2013. Effect of graphite nitrate exfoliation conditions on the released gas composition and properties of exfoliated graphite. *Inorg. Mater.* 49(9): 883–888.
- Suktha, P., Chiochan, P., Krittayavathananon, A., Sarawutanukul, S., Sethuraman, S., Sawangphruk, M. 2019. *In situ* mass change and gas analysis of 3D manganese oxide- graphene. *RSC Adv.* 9: 28569–28575. doi.org/10.1039/C9RA05444H
- Hummers, W.S., Rochard, O.E. 1958. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80(6): 1339. doi.org/10.1021/ja01539a017
- Zhang, H., Wang, X., Li, N., Xia, J., Meng, Q., Ding, J., Lu, J. 2018. Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. *RSC Adv.* 8(60): 34241–34251.