

การประยุกต์ใช้ฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ในการลดสีจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ

(Application of Nano-TiO₂ Film for Dye Decolorization of Textile Industry)

ชนิษฐา หทัยสมิทธิ์*

*สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา 1061 ถนนอิสรภาพ แขวงหริรัญจี เขตธนบุรี กรุงเทพฯ 10600

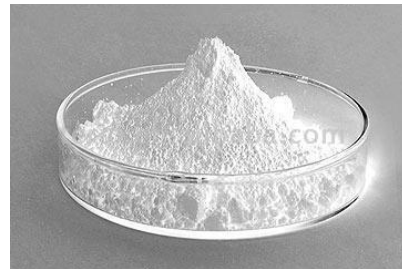
บทนำ

ปัจจุบันนวัตกรรมฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ได้นำมาประยุกต์ใช้หลายๆ ด้าน เช่น สารทำลายเชื้อจุลินทรีย์ในสีทาบ้าน สารฟอกอากาศ การกำจัดกลิ่น เคลือบลงบนกระจกเพื่อให้มีสมบัติในการทำความสะอาดตัวเองและ งานทางสิ่งแวดล้อมต่างๆ (ภาพที่ 1)



ภาพที่ 1 ประโยชน์ของไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่มา (Geenquesttek.com, 2004)

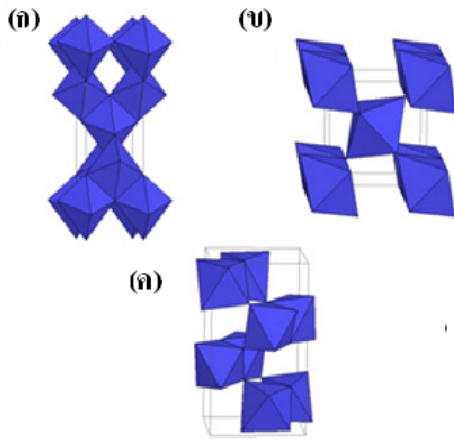
สมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารเก่าแก่ชนิดหนึ่งอายุเท่ากับโลกของเรา และเป็นหนึ่งใน 50 ชนิดของสารที่ผลิตมากที่สุดทั่วโลก ลักษณะโดยทั่วไปเป็นผง หรือผลึก หรือเกร็ดสีขาว ทึบแสง (ภาพที่ 2)



ภาพที่ 2 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่มา (Germes, 2005)

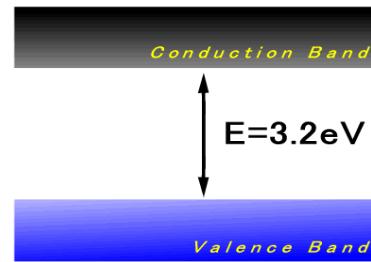
ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีอยู่ในธรรมชาติมีโครงสร้างเป็นผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ คือ รูไทล์ (rutile) อนาเทส (anatase) มี

โครงสร้างผลึกเป็นแบบเทตระโกนอล (tetragonal) และบรูคไคต์ (brookite) เป็นผลึกที่พบในแร่เท่านั้น โครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (orthorhombic) (ภาพที่ 3)



ภาพที่ 3 โครงสร้างโมเลกุลของไทเทเนียมไดออกไซด์: (ก) อนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูคไคต์ ที่มา (Joseph Smyth, 2010)

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพราะค่าช่องว่างพลังงานมีค่าประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) โดยพลังงานก่อกัมมันต์ของแสงอัลตราไวโอเล็ตมีค่าประมาณ 380 นาโนเมตรเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้ดี (ภาพที่ 4)



ภาพที่ 4 ระดับพลังงานที่ถูกกระตุ้นทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ที่มา (Photo-Catalytic Materials Inc, 2005)

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์

สูตรทางเคมี	ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂)
ชื่อที่ใช้เรียก	1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide) 2. ไทเทนิคปราศจากน้ำ (titanic anhydride) 3. ไทเทเนีย (titania)
พื้นที่ผิว	50 ตารางเมตรต่อกรัม (m ² /g)
ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย	20 นาโนเมตร (nm)
ความหนาแน่น	ประมาณ 130 กรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (g/dm ³)
มวลโมเลกุล	79.9 กรัมต่อโมล (g/mol)
ความถ่วงจำเพาะ	0.7

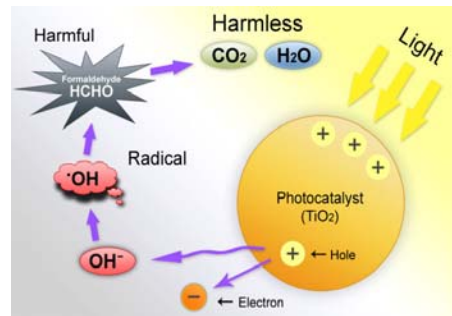
ที่มา (ณัฐชัย สุวรรณฤกษ์ และคณะ, 2546)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นกระบวนการที่มีการดูดซับโฟตอน ($h\nu$) ที่มีพลังงานเกิดขึ้นมากกว่าแถบพลังงาน (band gap) ของสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนอิสระที่แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างของพลังงานที่จะทำให้เกิดอิเล็กตรอน (e^-) ในแถบเวเลนซ์ (valence band) ของโมเลกุลไปยังแถบตัวนำ (conduction band) เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบตัวนำจะทำให้เกิดโฮล (hole, h^+) ขึ้น

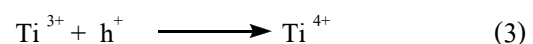
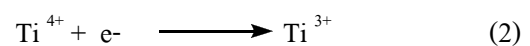
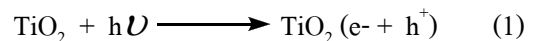
อนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสง ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น เปลี่ยนระดับพลังงานที่อยู่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบตัวนำ ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์เรียกว่า โฮล ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ h^+ ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในยังแถบตัวนำ แทนด้วยสัญลักษณ์ e^- อิเล็กตรอนนั้นหลุดออกไปจากโฮลบวกและอิเล็กตรอนจะกลับมารวมตัวกันได้อีกและเกิดการปล่อยพลังงานความร้อนออกมา และทำให้มีอะตอมอื่นเข้ามาใกล้กับสารกึ่งตัวนำแล้วเกิดการทำปฏิกิริยากัน โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่า “ปฏิกิริยาการใช้แสง” (photo reactions) โดยที่ปฏิกิริยานี้จะถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน และมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts)

เข้ามาเกี่ยวข้องจะเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง” (photo catalytic) (ภาพที่ 5)

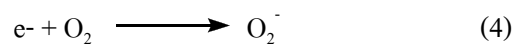


ภาพที่ 5 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มา (Photo-Catalytic Materials Inc, 2005)

เมื่อนำด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลบนผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังสมการ (1) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน ดังสมการที่ (2)-(3)



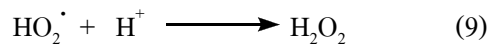
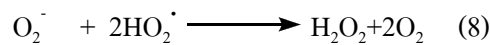
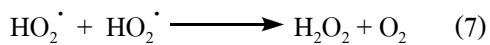
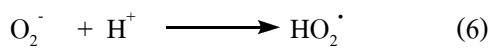
อิเล็กตรอน (e^-) ที่ผิวของไทเทเนียม (electron scavenger) สัมผัสกับออกซิเจนก่อให้เกิด (O_2^-) ดังสมการที่ (4)



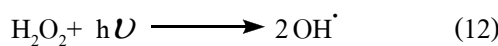
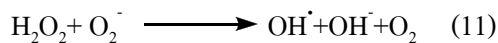
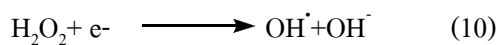
เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลมารวมตัวกันโดยปราศจากผู้ให้อิเล็กตรอนหรือผู้รับ ดังสมการ (5)



กลไกการลดสี หรือกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจะทำปฏิกิริยากับตัวรับอิเล็กตรอน เช่น ออกซิเจนที่ละลายในน้ำ ทำให้เกิดอนุมูลของ OH[•] อาจจะเปลี่ยนรูปไปเป็น H₂O₂ จากไอออนของอนุมูลอิสระออกซิเจน (O₂^{•-}) โดยที่ออกซิเจนเป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากอนุภาคสารกึ่งตัวนำ ดังสมการที่ (6) – (9)



การเกาะติดของ H₂O₂ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยาทำให้ได้อนุมูลอิสระ OH[•] และมีการหมุนเวียนในการเข้าทำปฏิกิริยากับตัวเร่งโมเลกุลของ OH[•] และ H₂O₂ เป็นสารออกซิไดส์สามารถลดสีได้ จึงนำมาประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอได้ ดังสมการที่ (10) - (12)



เทคโนโลยีผลิตฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตฟิล์มนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ เทคนิคโซล-เจล (sol-gel technology) และเทคนิคเคลือบโดยเครื่องสปัตเตอริง (sputtering technology)

1. เทคนิคโซล-เจล (sol-gel technology)

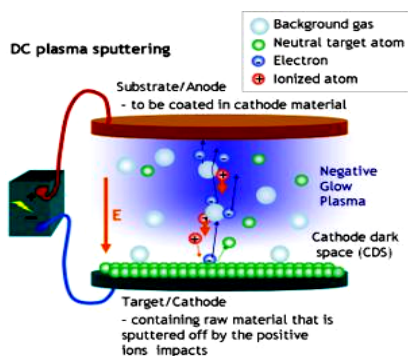
โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารจากสถานะของเหลวให้สารอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ละลายอยู่ในของเหลว ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการเกิดโซล-เจลมี 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ไฮโดรไลซิส (hydrolysis) การควบแน่นด้วยน้ำ (water condensation) และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (alcohol condensation)

กระบวนการเกิดโซล-เจล มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น เมทัลแอลคอกไซด์ (metal alkoxide) ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็น โซล-เจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เช่น อยู่ในรูปของผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย

และวัสดุก่อน เป็นต้น เทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้
ในเชิงพาณิชย์ความเป็นไปได้สูง

2. เทคนิคเคลือบโดยสปัตเตอร์ริง

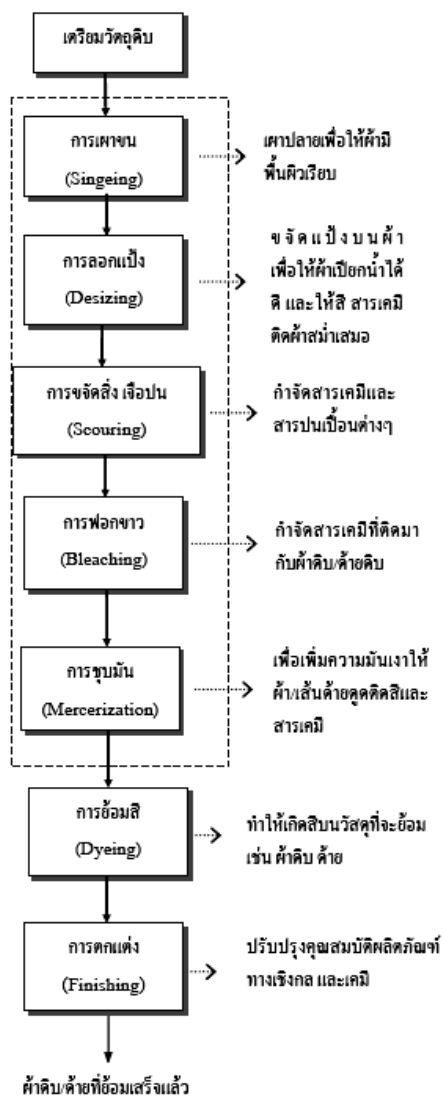
การเคลือบวิธีนี้มีความซับซ้อนกว่า
การเคลือบในสุญญากาศ โดยห้องเคลือบระบบ
ปิดจะถูกทำให้เกิดสภาพสุญญากาศก่อน และ
บรรจุแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สอาร์กอน (argon) เข้าไป
แทนที่ กระบวนการเคลือบสปัตเตอร์ริง เป็นการ
ระดมยิงโลหะที่ใช้เคลือบด้วยประจุบวกที่มี
ความเร็วสูง เพื่อให้อะตอมของโลหะหลุด
ออกไปติดที่ผิวแผ่นฟิล์ม จุดเด่นของวิธีนี้คือ ชั้น
โลหะบนฟิล์มพลาสติกจะบาง และอนุภาคโลหะ
ที่ติดบนแผ่นฟิล์มก็มีขนาดเล็กกว่าเทคนิคโซล-
เจล ดังนั้นฟิล์มกรองแสงที่ผลิตด้วยวิธีนี้จะมี
ลักษณะแวววาวน้อยกว่า และที่สำคัญคือ การ
เคลือบสปัตเตอร์ริงสามารถใช้กับโลหะได้
หลากหลายชนิด เช่น ไทเทเนียม อะลูมิเนียม
ทองแดง ฯลฯ แต่จุดด้อยของการเคลือบวิธีนี้คือ
มันมีต้นทุนการผลิตสูง และต้องใช้ระยะเวลาใน
กระบวนการเคลือบนาน (ภาพที่ 6)



ภาพที่ 6 กระบวนการเคลือบโดยเทคนิคสปัตเตอร์ริง
ที่มา (ETA FILM Technology Inc, 2011)

แหล่งที่มาของน้ำเสียอุตสาหกรรมสิ่งทอ

แหล่งที่มาของน้ำเสีย นอกจากจะเกิดขึ้น
จากน้ำที่ใช้ในกระบวนการเตรียมวัตถุดิบ ซึ่ง
สรุปได้ตามภาพที่ 7 การลอกแป้ง และการขจัด
สิ่งปนเปื้อน เป็นการกำจัดสารเคมี ขั้นตอนการ
ฟอกขาวเป็นการกำจัดสารเคมีที่ติดมากับผ้าดิบ
หรือผ้าฝ้าย ขั้นตอนการย้อมสี ขั้นตอนการผลิต
ในแต่ละขั้นตอนมีผลต่อลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้น
ทำให้มีปริมาณสารอินทรีย์สูง สาเหตุเนื่องจาก
แป้ง สีย้อม กรดอะซิติก เส้นใยและเส้นด้ายที่ปน
ออกมาจากกระบวนการย้อมและการตกแต่ง
โดยทั่วไปแล้วน้ำเสียมีค่าบีโอดี (Biochemical
oxygen demand, BOD) ประมาณ 100-1,000
มิลลิกรัมต่อลิตร และค่าซีโอดี (Chemical
oxygen demand, COD) ประมาณ 500-1,200
มิลลิกรัมต่อลิตร มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)
ประมาณ 9-12 และอุณหภูมิสูงถึง 50 องศา
เซลเซียส ปริมาณของสีย้อมร้อยละ 5-50 ขึ้นอยู่
กับประเภทของสีย้อมที่ใช้ นอกจากนี้ยังมีโลหะ
เจือปนมากับสีย้อมผ้า ได้แก่ ทองแดง ตะกั่ว
โครเมียมและสังกะสี มีปริมาณของแข็ง
แขวนลอยทั้งหมดสูง โดยเฉพาะเศษเส้นใยที่
หลุดออกมา ซึ่งกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง
ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเพิ่ม
อนุมูลอิสระของ OH[•] และโมเลกุลของ H₂O₂ เป็น
สารออกซิไดส์สามารถลดสีได้ ดังสมการที่ (10)
- (12)

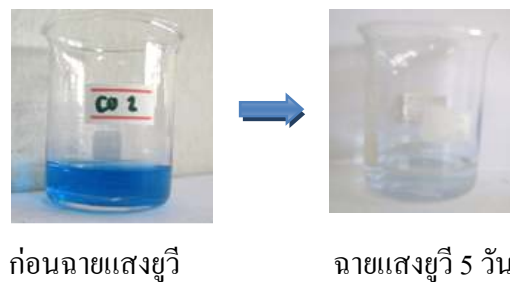


ภาพที่ 7 กระบวนการผลิตและการฟอกย้อมสิ่งทอที่มา (กรมควบคุมมลพิษ, 2548)

ตัวอย่างงานวิจัยของนาโนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อลดสีจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ
 จากงานวิจัยประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ในการลดสีที่ใช้ในกระบวนการฟอกย้อมของอุตสาหกรรมสิ่งทอมี

อย่างกว้างขวาง เช่น การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งอาศัยไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งพบว่าการทำจัดการละลายเมทิลีนบลูทำได้ ภายใต้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เกิดการเปลี่ยนแปลงวงเบนซีนในโครงสร้างของเมทิลีนบลูอยู่ในรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) แอมโมเนียมไอออน (NH_4^+) และไนเตรตไอออน (NO_3^-) ส่งผลให้สีของเมทิลีนบลูจางลง (Houas et al., 2000; Ling, et al., 2004)

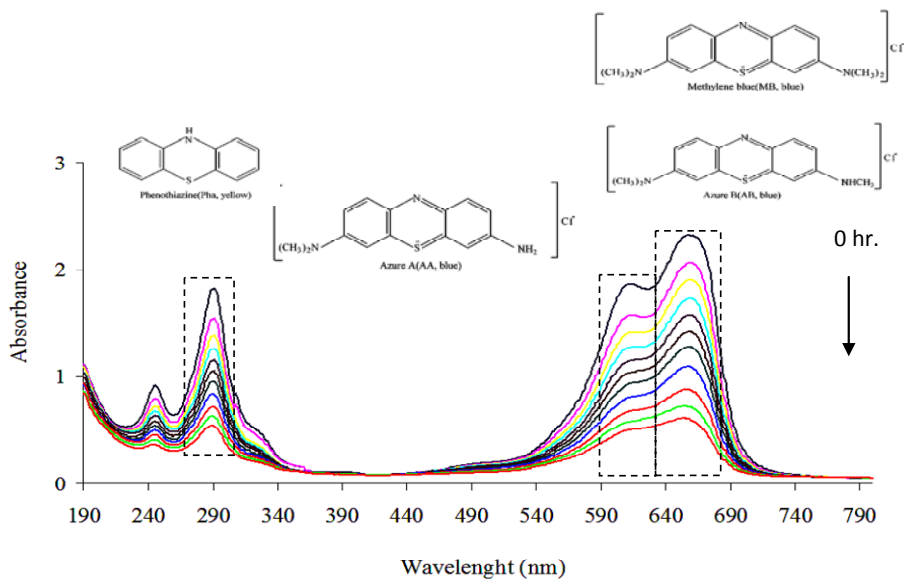
การศึกษาประสิทธิภาพการลดสีเมทิลีนบลู โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบฟิล์มแบบรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีตเตอริง (reactive DC magnetron sputtering) (Hathaisamit et al., 2010)



ภาพที่ 8 การลดสีของเมทิลีนบลูโดยกระจกที่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ (เคลือบฟิล์มแบบรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีตเตอริง) ห้องปฏิบัติการที่มา (Hathaisamit et al., 2010)

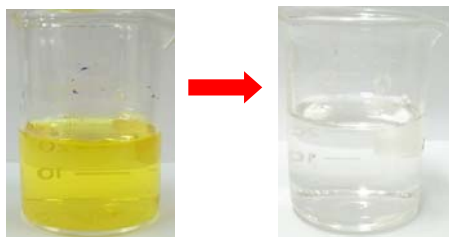
ผลการทดลองพบว่าสีเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 0.05 มิลลิโมลต่อลิตร ลดสีร้อยละ 70 ในระยะเวลาฉายแสง 5 วัน (ภาพที่ 8) ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Houas และคณะ(2000) โดยกลไกการกระตุ้นด้วยแสงยูวีของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลต่อสีเมทิลีนบลูเกิดจากปฏิกิริยาเอ็น-ดีเมทิลเลชัน (N-demethylation) ของเมทิลีนบลู จากภาพที่ 9 แสดงโครงสร้างของเมทิลีนบลู azure A (AA blue) azure C (AC blue) และการเปลี่ยนไปเป็นไทโอนีน (thionine, Th violet) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเอ็น-ดีเมทิลเลชัน โดยกลุ่มเมทิลให้ e^- ได้ง่ายอันเนื่องมาจาก OH^\cdot หรือ h^+

การลดสีของเมทิลีนบลูในขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยแสง (photocatalytic oxidation) เมื่อวงโครโมฟอร์ (chromophore) ถูกทำลาย ทำให้โครงสร้างของฟิโนไทอะซีน หรือไทโอนีน (phenothiazine or thionine) เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ค่าสารอินทรีย์ทั้งหมด (total organic carbon, TOC) การดูดกลืนแสงของเอ็น-เมทิลเลเทเมทิลีนบลูอยู่ในช่วงที่ตามองเห็น (visible light) ซึ่งกลุ่ม azure B azure A และ azure C ช่วงที่ดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 648 – 655 นาโนเมตร 620 - 634 นาโนเมตร และ 608 – 612 นาโนเมตร ตามลำดับ และสำหรับโครงสร้างของไทโอนีนดูดกลืนแสงที่ช่วง 602.5 นาโนเมตร (ภาพที่ 9)

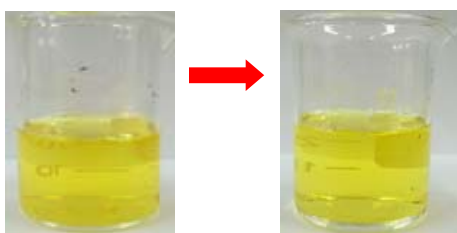


ภาพที่ 9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตของโครงสร้างต่างๆ ของสารละลายเมทิลีนบลูที่มา (Hathaisamit et al., 2010)

วารุณี สุทาและคณะ (2553) ศึกษาการประยุกต์ใช้ไบโพลีเมอร์เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) บำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยใช้สีเหลือง X-GI (cation yellow X-GI 200%) มีความเข้มข้น 100 มิลลิกรัมต่อลิตร ฉายยูวีเอเป็นระยะเวลา 1 2 และ 3 วัน พบว่าไบโพลีเมอร์เคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีประสิทธิภาพในการลดสีร้อยละ 95.53 95.84 และ 99.14 ตามลำดับ ประสิทธิภาพของลดสีดีกว่าสแตนเลสสตีลที่ไม่เคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์ประมาณร้อยละ 90 (ภาพที่ 10)



(ก)



(ข)

ภาพที่ 10 การลดสีเหลือง X-GI โดยกระบวนการฉายแสงยูวีบนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์แบบโซล-เจล

(ก) ไบโพลีเมอร์เคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์
(ข) ไบโพลีเมอร์ที่ไม่เคลือบฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่มา (วารุณี สุทา, 2553)

บทสรุป

ปัจจุบันนี้ปัญหาสิ่งแวดล้อมนับว่ามีความสำคัญ และมนุษย์มีความตระหนักเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น จึงมีการพัฒนาระบบบำบัดน้ำเสียต่างๆ มากมาย เพื่อลดผลกระทบต่อมลพิษทางน้ำ ซึ่งการประยุกต์ใช้นาโนฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้ในระบบบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมสิ่งทอเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่นักวิจัยทั้งหลายกำลังสนใจ เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติการเกิดปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงยูวีจากดวงอาทิตย์ได้ ซึ่งเป็นการนำเอาทรัพยากรแสงอาทิตย์มาใช้ประโยชน์

เอกสารอ้างอิง

กรมควบคุมมลพิษ. (2548). แนวปฏิบัติที่ดีด้านการป้องกันและลดมลพิษอุตสาหกรรมฟอกย้อม. กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม.
ณัฐชัย สุวรรณฤกษ์ ธนพล วรพัฒนกุล และจิรภัทร์ อนันต์ภัทรชัย. (2546). การศึกษาผลของการเคลือบผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไอโซโพรพานอลแอลกอฮอล์. ปรินญาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

- ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์. (2550). ไททาเนีย: ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม. สืบค้นเมื่อวันที่ 10 มกราคม 2553 จากเว็บไซต์: <http://www.vcharkarn.com/varticle/27809>
- วารุณี สุทา และไพพลิน คำเรือง. (2552). การบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอบนใบพัดเคลือบด้วยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์. ปรินญาณิพนธ์ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา.
- ETA FILM Technology Inc. (2011). **Physical vapor deposition-sputtering**. Retrieved June 20, 2011, from Web site: http://www.etafilm.com.tw/PVD_Sputtering_Deposition.html
- Germes, L.L.C (2005). **Detailed TiO₂ description**. Retrieved June 20, 2011, from Web site: <http://www.germesonline.com/catalog/98/99/572/page2/343475/tio2.html>
- Greenquesttek.com (2004). **Applications of photocatalyst**. Retrieved June 20, 2011, from Web site: <http://greeninnovationsgroup.com/titania/Green%20Quest%20Photocatalyst%20Mechanism.htm>
- Hathaisamit, K., Pengmula, W., Wesamula, T., and Pudwat, S. (2010). Photocatalytic decolorization of dyes for nanostructures of titanium dioxide (TiO₂) films. **Advanced Material Research**, 93-94: 63-606.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, H., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M. (2000). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, 31: 145-157.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., and Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. **Days and Pigments**, 77: 327-334.
- Ling, C.M., Mohamed A.R. and Bhatia, S. (2004). Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. **Chemosphere**, 57: 547-554.
- Photo-Catalytic Materials Inc. (2005.) **What "photocatalyst"**. Retrieved June 20, 2011, from Web site: <http://www.photocatalyst.co.jp/e/toha/toha.htm>

Smyth, J. (2010). **Mineral structure and property data TiO₂ group**. Retrieved June 20, 2011, from University of Colorado Web site: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>