

การเตรียมท่อนาโนจากแร่อิลเมนไนท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

PREPARATION OF NANOTUBES FROM THAI ILMENITE
MINERAL BY HYDROTHERMAL METHOD AND THEIR
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

ธนกร วิรุฬห์มงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การเตรียมท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

ธนกร วิรุพห่มงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมท่อนาโนจากแร่อิลเมนไนท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและ สมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง Preparation of Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activity
ชื่อ-นามสกุล	นายชนกร วิรุพหิมงคล
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สรพงษ์ ภาสุปรีย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2556

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....	ประธานกรรมการ (อาจารย์ ณรงค์ชัย โอเจริญ, Ph.D.)
.....	กรรมการ (อาจารย์ กุลวดี สังข์สนิท, Ph.D.)
.....	กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อภิรัตน์ เลาห์บุตร, ปร.ด.)
.....	กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สรพงษ์ ภาสุปรีย์, Ph.D.)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมหมาย ศิวสอาด, Ph.D.)
วันที่ 6 เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2556

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง
ชื่อ-นามสกุล	นายชนกร วิรุพหิมงคล
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์สรพงษ์ ภาสุปรีย์, Ph.D.
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

ปัจจุบันวัสดุโครงสร้างระดับนาโนที่ได้มาจากไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้รับความสนใจ เนื่องจากสมบัติที่ขูดขีดและทนทานไปประยุกต์ใช้งานที่สำคัญ เช่น วัสดุสารกึ่งตัวนำ ตัวเร่งปฏิกิริยา และ วัสดุบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น แต่วัสดุนาโน TiO_2 ส่วนใหญ่มีราคาค่อนข้างสูงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ การวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมท่อนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างขึ้นโดยฝีมือคนไทย และทดลองใช้ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

ท่อนาโนเตรียมได้โดยใช้แร่โอลิเมนไทต์ของไทยเป็นวัตถุดิบตั้งต้นผ่านวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการทดสอบและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี รูปร่าง ขนาด โครงสร้างผลึกและพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) รวมถึงการทดลองนำท่อนาโนไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalyst) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV)

การศึกษาพบว่า ท่อนาโนไททานเนียมไดออกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 นาโนเมตร ตามลำดับ มีความยาวประมาณ 100-500 นาโนเมตร มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนประมาณ 96.198 ตารางเมตร/กรัม และ 0.990 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ตามลำดับ และพบว่าท่อนาโนที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงได้ดีและมีค่าสูงกว่านาโนไททานเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) วิธีการเตรียมวัสดุท่อนาโนที่มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ง่าย และเตรียมได้จากแร่โอลิเมนไทต์ของไทย

คำสำคัญ: ท่อนาโน แร่โอลิเมนไทต์ ไททานเนียมไดออกไซด์ การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

Thesis Title	Preparation of Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activity
Name-Surname	Mr. Thanakorn Wirunmongkol
Program	Materials Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Sorapong Pavasupree, Ph.D.
Academic Year	2013

ABSTRACT

Nowadays, nanostructure materials derived from Titanium dioxide (TiO₂) have been attracted attentions owing to their excellent properties and important applications such as semiconductors, catalyst, and water treatment materials. However, nano TiO₂ materials are relatively high price and must be imported from abroad. The aims of this research were to study the preparation of titanate nanotubes from Thai ilmenite mineral by hydrothermal method with a Thai Teflon-lined stainless steel autoclave and applied as the photocatalyst.

Nanotubes were synthesized by hydrothermal method using Thai ilmenite mineral at 105°C for 24 hours. The chemical composition, shape, size, crystalline structures and specific surface area of the as-prepared samples were characterized by x-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area. The prepared nanotubes were applied as the photocatalyst under ultraviolet (UV) light.

The prepared nanotubes had an average inner diameter around 6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. The length of the prepared titanate nanotubes was approximately 100-500 nm. The BET specific surface area and pore volume of the prepared titanate nanotubes were about 96.198 m²/g and 0.990 cm³/g, respectively. Nanotubes were capable to photocatalyst and the photocatalytic activity of the as-synthesized nanotubes was higher than those of commercially available TiO₂ nanoparticles (P-25, JRC-01, JRC-03, and White Pigment). This preparation method provided a route to fabricate nanotubes with high photocatalytic activity from Thai ilmenite mineral.

Keywords: nanotubes, ilmenite mineral, hydrothermal, TiO₂, photocatalytic activity

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือเป็นอย่างดีของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สรพงษ์ ภาวสุปรีดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ณรงค์ชัย โอเจริญ ดร.กุลวดี สังข์สนิท กรรมการสอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรัตน์ เล่าห์บุตร ผู้ทรงคุณวุฒิ ที่กรุณาให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาตลอดจนให้ความช่วยเหลือแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ด้านทุนวิจัย วัสดุ เครื่องมือในการทำวิจัย และเครื่องมือวิเคราะห์ จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ กลุ่มวิจัย Nanomaterials for Textile and Polymer Research Group คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี บริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาและเป็นกำลังใจให้สามารถผ่านพ้นอุปสรรคจนประสบผลสำเร็จ รวมถึงผู้ที่ไม่ได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ด้วย สำหรับคุณความดีอันเกิดจากงานวิจัยฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

ธนกร วิรุฬห์มงคล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(8)
สารบัญรูป.....	(10)
บทที่ 1 บทนำ.....	22
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	22
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	25
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	25
1.4 ประโยชน์ของการวิจัย.....	26
1.5 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	26
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
2.2 อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide : TiO ₂).....	69
2.3 แร่อิลเมไนท์ (Ilmenite Mineral).....	76
2.4 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Process).....	79
2.5 เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF).....	83
2.6 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	91
2.7 เทคนิคจุลทรรศน์ตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	96
2.8 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffractometer).....	98
2.9 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer).....	102
2.10 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทสโคปี (Ultraviolet-Visible Spectroscopy)	108

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	118
3.1 แผนการดำเนินงาน.....	118
3.2 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	119
3.3 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	119
3.4 วิธีการทดลอง.....	128
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	140
4.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนานาโนจากแร่โอลิเมไนท์.....	140
4.2 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุคิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	145
4.3 ลักษณะรูปร่างขนาดของวัสดุคิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	146
4.4 โครงร่างผลึกของแร่โอลิเมไนท์วัสดุคิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	156
4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะแร่โอลิเมไนท์วัสดุคิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	157
4.6 การทดลองใช้วัสดุท่อนานาโนจากแร่โอลิเมไนท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง.....	158
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	164
5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนานาโนจากแร่โอลิเมไนท์.....	164
5.2 สมบัติของท่อนานาโนที่สังเคราะห์ได้.....	164
5.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของท่อนานาโนที่สังเคราะห์ได้.....	165
5.4 ข้อเสนอแนะ.....	166
รายการอ้างอิง.....	167
ภาคผนวก.....	175
ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่.....	176
ประวัติผู้เขียน.....	243

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สภาวะการสังเคราะห์, ความเป็นผลึก และสิ่งที่หลงเหลือในผลิตภัณฑ์ของผลิตภัณฑ์ท่อนาโนแต่ละตัวอย่าง.....	40
ตารางที่ 2.2 รายละเอียดและคุณลักษณะตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่เตรียมโดยกระบวนการแอลคอกไซด์แบบดั้งเดิมและกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรด.....	45
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ 400, 700, และ 1000 °C และ TiO ₂ เซิงพาณิชย์ P-25 ที่เป็นตัวอ้างอิงและวัสดุประกอบแต่ละระหว่าง TiO ₂ เซิงพาณิชย์ P-25 กับเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 400 °C.....	57
ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมไนท์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้.....	60
ตารางที่ 2.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific Surface Area) ของแร่โอลิเมไนท์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้.....	61
ตารางที่ 2.6 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂	63
ตารางที่ 2.7 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂ (ต่อ).....	64
ตารางที่ 2.8 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂ (ต่อ).....	65
ตารางที่ 2.9 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂ (ต่อ).....	66
ตารางที่ 2.10 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂ (ต่อ).....	67
ตารางที่ 2.11 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO ₂ (ต่อ).....	68
ตารางที่ 2.12 สมบัติทางกายภาพทั่ว ๆ ไปของ TiO ₂	71
ตารางที่ 2.13 สมบัติทางกายภาพทั่ว ๆ ไปของแร่โอลิเมไนท์.....	78
ตารางที่ 2.14 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมไนท์.....	79
ตารางที่ 2.15 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น	84
ตารางที่ 2.16 แอ็บซอร์ปชันเอดจ์ (Absorption Edge) และพลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะ (keV) ของธาตุ.....	87

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 2.17 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปปรังสี.....	89
ตารางที่ 2.18 ลักษณะเฉพาะของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบต่าง ๆ ที่ความต่างศักย์เร่ง 20 kV	93
ตารางที่ 2.19 ส่วนประกอบหลักที่สำคัญของเครื่องเอกซ์เรดิฟแฟรกชัน.....	100
ตารางที่ 3.1 แผนการดำเนินงาน.....	118
ตารางที่ 4.1 ผลเปรียบเทียบอุณหภูมิ เวลาและความเข้มข้นของ NaOH.....	140
ตารางที่ 4.2 ปริมาณของแร่โอลิเมไนท์ก่อนการสังเคราะห์และหลังผ่านการสังเคราะห์ด้วย กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน.....	144
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมไนท์วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF.....	145
ตารางที่ 4.4 ปริมาณ TiO_2 ใน TiO_2 เซิงพาณิชย์และในแร่โอลิเมไนท์.....	146
ตารางที่ 4.5 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของสารตัวอย่าง.....	157
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มข้นของ I_3^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสง UV ที่ 60 นาทีของวัสดุนาโนที่เตรียมได้เทียบกับ TiO_2 ในเชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม.....	162

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 UV Visible IR Wavelength.....	23
รูปที่ 1.2 โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ.....	24
รูปที่ 1.3 วิธีการทางอุตสาหกรรมในการผลิต TiO ₂ จากแร่.....	25
รูปที่ 2.1 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ สภาวะต่างกัน.....	27
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอล ที่สภาวะต่างกัน.....	28
รูปที่ 2.3 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ อุณหภูมิ 150 °C, 120 ชั่วโมงในสภาวะที่ควบคุมด้วยตัวควบคุมชนิดแม่เหล็ก.....	29
รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย SEM.....	30
รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อน.....	30
รูปที่ 2.6 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	31
รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของแร่รูไทล์วัตถุดิบตั้งต้น, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อน 4 ชั่วโมง.....	32
รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย TEM ของแร่รูไทล์วัตถุดิบตั้งต้นที่ผ่านการบด.....	33
รูปที่ 2.9 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์ มอลของแร่รูไทล์.....	33
รูปที่ 2.10 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ที่ ผ่านการบดที่เวลาต่าง ๆ.....	34
รูปที่ 2.11 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ที่ ผ่านการบด.....	35
รูปที่ 2.12 พื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้ผง TiO ₂ ที่ มีขนาดต่างกัน.....	36
รูปที่ 2.13 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของผง TiO ₂ และผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้.....	37
รูปที่ 2.14 พื้นที่ผิวจำเพาะและรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากใช้ผง TiO ₂ ที่มีขนาด 400 nm ที่อุณหภูมิและพลังงานในการ Sonication ที่แตกต่างกัน.....	37

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.15 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้พลังงานในการ Sonication ที่แตกต่างกัน.....	38
รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สภาวะต่างกัน.....	39
รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของวัตถุดิบตั้งต้นและท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างกัน.....	40
รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้นต่างกันและผ่านการให้ความร้อนที่ 650 °C.....	41
รูปที่ 2.19 ภาพถ่าย TEM ของ TiO ₂ ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 130 °C โดยใช้สารละลาย NaOH.....	42
รูปที่ 2.20 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ TiO ₂ P-25 วัตถุดิบตั้งต้นและท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	42
รูปที่ 2.21 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ ตัวอย่างที่ทดสอบ (เมื่อสัดส่วนโมลระหว่าง Alkoxy : Ammonia : Water ของ P1=1:0.125:0.387, P2=1:1:3.112).....	43
รูปที่ 2.22 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 400 °C ที่สัดส่วนโมลต่างกัน.....	44
รูปที่ 2.23 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่างที่ได้จากกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาวะต่าง ๆ.....	45
รูปที่ 2.24 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่ได้จากกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรดที่อุณหภูมิต่ำ.....	46
รูปที่ 2.25 ผลการทดสอบการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างที่เตรียมได้ที่มีรายละเอียดดังตารางที่ 2.2.....	46
รูปที่ 2.26 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง TiO ₂ ที่มีรูปร่างแบบทรงกลม.....	47
รูปที่ 2.27 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่าง TiO ₂ ที่มีรูปร่างแบบทรงกลมและองค์ประกอบของสารตั้งต้น.....	48
รูปที่ 2.28 การสลายตัวทางแสงของกรดซาลิกไซคลิก (SA) และกรดซัลโฟซาลิกไซคลิก (SSA) เมื่อใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยา TiO ₂ ที่แตกต่างกัน.....	48

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.29 ภาพถ่าย TEM กำลังขยายสูง.....	49
รูปที่ 2.30 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ TiO_2 ที่สภาวะต่างกัน.....	50
รูปที่ 2.31 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายสีของ Methyl Orange (MO) ภายใต้แสงที่สายตามองเห็นโดยใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยาที่ต่างกันเมื่อ a = P-25, b = TiO_2 ที่ไม่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน, c = TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Triethylamine (TEA), และ d = TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2).....	50
รูปที่ 2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเมื่อ a = TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Triethylamine (TEA), b = TiO_2 ที่ไม่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน, และ c = TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2).....	51
รูปที่ 2.33 ผลกระทบของค่า pH ต่อสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2).....	51
รูปที่ 2.34 รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่าง ๆ.....	52
รูปที่ 2.35 Raman สเปกตรัมของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่าง ๆ.....	53
รูปที่ 2.36 FTIR สเปกตรัมของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่างกัน.....	53
รูปที่ 2.37 การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายตัวของ Rhodamine B (RhB) ภายใต้แสงอาทิตย์ของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่าง ๆ	54
รูปที่ 2.38 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific Surface Area) ของแร่ลูโคซีนวัตถุดิบตั้งต้น, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 400, 700, และ 1,000 °C.....	55
รูปที่ 2.39 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนของเส้นใยนาโนและเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	55
รูปที่ 2.40 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของวัตถุดิบตั้งต้น, เส้นใยนาโนและเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	56

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.41 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่าง.....	57
รูปที่ 2.42 วัตถุตั้งต้นและตัวอย่างวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้.....	58
รูปที่ 2.43 ภาพถ่าย SEM ของแร่อิทเมไนท์วัตถุตั้งต้น.....	59
รูปที่ 2.44 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของแร่อิทเมไนท์วัตถุตั้งต้น และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ เมื่อ H = Hydrogen Titanate, และ R = Rutile TiO ₂	59
รูปที่ 2.45 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้.....	60
รูปที่ 2.46 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า.....	61
รูปที่ 2.47 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และ TiO ₂ เซิงพานิชย์ ST-01.....	62
รูปที่ 2.48 ผง TiO ₂	69
รูปที่ 2.49 ผลึกแบบรูไทล์และอะนาเทซของ TiO ₂	70
รูปที่ 2.50 รูปร่างผลึกของ TiO ₂	70
รูปที่ 2.51 การสะท้อนแสงของ TiO ₂	72
รูปที่ 2.52 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงของ TiO ₂ และอนุภาคนาโน TiO ₂ ที่ความเข้มข้น 0.003% ในเอทานอล.....	72
รูปที่ 2.53 ลักษณะมุมการกระเจิงของแสงที่ส่งผ่านวัสดุ วัสดุที่มีการกระเจิงของแสงทำมุมแคบจะมีความโปร่งใสเกิดขึ้นหรือที่เรียกว่าซีทรู (See-Through).....	73
รูปที่ 2.54 การเกิดโฟโตแคทตะไลซิสของ TiO ₂	73
รูปที่ 2.55 การลดค่าพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO ₂ โดยการเติมธาตุไนโตรเจนเข้าไป (N-doped TiO ₂) ทำให้ค่าแบนด์แก๊ปของ TiO ₂ ลดลงจาก 3.2 eV มาอยู่ในช่วง 2.77-2.02 eV TiO ₂ จึงสามารถใช้พลังงานจากแสงที่มองเห็น (Visible Light).....	74
รูปที่ 2.56 คุณสมบัติในการทำความสะอาดตัวเอง (Self-Cleaning) ของ TiO ₂	76
รูปที่ 2.57 คุณสมบัติในการเป็นซูเปอร์ไฮโดรฟิลิกของ TiO ₂ เมื่อ TiO ₂ ถูกแสงหยดน้ำจะเปลี่ยนเป็นแผ่นน้ำเคลือบผิวกระจกอย่างต่อเนื่องจึงทำให้ไม่เกิดฝ้าบนแผ่นกระจก.....	76
รูปที่ 2.58 แร่อิทเมไนท์และโครงสร้างผลึกของแร่อิทเมไนท์.....	77
รูปที่ 2.60 แผนภูมิดัชนีไม่แสดงถึงก้านความสัมพันธ์ของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	80

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.61 กระบวนการสังเคราะห์ TiO_2	81
รูปที่ 2.62 ตัวอย่างหม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave).....	82
รูปที่ 2.63 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น.....	84
รูปที่ 2.64 การคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-Ray) ของแต่ละธาตุ.....	85
รูปที่ 2.65 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....	85
รูปที่ 2.66 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน.....	86
รูปที่ 2.67 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือ แอปซอร์บชันเอจ.....	86
รูปที่ 2.68 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์.....	88
รูปที่ 2.69 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปรังสี.....	88
รูปที่ 2.70 หัววัดรังสีเอกซ์.....	89
รูปที่ 2.71 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	90
รูปที่ 2.72 สเปกตรัมรังสีเอกซ์จำเพาะของธาตุในตัวอย่างกระดาษ.....	90
รูปที่ 2.73 สเปกตรัมรังสีเอกซ์จำเพาะของธาตุในโลหะผสมอลูมิเนียม.....	91
รูปที่ 2.74 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	92
รูปที่ 2.75 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM.....	92
รูปที่ 2.76 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและชิ้นงาน.....	94
รูปที่ 2.77 ลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับเทคนิค SEM.....	95
รูปที่ 2.78 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	96
รูปที่ 2.79 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	97
รูปที่ 2.80 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน.....	99
รูปที่ 2.81 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์.....	100
รูปที่ 2.82 ดิฟแฟรกโตแกรมของแผ่นซิลิกอน.....	101
รูปที่ 2.83 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer).....	102
รูปที่ 2.84 กราฟที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของ BET.....	105
รูปที่ 2.85 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิวรุ่น Flow Sorb II 2300.....	106

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.86 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง.....	109
รูปที่ 2.87 กระบวนการเกิดการกระตุ้น.....	109
รูปที่ 2.88 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงกับ โมเลกุลของสาร.....	110
รูปที่ 2.89 เส้นทางเดินของแสงเมื่อวัดฟิล์มแบบร้อยลดการสะท้อน.....	112
รูปที่ 2.90 Electromagnetic Spectrum.....	113
รูปที่ 2.91 โครงสร้างของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer.....	114
รูปที่ 2.92 Block Diagram of a Spectrophotometer.....	115
รูปที่ 2.93 แผนภาพแสดงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว.....	116
รูปที่ 2.94 แผนภาพแสดงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงคู่.....	116
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย.....	119
รูปที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	120
รูปที่ 3.3 แบบจำลองถึงปฏิกรณ์แบบควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเตรียมวัสดุท่อนาโน	121
รูปที่ 3.4 ชุดถึงปฏิกรณ์ขนาด 200 ml.....	121
รูปที่ 3.5 ภาพหน่วยให้ความร้อนและตัวกวนชนิดแม่เหล็กของชุดถึงปฏิกรณ์ขนาด 200 ml....	122
รูปที่ 3.6 ชุดควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบของชุดถึงปฏิกรณ์ขนาด 200 ml.....	122
รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบของชุดถึงปฏิกรณ์ขนาด 200 ml.....	123
รูปที่ 3.8 ชุดกรองสุญญากาศ.....	123
รูปที่ 3.9 ตู้อบสารเคมี.....	124
รูปที่ 3.10 เตาเผาอุณหภูมิสูง.....	124
รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	125
รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	125
รูปที่ 3.13 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET (The Brunauer-Emmett-Teller).....	126
รูปที่ 3.14 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD).....	126
รูปที่ 3.15 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF).....	127

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.16 เครื่อง UV Spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสงเพื่อใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้.....	127
รูปที่ 3.17 แหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV).....	128
รูปที่ 3.18 กระบวนการการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมไนท์.....	129
รูปที่ 3.19 การชั่งแร่โอลิเมไนท์บดปริมาณ 8 กรัม.....	129
รูปที่ 3.20 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 M.....	130
รูปที่ 3.21 การเตรียมการสังเคราะห์วัสดุนาโน.....	130
รูปที่ 3.22 การประกอบถังปฏิกรณ์เข้ากับชุดให้ความร้อนและชุดกวนสาร.....	131
รูปที่ 3.23 การปรับและควบคุมอุณหภูมิในการสังเคราะห์วัสดุนาโน.....	131
รูปที่ 3.24 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 0.1 M.....	132
รูปที่ 3.25 การล้างตัวอย่างด้วยกรด HCl และน้ำ D.I.....	132
รูปที่ 3.26 การกรองตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ.....	133
รูปที่ 3.27 รูปแบบการวัดการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง.....	134
รูปที่ 3.28 ขั้นตอนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic Activity) ของท่อนาโนจากแร่โอลิเมไนท์.....	135
รูปที่ 3.29 การเตรียมสารละลาย Potassium Iodide (KI) 0.2 M.....	136
รูปที่ 3.30 การชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ในขวดขนาด 15 ml.....	136
รูปที่ 3.31 การตรวจสอบสารละลาย KI 0.2 M ปริมาตร 10 ml ใส่ในขวดที่ชั่งตัวอย่างที่จะทดสอบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง.....	137
รูปที่ 3.32 ชุดทดลองสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในช่วงของ UV.....	137
รูปที่ 3.33 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของวัสดุนาโนที่เตรียมได้โดยใช้แสง UV.....	138
รูปที่ 3.34 การตกตะกอนสารตัวอย่างโดยใช้เครื่อง Centrifugal.....	138

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.35 เครื่อง UV Spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสงเพื่อใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้.....	139
รูปที่ 3.36 การวัดการดูดกลืนแสงของเครื่อง UV Spectrophotometer.....	139
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M.....	141
รูปที่ 4.2 แร่โอลิเมนไนท์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่กั้นถึงปฏิกรณ์.....	141
รูปที่ 4.3 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M.....	142
รูปที่ 4.4 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M.....	143
รูปที่ 4.5 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สภาวะต่างๆ.....	144
รูปที่ 4.6 แร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้น.....	147
รูปที่ 4.7 แร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้นถ่ายจากกล้อง Optical Microscope.....	147
รูปที่ 4.8 SEM ของแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้นที่กำลังขยาย 100 เท่า.....	148
รูปที่ 4.9 SEM ของแร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการบดด้วยเครื่อง Ball mill ที่กำลังขยาย 100 เท่า.....	148
รูปที่ 4.10 SEM ของตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	149
รูปที่ 4.11 TEM ของตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	149
รูปที่ 4.12 ภาพตัวอย่างที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M.....	150
รูปที่ 4.13 วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	151
รูปที่ 4.14 SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า.....	151

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	152
รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	152
รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	153
รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า.....	153
รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย TEM ของวัสดุท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า.....	154
รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	155
รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....	155
รูปที่ 4.22 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns).....	156
รูปที่ 4.23 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับก๊าซในโตรเจนของวัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไนท์...	158
รูปที่ 4.24 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO ₂ เซิงพาณิชย์ P-25.....	159
รูปที่ 4.25 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO ₂ เซิงพาณิชย์ JRC-01.....	159
รูปที่ 4.26 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO ₂ เซิงพาณิชย์ JRC-03.....	160
รูปที่ 4.27 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงสีขาว TiO ₂ (White Pigment).....	160
รูปที่ 4.28 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์เซิงพาณิชย์.....	161
รูปที่ 4.29 การเปลี่ยนแปลงของสารละลาย KI เมื่อถูกฉายแสง UV เป็นเวลา 60 นาที เมื่อใช้วัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไนท์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง...	163
รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มข้นของ I ₃ ⁻ กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสง UV ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้เทียบกับ TiO ₂ ในเซิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วมปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม	163

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

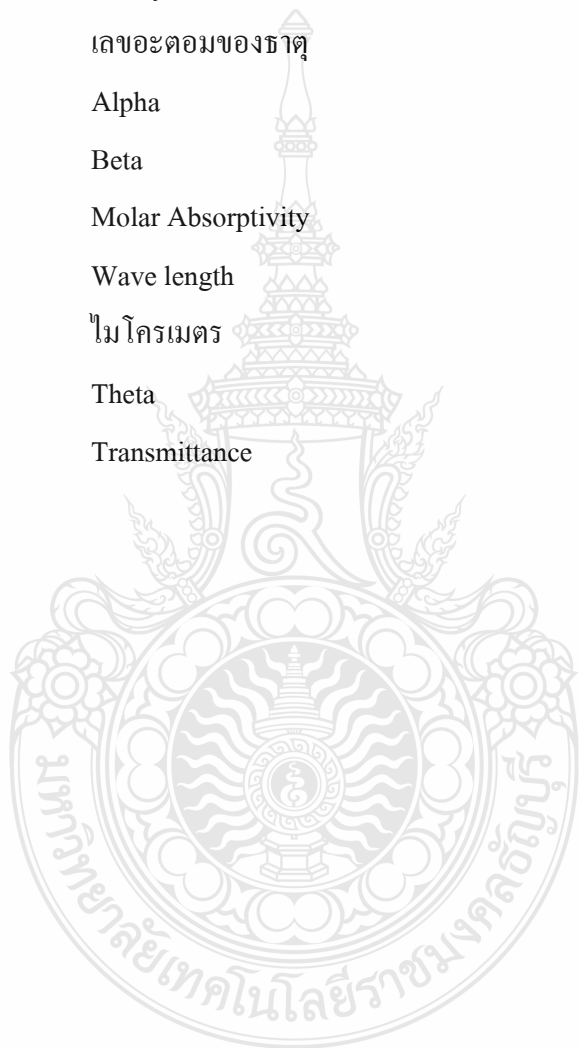
a_{\max}	จำนวน โมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล
A	Absorbance
Abs	Absorbance
Al_2O_3	Aluminum Oxide
B	ความหนาของสารละลาย
BET	The Brunauer-Emmett-Teller
C	ความเข้มข้นของสารละลาย
C	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ
$^{\circ}C$	องศาเซลเซียส
eV	อิเล็กตรอน โวลต์
Fe	Iron
Fe_2O_3	Red Iron Oxide
H	Hydrogen Titanate
HCl	กรดไฮโดรคลอริก
HCOOH	กรดฟอร์มิก
HNO_3	กรดไนตริก
H_2SO_4	กรดซัลฟูริก
i	กระแสไฟฟ้า
I	ความเข้มรังสี
I	Intensity of Transmitted Light
I_0	Intensity of Incident Light
IR	อินฟราเรด
JRC-01	อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ JRC-01
JRC-03	อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ JRC-03
KOH	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
kV	กิโลโวลต์

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

LaB ₆	Lanthanum Hexaboride Crystal
MCA	Multichannel Analyzer
Mg	Magnesium
Mn	Manganese
Mo	Molybdenum
nm	นาโนเมตร
NaOH	โซเดียมไฮดรอกไซด์
N _A	เลขอาโวกาโดนัมเบอร์
P	ความดันของแก๊ส
P ₀	ความดันอิมิตัวของแก๊ส
P-25	อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ P-25
R	Rutile TiO ₂
Rh	Rhodium
S _{sp}	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร
SEM	Scanning Electron Microscopy
SiO ₂	Silicon Dioxide
S _o	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ
STP	Standard Temperature and Pressure
T	Transmittance
TCD	Thermal Conductivity Cell
TEM	Transmission Electron Microscopy
TiO ₂	ไททาเนียมไดออกไซด์
UV	อัลตราไวโอเลต
V	ปริมาตรของแก๊ส
V	ศักย์ไฟฟ้า
V _m	ปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร
V ₂ O ₃	Vanadium Trioxide

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

W	น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ
W	Tungsten
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence
Z	เลขอะตอมของธาตุ
α	Alpha
β	Beta
ϵ	Molar Absorptivity
λ	Wave length
μm	ไมโครเมตร
θ	Theta
%T	Transmittance



บทที่ 1

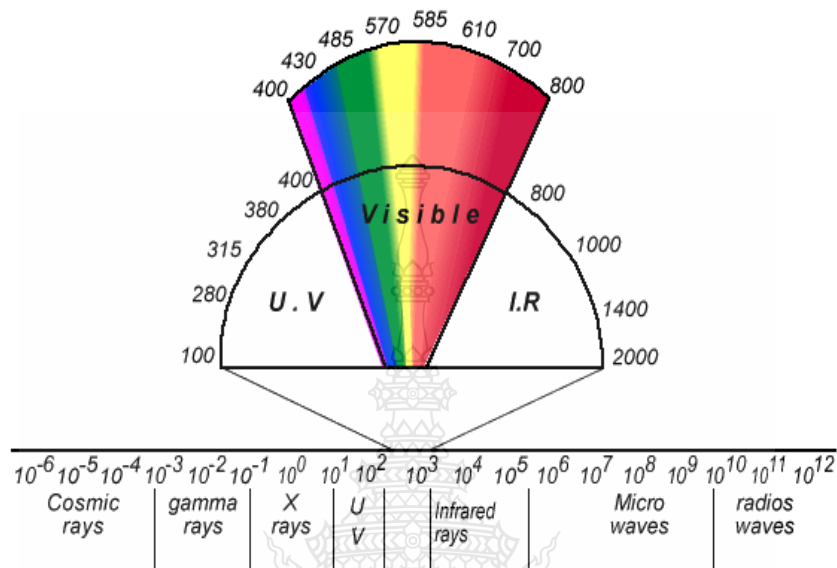
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา การเตรียมวัสดุขนาดนาโนจากไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) นั้นได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสารที่ตัว TiO_2 นั้นมีสมบัติพิเศษในหลาย ๆ ด้าน อีกทั้งยังนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย อาทิเช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง วัสดุบำบัดน้ำเสีย วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก๊าซ เป็นต้น [1-7] ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยทั้งหลายจึงให้ความสนใจกับวัสดุนี้นี้และพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ หนึ่งใน การปรับปรุงสมบัติที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งก็คือการปรับปรุงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของ TiO_2 ดังเช่น แนวทางแรก นักวิจัยบางกลุ่มมีความพยายามที่จะปรับปรุง TiO_2 เพื่อให้ตอบสนองในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (Visible Light) เช่น ด้วยการเติมไนโตรเจนลงไป (Nitrogen Doping) [1-3] TiO_2 เฟสอนาเทส (Anatase TiO_2) มีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band Gap Energy) ประมาณ 3.2 eV เพราะฉะนั้นมันจึงสามารถตอบสนองต่อแสง UV ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 400 nm ดังรูปที่ 1.1 เท่านั้นซึ่งคิดเป็นเพียงประมาณ 5% ของแสงจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก ถ้าเราสามารถปรับปรุงสมบัติวัสดุ TiO_2 ให้ตอบสนองในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 nm (คิดเป็นประมาณ 45% ของแสงจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก) ก็จะเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานได้มากขึ้น แนวทางที่สองก็คือต้องทำการเติมวัสดุโลหะชนิดอื่นลงไป (Metal Oxide Doping) [4, 5] เช่น ทอง, ทองคำขาว, เหล็ก, นิกเกิล เป็นต้น ซึ่งจากแนวทางในการปรับปรุงทั้งสองแนวทางที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นวิธีการเตรียมที่ยุ่งยากเป็นการเพิ่มขึ้นตอนในการเตรียมวัสดุและทำให้วัสดุมีราคาสูงขึ้น

ปัจจุบันนักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจและความสำคัญอย่างยิ่งกับวัสดุนาโน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง วัสดุโครงสร้างแบบ 1 มิติ (One-Dimensional Nanostructured Materials) เช่น ท่อนาโนเส้นใยนาโน ดังรูปที่ 1.2 ซึ่งมีสมบัติพิเศษหลายประการ เช่น สมบัติทางเคมี สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก เป็นต้น [7-13] แต่วัสดุนาโน ส่วนมากมีราคาค่อนข้างสูง บางอย่างต้องนำเข้าจากต่างประเทศและยังหาซื้อได้ยากในประเทศอีกด้วย เมื่อวิทยาการด้านวิทยาศาสตร์นาโนและนาโนเทคโนโลยีมีความก้าวหน้ามากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีการหรือแนวทางในการสังเคราะห์ TiO_2 ระดับนาโนขึ้นหลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีโซล-เจล (Sol-Gel) วิธีอิเล็กโทรดโพสิชัน (Electrodeposition)

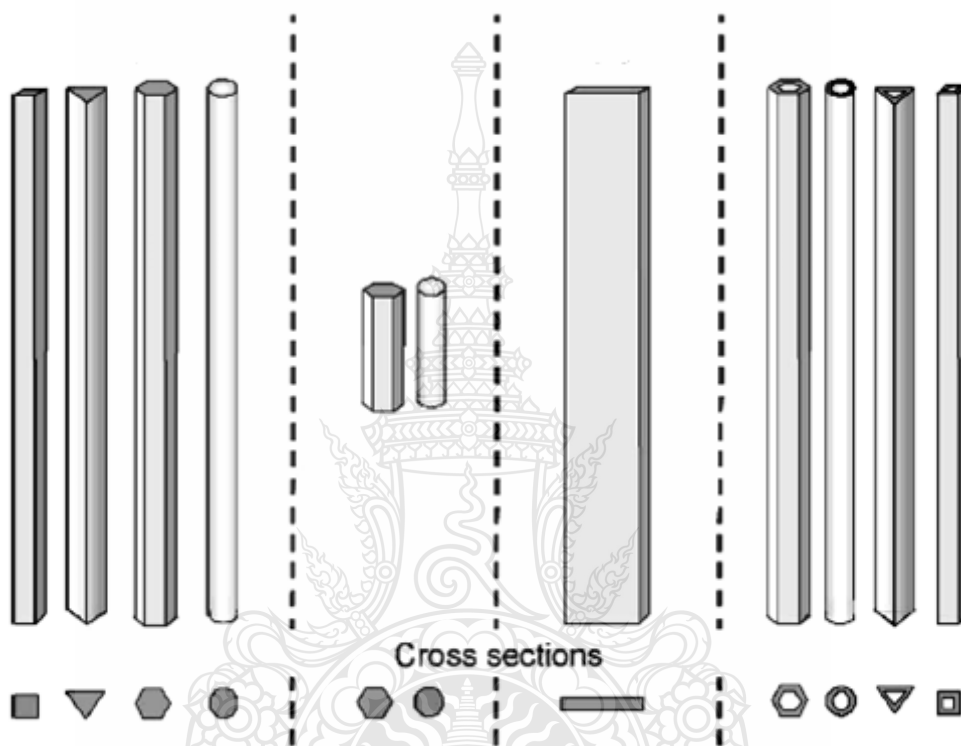
วิธีอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน [14-16]



รูปที่ 1.1 UV Visible IR Wavelength [6]

ในอุตสาหกรรมการผลิต TiO_2 จากแร่มี 2 วิธีหลัก ๆ ก็คือ Sulfate Process และ Chloride Process ดังรูปที่ 1.3 แต่ทั้ง 2 วิธีนี้มีข้อเสียก็คือ ต้นทุนจากเครื่องมือและวัสดุมีราคาสูง วิธีการเตรียมหรือการสังเคราะห์มีความยุ่งยากหลายขั้นตอนและยังเกิดมลภาวะให้กับสิ่งแวดล้อม [17] ถ้าเราสามารถเตรียมหรือสังเคราะห์วัสดุนาโนได้จากเครื่องมือที่สามารถผลิตได้เองในประเทศก็จะเป็นการเพิ่มศักยภาพทางด้านวัสดุนาโนของประเทศ เพื่อเป็นวัสดุพื้นฐานในการวิจัยพัฒนาสินค้าและผลิตภัณฑ์ที่มีการแข่งขันอย่างมากมายในปัจจุบันและอนาคตและเป็นการเตรียมความพร้อมในการแข่งขันทางด้านวัสดุนาโน ลดการนำเข้าวัสดุนาโนจากต่างประเทศ จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Sorapong Pavasupree และคณะ [18] ที่ได้รายงานเกี่ยวกับความสำเร็จในการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่ลูโคซีนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นผลึกและความเป็นเชิงเส้นตรงสูงมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากสารตั้งต้นหลายเท่าตัวและเมื่อนำเส้นใยนาโนที่ได้ไปผ่านการปรับปรุงทางความร้อนและนำไปผสมกับ นาโน TiO_2 เซิงพาณิชย์ (P-25) แล้วนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโตรด ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงพบว่าให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเพิ่มขึ้น และงานวิจัยที่ผ่านมาอีกงานหนึ่งของ

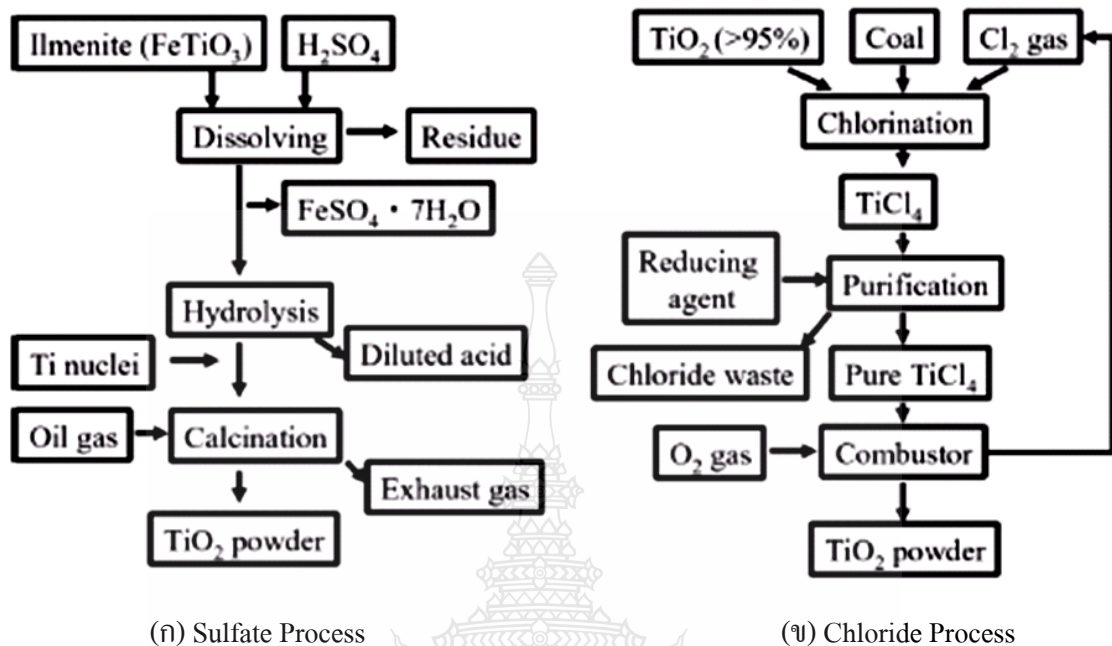
Athapon Simpraditpan และคณะ [19] ที่ได้ศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นเชิงเส้นตรงสูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนไทต์สารตั้งต้นหลายเท่าตัวและมีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาทางแสงที่สูงกว่านาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์



(ก) Nanowire/Nanofiber (ข) Nanorods (ค) Nanobelt/Nanoribbon (ง) Nanotube

รูปที่ 1.2 โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ [20]

ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียม วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของท่อนาโนจากวัตถุดิบราคาถูกในประเทศ (แร่โอลิเมนไทต์) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างได้เองในประเทศ และทดลองนำเอาวัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้ไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง



รูปที่ 1.3 วิธีการทางอุตสาหกรรมในการผลิต TiO_2 จากแร่

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมวัสดุท่อนานาจากวัตถุดิบภายในประเทศ (แร่อิลเมนไนท์) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างได้เองในประเทศ ที่อุณหภูมิ $105\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของท่อนานาที่เตรียมได้ เช่น รูปร่าง ขนาด โครงสร้างผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นต้น

1.2.3 เพื่อทดลองใช้ท่อนานาจากแร่อิลเมนไนท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ทำการสังเคราะห์ท่อนานาจากสารตั้งต้นที่มีราคาถูก (แร่อิลเมนไนท์) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างขึ้นเองในประเทศ

1.3.2 ทำการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของวัสดุนานาที่เตรียมได้ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF), รูปร่างและขนาดด้วยกล้อง

จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM), โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์คิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction, XRD) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET)

1.3.3 นำเอาวัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้ไปทดลองใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงโดยเปรียบเทียบกับ TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03, และ White Pigment)

1.4 ประโยชน์ของการวิจัย

1.4.1 ได้วัสดุนาโนที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่สามารถผลิตได้เองในประเทศ

1.4.2 ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับวัสดุนาโนที่มีสมบัติเด่นหลายประการ

1. เช่น พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัว
2. สมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์

1.5 วิธีการดำเนินการวิจัย

1.5.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 เตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1.5.3 เตรียมวัสดุท่อนาโนโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.5.4 ทำการศึกษาวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF, รูปร่าง ขนาดและ โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง SEM, TEM, XRD และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET

1.5.5 ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

1.5.6 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการวิจัย

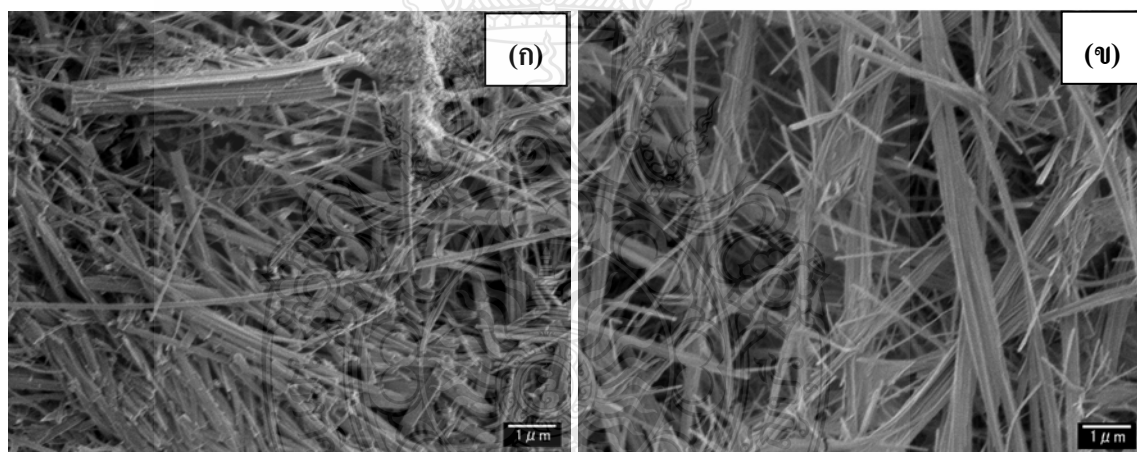
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing [21]

Suzuki และคณะ [21] ได้ศึกษาการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ในการสังเคราะห์และวัดคุณสมบัติตั้งต้นที่ใช้คือแร่รูไทล์จากประเทศออสเตรเลีย ซึ่งใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 150 °C เป็นเวลา 50 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่ปราศจากการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 150 °C เป็นเวลา 120 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก



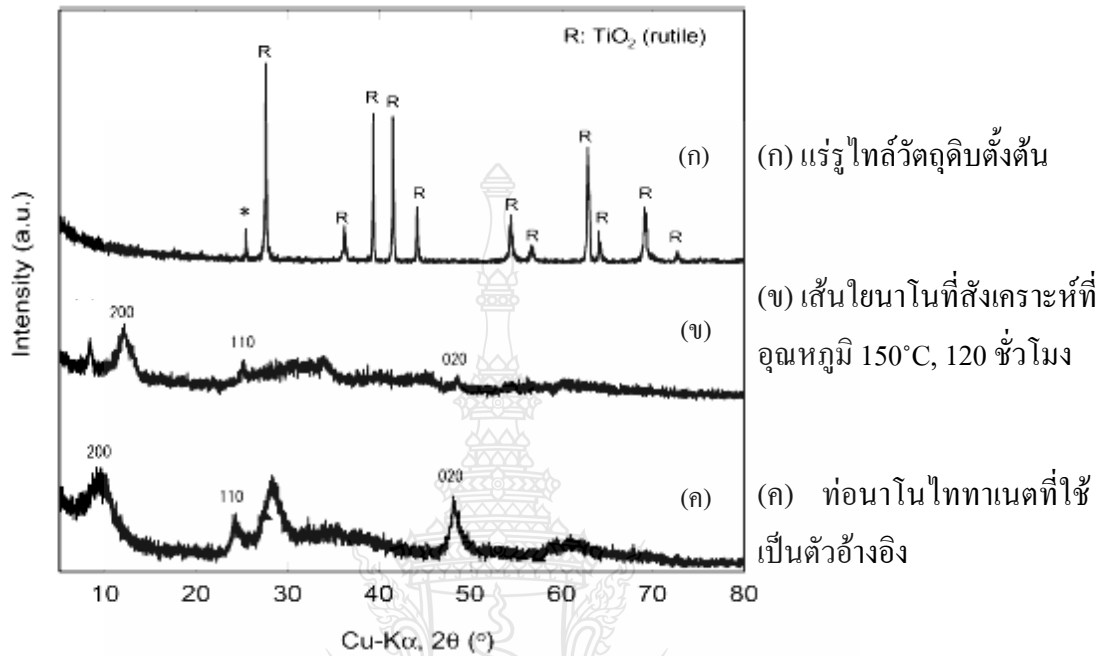
(ก) ที่อุณหภูมิ 150 °C, 50 ชั่วโมง

(ข) ที่อุณหภูมิ 150 °C, 120 ชั่วโมง

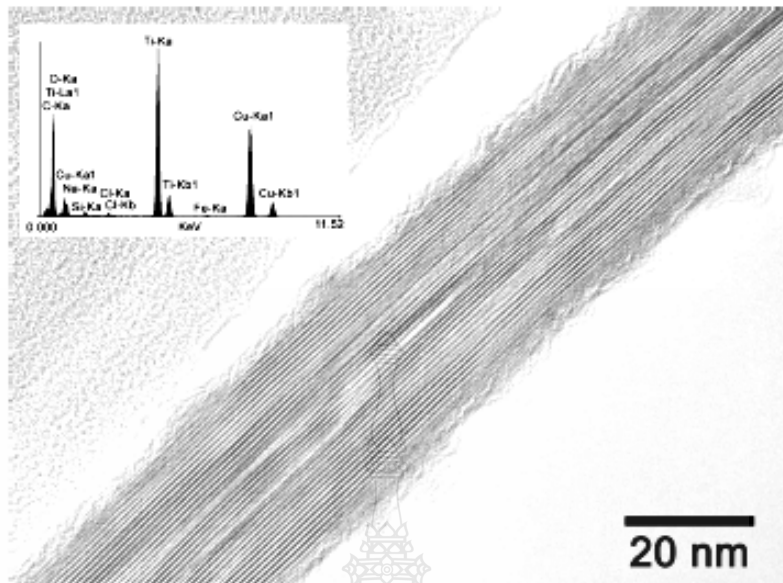
รูปที่ 2.1 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สภาวะต่างกัน [21]

พบว่าเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะปราศจากการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็กและเวลาในการสังเคราะห์ที่สั้นเส้นใยเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและพบอนุภาคบางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาปะปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ สำหรับการใช้สภาวะการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็กและเวลาในการ

สังเคราะห์ที่ยาวนานเส้นใยนาโนมีความเป็นเส้นตรงสูงมาก และไม่พบผลิตภัณฑ์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และได้เส้นใยนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง มีเส้นผ่านศูนย์กลางกลาง 20-50 nm และมีความยาว 10-500 μm



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในสภาวะต่างกัน [21]



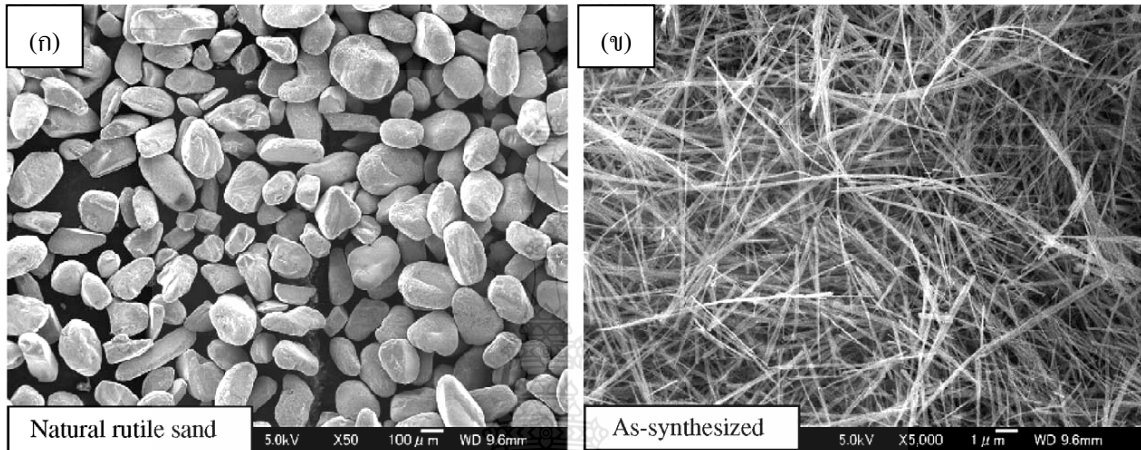
รูปที่ 2.3 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C, 120 ชั่วโมงในสภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก [21]

เส้นใยนาโนที่ได้จากงานวิจัยนี้ ส่วนใหญ่ประกอบด้วย การแลกเปลี่ยนโปรตอนของชั้นไททาเนต ($(\text{Na,H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) และยังพบว่า การปรับปรุงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลตามด้วยกระบวนการล้าง เป็นขั้นตอนในการทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์คือช่วยลดสิ่งเจือปนเช่น ไอออนของเหล็กถึงแม้ว่าสิ่งเจือปนบางอย่าง เช่น SiO_2 ยังคงหลงเหลืออยู่ซึ่งบางทีอาจส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน

2.1.2 Synthesis of Titanate, TiO_2 (B), and Anatase TiO_2 Nanofibers from Natural Rutile Sand [22]

Sorapong Pavasupree และคณะ [22] ได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตที่มีเฟสของ Titanate, TiO_2 (B) และ Anatase ซึ่งสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้แร่รูไทล์จากประเทศออสเตรเลียเป็นสารตั้งต้นกับสารละลาย NaOH เข้มข้น 10 M ใช้สภาวะการสังเคราะห์ที่ 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของเส้นใยนาโนที่ได้เป็นโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับชั้นของ Titanate หรือ Trititanate เป็นได้ทั้ง 2 แบบ เมื่อผ่านการปรับปรุงด้วยความร้อน (Post-Heat-Treatments) ที่อุณหภูมิ 200-400 °C ไฮโดรเจนไททาเนตถูกขจัดออกและก่อผลึกใหม่ในรูปของ TiO_2 (B) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 500-600 °C โครงร่างผลึกผสม

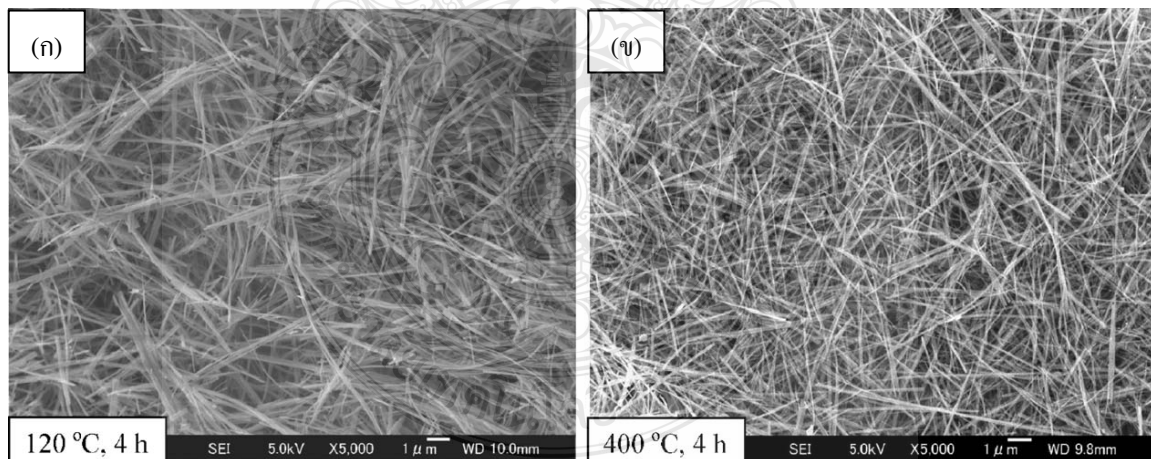
กันระหว่าง $\text{TiO}_2(\text{B})$ และ Anatase ที่ $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ เฟสของอนาเทสเด่นชัดขึ้นที่ $900\text{ }^\circ\text{C}$ ที่ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ เฟสของรูไทล์ปรากฏแต่ความเข้มของพีคลดลง เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $20\text{-}100\text{ nm}$ และมีความยาว $10\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$



(ก) แร่รูไทล์วัตถุดิบตั้งต้น

(ข) เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้

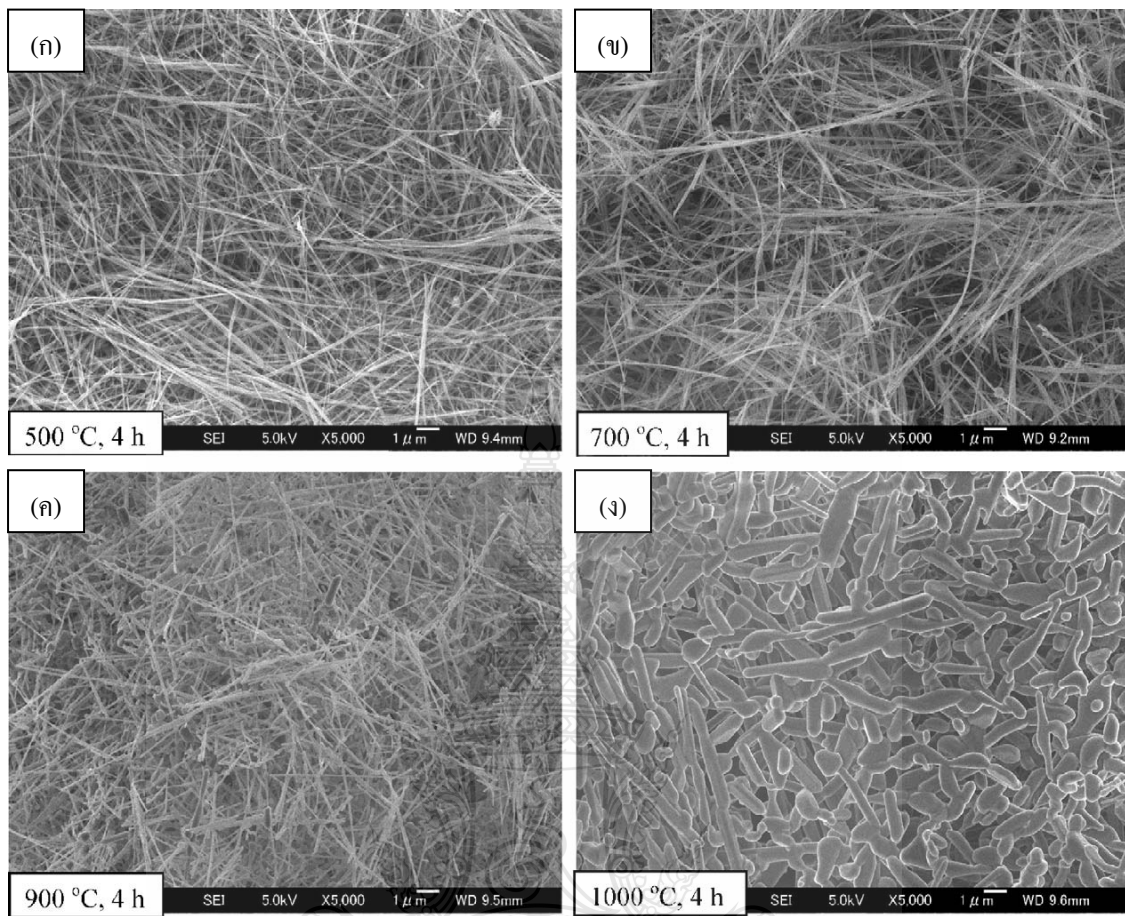
รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย SEM [22]



(ก) ที่อุณหภูมิ $120\text{ }^\circ\text{C}$, 4 ชั่วโมง

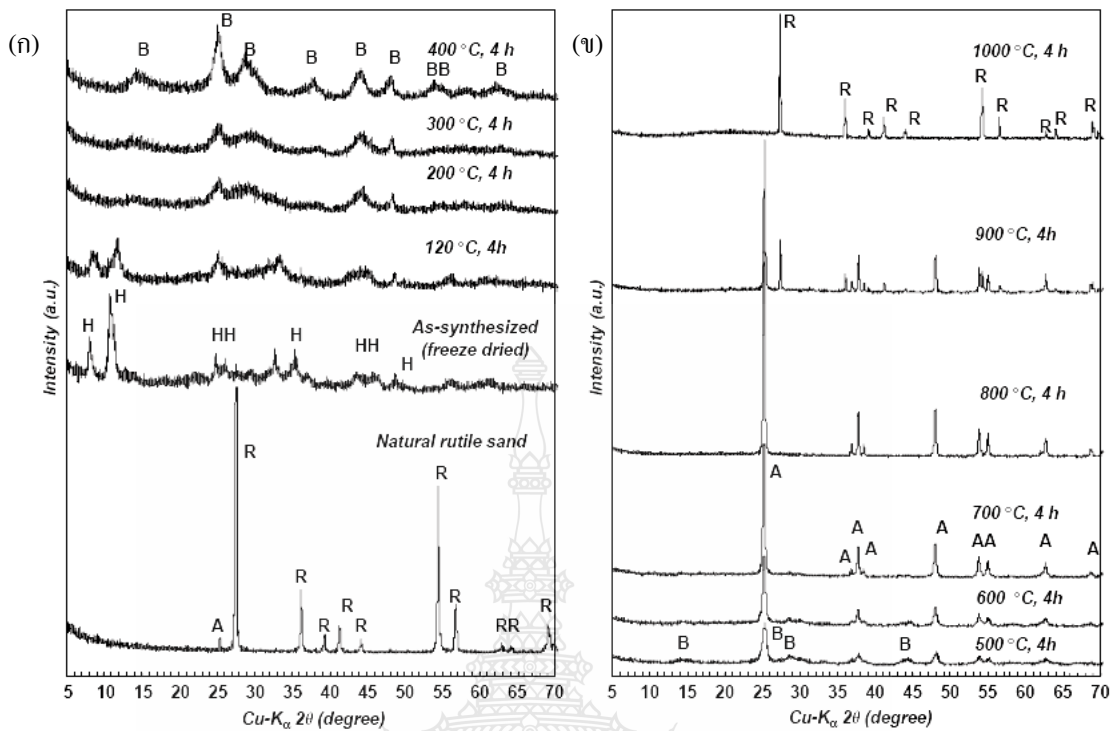
(ข) ที่อุณหภูมิ $120\text{ }^\circ\text{C}$, 4 ชั่วโมง

รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อน [22]



(ก) ที่อุณหภูมิ 500 °C (ข) ที่อุณหภูมิ 700 °C (ค) ที่อุณหภูมิ 900 °C (ง) ที่อุณหภูมิ 1000 °C

รูปที่ 2.6 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง [22]



(ก) ที่อุณหภูมิ 120-400 °C

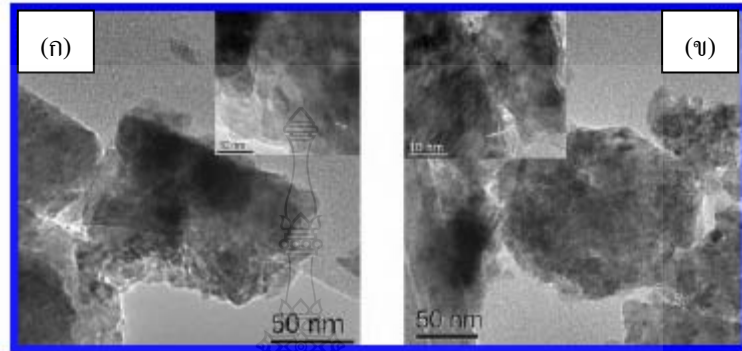
(ข) ที่อุณหภูมิ 500-1000 °C

รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของแร่รูไทล์ที่สังเคราะห์ขึ้น, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อน 4 ชั่วโมง [22]

2.1.3 Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand. [23]

T. Mancic และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาเรื่องขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นคือตัวแปรสำหรับการปรับสัณฐานวิทยาจากเส้นใยนาโนเป็นท่อนาโนผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ในงานวิจัยนี้ใช้แร่รูไทล์จากประเทศบราซิลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งก่อนการสังเคราะห์ให้นำแร่ไปบดเป็นเวลา 30-90 นาที และนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140 °C เป็นเวลา 70 ชั่วโมง จากผลการศึกษาพบว่าสามารถควบคุมสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยการปรับปรุงแร่รูไทล์ที่เป็นสารตั้งต้นโดยใช้กระบวนการบดแร่ก่อนสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบดสารตั้งต้นที่เวลาน้อย ๆ มีรูปร่างแบบ เส้นใยนาโนแต่เมื่อเพิ่มเวลาการบดมากขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ได้มีรูปร่างแบบท่อนาโนที่มีขนาด

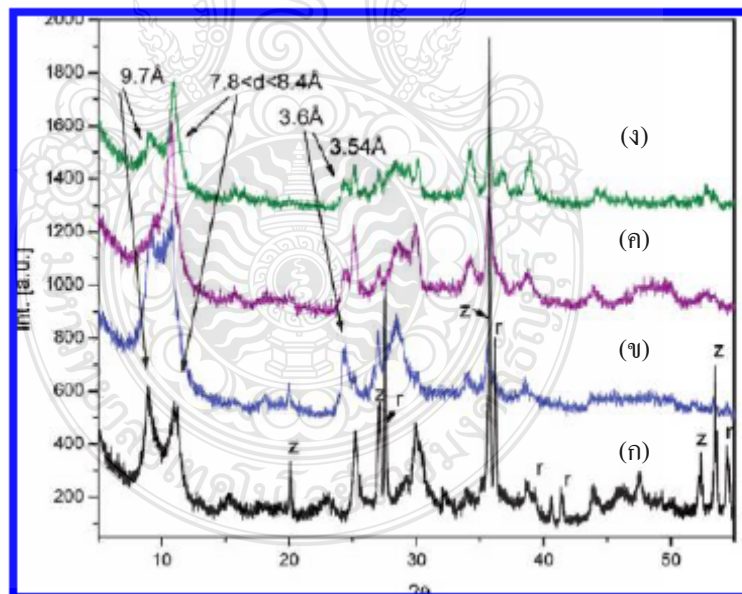
เส้นผ่านศูนย์กลางกลาง 10 nm และมีความยาวตั้งแต่ 100 ไปจนถึงหลายร้อย nm และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แร่ที่ผ่านการบดเป็นเวลาน้อย ๆ ให้เปอร์เซ็นต์ของ TiO_2 น้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แร่ที่ผ่านการบดเป็นเวลานาน ๆ



(ก) 60 นาที

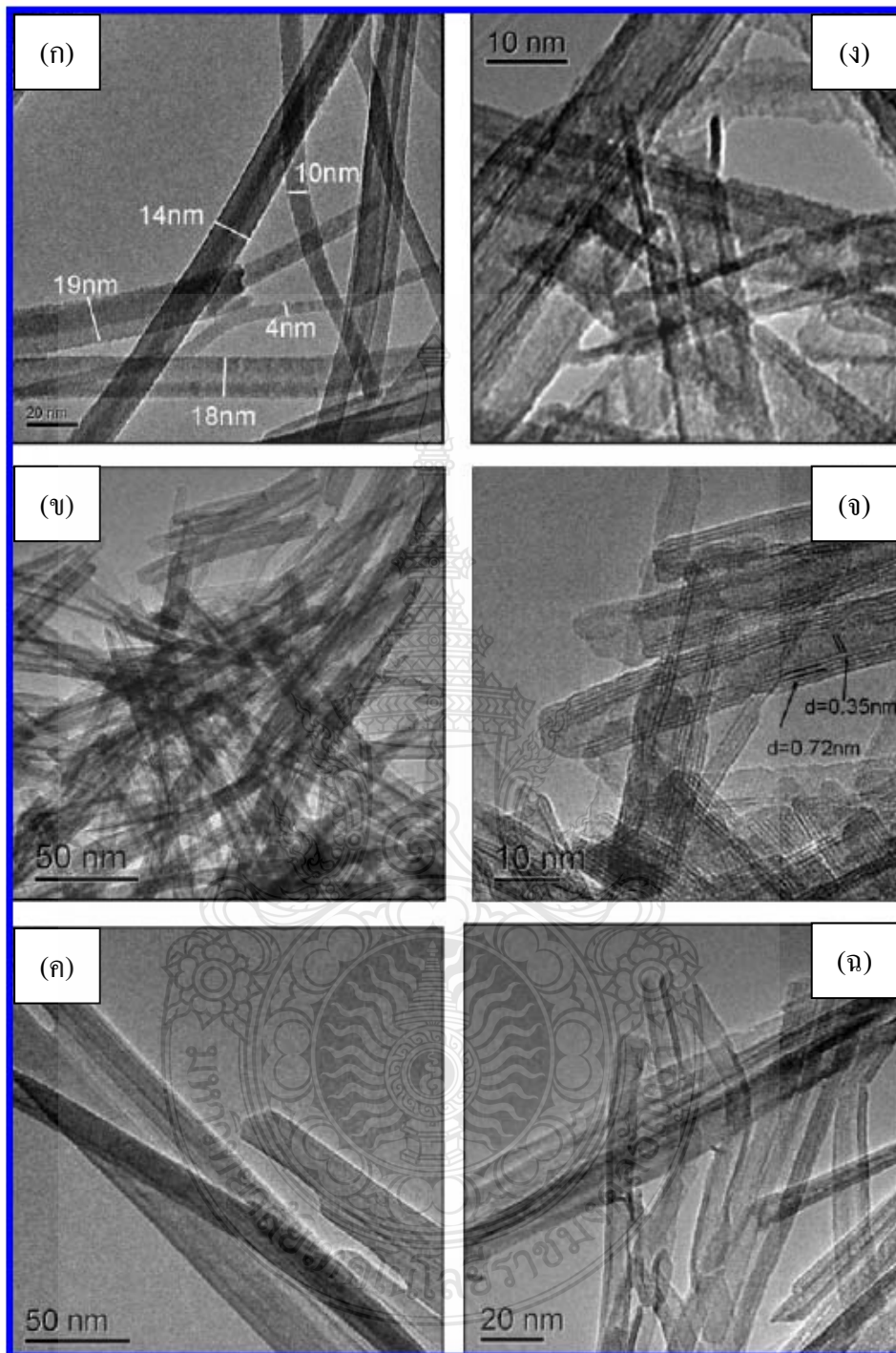
(ข) 90 นาที

รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย TEM ของแร่รูไทล์ที่ผลิตขึ้นที่ผ่านการบด [23]



(ก) ไม่ผ่านการบด (ข) ผ่านการบดที่ 30 นาที (ค) ผ่านการบดที่ 60 นาที (ง) ผ่านการบดที่ 90 นาที

รูปที่ 2.9 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ [23]

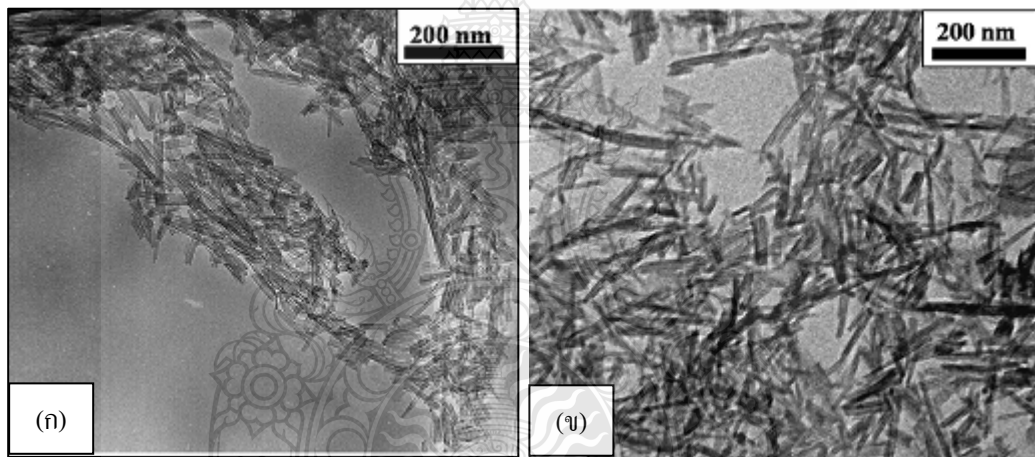


(ก) 30 นาที (ข) 60 นาที (ค) 90 นาที (ง) 60 นาที (จ) 60 นาที (ฉ) 90 นาที

รูปที่ 2.10 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ที่ผ่านการบดที่เวลาต่าง ๆ [23]

2.1.4 Effect of Preparation Variables on Morphology and Anatase-Brookite Phase Transition in Sonication Assisted Hydrothermal Reaction for Synthesis of Titanate Nanostructures. [24]

Viriya-Empikul [24] และคณะได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของการเตรียมโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่อสัณฐานวิทยาและการเปลี่ยนเฟสระหว่าง Anatase – Brookite ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบใช้ Sonication ร่วมกับไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนไททานตโดยใช้ผง TiO_2 เซิงพามิชย์ 2 ชนิด คือผง TiO_2 เฟสรูไทล์และผง TiO_2 เฟสอนาเทส โดยนำผง TiO_2 ผสมกับ NaOH เข้มข้น 10 M นำไป Sonicated ใน Titanium Horn จากนั้นนำไปสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 90-180 °C เป็นเวลา 3 วัน ซึ่งจากงานวิจัยนี้มีจุดที่น่าสนใจตรงการหาผลกระทบของการเตรียมโดยเปลี่ยนแปลงค่า 3 ค่า คือขนาดเฉลี่ยของสารตั้งต้นที่เป็นผง TiO_2 อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และพลังงานในการ Sonicate ที่ใช้ช่วยในกระบวนการสังเคราะห์



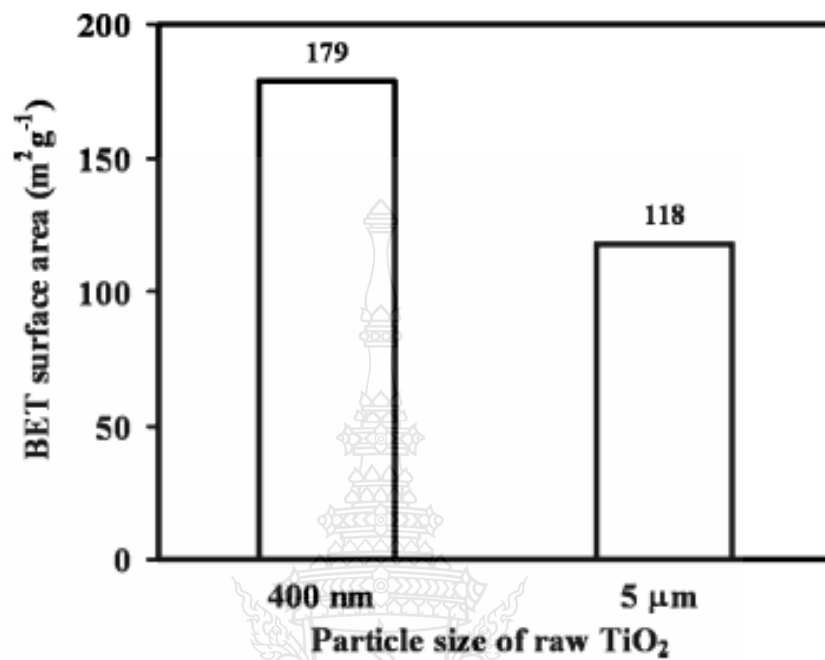
(ก) 30 นาที

(ข) 60 นาที

รูปที่ 2.11 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ที่ผ่านการบด [24]

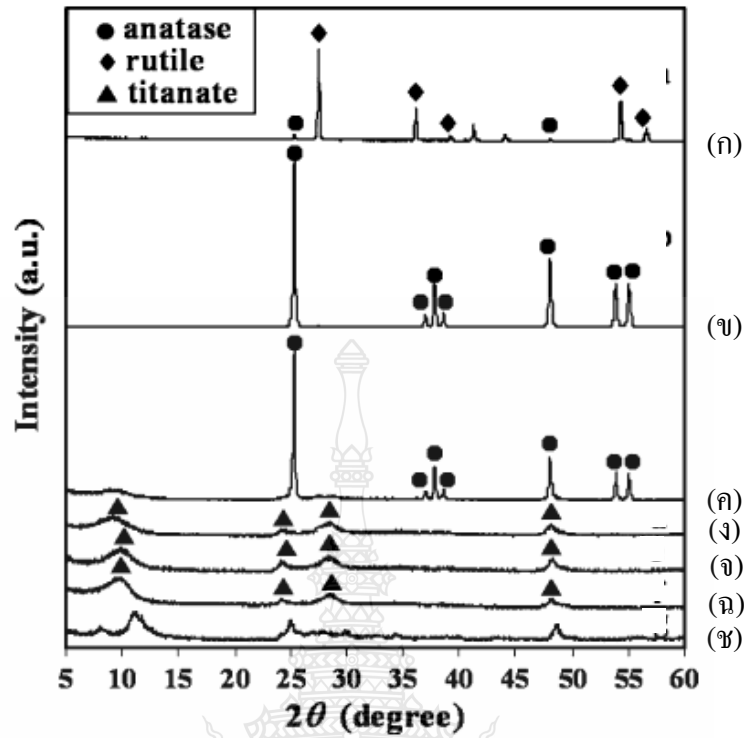
ซึ่งจากการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงของผลิตภัณฑ์ไททานตที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีขนาดเล็กที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 150 °C ส่วนค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเมื่อใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์เกิน 180 °C เพราะว่าสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์นาโนไททานตเป็นแบบลวดนาโน และยังพบอีกว่าโครงสร้างผลึก (Rutile หรือ Anatase) ไม่ปรากฏหลังใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ในช่วง

120-180 °C ส่วนเฟสของ Brookite พบหลังจากใช้การ Sonicated ช่วยในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C



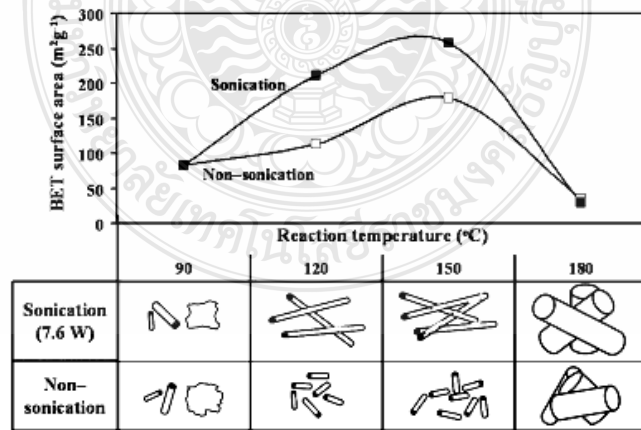
รูปที่ 2.12 พื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้ผง TiO₂ ที่มีขนาดต่างกัน [24]



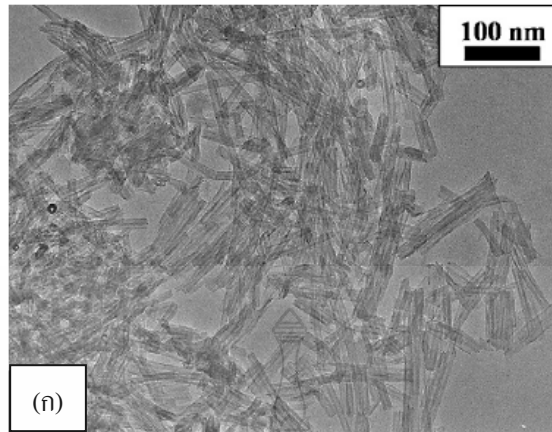


(ก) ผง TiO₂ ขนาด 1 μm (ข) ผง TiO₂ ขนาด 400 nm (ค) ผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากผง TiO₂ ขนาด 400 nm ที่อุณหภูมิ 90 °C (ง) ที่อุณหภูมิ 120 °C (จ) ที่อุณหภูมิ 150 °C (ฉ) ที่อุณหภูมิ 180 °C (ช) ผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์จากผง TiO₂ ขนาด 1 μm ที่อุณหภูมิ 150 °C

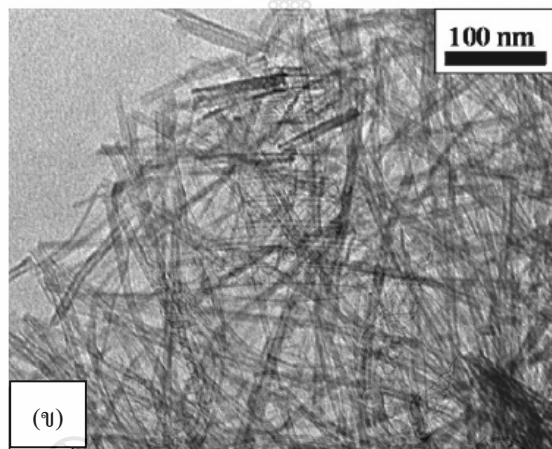
รูปที่ 2.13 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของผง TiO₂ และผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ [24]



รูปที่ 2.14 พื้นที่ผิวจำเพาะและรูปร่างของผลึกภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ผง TiO₂ ที่มีขนาด 400 nm ที่อุณหภูมิและพลังงานในการ Sonication ที่แตกต่างกัน [24]



(ก) Sonication Power 0 W



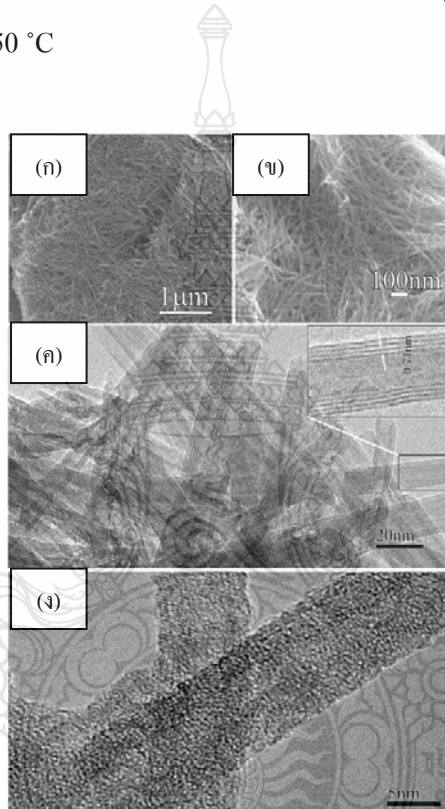
(ข) Sonication Power 7.6 W

รูปที่ 2.15 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้พลังงานในการ Sonication ที่แตกต่างกัน [24]

2.1.5 Formation of Crystallized Titania Nanotubes and Their Transformation into Nanowires. [25]

Poudel และคณะ [25] ได้ทำการศึกษาเรื่องการก่อรูปร่างของท่อนาโน (Nanotube) ไททาเนียที่มีความเป็นผลึกและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของมันไปสู่ลวดนาโน (Nanowires) โดยเขาใช้อนุภาคนาโนและไมโครที่มีเฟสอนาเทสเป็นสารตั้งต้น และใช้วิธีการเตรียมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากการศึกษาพบว่าท่อนาโนที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 9 nm มีความหนาประมาณ 2.5 nm และมีความยาวประมาณ 600 nm พวกเขาได้สรุปว่าความเป็นผลึก (Crystallinity) ของท่อนาโนที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นเป็นผลกระทบจากปริมาณของสารละลาย (Filling Fraction) ในหม้อความดัน (Autoclave) ขณะที่สิ่งเจือปนขึ้นอยู่กับกระบวนการปรับปรุงด้วยกรดซึ่ง

การล้างด้วยกรดมีความจำเป็นสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีผลผลิตเป็นท่อนานที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่พบว่า Filling Fraction ที่มากกว่า 0.84 และการล้างด้วยกรด HCl ที่มีความเข้มข้น 0.5-1.5 M ทำให้ท่อนานที่ได้นั้นมีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นผลึกสูงเมื่อใช้อนุภาคขนาดไมโครเป็นสารตั้งต้น ในขณะที่ถ้าใช้อนุภาคขนาดนาโน Filling Fraction ที่ใช้ต้องเพิ่มเป็น 0.90 และจากการศึกษาพบว่าเฟสของท่อนานที่เตรียมได้เสถียรจนถึงอุณหภูมิ 700 °C และรูปร่างแบบท่อนานเปลี่ยนไปเป็นลวดนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 20 nm เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงกว่า 550 °C

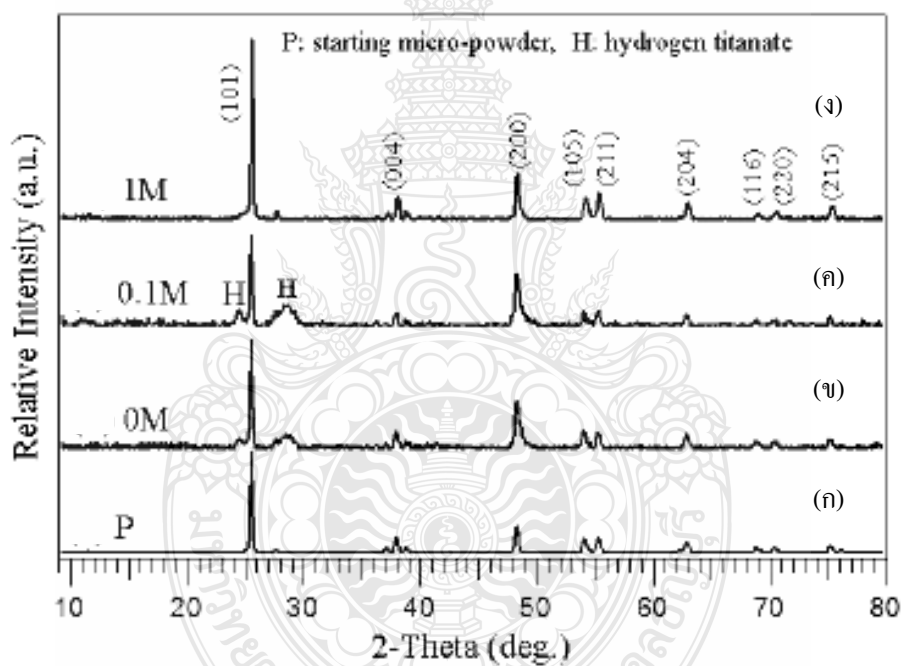


(ก) ล้างด้วย HCl 1M (Sample C) (ข) ไม่ล้างด้วย HCl (Sample A) (ค) ล้างด้วย HCl 1M (Sample C)
 (ง) ใช้ปริมาตรสารละลายในหม้อความดัน 50% และล้างด้วย HCl 1M (Sample E)

รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของท่อนานที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สภาวะต่างกัน [25]

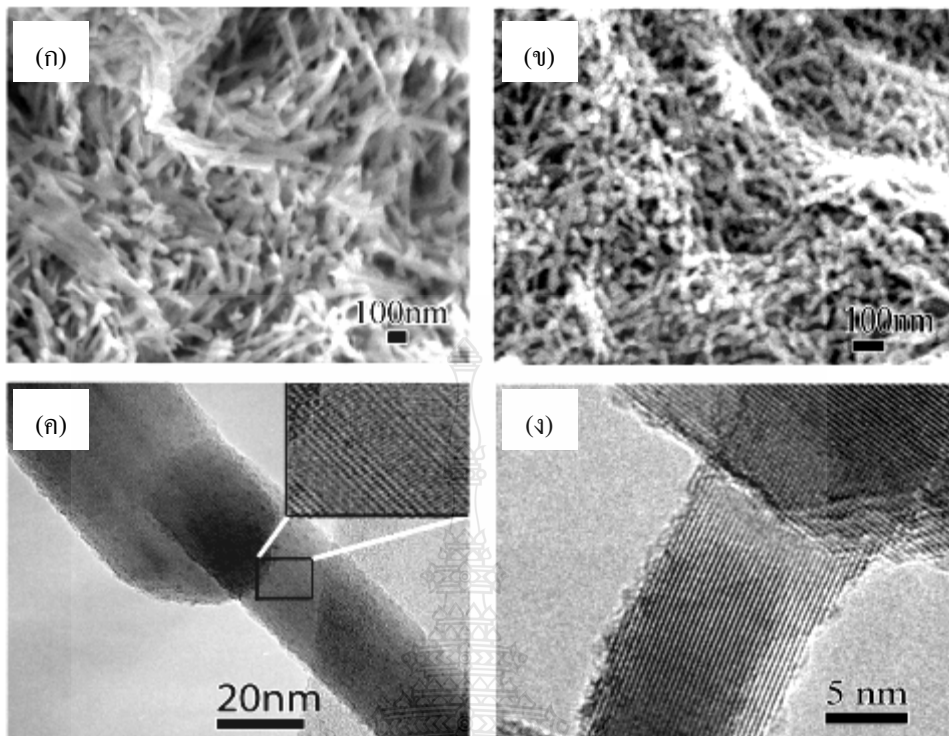
ตารางที่ 2.1 สภาวะการสังเคราะห์, ความเป็นผลึก และสิ่งที่หลงเหลือในผลิตภัณฑ์ของผลิตภัณฑ์
ท่อนาโนแต่ละตัวอย่าง [25]

Sample	Autoclave filling fraction (%)	HCl concentration (M)	Crystallinity	Impurities	
				Sodium	Hydrogen titanate
A	84	0	Good	Present	Present
B	84	0.1	Good	Present	Present
C	84 ^a	1 ^a	Excellent	None	None
D	50	0.1	Poor	Present	Present
E	50	1	Poor	Present	None



(ก) ผง TiO_2 วัสดุคิบตั้งต้น (ข) ล้างด้วย HCl 0 M (ค) ล้างด้วย HCl 0.1 M (ง) ล้างด้วย HCl 1 M

รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของวัสดุคิบตั้งต้นและท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างกัน [25]



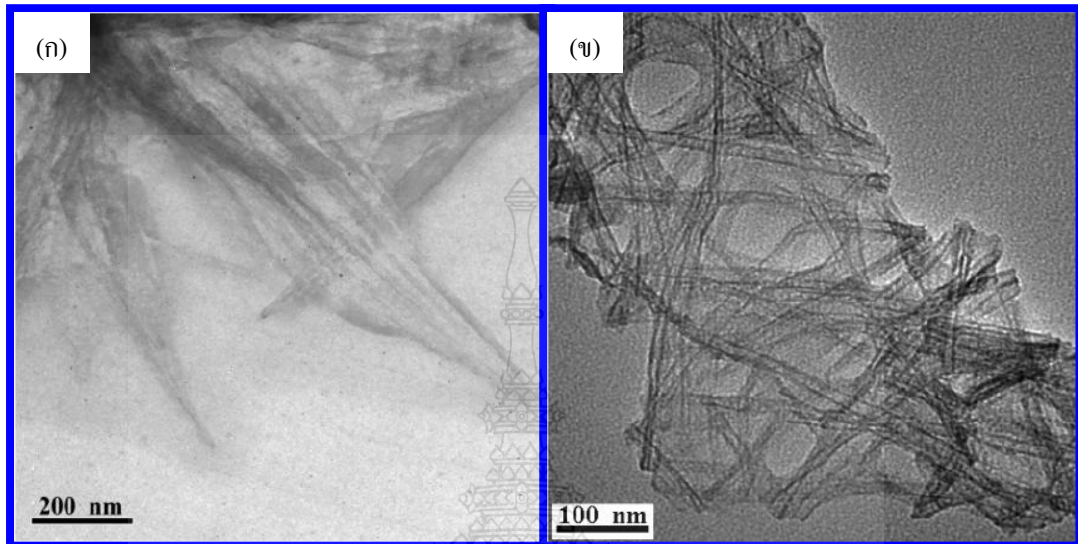
(ก) ล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้น 0.1M (ข) ล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้น 1M
 (ค) ล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้น 0.1M (ง) ล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้น 1M

รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการล้างด้วย HCl ที่ความเข้มข้นต่างกันและผ่านการให้ความร้อนที่ 650 °C [25]

2.1.6 Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. [26]

Tsai และ Teng [26] ได้ศึกษาการเตรียมท่อนาโน TiO_2 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อนุภาคนาโน TiO_2 เซิงพาณิชย์เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับ NaOH แล้วตามด้วยการล้างด้วย HCl โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์อยู่ในช่วง 110-150 °C ซึ่งพบว่าผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินี้ทำให้อนุภาค (Particle) เปลี่ยนไปเป็นแผ่นบาง (Sheet) และท่อ (Tubes) และเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ท่อนาโนที่ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 130 °C ซึ่งจากงานวิจัยอื่นๆ พบว่าการใช้สารละลาย NaOH ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ Ti-O-Ti ในอนุภาคนาโนและนำไปสู่การก่อพันธะเป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ซึ่งการแตกออกของพันธะนำไปสู่การก่อรูปร่างของแผ่นบาง TiO_2 เนื่องจากเกิดสภาพทางไฟฟ้าที่ทำให้

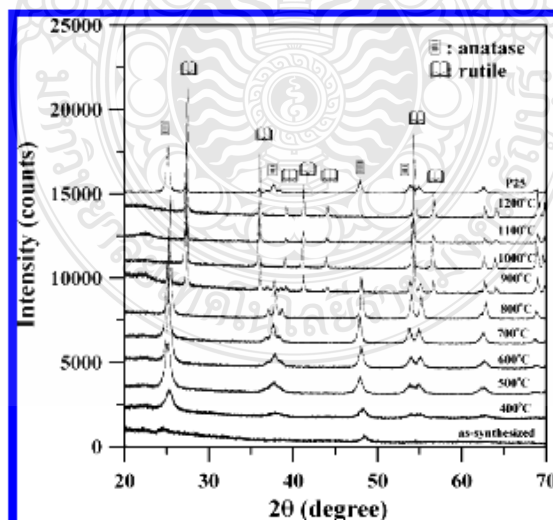
เกิดการผลึกประจุบนโซเดียม แผ่นบางจึงเกิดการม้วนเป็นท่อนาโน TiO_2 หลังจากล้างด้วยกรด HCl เพราะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุทางไฟฟ้าของแผ่นบาง TiO_2



(ก) ไม่ผ่านการล้างด้วย HCl

(ข) ผ่านการล้างด้วย HCl

รูปที่ 2.19 ภาพถ่าย TEM ของ TiO_2 ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 130°C โดยใช้สารละลาย NaOH [26]

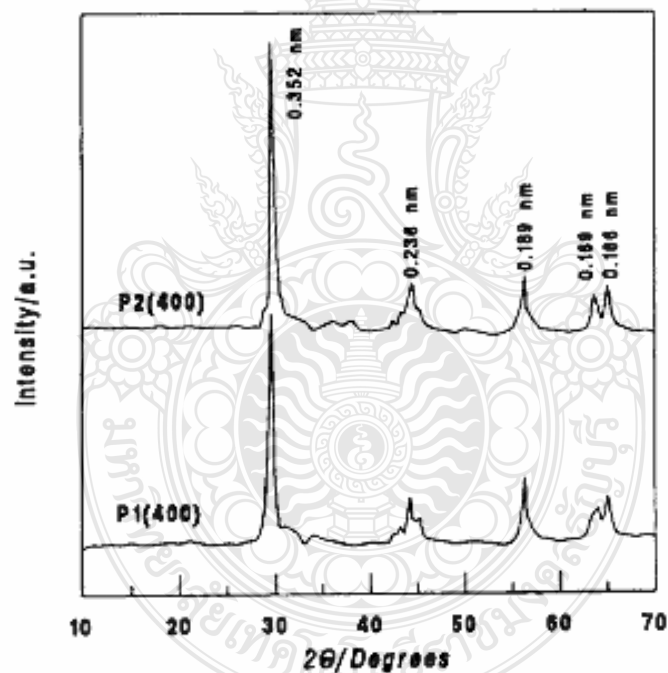


รูปที่ 2.20 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ TiO_2 P-25 วัสดุคิบตั้งต้นและท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ และผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ [26]

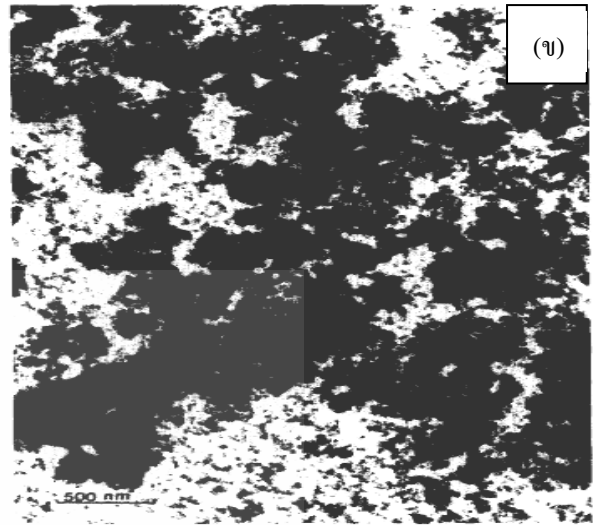
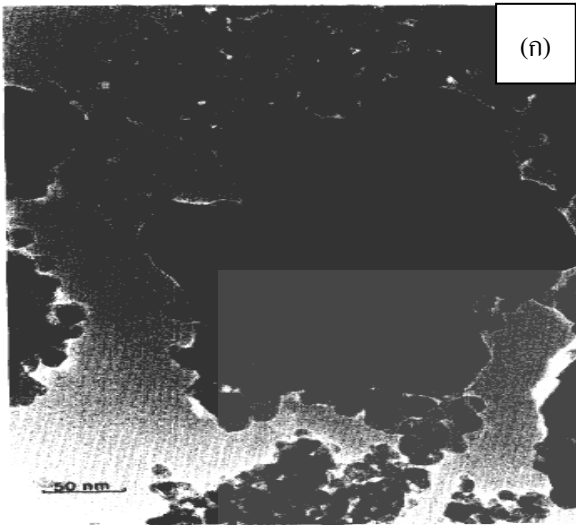
2.1.7 Synthesis of High Surface Area Titania Powders via Basic Hydrolysis of Titanium

(IV) Isopropoxide. [27]

Khalil และ Zaki [27] ได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์อนุภาค TiO_2 ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ โดยทำการทดลองในตัวทำละลายที่แตกต่างกันคือ ไอโซโพรพานอลและนอร์มอลเฮพเทน โดยมีแอมโมเนียและน้ำร่วมทำปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของโมลที่แตกต่างกัน ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเมื่อทำการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าได้ TiO_2 ซึ่งอยู่ในรูปผลึกอนาเทส และจากการศึกษาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าขนาดของผงมีค่าประมาณ 10-100 nm ซึ่งผง TiO_2 ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (67-73 m^2/g) มีค่ามากกว่า TiO_2 เซิงพาณิชย์ (~50 m^2/g)



รูปที่ 2.21 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ ตัวอย่างที่ทดสอบ (เมื่อสัดส่วน โมลระหว่าง Alkoxy : Ammonia : Water ของ P1=1:0.125:0.387, P2=1:1:3.112) [27]



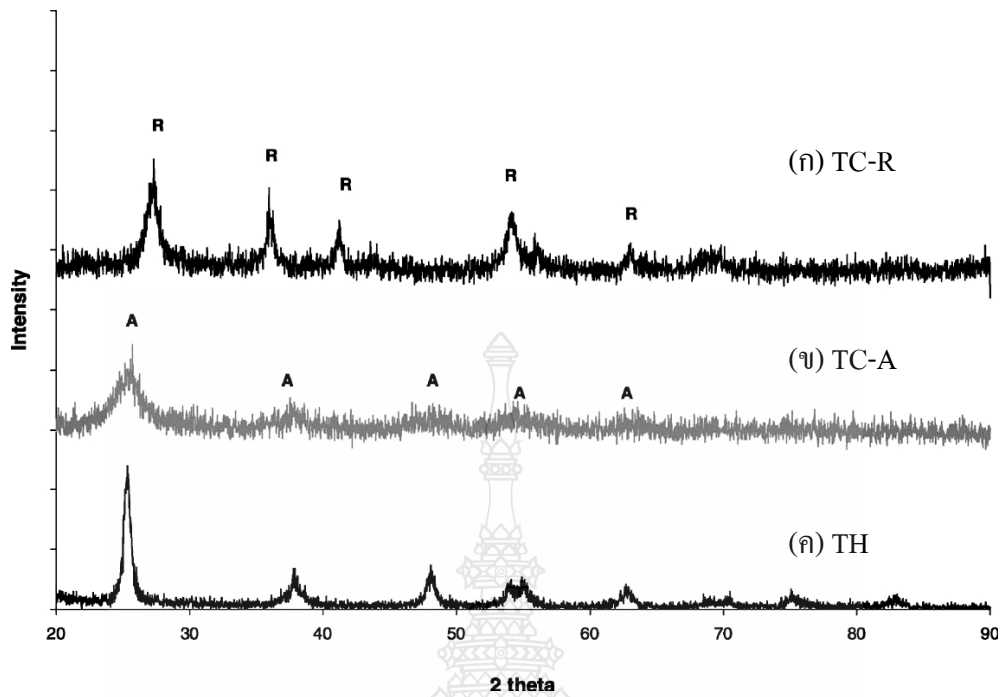
(ก) Alkoxy : Ammonia : Water = 1:0.125:0.387

(ข) Alkoxy : Ammonia : Water = 1:1:3.112

รูปที่ 2.22 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 400 °C ที่สัดส่วนโมลต่าง
กัน

2.1.8 The Effect of Preparation Method on the Photoactivity of Crystalline Titanium Dioxide Particles. [28]

Watson และคณะ [28] ได้ศึกษาเรื่องอิทธิพลของวิธีการสังเคราะห์ในปฏิกิริยาซึ่งไวต่อแสงของผลึกอนุภาค TiO_2 โดยเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการแอลคอกไซด์แบบดั้งเดิม (Alkoxide Process) และกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรด (Acidified Alkoxide Process) พบว่ากระบวนการแอลคอกไซด์แบบดั้งเดิม มีการเปลี่ยนแปลงจาก TiO_2 ที่เป็นออสัณฐาน ไปอยู่ในรูปของเฟสอนาเทส ส่วนกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรดมีการสร้างตัวของรูไทล์ที่อุณหภูมิ 60 °C และอนาเทสที่อุณหภูมิ 90 °C ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยการเตรียมภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างผลึกของแต่ละเฟสต่างกัน ซึ่งทั้งสองกระบวนการนี้ ได้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญได้แก่ พื้นที่ผิวขนาดรูพรุนภายในที่แตกต่างกัน ส่วนทางด้านเทคนิคการล้างตะกอนพบว่า มีผลกับปฏิกิริยาทางแสง เนื่องจากพื้นที่ผิวของผลึกนาโนมีความสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกซึ่งบ่อยครั้งที่มีการดูดซับสิ่งเจือปนบนพื้นผิวนั่นเอง



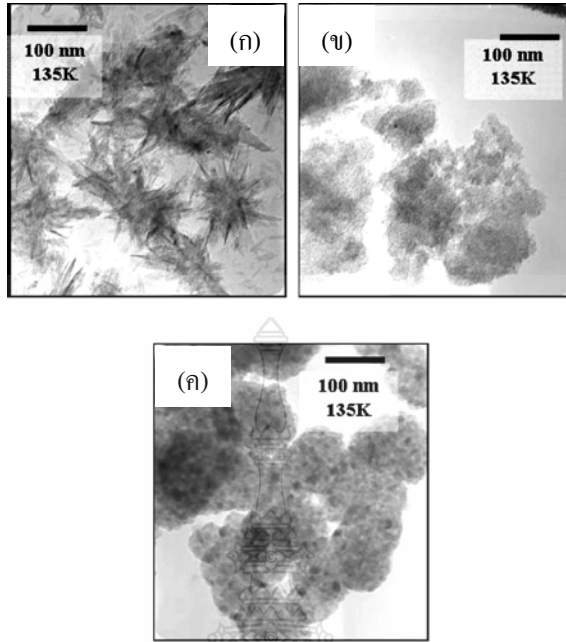
(ก) ในสภาพกรดที่ 60 °C (ข) ในสภาพกรดที่ 90 °C (ค) ผ่านการให้ความร้อนที่ 400 °C, 3 ชั่วโมง

รูปที่ 2.23 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่างที่ได้จากกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาวะต่าง ๆ [28]

ตารางที่ 2.2 รายละเอียดและคุณลักษณะตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่เตรียมโดยกระบวนการแอลคอกไซด์แบบดั้งเดิมและกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรด

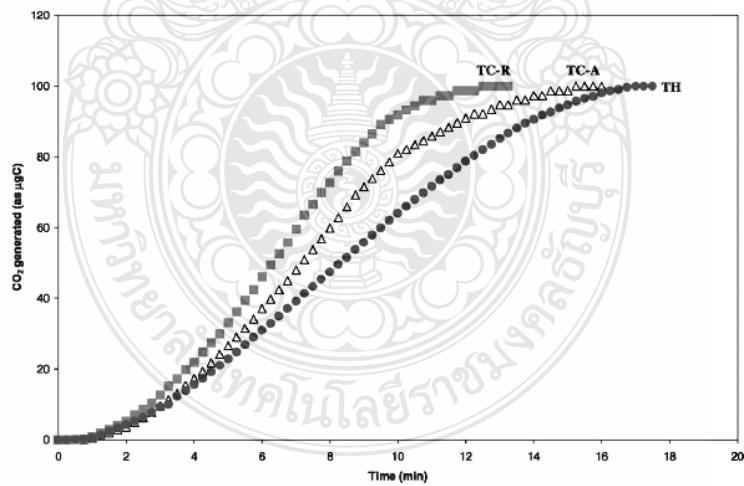
Sample code	Sample description	Effective diameter (nm)	Specific surface area (m ² /g)	Interpore size (nm)
TC-R ^a	TiO ₂ , rutile, prepared by the acidified alkoxide process, synthesis at 60 °C	150	95	16.4
TC-A ^a	TiO ₂ , anatase, prepared by the acidified alkoxide process, by synthesis at 90 °C	200	299	3.5
TH ^a	TiO ₂ , anatase, prepared by conventional alkoxide process, calcined at 450 °C for 3 h	600	39	N/A

^a All samples were washed using solvent, followed by centrifugation and redispersion.



(ก) ปรากฏเฟสรูไทล์ (ข) ปรากฏเฟสอนาเทส (ค) กระบวนการแอลคอกไซด์แบบดั้งเดิม

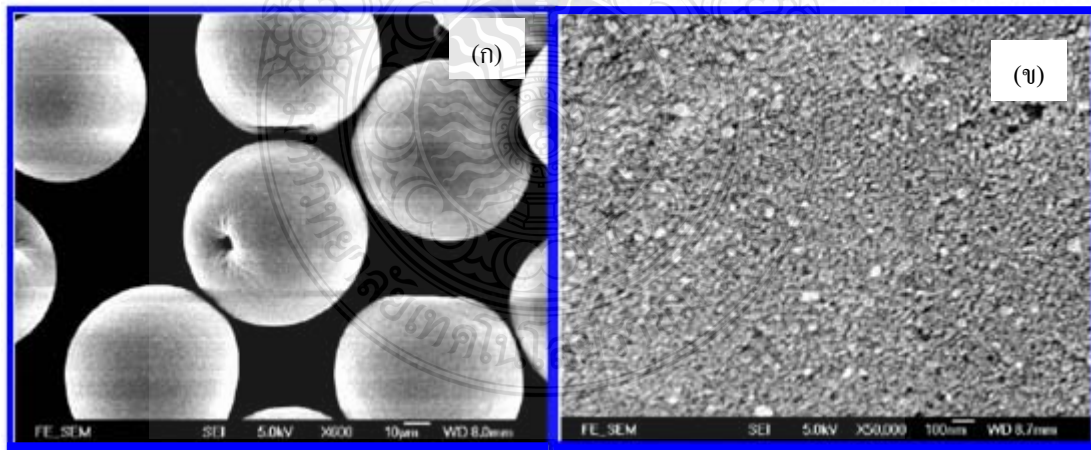
รูปที่ 2.24 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างจากกระบวนการแอลคอกไซด์ในสภาพกรดที่อุณหภูมิต่ำ [28]



รูปที่ 2.25 ผลการทดสอบการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างที่เตรียมได้ที่มีรายละเอียดดังตารางที่ 2.2 [28]

2.1.9 Photocatalytic Oxidation Using a New Catalysts TiO₂ Microspheres for Water and Wastewater Treatment. [29]

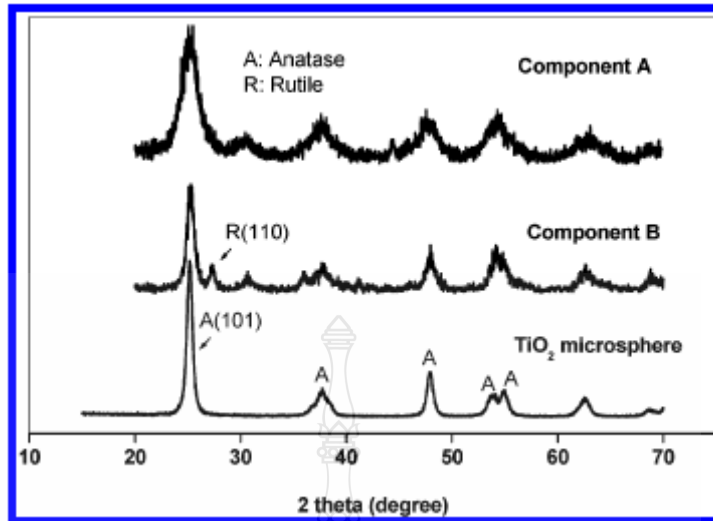
Cheng และ Tong [29] ได้ศึกษาเรื่องปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ TiO₂ ที่มีลักษณะทรงกลมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดน้ำเสีย TiO₂ ทรงกลม (TiO₂-Microsphere) สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการซอลสเปรย์แคลซิเนชัน (Sol-Spraying-Calcination) และมีเตตระบิวทิลไททานेटเป็นสารตั้งต้นซึ่งละลายในเอทานอลบริสุทธิ์และสารละลายกรดไนตริก ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในการหาลักษณะเฉพาะซึ่งขนาดอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างกลม และมีขนาดอนุภาคประมาณ 30-160 nm ในขณะที่การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า TiO₂ มีขนาดอนุภาคเป็น 8.1 nm ทำการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยใช้กรดซาลิไซลิก (Salicylic Acid) (SA) และ กรดซัลโฟซาลิไซลิก (Sulfosalicylic Acid) (SSA) ซึ่งเป็นสารประกอบอะโรมาติก และเปรียบเทียบปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันคือ ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ T-TiO₂ (อะนาทาส 89.4% พื้นที่ผิว 56.7 m²/g และขนาดอนุภาค 9.6 nm) ใช้ M- TiO₂ ซึ่งสังเคราะห์ได้ด้วยการใช้สารตั้งต้นเหมือนกันแต่ไม่มีการสเปรย์ และ TiO₂ ทรงกลม พบว่าปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกใน SSA มีการดูดกลืนมากกว่า 90% เมื่อไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการดูดกลืน 33.9% ใน SA และ 19% ใน SSA เมื่อใช้ M- TiO₂ และ T-TiO₂ พบว่ามีการดูดกลืนในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกมากที่สุด



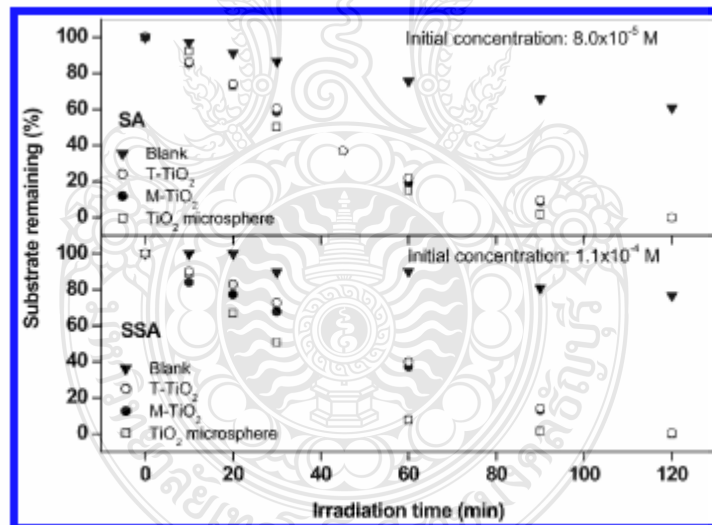
(ก) ที่กำลังขยาย 600 เท่า

(ข) ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

รูปที่ 2.26 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง TiO₂ ที่มีรูปร่างแบบทรงกลม [29]



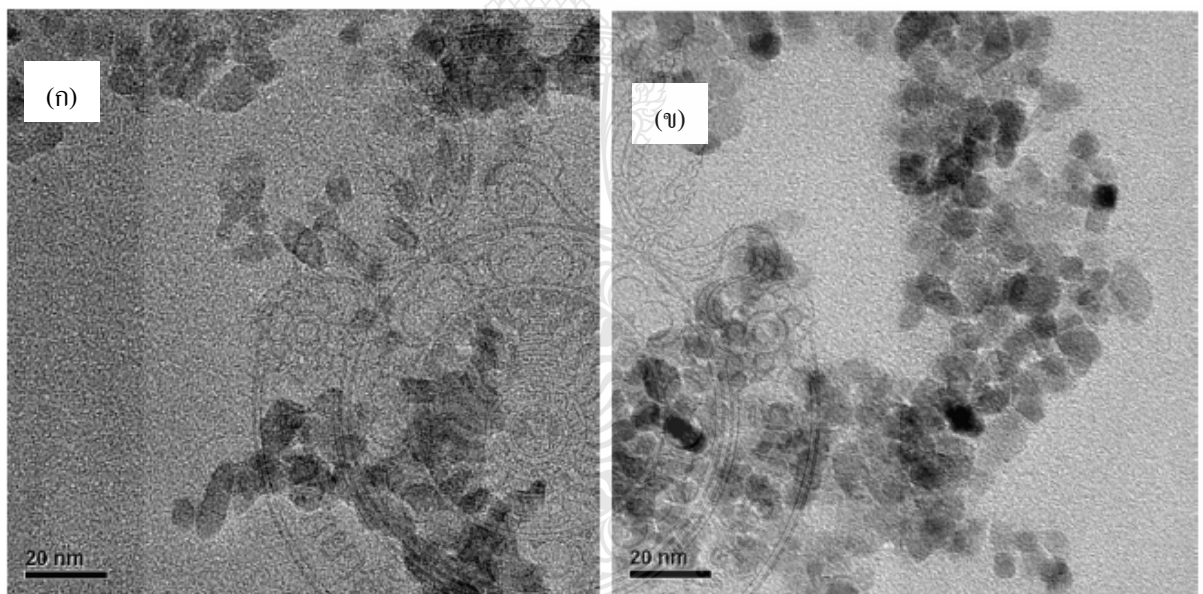
รูปที่ 2.27 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่าง TiO_2 ที่มีรูปร่างแบบทรงกลมและองค์ประกอบของสารตั้งต้น [29]



รูปที่ 2.28 การสลายตัวทางแสงของกรดซาลิซิลิก (SA) และ กรดซัลโฟซาลิซิลิก (SSA) เมื่อใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยา TiO_2 ที่แตกต่างกัน [29]

2.1.10 Low Temperature Hydrothermal Synthesis of N-doped TiO₂ Photocatalyst with High Visible-light Activity. [30]

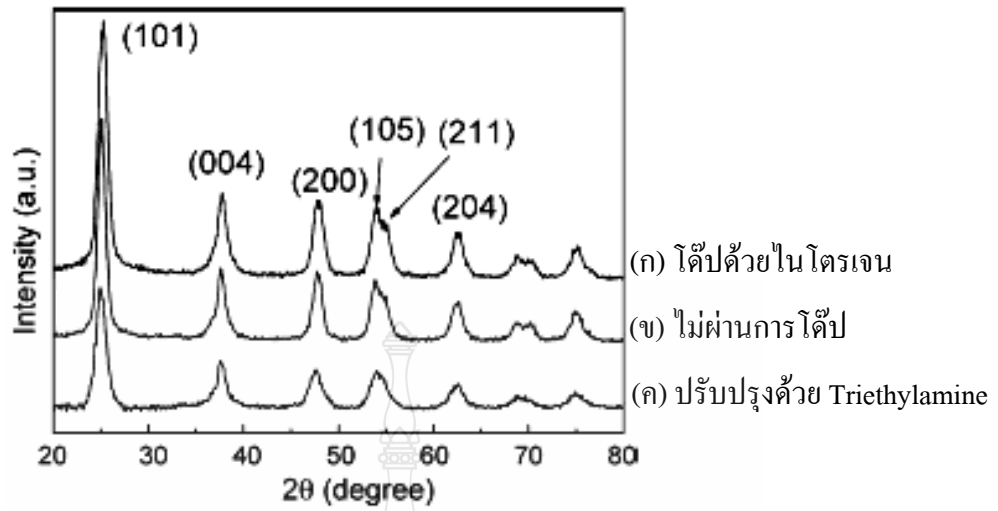
Deyong Wu และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไนโตรเจนโด๊ป TiO₂ ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับการกระตุ้นปฏิกิริยาทางแสงที่สายตามองเห็น ในการสังเคราะห์นั้นขั้นแรกพวกเขาได้ทำเป็น Nano-Sol ก่อนหลังจากนั้นจึงทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ คือ 120, 140, และ 160 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองพวกเขาพบว่า อนุภาคนาโน TiO₂ ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนสามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่สายตามองเห็น (400-700 nm) อย่างเห็นได้ชัด ตัวอย่างที่เตรียมได้มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO₂ เซิงพาณิชย์ (P-25) และ TiO₂ ที่ไม่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจนอย่างเห็นได้ชัดและพวกเขายังพบอีกว่า การกระตุ้นปฏิกิริยาในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ลดลงในระหว่างกระบวนการเตรียม



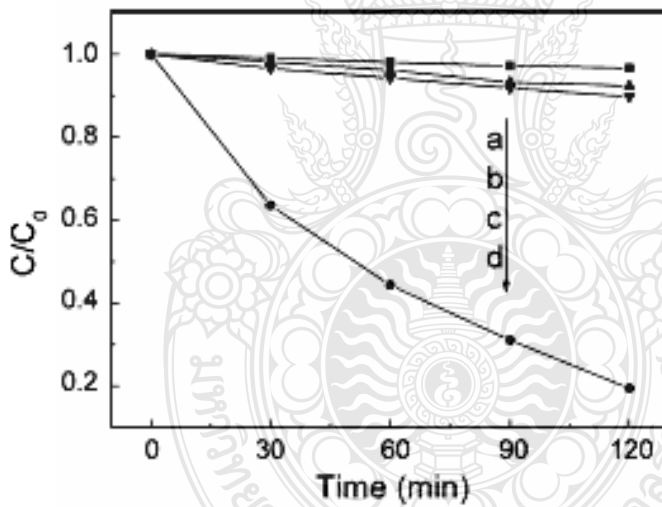
(ก) TiO₂

(ข) Nitrogen โด๊ป TiO₂

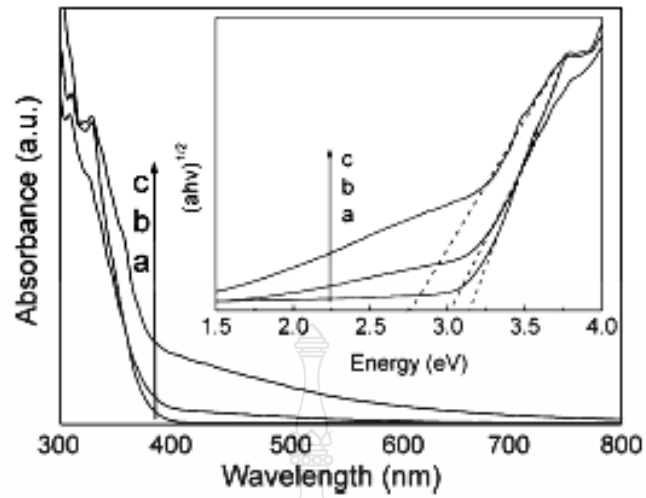
รูปที่ 2.29 ภาพถ่าย TEM กำลังขยายสูง [30]



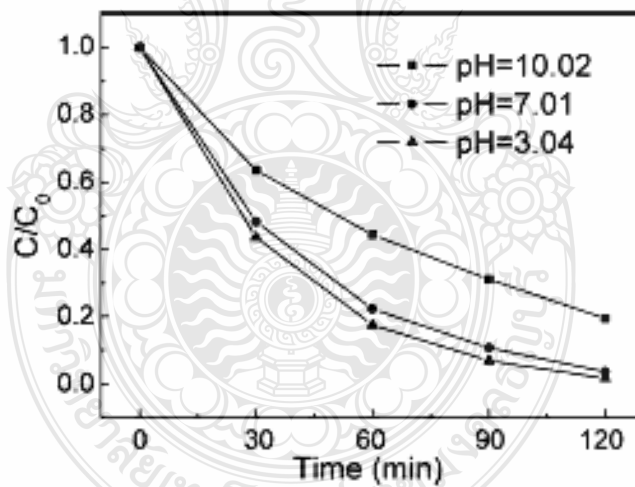
รูปที่ 2.30 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของ TiO_2 ที่สภาวะต่างกัน [30]



รูปที่ 2.31 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายสีของ Methyl Orange (MO) ภายใต้แสงที่สายตามองเห็น โดยใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยาที่ต่างกันเมื่อ a = P-25, b = TiO_2 ที่ไม่ผ่านการไล่ปด้วยไนโตรเจน, c = TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Triethylamine (TEA), และ d = TiO_2 ที่ผ่านการไล่ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) [30]



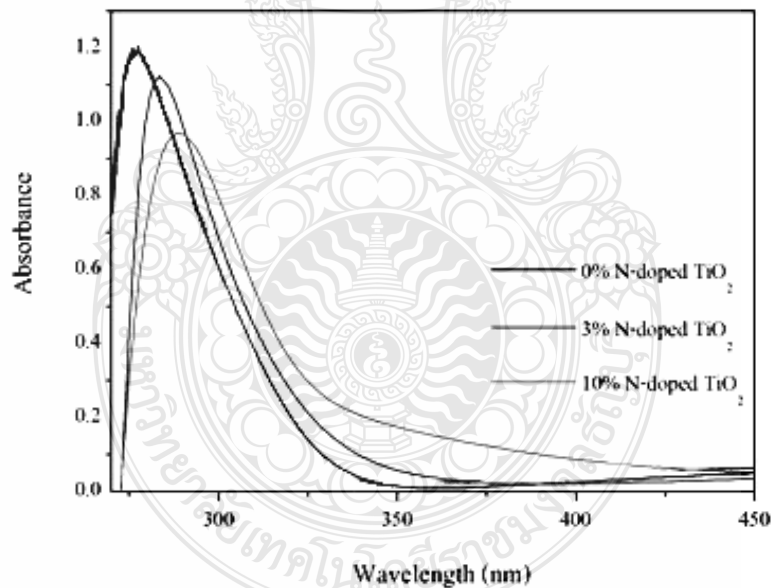
รูปที่ 2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเมื่อ a = TiO_2 ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Triethylamine (TEA), b = TiO_2 ที่ไม่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน, และ c = TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) [30]



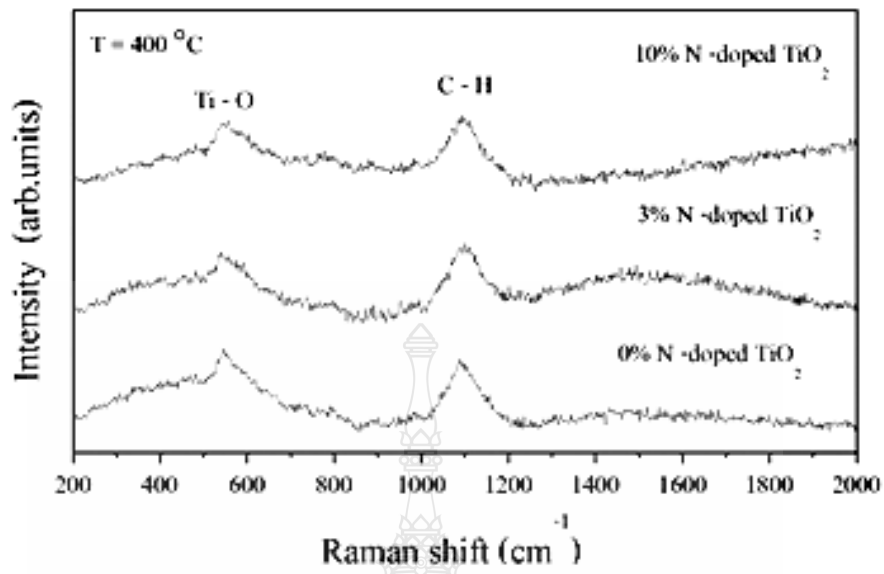
รูปที่ 2.33 ผลกระทบของค่า pH ต่อสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของ TiO_2 ที่ผ่านการได้ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) [30]

2.1.11 Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Spin Coating Process. [31]

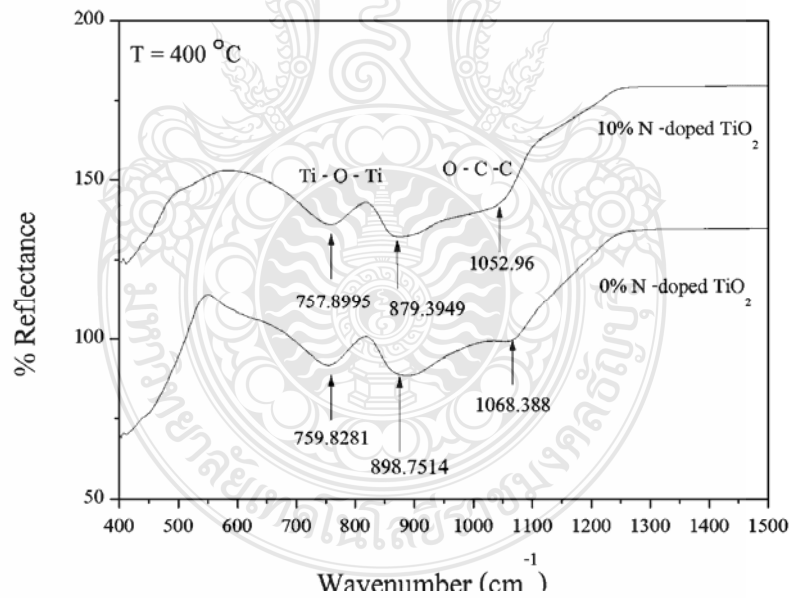
W. Mekprasart และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของการโด๊ปไนโตรเจนต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของฟิล์มบาง TiO₂ ที่เตรียมด้วยกระบวนการ Spin Coating ซึ่งในการเตรียมตัวอย่างนั้นพวกเขาได้กำหนดตัวแปรคือ อัตราส่วนของการโด๊ปไนโตรเจนในเนื้อพื้น TiO₂ โดยพวกเขากำหนดไว้ที่ 0, 3, และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดลองพวกเขาพบว่าเมื่อโด๊ป TiO₂ ด้วยไนโตรเจนสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้จะเลื่อนไปสู่บริเวณแสงในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (Visible Region) และจากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค RAMAN Spectroscopy และ FTIR พบว่าฟิล์มบาง TiO₂ ที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนยังคงมีรูปแบบจากการวิเคราะห์เหมือนกับรูปแบบของฟิล์มบาง TiO₂ ที่ไม่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจนซึ่งเป็นผลมาจากการแทนที่ที่ไม่สมบูรณ์ของไนโตรเจนในพันธะของ Ti และ O



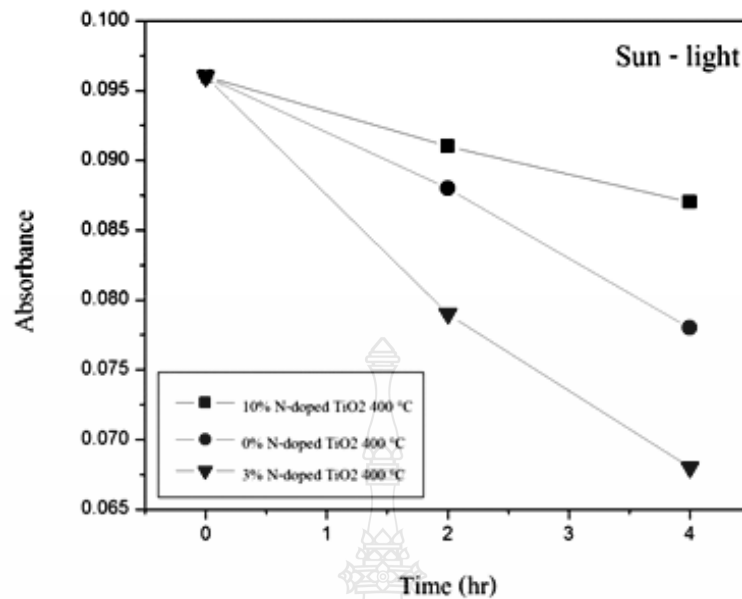
รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ TiO₂ ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO₂) ที่ปริมาณต่าง ๆ [31]



รูปที่ 2.35 Raman สเปกตรัมของ TiO_2 ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่าง ๆ [30]



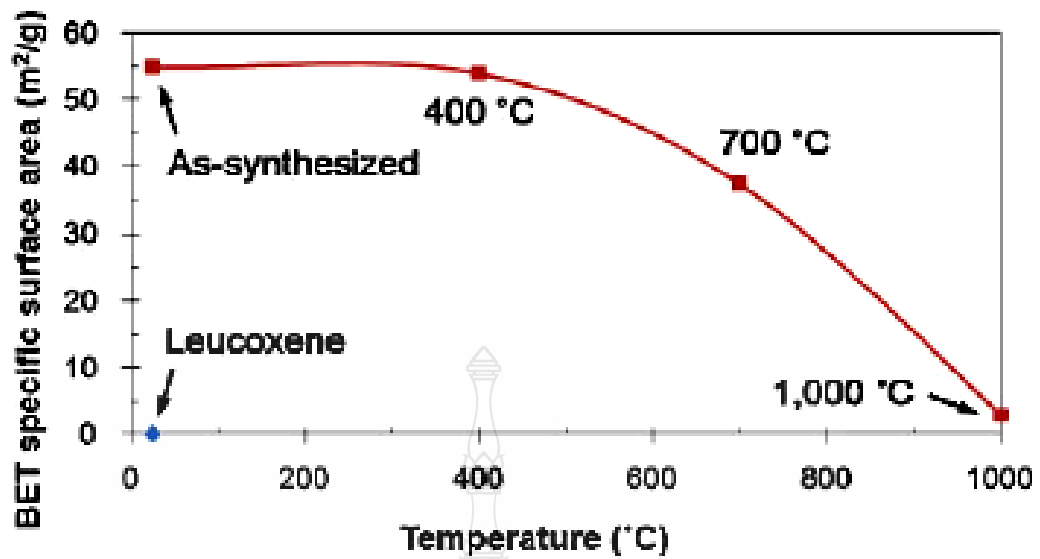
รูปที่ 2.36 FTIR สเปกตรัมของ TiO_2 ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO_2) ที่ปริมาณต่างกัน [30]



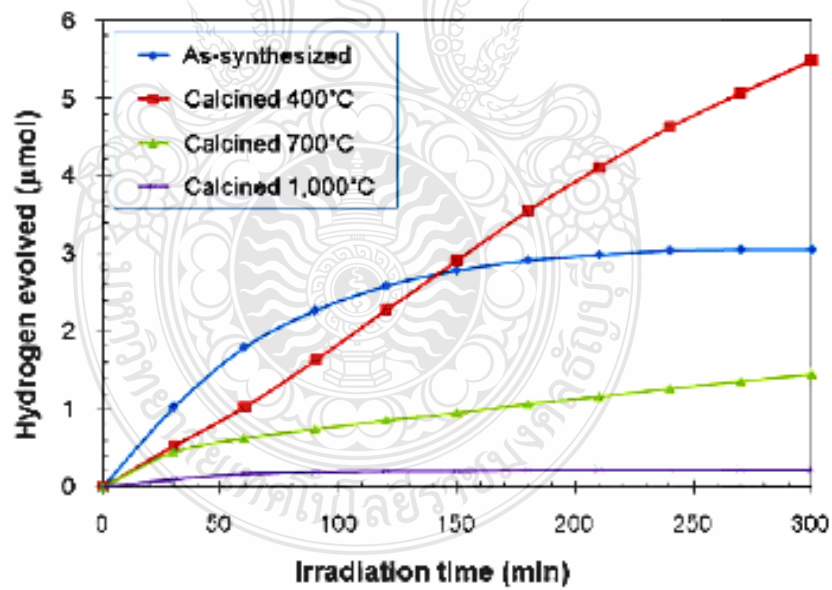
รูปที่ 2.37 การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการสลายตัวของ Rhodamine B (RhB) ภายใต้แสงอาทิตย์ของ TiO₂ ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (N- TiO₂) ที่ปริมาณต่างๆ [31]

2.1.12 Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Applications. [18]

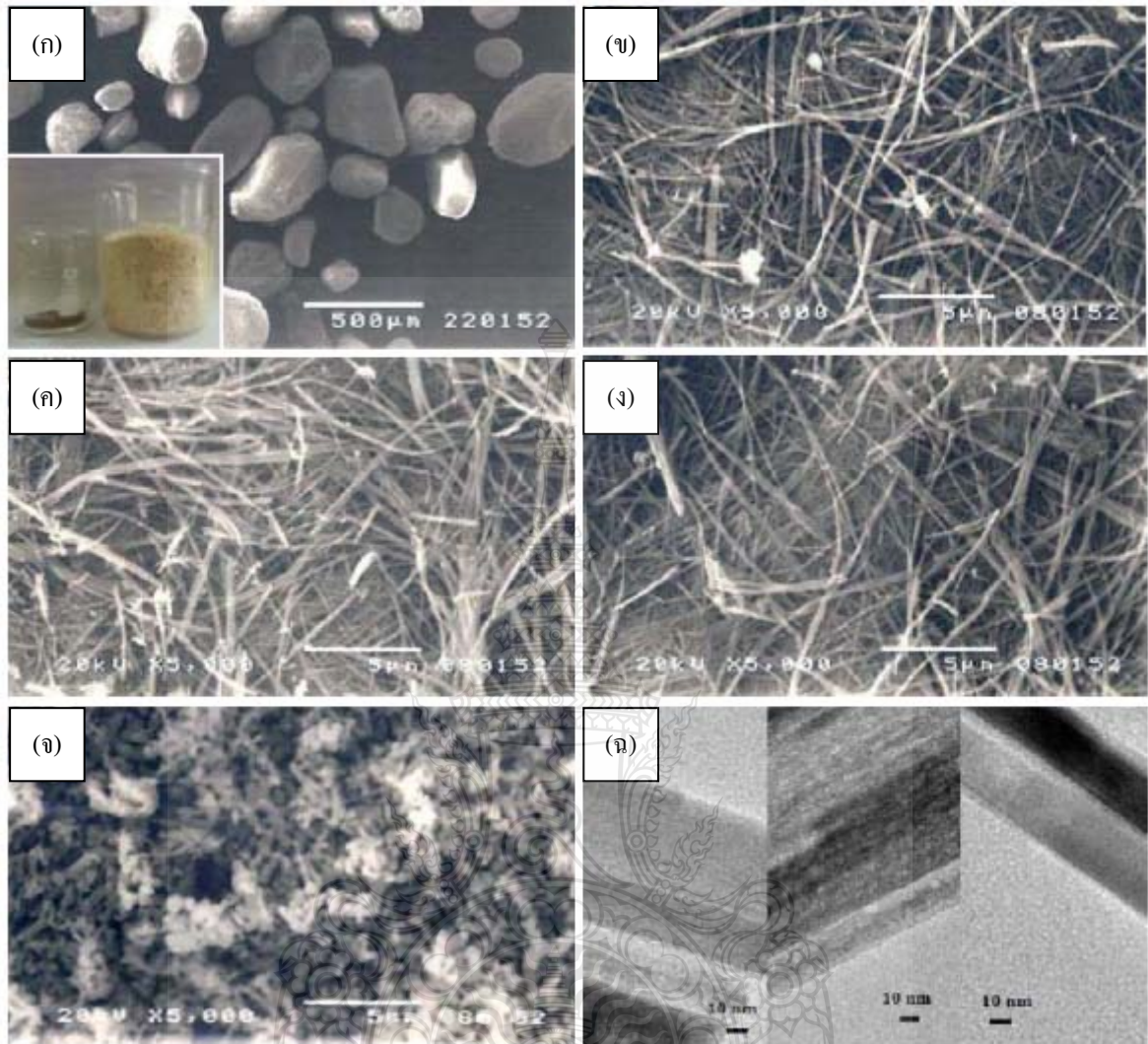
Sorapong Pavasupree และคณะ [18] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสร้างและการนำไปใช้ประโยชน์ของเส้นใยนาโนไททานเนียมจากแร่ลูโคซีนในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ในงานวิจัยนี้พวกเขาได้เตรียมเส้นใยนาโนโดยใช้แร่ลูโคซีนเป็นวัตถุดิบตั้งต้นและเตรียมโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งตัวแปรที่สำคัญในงานนี้คือ อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ ซึ่งจากผลการทดลองพวกเขาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นผลึกและมีความเป็นเชิงเส้นตรงสูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากวัตถุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัวและเมื่อนำเส้นใยนาโนที่ได้ไปผ่านการปรับปรุงทางความร้อนพบว่าเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนที่ 400 °C จะให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุดแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการปรับปรุงโดยความร้อนสูงขึ้นทำให้สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาลดลงทั้งนี้เกิดจากการที่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงนั่นเอง และเมื่อนำเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนไปผสมกับนาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25) แล้วนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงพบว่าให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.38 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific Surface Area) ของแร่ลูโคซีนวัตถุคิบัตั้งต้น, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 400, 700, และ 1,000 °C [18]

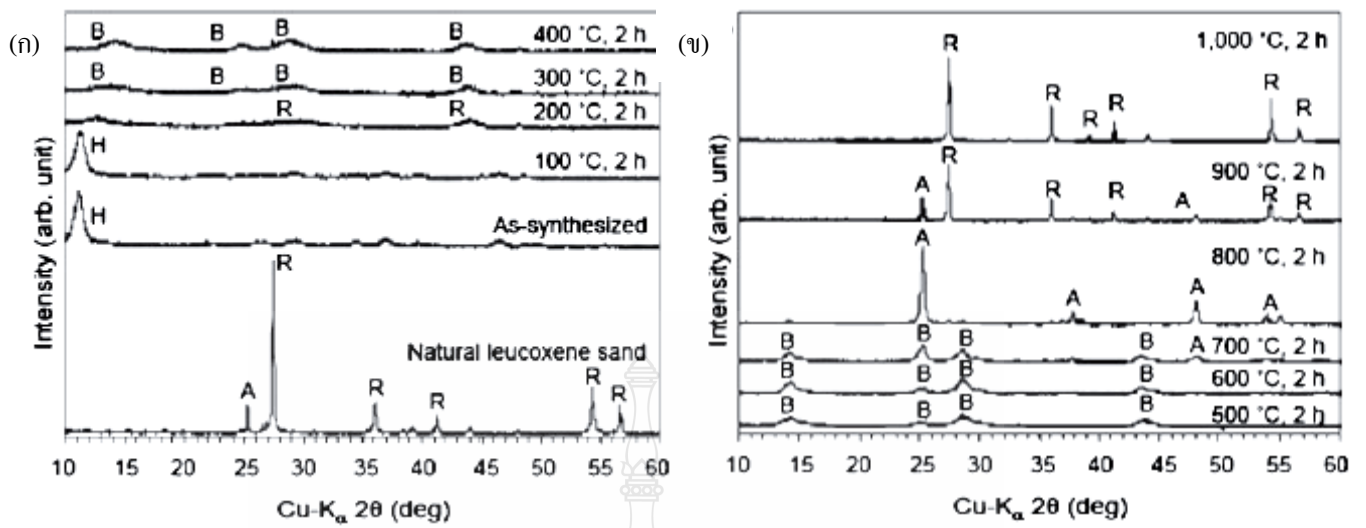


รูปที่ 2.39 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนของเส้นใยนาโนและเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ [18]



(ก) แร่ลิวโคซัน (ข) เส้นใยนาโน (ค) 400 °C (ง) 700 °C
 (จ) 1000 °C (ฉ) 400 °C และ 700 °C (จากซ้ายไปขวา)

รูปที่ 2.40 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของวัตถุดิบตั้งต้น, เส้นใยนาโนและเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง [30]



(ก) แร่ลูโคซีน, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 100-400 °C

(ข) เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 500-1000 °C

รูปที่ 2.41 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของตัวอย่าง [18]

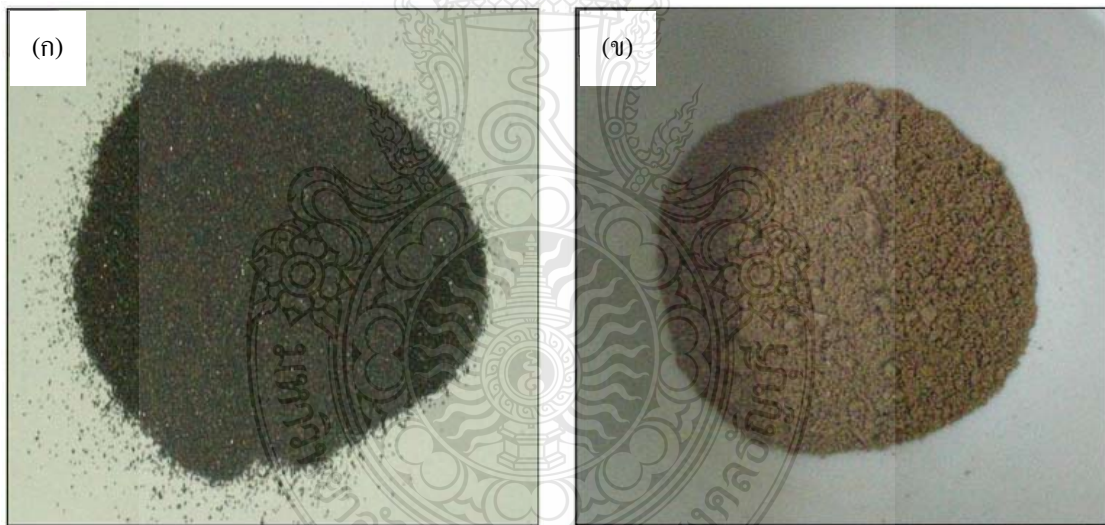
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่สร้างขึ้นจากเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ 400, 700, และ 1000 °C และ TiO₂ เซิงพาณิชย์ P-25 ที่เป็นตัวอ้างอิงและวัสดุประกอบแต่งระหว่าง TiO₂ เซิงพาณิชย์ P-25 กับเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 400 °C

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
As-synthesized fibers	0.04	0.28	0.24	0.003
Nanofibers calcined at 400 °C	0.19	0.56	0.69	0.074
Nanofibers calcined at 700 °C	0.07	0.35	0.37	0.009
Nanofibers calcined at 1,000 °C	0.05	0.33	0.38	0.006
P25	12.63	0.74	0.67	6.222
P25/400 °C -calcined nanofibers	14.41	0.71	0.68	6.958

2.1.13 Simple Hydrothermal Preparation of Nanofibers from a Natural Ilmenite Mineral.

[19]

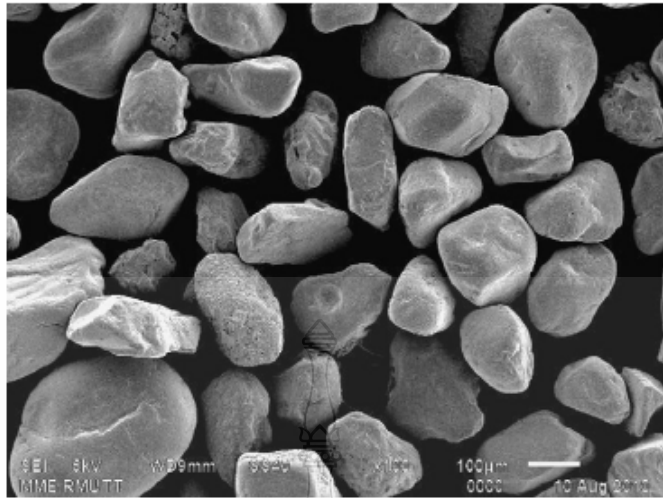
Athapon Simpraditpan และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาเรื่องการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่อิลเมไนต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ในการศึกษาครั้งนี้พวกเขาได้ใช้แร่อิลเมไนต์จากธรรมชาติเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมีตัวแปรที่สำคัญคือ อุณหภูมิ, เวลาในการสังเคราะห์, และความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งจากผลการทดลองพวกเขาพบว่าหลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นเชิงเส้นตรงและมีความเป็นผลึกสูง ในโครงร่างผลึกปรากฏชั้นของไฮโดรเจนไททานเนต ($H_2Ti_xO_{2x+1}$) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวเมื่อเทียบกับแร่อิลเมไนต์ที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้น และจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการตอบสนองการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-500 nm ซึ่งมีสาเหตุมาจากองค์ประกอบของเหล็กที่มีอยู่ในแร่อิลเมไนต์โดยธรรมชาติ



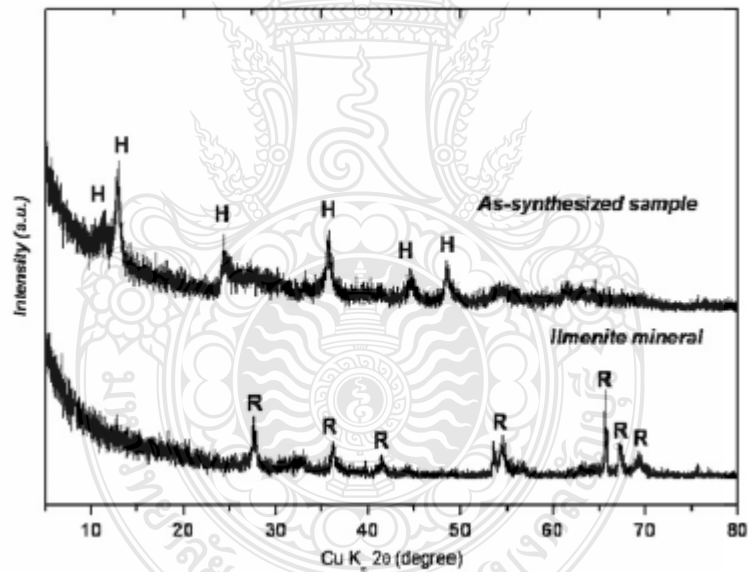
(ก) แร่อิลเมไนต์

(ข) วัสดุนาโนจากแร่อิลเมไนต์

รูปที่ 2.42 วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้ [19]



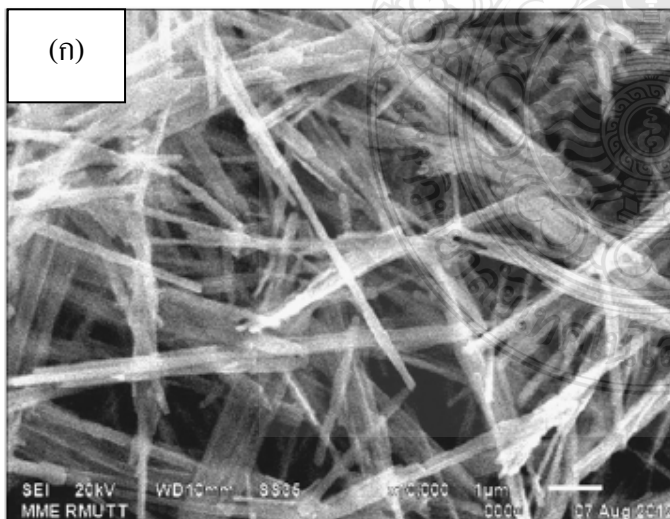
รูปที่ 2.43 ภาพถ่าย SEM ของแร่อิลเมไนต์ที่วัดฤดูบั้งต้น [19]



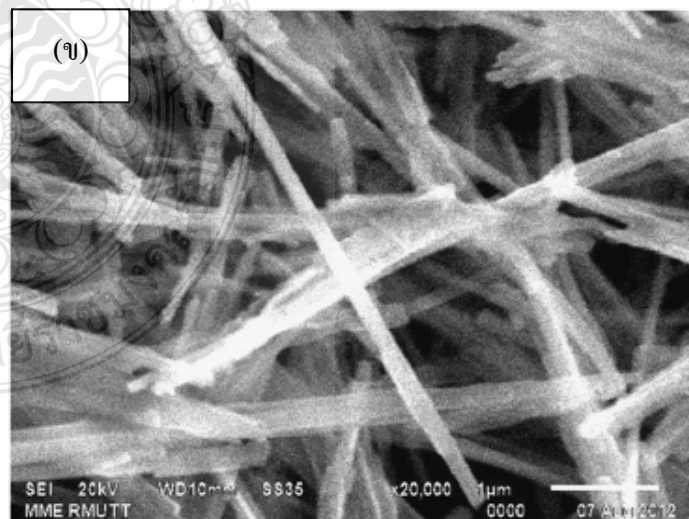
รูปที่ 2.44 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของแร่อิลเมไนต์ที่วัดฤดูบั้งต้น และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ เมื่อ H = Hydrogen Titanate, และ R = Rutile TiO_2 [19]

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของแร่อิลเมไนต์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้

Oxide	Ilmenite Mineral	As-Synthesized
TiO ₂	66.99	76.21
Fe ₂ O ₃	24.01	21.80
Al ₂ O ₃	3.38	0.12
SiO ₂	2.11	0.30
MnO	0.82	0.68
ThO ₂	0.64	0.01
ZrO ₂	0.62	0.12
MgO	0.27	0.09
Cr ₂ O ₃	0.26	<0.01
P ₂ O ₅	0.25	<0.01
SO ₃	0.15	0.05
Y ₂ O ₃	0.09	-
ZnO	<0.01	<0.01
Nb ₂ O ₅	0.24	0.15
CaO	0.16	0.08

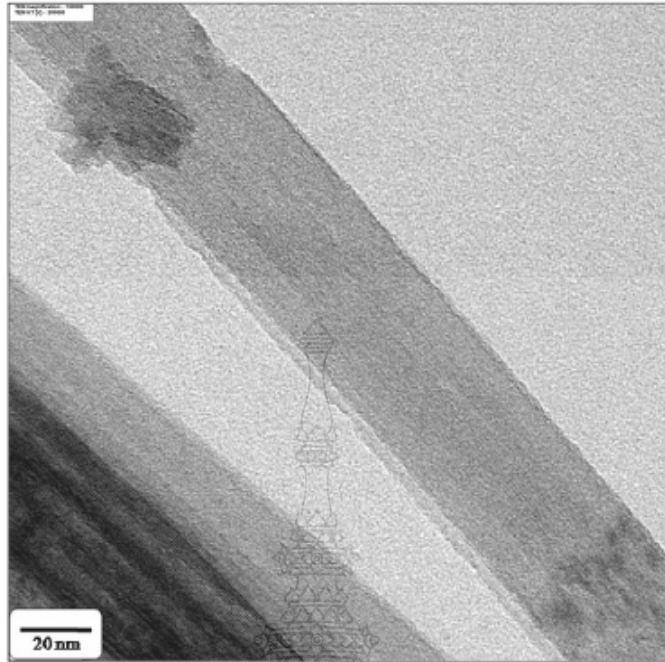


(ก) กำลังขยาย 10,000 เท่า



(ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

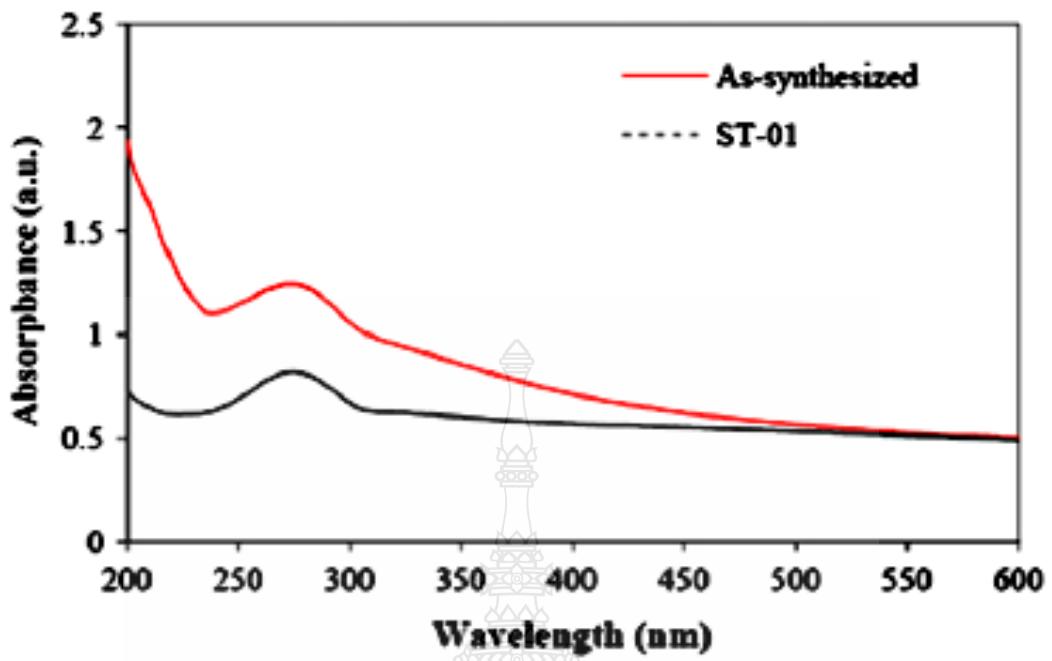
รูปที่ 2.45 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ [19]



รูปที่ 2.46 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า [19]

ตารางที่ 2.5 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific Surface Area) ของแร่อิลเมไนต์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้

Samples	BET Specific Surface Area (m ² /g)
Starting Ilmenite Mineral	0
As-Synthesized	~49



รูปที่ 2.47 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และ TiO_2 เซิงพาณิชย์ ST-01 [19]



ตารางที่ 2.6 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร/วิธีการ	ผลการทดลอง
Suzuki และคณะ [21]	ศึกษาการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)	อุณหภูมิ, เวลา, สภาพการกวนสาร/กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	1. เวลาในการสังเคราะห์สั้นและปราศจากการกวนเส้นใยที่ได้เกาะกันเป็นกลุ่มและบางส่วนเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ 2. เวลาในการสังเคราะห์นานและมีการกวนเส้นใยที่ได้จะมีความเป็นเส้นตรงและมีความบริสุทธิ์สูง
Sorapong Pavasupree และคณะ [22]	ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตที่มีเฟสของ Titanate, TiO ₂ (B) และ Anatase ซึ่งสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	อุณหภูมิ, เวลา, ความเข้มข้นสารละลาย/กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	1. เมื่อผ่านการปรับปรุงด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 200-400 °C พบผลึกแบบ TiO ₂ (B) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 500-600 °C โครงร่างผลึกผสมกันระหว่าง TiO ₂ (B) และ Anatase ที่ 700-800 °C เฟสของอนาเทสเด่นชัดขึ้นที่ 1000 °C เฟสของรูไทล์ปรากฏ 2. เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูง

ตารางที่ 2.7 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂ (ต่อ)

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร / อุปกรณ์และเครื่องมือ	ผลการทดลอง
T. Mancic และคณะ [23]	ศึกษาเรื่องขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นคือตัวแปรสำหรับการปรับสัณฐานวิทยาจากเส้นใยนาโนเป็นท่อนาโนผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	เวลาในการบดสารตั้งต้น, อุณหภูมิ, เวลาในการสังเคราะห์/ไฮโดรเทอร์มอล	<ol style="list-style-type: none"> 1. ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากการบดสารตั้งต้นที่เวลาน้อย ๆ มีรูปร่างแบบเส้นใยนาโนแต่เมื่อเพิ่มเวลาการบดมากขึ้นผลึกภัณฑ์ที่ได้มีรูปร่างท่อนาโน 2. ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เร็วที่ผ่านการบดเป็นเวลาน้อย ๆ ให้เปอร์เซ็นต์ของ TiO₂ น้อยกว่าผลึกภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เร็วที่ผ่านการบดเป็นเวลานาน
Viriya-empikul และคณะ [24]	ศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของการเตรียมโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่อสัณฐานวิทยาและการเปลี่ยนเฟสระหว่างAnatase-Brookiteในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบใช้ Sonication ร่วมกับไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนไททานิค	ขนาดเฉลี่ยของสารตั้งต้น, อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และพลังงานในการ Sonicate/ไฮโดรเทอร์มอล	<ol style="list-style-type: none"> 1. สารตั้งต้นที่มีขนาดเล็กทำให้ผลึกภัณฑ์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง 2. อุณหภูมิการสังเคราะห์สูงพื้นที่ผิวจำเพาะของผลึกภัณฑ์ลดลง 3. โครงร่างผลึก (Rutile หรือ Anatase) ไม่ปรากฏหลังใช้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ในช่วง 120-180 °C เฟสของ Brookite พบหลังจากใช้การ Sonicated ช่วยในกระบวนการสังเคราะห์

ตารางที่ 2.8 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂ (ต่อ)

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร / อุปกรณ์และเครื่องมือ	ผลการทดลอง
Poudel และคณะ [25]	ศึกษาเรื่องการก่อรูปร่างของท่อนาโน (Nanotubes) ไททาเนียที่มีความเป็นผลึกและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของมันไปสู่ลวดนาโน (Nanowires)	ขนาดอนุภาคสารตั้งต้น, ปริมาณสารละลาย/ไฮโดรเทอร์มอล	<ol style="list-style-type: none"> 1. ความเป็นผลึกของท่อนาโนที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นเป็นผลกระทบจากปริมาณของสารละลาย (Filling Fraction) ในหม้อความดัน 2. เมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีอนุภาคเล็กต้องใช้ความเข้มข้นของกรด HCl ที่ใช้ล้างสูงกว่าการใช้สารตั้งต้นที่มีอนุภาคใหญ่กว่าจึงได้ท่อนาโนที่มีความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์สูง
Tsai และ Teng [26]	ศึกษาการเตรียมท่อนาโน TiO ₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อนุภาคนาโน TiO ₂ เซิงพาณิชย์เป็นสารตั้งต้น	อุณหภูมิในการสังเคราะห์ / ไฮโดรเทอร์มอล	ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินี้ทำให้อนุภาค (Particle) เปลี่ยนไปเป็นแผ่นบาง (Sheet) และท่อ (Tubes) และเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก อนาเทสไปเป็นรูไทล์
Khalil และ Zaki [27]	ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์อนุภาค TiO ₂ ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์	ชนิดของตัวทำละลาย/ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส	<ol style="list-style-type: none"> 1. ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส 2. ผง TiO₂ ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (67-73 m²/g) มีค่ามากกว่า TiO₂ เซิงพาณิชย์ (~50 m²/g)

ตารางที่ 2.9 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂ (ต่อ)

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร / อุปกรณ์และเครื่องมือ	ผลการทดลอง
Watson และคณะ [28]	ศึกษาเรื่องอิทธิพลของวิธีการสังเคราะห์ในปฏิกิริยาซึ่งไวต่อแสงของผลึกอนุภาค TiO ₂ โดยเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการแอลกอฮอล์แบบดั้งเดิมและกระบวนการแอลกอฮอล์ในสภาพกรด	ชนิดของกระบวนการสังเคราะห์	<ol style="list-style-type: none"> 1. การเตรียมภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างผลึกของแต่ละเฟสต่างกัน 2. เทคนิคการล้างตะกอนพบว่า มีผลกับปฏิกิริยาแสง เนื่องจากที่ผิวของผลึกนาโนมีความสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกซึ่งบ่อยครั้งที่มีการดูดซับสิ่งเจือปนบนพื้นผิว
Cheng และ Tong [29]	ศึกษาเรื่องปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกโดยใช้ TiO ₂ ที่มีลักษณะทรงกลมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดน้ำเสีย	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน / กระบวนการซอลสเปย์แคลซิเนชัน	<ol style="list-style-type: none"> 1. ขนาดอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างกลม 2. ปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกใน SSA มีการดูดกลืนมากกว่า 90% เมื่อไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าการดูดกลืน 33.9% ใน SA และ 19% ใน SSA เมื่อใช้ M- TiO₂ และ T-TiO₂ พบว่ามีการดูดกลืนในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิติกมากที่สุด

ตารางที่ 2.10 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂ (ต่อ)

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร / อุปกรณ์และเครื่องมือ	ผลการทดลอง
Deyong Wu และคณะ [30]	ทำการศึกษาการสังเคราะห์ไนโตรเจนได๊ป TiO ₂ ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับการกระตุ้นปฏิกิริยาทางแสงที่สายตามองเห็น	อุณหภูมิการสังเคราะห์ / Nano-Sol, Hydrothermal	<ol style="list-style-type: none"> ตัวอย่างที่เตรียมได้มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25) และ TiO₂ ที่ไม่ผ่านการได๊ปด้วยไนโตรเจน การกระตุ้นปฏิกิริยาในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นเพิ่มขึ้นเมื่อค่า pH ลดลงในระหว่างกระบวนการเตรียม
W. Mekprasart และคณะ [31]	ทำการศึกษาผลกระทบของการได๊ปไนโตรเจนต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของฟิล์มบาง TiO ₂ ที่เตรียมด้วยกระบวนการ Spin Coating	อัตราส่วนไนโตรเจนที่ใช้ได๊ป / กระบวนการ Spin coating	เมื่อได๊ป TiO ₂ ด้วยไนโตรเจนสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้เลื่อนไปสู่บริเวณแสงในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นและจากการแทนที่ที่ไม่สมบูรณ์ของไนโตรเจนในพันธะของ Ti และ O สมบัติทางเคมีของฟิล์มที่ถูกได๊ปและไม่ผ่านการได๊ปไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 2.11 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวถึงการเตรียม TiO₂ (ต่อ)

คณะวิจัย / ปี	วัตถุประสงค์	ตัวแปร / อุปกรณ์และเครื่องมือ	ผลการทดลอง
Sorapong Pavasupree และ คณะ [18]	การสร้างและการนำไปใช้ประโยชน์ของเส้นใยนาโนไททาเนียมจากแร่ลูโคซีนในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง	อุณหภูมิ, เวลาในการสังเคราะห์ / กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	<ol style="list-style-type: none"> 1. เส้นใยนาโนมีความเป็นเชิงเส้นตรงและความเป็นผลึกสูง 2. มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นมากกว่าวัสดุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัว 3. ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเมื่ออุณหภูมิการปรับปรุงทางความร้อนสูงขึ้น 4. ประสิทธิภาพการกระตุ้นปฏิกิริยาทางแสงลดลงเมื่อพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง
Athapon Simpraditpan และ คณะ [19]	ได้ทำการศึกษาเรื่องการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่โอลิเมนไนต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน	อุณหภูมิ, เวลาในการสังเคราะห์, และความเข้มข้นของสารละลาย / กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	<ol style="list-style-type: none"> 1. ผลึกภัณฑ์เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นเชิงเส้นตรงและมีความเป็นผลึกสูง 2. ในโครงร่างผลึกปรากฏชั้นของไฮโดรเจนไททาเนต (H₂Ti_xO_{2x+1}) 3. ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวเมื่อเทียบกับแร่โอลิเมนไนต์ที่เป็นวัสดุดิบตั้งต้น 4. ผลึกภัณฑ์ที่ได้มีการตอบสนองการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-500 nm ซึ่งมีสาเหตุมาจากองค์ประกอบของเหล็กที่มีอยู่ในแร่โอลิเมนไนต์โดยธรรมชาติ

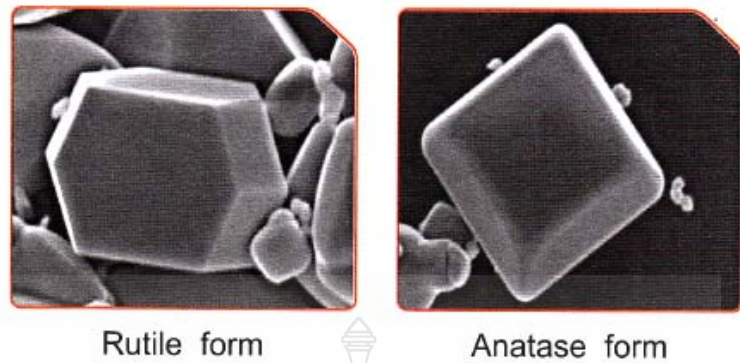
2.2 อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide : TiO₂)

การที่วัสดุมีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าใดก็จะส่งผลให้สัดส่วนของจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้า (Surface) ของอนุภาคยิ่งมากขึ้นเท่านั้น และการที่จำนวนอะตอมที่บริเวณผิวหน้าของ TiO₂ เพิ่มขึ้นมีผลกระทบต่อคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของ TiO₂ ทำให้อนุภาคนาโน TiO₂ มีคุณสมบัติแตกต่างไปจาก TiO₂ ที่มีขนาดอนุภาคหยาบ (Coarse Particle) เช่น เมื่อนำอนุภาคนาโน TiO₂ มาใช้ในครีมกันแดดครีมจะไม่ทิ้งคราบสีขาวของ TiO₂ บนผิวหนังหลังจากทาครีม เป็นต้น



รูปที่ 2.48 ผง TiO₂

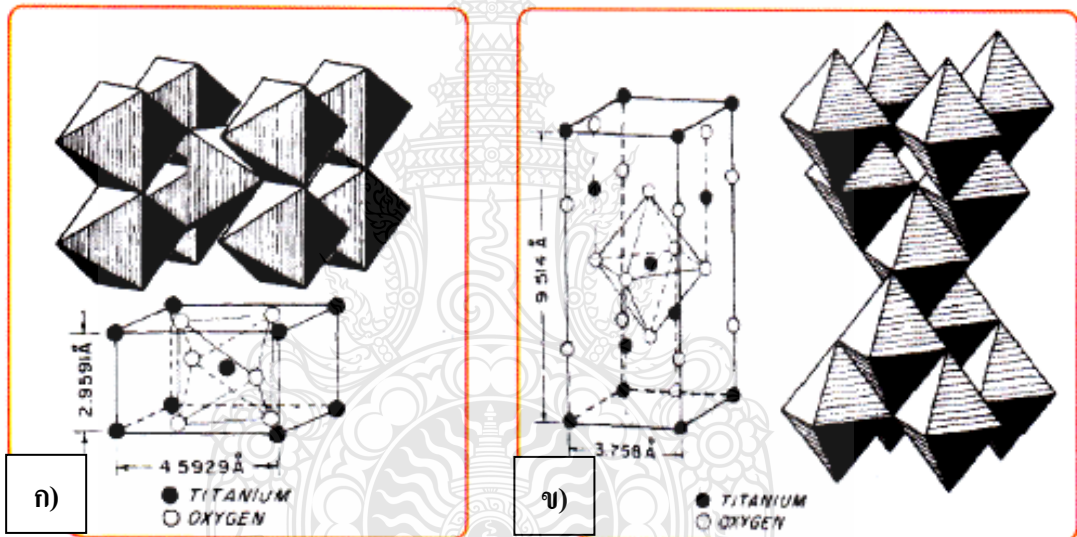
TiO₂ เป็นสารประกอบอินทรีย์ มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าไททาเนีย (Titania) มีลักษณะเป็นผงแป้งละเอียด สีขาว เกิดได้หลายรูปแบบ แต่รูปแบบหลักคือแบบรูไทล์ (Rutile) และแบบอนาเทส (Anatase) [32] TiO₂ ที่อยู่ในเฟสรูไทล์และอนาเทสจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระกอนอล (Tetragonal) ซึ่งประกอบด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดรัล (TiO₆²⁻) มาเชื่อมต่อกันในแต่ละออกตะฮีดรัลนั้นจะประกอบด้วย Ti⁴⁺ อยู่ตรงกลางและถูกล้อมโดย O²⁻ แต่การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรัลในทั้งสองเฟสนั้นจะแตกต่างกันออกไป ในกรณีของเฟสรูไทล์นั้นเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบและมุมของออกตะฮีดรัลในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดรัลจะถูกเชื่อมต่อกันทำให้เกิดเป็นเส้นตรง (Linear Chain) แต่ละเส้นนั้นถูกเชื่อมต่อกันโดยใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน ส่วนในกรณีของเฟสอนาเทสนั้นการเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรัลเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบร่วมกันเท่านั้น การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรัลของเฟสรูไทล์และอนาเทสแสดงดังรูปที่ 2.50



Rutile form

Anatase form

รูปที่ 2.49 ผลึกแบบรูไทล์และอะนาทาสของ TiO_2 [32]



ก)

ข)

(ก) ผลึกแบบรูไทล์

(ข) ผลึกแบบอะนาทาส

รูปที่ 2.50 รูปร่างผลึกของ TiO_2 [32]

เรานิยมนำ TiO_2 มาใช้เป็นตัวให้สีขาว (White Pigment) ในผลิตภัณฑ์หลายชนิด เช่น สี หมึกพิมพ์ สีผสมอาหาร และเครื่องสำอาง ยาสีฟัน พลาสติก เซรามิกส์ แป้งฝุ่น ไรยตัว เป็นต้น นอกจากนี้ TiO_2 ยังมีคุณสมบัติป้องกันแสงจากดวงอาทิตย์ระหว่างช่วงคลื่น 260-700 nm โดยสามารถดูดกลืนแสงยูวี (Ultraviolet Light) และสะท้อนแสงที่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า (Visible Light) ดังรูปที่ 2.51 ดังนั้นผู้ผลิตจึงนิยมนำ TiO_2 มาเป็นส่วนผสมในแป้งแข็งแต่งหน้าและครีมกันแดด เพื่อป้องกันอันตรายของผิวหนังจากแสงแดด โดยทั่วไป TiO_2 จะมีค่าดัชนีหักเหสูงประมาณ 2.5-2.7 และมีคุณสมบัติทึบแสงแต่เมื่ออนุภาค TiO_2 มีขนาดเล็กลงเป็นอนุภาคนาโน (อนุภาคนาโนเล็กกว่า

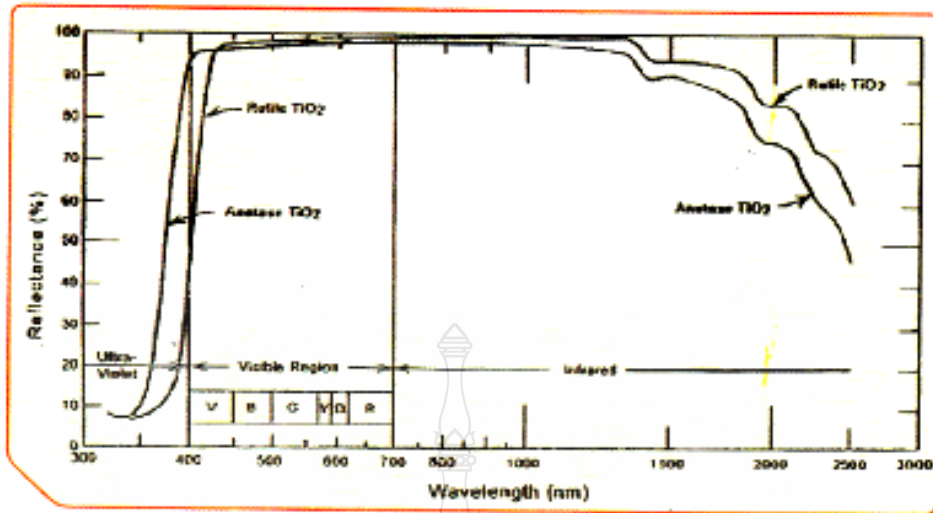
100 nm) หรือที่เรียกว่ามีความละเอียดดีเยี่ยม (Ultrafine) ค่าดัชนีหักเหแสงของ TiO_2 จะเปลี่ยนไป ทำให้คุณสมบัติการดูดกลืนแสงและยอมให้แสงผ่านของอนุภาคนาโนแตกต่างไปจากของอนุภาคหยาบ ดังรูปที่ 2.52 อนุภาคนาโน TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้มากขึ้น และยอมให้แสงที่ความยาวคลื่นระหว่าง 400-700 nm (Visible Light) เกิดการผ่านได้ นอกจากนี้เนื่องจากอนุภาคนาโนของ TiO_2 มีขนาดเล็กการกระเจิงของแสงผ่านอนุภาค TiO_2 จึงเกิดได้มากและทำมุมแคบ (Narrow Angle Scattering) ดังรูปที่ 2.53 ทำให้อนุภาคนาโน TiO_2 มีความโปร่งใสเกิดขึ้น ดังนั้น เมื่อนำอนุภาคนาโน TiO_2 มาใช้ในครีมกันแดด ครีมจะไม่ทิ้งคราบสีขาวของ TiO_2 บนผิวหนังหลังจากทาครีม หรือที่เรียกว่าเป็นครีมกันแดดล่องหน (Invisible Sunscreen)

ตารางที่ 2.12 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของ TiO_2 [33]

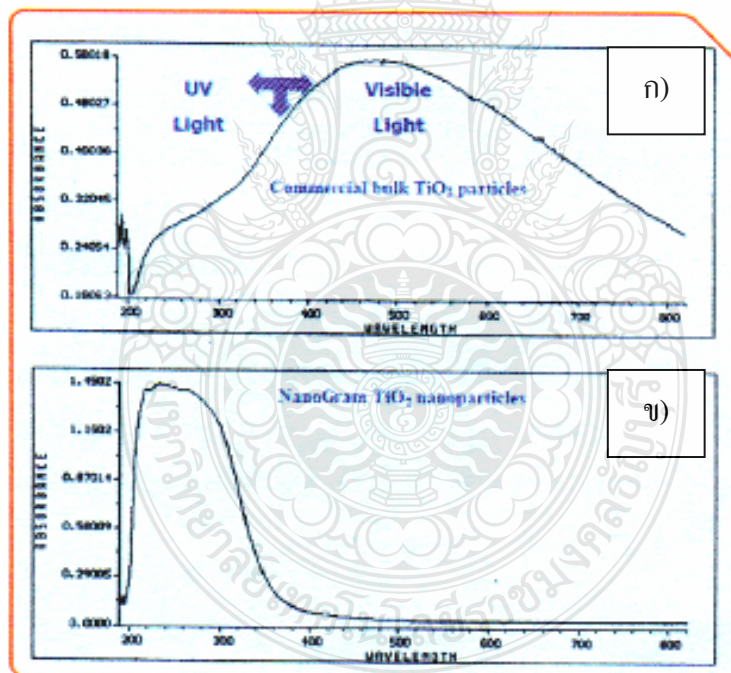
ชื่อ	Titanium dioxide	
สูตรโมเลกุล	TiO_2	
น้ำหนักโมเลกุล	79.9 amu	
ลักษณะและสี	ของแข็งสีขาว	
จุดเดือด	2500 °C	
จุดหลอมเหลว	1830 °C	
สมบัติเฉพาะของเฟส	รูไทล์	อนาเทส
ดัชนีหักเห (Refractive index)	1.903	2.49
ความหนาแน่น (g.cm^{-3})	1.903	3.84

2.2.1 TiO_2 กับคุณสมบัติการเป็นโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalyst) [32]

คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งของ TiO_2 คือการเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีคุณสมบัติพิเศษทางโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalyst) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทอะไลซิส (Photocatalysis) ของ TiO_2 จะเพิ่มมากขึ้น เมื่อนุภาค TiO_2 มีขนาดเล็กลง อันเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ที่เพิ่มขึ้นของอนุภาคนาโน



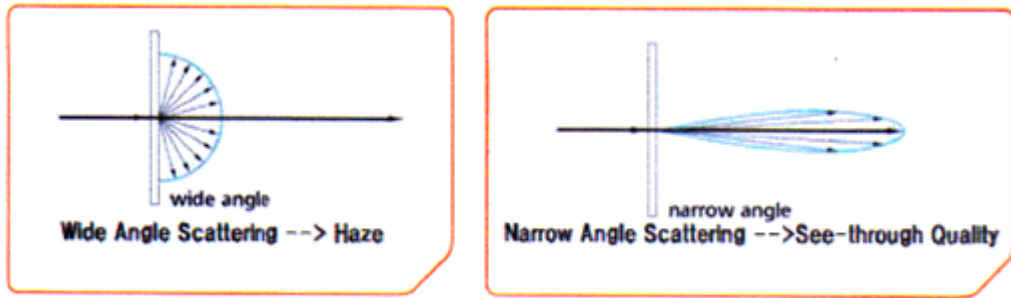
รูปที่ 2.51 การสะท้อนแสงของ TiO_2 [32]



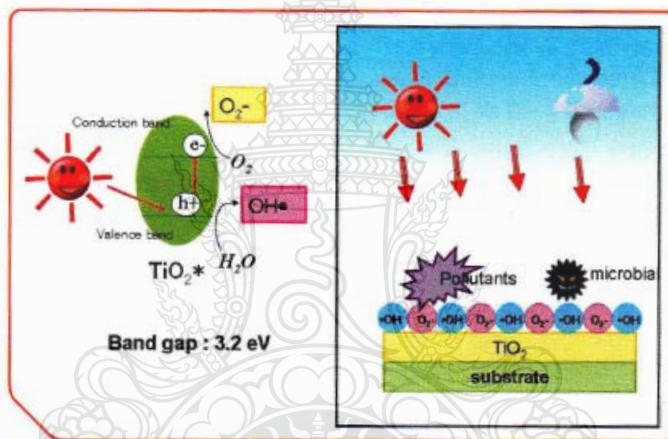
(ก) TiO_2

(ข) อนุภาคนาโน TiO_2

รูปที่ 2.52 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงของ TiO_2 และอนุภาคนาโน TiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.003% ในเอทานอล [32]



รูปที่ 2.53 ลักษณะมุมการกระเจิงของแสงที่ส่งผ่านวัสดุ วัสดุที่มีการกระเจิงของแสงทำมุมแคบจะมีความโปร่งใสเกิดขึ้นหรือที่เรียกว่าซีทรู (See-Through) [32]

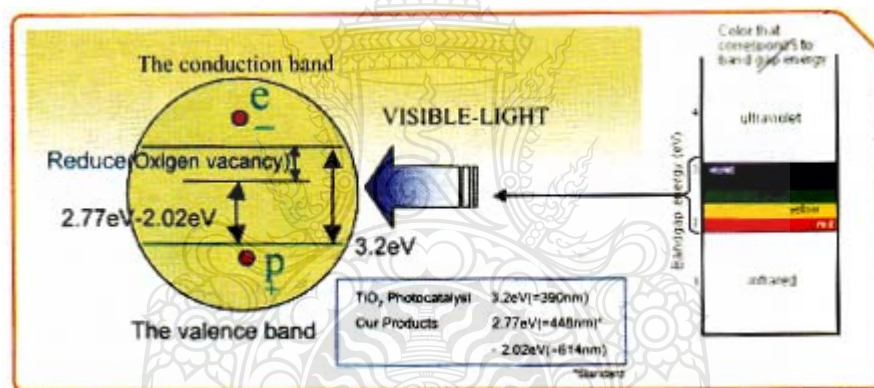


รูปที่ 2.54 การเกิดโฟโตแคทตะไลซิสของ TiO_2 [32]

หลักการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคทตะไลซิสของ TiO_2 สามารถอธิบายอย่างง่าย ๆ ได้ดังนี้ เมื่อ TiO_2 ถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน (Photon) ของแสงที่มีพลังงานมากกว่าค่าแบนด์แก๊ป (Band-Gap) ของตัว TiO_2 ซึ่งปกติจะมีค่าประมาณ 3.2 eV จะทำให้ TiO_2 เกิดคู่อิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ซึ่งคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นนี้จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจน (O_2) และน้ำ เกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (Superoxide Radical, O_2^-) และไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl Radical, $\bullet\text{OH}$) ซึ่งโฮลและอนุภาคที่เกิดขึ้นทั้งสองตัวจะมีประสิทธิภาพสูงมากในการออกซิไดซ์ (High Oxidizing Power) สารอินทรีย์ (Organic Compound) และสารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) ที่เกาะที่ผิวของ TiO_2 (CO_2) และทำให้ผลผลิตสุดท้ายเป็นสารที่ไม่เป็นพิษอันได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ปัจจุบันเราพบว่าปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิสสามารถกำจัดมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมอย่างเช่น ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ออกไซด์ของซัลเฟอร์ (SO_x) ไดออกซิน สารปรอท สารประกอบคลอรีน สารที่ก่อให้เกิดกลิ่นเหม็นหรือกลิ่นไม่พึงประสงค์และสารอันตรายอื่นๆ ในน้ำและอากาศรวมถึงแบคทีเรีย Escherichia Coli, Staphylococcus Aureus, Aspergillus Niger, Pseudomonas Aeruginosa และเชื้อราก็สามารถถูกทำลายได้ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิสของ TiO_2 ได้เช่นกัน

จากการที่ TiO_2 มีค่าแบนด์แก๊ปสูง TiO_2 จึงต้องการพลังงานจากแสงยูวีในการกระตุ้นให้เกิดโฟโตคะตะไลซิส ซึ่งทำให้มีข้อจำกัดในการนำ TiO_2 ไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยและพัฒนา TiO_2 ให้สามารถใช้งานในแสงที่มีความยาวคลื่นที่ยาวขึ้นเช่น แสงจากหลอดไฟ หรือแสงที่สามารถมองเห็นได้ (Visible Light) ดังรูปที่ 2.55 หรือให้สามารถใช้งานในสภาพที่ไม่มีแสงได้ ตัวอย่างเช่น การพัฒนา N-doped TiO_2 และ Apatite-Coated TiO_2 ของสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรมขั้นสูง (AIST) ของประเทศญี่ปุ่น เป็นต้น



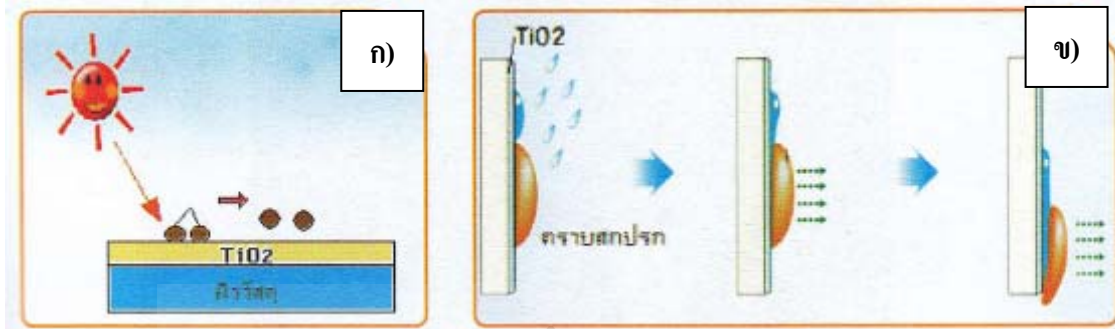
รูปที่ 2.55 การลดค่าพลังงานแบนด์แก๊ปของ TiO_2 โดยการเติมธาตุไนโตรเจนเข้าไป (N-doped TiO_2) ทำให้ค่าแบนด์แก๊ปของ TiO_2 ลดลงจาก 3.2 eV มาอยู่ในช่วง 2.77-2.02 eV TiO_2 จึงสามารถใช้พลังงานจากแสงที่มองเห็นได้ (Visible Light) [32]

2.2.2 การประยุกต์ใช้งานของ TiO_2 [32]

การนำอนุภาคหยาบของ TiO_2 (อนุภาคขนาดใหญ่กว่า 200 nm) มาใช้งานส่วนใหญ่ในปัจจุบันจะใช้เป็นตัวให้สีขาว (White Pigment) แต่การลดขนาดของอนุภาค TiO_2 ลงมาเป็นอนุภาคนาโน (อนุภาคขนาดเล็กกว่า 100 nm) ทำให้การนำ TiO_2 ไปใช้ประโยชน์มีความหลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะทางด้านโฟโตแคตะไลซิส (Photocatalysis) เนื่องจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลซิสจะ

เกิดขึ้นได้มากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคของ TiO_2 เล็กลง เช่น ใช้ในการรักษาสีเงาผิวของอาคารและน้ำ (Air and Water Purification) ใช้ในการกำจัดกลิ่นเหม็น กลิ่นไม่พึงประสงค์ (Deodorization) ใช้ในการยืดอายุการเก็บรักษาอาหาร โดยการสลายสารระเหยง่าย เช่น เอทิลีน ที่มีผลต่อการเน่าเสียของผลิตผลสด เช่น ผักและผลไม้สด นอกจากนี้ เนื่องจาก TiO_2 มีคุณสมบัติในการทำมาสะอาดตนเอง (Self-Cleaning) ดังรูปที่ 2.56 และคุณสมบัติในการเป็นซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก (Superhydrophilic) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง จึงนิยมนำไปใช้ในการเคลือบผิววัสดุและป้องกันการเกิดฝ้าและหยดน้ำบนแผ่นกระจก (Antifog) ดังรูปที่ 2.57 คุณสมบัติที่น่าสนใจอีกอย่างของ TiO_2 คือคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อโรคบนพื้นผิวด้วยตนเอง (Self-Disinfecting) ทำให้ TiO_2 นิยมนำมาใช้ในการเคลือบผิวผลิตภัณฑ์สำหรับโรงพยาบาล ในอุตสาหกรรมอาหาร และในชีวิตประจำวัน เช่น เสื้อผ้า สุขภัณฑ์ในห้องน้ำ เป็นต้น และเนื่องจาก TiO_2 มีคุณสมบัติในการกันแสงและดูดกลืนแสงยูวีได้ดี ทำให้ TiO_2 ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในเครื่องสำอางและครีมกันแดดเพื่อป้องกันผิวจากแสงยูวี ใช้ในการเคลือบผิวผลิตภัณฑ์เพื่อป้องกันอันตรายจากแสงแดด เช่น ใช้เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพหรือเสียหายของพลาสติกที่ใช้กลางแจ้ง (โดนแสงแดดมาก) ใช้เคลือบผิวขวดแก้ว เช่น ขวดเบียร์ ขวดไวน์ เพื่อป้องกันการเกิดเสื่อมสภาพของเครื่องดื่มภายในขวด ใช้ในการทำฟิล์มกันแสง ฟิล์มพลาสติกใสกันแสง ฟิล์มบางเคลือบกระจกอาคาร เป็นต้น นอกจากนี้ ยังมีการนำ TiO_2 ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ อีก เช่น ใช้ในการพัฒนาของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีเชื่อมร่วมกับฟิล์ม TiO_2 (Dye-Sensitized Oxide Solar Cell) หรือใช้เป็นเซ็นเซอร์ (Sensor) ในการวัดความเข้มข้นของก๊าซ เป็นต้น

ในประเทศไทยหน่วยงานระดับมหาวิทยาลัยและสถาบันวิจัยของรัฐหลายแห่ง เช่น จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) และสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ฯลฯ มีความสนใจในการสังเคราะห์และนำ TiO_2 และอนุภาคนาโน TiO_2 มาใช้ประโยชน์ในการรักษาสีเงาผิวของอาคารและน้ำ บำบัดน้ำเสีย ใช้ในการผลิตพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ใช้ประโยชน์ในทางการเกษตรและยืดอายุในการเก็บรักษาอาหาร และใช้ในผลิตภัณฑ์ในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องปรับอากาศ สุขภัณฑ์ในห้องน้ำ เครื่องกรองอากาศ กระจกทำความสะอาดตัวเอง กระจกกันแสง ชุดนักเรียน ภาชนะบรรจุอาหาร และครีมกันแดด เป็นต้น



(ก) TiO_2 สามารถสลายคราบสกปรกต่าง ๆ ได้ทำให้คราบสกปรกหลุดออกจากพื้นผิววัสดุได้ง่าย
 (ข) เมื่อหยดน้ำตกลงบนผิว TiO_2 หยดน้ำจะเปลี่ยนเป็นแผ่นน้ำทำให้สามารถกำจัดคราบสกปรกให้หลุดออกจากผิววัสดุได้ง่าย

รูปที่ 2.56 คุณสมบัติในการทำความสะอาดตัวเอง (Self-Cleaning) ของ TiO_2 [32]



รูปที่ 2.57 คุณสมบัติในการเป็นซันบล็อกของ TiO_2 เมื่อ TiO_2 ถูกแสงหยดน้ำจะเปลี่ยนเป็นแผ่นน้ำเคลือบผิวกระจกอย่างต่อเนื่องจึงทำให้ไม่เกิดฝ้าบนแผ่นกระจก [32]

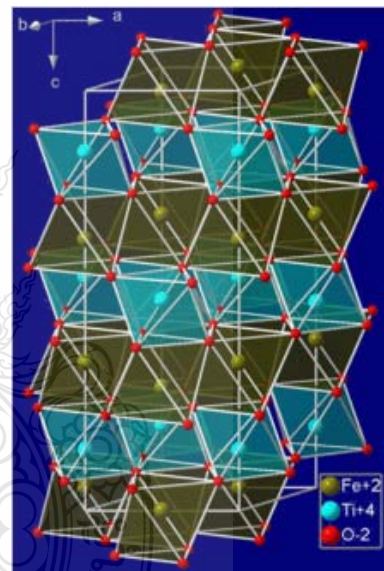
2.3 แร่อิลเมไนท์ (Ilmenite mineral) [34, 35]

อิลเมไนท์ เป็นแร่ที่มีความวาวคล้ายโลหะหรือกึ่งโลหะสีดำแบบเหล็ก (Iron-Black หรือ Steel-Gray) แร่อิลเมไนท์เป็นแร่ที่มีระบบผลึก (Crystal System) แบบ Hexagonal ซึ่งการที่มีผลึกของโลหะไททาเนียมออกไซด์ (Titanium Oxide) ทำให้มีสมบัติทางแม่เหล็ก โดยธรรมชาติแล้ว

องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไทต์จะประกอบด้วย เหล็ก (Fe) แมกนีเซียม (Mg) แมงกานีส (Mn) และ ไททานเนียม (Ti) แต่องค์ประกอบหลักของแร่โอลิเมนไทต์จะอยู่ในรูปของ FeTiO_3 กับองค์ประกอบรองที่อยู่ในรูปโมลเปอร์เซ็นต์ของ Mg และ Mn โอลิเมนไทต์เป็นแร่ที่เหมาะสมสำหรับการผลิต TiO_2 มากที่สุด มี TiO_2 ประกอบอยู่ประมาณ 50 % ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไทต์แสดงดังตารางที่ 2.14 แร่โอลิเมนไทต์มีแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Band Gap Energy) ของ FeTiO_3 ระบุไว้ที่ 2.8 eV แสดงให้เห็นว่า FeTiO_3 เป็นวัสดุที่มีค่า Band Gap ที่กว้างเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านเทคโนโลยี อาทิเช่น เทคโนโลยีสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) แหล่งที่มีการผลิตแร่โอลิเมนไทต์มากที่สุด คือ ประเทศแคนาดา อเมริกาใต้ และ นอร์เวย์



(ก) แร่โอลิเมนไทต์



(ข) โครงร่างผลึก

รูปที่ 2.58 แร่โอลิเมนไทต์และ โครงร่างผลึกของแร่โอลิเมนไทต์ [36]

ตารางที่ 2.13 สมบัติทางกายภาพทั่วไปของแร่ิลเมไนท์ [37]

Physical Properties of Ilmenite	
Color	Black
Streak	Black
Luster	Metallic, Submetallic
Diaphaneity	Opaque
Cleavage	None
Mohs Hardness	5.5 - 6
Specific Gravity	4.7 - 4.8
Distinguishing Characteristics	Streak, Weakly Magnetic
Chemical Composition	Iron Titanium Oxide , $FeTiO_3$, sometimes has significant magnesium and manganese substituting for the iron to yield a composition of $(Fe, Mg, Mn)TiO_3$
Crystal System	Hexagonal

ในกระบวนการผลิตถ่านหิน Anthracite จะถูกนำเข้าสู่เตาหลอมไฟฟ้า (Electric Arc) ขนาดใหญ่และมีการให้พลังงานเพื่อที่จะทำให้แร่ิลเมไนท์นั้นหลอมเหลวอยู่ในรูปน้ำเหล็กและตะกรัน (Slag) ที่อุดมไปด้วย TiO_2 ซึ่งเหล็กนี้สามารถนำไปผ่านกระบวนการถลุงเหล็กเพื่อทำเป็นเหล็กหล่อหรือผงเหล็กต่อไป กระบวนการผลิตที่กล่าวมานั้นเป็นเทคโนโลยีการผลิตทางเคมีที่เรียกว่า Becher Process [34, 35]

ตารางที่ 2.14 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ิลเมไนท์ [38]

Oxide	Ilmenite mineral (%wt)	Oxide	Ilmenite mineral (%wt)
SiO ₂	0.02	Cr ₂ O ₃	0.01
TiO ₂	52.65	FeO	47.35
Al ₂ O ₃	0.06	MnO	0.46
Fe ₂ O ₃	2.22	MgO	2.30
V ₂ O ₃	0.13	Total	100

2.4 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Process) [39]

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลถือเป็นหนึ่งในเครื่องมือที่สำคัญสำหรับกระบวนการผลิตวัสดุขั้นสูง ซึ่งสามารถแปรรูปวัสดุเป็นวัสดุนาโนได้โดยง่ายและสามารถนำไปใช้ได้ในงานหลากหลายด้าน เช่น เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา เซรามิก เวชภัณฑ์ และอีกมากมาย กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่เพียงแต่จะช่วยให้กระบวนการผลิตมีการกระจายตัวที่แคบลงและมีความเป็นเนื้อเดียวกันในอนุภาคนาโนที่สูงแล้ว แต่ยังเป็นหนึ่งในเทคนิคที่น่าสนใจสำหรับกระบวนการนาโนไฮบริดและนาโนคอมโพสิตอีกด้วย โดยหลักการของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล คือ การสังเคราะห์ผลึกสารประกอบด้วยสารละลายภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง

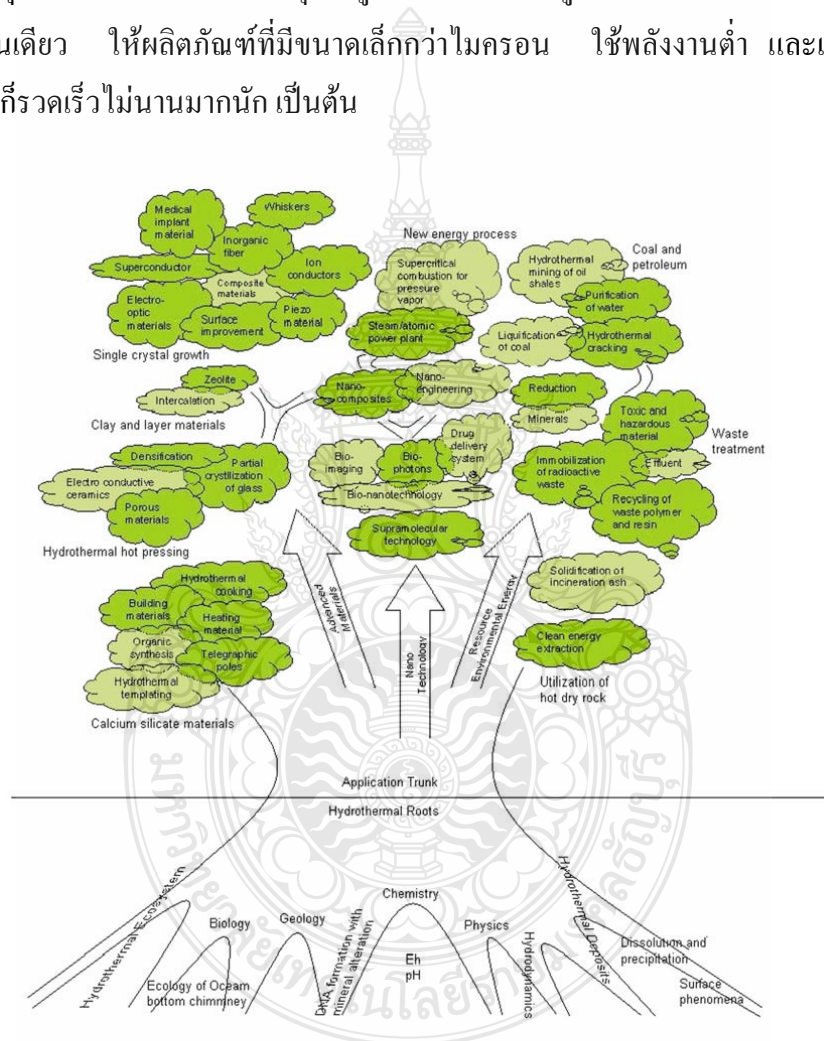
2.4.1 คำอธิบายเกี่ยวกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

คำว่า “ไฮโดรเทอร์มอล” ถูกนำมาใช้ครั้งแรกโดยนักธรณีวิทยาชาวอังกฤษที่ชื่อว่า เซอร์ โรเจอร์ริค เมอร์ชีสัน เพื่อใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ของน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันเพิ่มสูงขึ้นหลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของเปลือกโลกซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของชั้นหินและแร่ธาตุต่าง ๆ คำว่า “ไฮโดร” แปลว่า น้ำ และคำว่า “เทอร์โม” แปลว่า ความร้อน ดังนั้นสามารถจำกัดความหมายของไฮโดรเทอร์มอลได้ว่าเป็นปฏิกิริยาเคมีใด ๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลาย (ในน้ำหรือตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ) เหนืออุณหภูมิห้องและความดันสูงกว่า 1 บรรยากาศในระบบปิด

ในปัจจุบันกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเข้ามามีส่วนเกี่ยวข้องในเทคโนโลยีด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น กระบวนการสังเคราะห์ กระบวนการเตรียมผลึกพิเศษหรือผลึกเดี่ยวขนาดใหญ่ กระบวนการแปรรูป กระบวนการเผา กระบวนการสลาย กระบวนการปรับความเสถียรของโครงสร้าง กระบวนการดึงน้ำออก (ดีไฮเดรชัน) กระบวนการแยก กระบวนการทรีทเมนต์

กระบวนการสมมูลเฟส กระบวนการปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้า กระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ (รีไซเคิล) กระบวนการไมโครเวฟ กระบวนการเคมีเชิงกล กระบวนการโซโนเคมี กระบวนการบีบอัดความร้อน กระบวนการกรอง และกระบวนการกักกร่อน เป็นต้น

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นมีข้อดีมากมาย เช่น สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงและสม่ำเสมอ ผลึกมีความสมมาตร ส่วนผสมอยู่ในช่วงเมตะสเตเบิล มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ไม่สูงมากนัก เป็นกระบวนการผลิตที่ใช้เพียงขั้นตอนเดียว ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กกว่าไมครอน ใช้พลังงานต่ำ และเวลาที่ในการทำปฏิกิริยานั้นก็รวดเร็วไม่นานมากนัก เป็นต้น



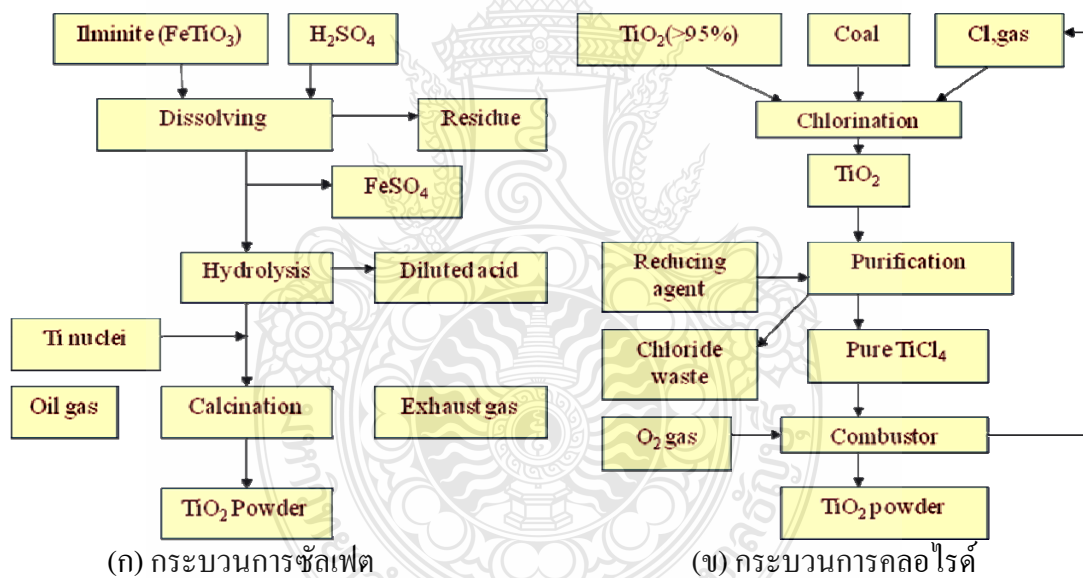
ภาพที่ 2.60 แผนภูมิต้นไม้แสดงกิ่งก้านความสัมพันธ์ของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [39]

ในศตวรรษที่ 21 นั้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้พัฒนาและถูกนำมาใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย ซึ่งครอบคลุมไปในหลากหลายสาขา นอกจากกระบวนการต่าง ๆ ที่นำเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลเข้าไปเกี่ยวข้อง เช่น ไมโครเวฟ อัลตราโซนิค เมคานิคัล และปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า แล้ว

เทคนิคนี้ยังสามารถลดขั้นตอนต่าง ๆ ลงมาได้มากถึง 3-4 ขั้นตอน ทำให้เทคนิคนี้มีค่ามหาศาลทางเศรษฐกิจ จากความต้องการที่มากขึ้นสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนเทคนิคนี้จึงเป็นที่ต้องการอย่างมากในเทคโนโลยีด้านต่าง ๆ เช่น ธรณี ฟิสิกส์ ชีววิทยา นาโนเทคโนโลยี และวัสดุศาสตร์ เป็นต้น ซึ่งใช้ศาสตร์ต่าง ๆ มาเกี่ยวข้องกันสำหรับกระบวนการที่ว่านี้ [39]

2.4.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลกับ TiO_2 [40]

วัสดุ TiO_2 นั้นถือเป็นผงสีขาวเชิงพาณิชย์ เนื่องจากในตัวมันมีความสามารถในการกระเจิงแสงได้มาก, ไม่มีพิษ และเฉื่อยต่อสารเคมี มีกระบวนการมากมายในการสังเคราะห์ TiO_2 โดยทั่วไปนั้นในระดับอุตสาหกรรมใช้กระบวนการสังเคราะห์ TiO_2 ด้วยวิธีที่เรียกว่า “กระบวนการซัลเฟต” และ “กระบวนการคลอไรด์” ซึ่งเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างซับซ้อนและยุ่งยากมาก อีกทั้งยังต้องใช้วัสดุและเครื่องมือที่ทนทานมากเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงกว่า $1,400\text{ }^\circ\text{C}$ และยังคงต้องการกักกรองของคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย



รูปที่ 2.61 กระบวนการสังเคราะห์ TiO_2 [40]

2.4.3 ข้อดีของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการอื่นๆ [40]

1. ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีผลึกที่เป็นเนื้อเดียวสูงและสามารถสังเคราะห์ได้โดยตรงที่อุณหภูมิไม่เกิน $250\text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อเทียบกับกระบวนการเผาแล้วกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสามารถลดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคลงได้และมีความสม่ำเสมอของเฟสในผลึก

2. การเปลี่ยนแปลงสภาวะในการสังเคราะห์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เช่น อุณหภูมิ, ค่าความเป็นกรด-ด่าง, ความเข้มข้น และสัดส่วนโมลาร์ เป็นต้น จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มี โครงสร้าง, รูปร่าง และสัดส่วนของผลึกแตกต่างกันไป
3. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูงในสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
4. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นเรียบง่ายและสามารถควบคุมสภาวะของการเกิดปฏิกิริยาได้โดยง่าย เช่น หม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave) ดังรูปที่ 2.62



รูปที่ 2.62 ตัวอย่างหม้อนึ่งอัดความดัน (Autoclave) [39]

โดยทั่วไปการสังเคราะห์ TiO_2 จะทำในหม้อนึ่งความดันขนาดเล็ก ๆ สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคของ TiO_2 จะใช้อุณหภูมิไม่เกิน $200\text{ }^\circ\text{C}$ ความดันน้อยกว่า 100 บาร์ ซึ่งอุณหภูมิและสภาวะดังกล่าวเหมาะในการใช้กับหม้อนึ่งความดันชนิดเทฟลอน ซึ่งจะช่วยให้ได้อนุภาคของ TiO_2 ที่บริสุทธิ์และเป็นเนื้อเดียว ทั้งนี้ขนาดของอนุภาค TiO_2 นั้นเป็นปัจจัยสำคัญซึ่งต้องการการกระจายตัวของขนาดที่แคบเพื่อนำไปใช้ในวัสดุงานต่าง ๆ โดยปัจจัยนี้จะมีส่วนสำคัญต่อกระบวนการรวมตัว

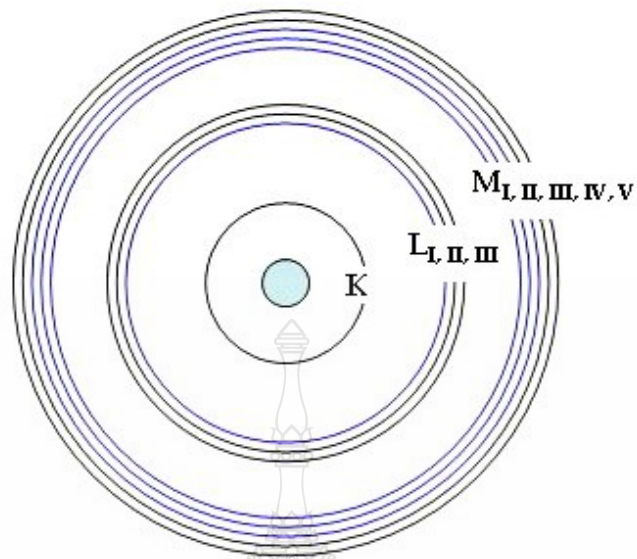
ของอิเล็กตรอนในช่องว่างอิเล็กตรอน ซึ่งถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กแล้วก็จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงทำให้ได้เปรียบในเรื่องนี้

มีสารละลายหลายชนิดที่นำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ TiO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH), กรดไนตริก (HNO_3), กรดไฮโดรคลอริก (HCl), กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดฟอร์มิก (HCOOH) เป็นต้น โดยเมื่อใช้สารละลายที่เป็นกรดแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะเป็นโครงร่างผลึกชนิดรูทึบ แต่เมื่อใช้สารละลายที่เป็นด่างจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงร่างผลึกชนิดอะนาเทส และสามารถควบคุมรูปร่างขนาดของผลิตภัณฑ์ได้โดยการเปลี่ยนแปลงสถานะในการสังเคราะห์ (อุณหภูมิ, เวลา, ความเข้มข้น และความดัน) แต่เมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นแล้ว จะทำให้ขนาดของอนุภาคนั้นใหญ่ขึ้น

2.5 เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray Fluorescence, XRF) [41, 42]

เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดของธาตุและปริมาณธาตุในสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการที่อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมเปลี่ยนระดับชั้นที่มีพลังงานสูงไปยังชั้นที่มีพลังงานต่ำกว่าและคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-Ray) ของแต่ละธาตุ

อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอม แบ่งเป็นชั้น (Shells) โดยชั้นในสุด ได้แก่ ชั้น K มีระดับพลังงาน (Energy Level) ต่ำสุด ถัดออกมา ได้แก่ ชั้น L, M, N, ... ซึ่งจะมีระดับพลังงานสูงขึ้นตามลำดับ นอกจากอิเล็กตรอนในชั้น K ที่มีระดับพลังงานเดียวแล้ว อิเล็กตรอนในชั้นอื่น ยังแบ่งเป็นชั้นย่อย ได้แก่ L_I, L_{II}, L_{III} และ $M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V$ ซึ่งอะตอมของธาตุแต่ละชนิด จะมีความแตกต่างของพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นไม่เท่ากัน อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของวงโคจร มีพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ที่ได้รับจากนิวเคลียสแตกต่างกัน อิเล็กตรอนวงในที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสจะได้รับพลังงานยึดเหนี่ยวมากกว่าอิเล็กตรอนวงนอก และธาตุที่มีเลขอะตอม (Z) สูงขึ้น จะมีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ออิเล็กตรอนมากขึ้น ดังตารางที่ 2.15 เมื่อยิงรังสีเอกซ์ รังสีแกมมา อิเล็กตรอน หรือโปรตอนไปยังอะตอมของธาตุ จะชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจรและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอม ทำให้ตำแหน่งนั้นว่าง อิเล็กตรอนในชั้นที่มีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ เช่น จากชั้น L ไปชั้น K จากชั้น M ไปชั้น K หรือจากชั้น M ไปชั้น L โดยคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-Ray) ของแต่ละธาตุ

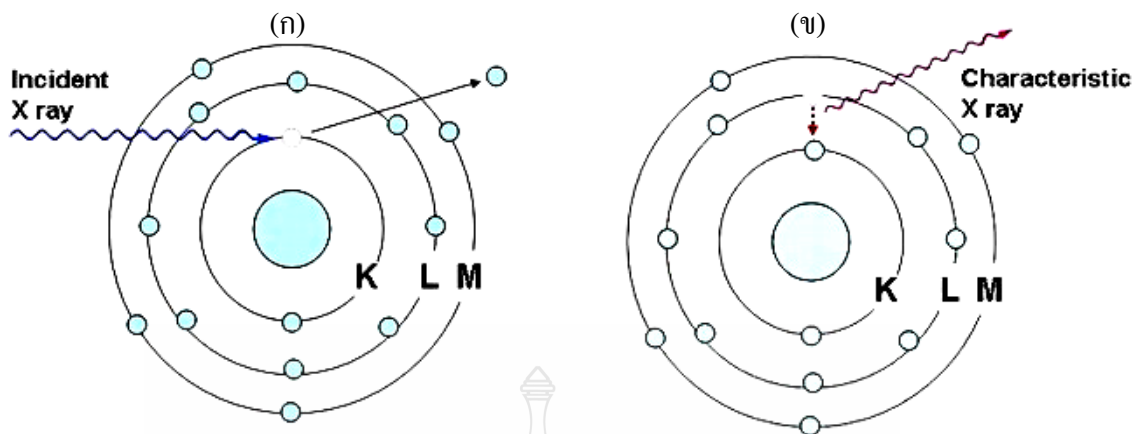


รูปที่ 2.63 อิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมแบ่งเป็นชั้น [42]

ตารางที่ 2.15 พลังงานยึดเหนี่ยวในหน่วยอิเล็กตรอน โวลต์ (eV) ของอิเล็กตรอนในแต่ละชั้น [42]

ธาตุ	Z	K _I	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}
C	6	284.2						
Al	13	1559.6	117.8	72.95	72.55			
Si	14	1839	149.7	99.82	99.42			
K	19	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3
Ca	20	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4
Cu	29	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1
Zn	30	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6

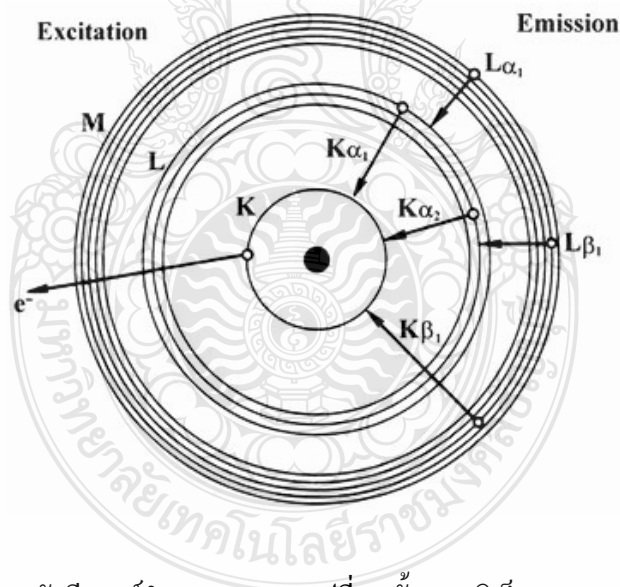
รังสีเอกซ์จำเพาะ (Characteristic X-Ray) ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่า ลงไปแทนที่ว่างในชั้น K เรียกว่า K Radiation หรือ K X-Ray และเรียกว่า L Radiation หรือ L X-Ray ถ้าเป็นรังสีเอกซ์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน ลงไปแทนที่ว่างในชั้น L โดยส่วนใหญ่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปจากวงโคจรจะเป็นอิเล็กตรอนในชั้น K ทำให้รังสีเอกซ์จำเพาะที่คายออกมา มีความเข้มของ K X-Ray มากกว่า L X-Ray



(ก) รังสีเอกซ์พลังงานสูงทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกไปจากวงโคจร

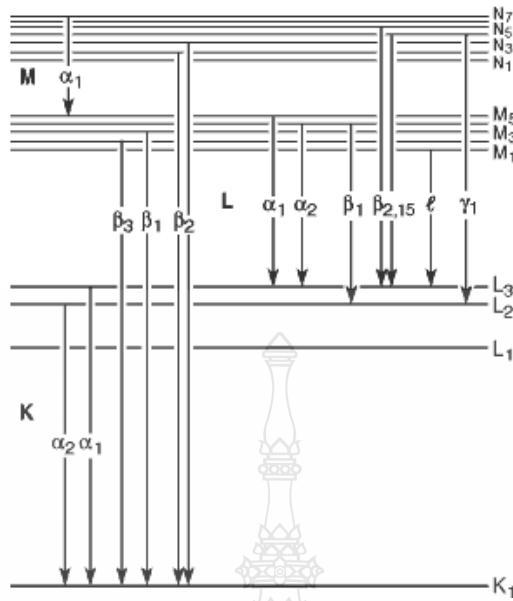
(ข) อิเล็กตรอนในชั้น M ที่มีพลังงานสูงกว่าลงมาแทนที่

รูปที่ 2.64 การคายพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-Ray) ของแต่ละธาตุ [42]



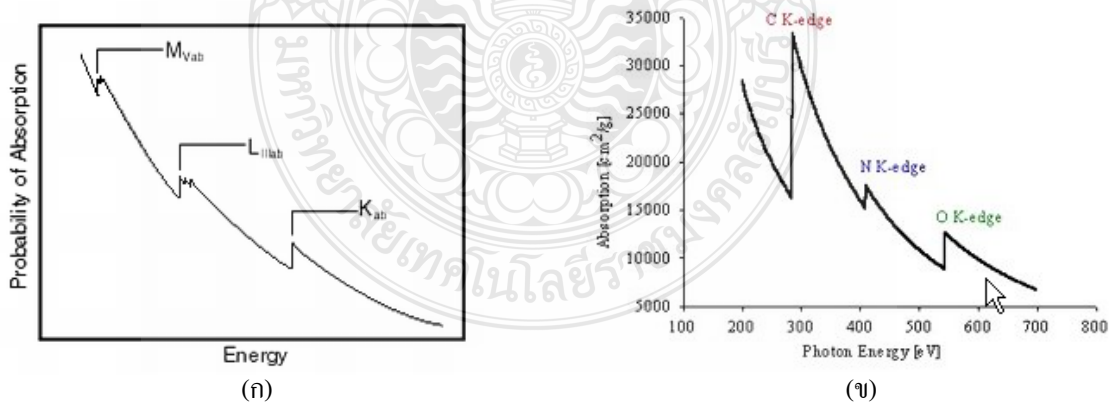
รูปที่ 2.65 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน [42]

รังสีเอกซ์จำเพาะจากอิเล็กตรอนในชั้นย่อยของแต่ละระดับที่ลงไปแทนที่ว่างจะกำกับเพิ่มด้วยหมายเลข เช่น อิเล็กตรอนจากชั้นย่อยของ L_{III} ไป $K = K_{\alpha_1}$ และ L_{II} ไป $K = K_{\alpha_2}$ หรือ M_V ไป $L_{III} = L_{\alpha_1}$ และ M_{IV} ไป $L_{III} = K_{\alpha_2}$ นอกจากนี้ รังสีเอกซ์จากอิเล็กตรอนจากชั้นอื่นที่ลงมาแทนที่ จะมีเครื่องหมายและหมายเลขกำกับแตกต่างกัน เช่น K_{β_1} , K_{β_2} , L_{β_1} , L_{β_2} , L_{γ_1} , L_{γ_2} ดังรูปที่ 2.66



ภาพที่ 2.66 สัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์จำเพาะจากการเปลี่ยนชั้นของอิเล็กตรอน [42]

รังสีที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอมจะต้องมีพลังงานสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือ แอ็บซอร์บชันเอจ (Absorption Edge) โดยจะมีสัมประสิทธิ์ในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเมื่อมีพลังงานใกล้เคียงกับ Absorption Edge และจะมีค่าลดลงเมื่อรังสีที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงขึ้น โดยมีค่าแตกต่างกันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละชั้นและแตกต่างกันในแต่ละธาตุ ดังรูปที่ 2.67



- (ก) แอ็บซอร์บชันเอจของอิเล็กตรอนในชั้น K, L, M
- (ข) แอ็บซอร์บชันเอจของคาร์บอน ใน ไตรเจนและออกซิเจน

รูปที่ 2.67 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน หรือ แอ็บซอร์บชันเอจ [42]

การหาชนิดของธาตุ สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะขณะที่การหาปริมาณธาตุสามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่คายออกมา ตารางที่ 2.16 แสดงค่าของ Absorption Edge ของอิเล็กตรอนในชั้น K และชั้น L และค่าของพลังงานรังสีเอกซ์จำเพาะของแต่ละธาตุ

ตารางที่ 2.16 แอ็บซอร์บชันเอจ (Absorption Edge) และพลังงานของรังสีเอกซ์จำเพาะ (keV) ของธาตุ

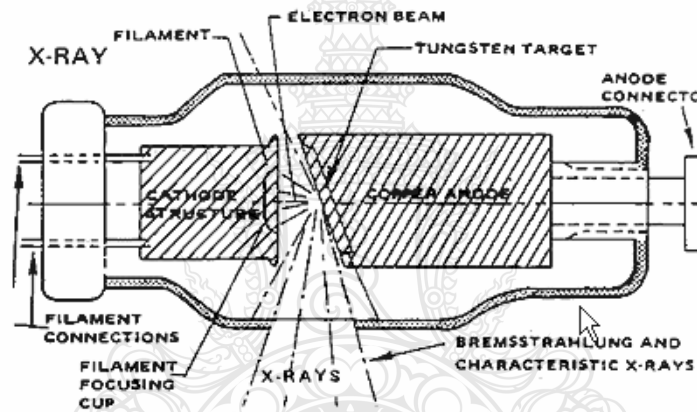
Element	Z	Kabs	K α 1	K β 1	L-IIIabs	L α 1	L β 1
F	9	0.687	0.677				
Na	11	1.072	1.041	1.067			
Mg	12	1.305	1.253	1.295			
Al	13	1.559	1.486	1.553			
Si	14	1.838	1.740	1.829			
P	15	2.142	2.013	2.136			
S	16	2.472	2.307	2.464			
Cl	17	2.822	2.622				
Ar	18	3.202	2.957	3.190			
K	19	3.607	3.313	3.589			
Ca	20	4.038	3.691	4.012	0.346	0.341	0.345
Sc	21	4.496	4.090	4.460	0.403	0.395	0.400
Ti	22	4.965	4.510	4.931	0.454	0.452	0.458
V	23	5.465	4.951	5.426	0.513	0.511	0.519
Cr	24	5.989	5.414	5.946	0.574	0.573	0.583
Mn	25	6.540	5.898	6.489	0.641	0.637	0.649
Fe	26	7.112	6.403	7.057	0.709	0.705	0.718
Co	27	7.709	6.929	7.648	0.779	0.776	0.791
Ni	28	8.333	7.477	8.263	0.855	0.851	0.869
Cu	29	8.979	8.046	8.904	0.932	0.930	0.950
Zn	30	9.659	8.637	9.570	1.021	1.012	1.034
Sr	38	16.105	14.163	15.833	1.940	1.806	1.871
Zr	40	17.998	15.772	17.665	2.223	2.042	2.124
Ba	56	37.441	32.188	36.372	5.247	4.465	4.827
La	57	38.925	33.436	37.795	5.483	4.650	5.041
Ce	58	40.449	34.714	39.251	5.724	4.839	5.261
Nd	60	43.571	37.355	42.264	6.208	5.229	5.721
Hf	72	65.351	55.781	63.222	9.561	7.898	9.021
Pb	82	88.006	74.965	84.922	13.035	10.550	12.612
Th	90	109.646	93.334	105.591	16.300	12.967	16.199
U	92	115.036	98.422	111.281	17.167	13.612	17.217

การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ โดยทั่วไป จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม โดยใช้รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากหลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray Tube) หรือไอโซโทปรังสี (Radioisotope) ที่ให้รังสีเอกซ์ หลอดรังสีเอกซ์ประกอบด้วยไส้หลอด (Filament) ที่เป็นแคโทด (Cathode) หรือขั้วลบ และแอโนด (Anode) หรือขั้วบวกที่มีความต่างศักย์สูง (High Voltage) ทำด้วยโลหะที่มีเลขอะตอมสูงและทนความร้อนได้ดี เช่น W, Mo หรือ Rh เมื่อป้อนไฟฟ้าเข้าไป จะทำให้เกิด

ความร้อนที่คาโทดและมีอิเล็กตรอนหลุดออกมา ความต่างศักย์จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าชนแอโนดที่เป็นเป้า (Target) และปล่อยรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง หรือเบรมสตราห์ลุง (Bremsstrahlung) ออกมา โดยมีความเข้ม (I) แปรผันตามกระแสไฟฟ้า (i) ศักย์ไฟฟ้า (V) และเลขอะตอม (Z) ของธาตุที่ใช้ทำแอโนด ตามสมการที่ 2.1

$$I = kiZV^2 \quad (2.1)$$

โดยที่ k เป็นค่าคงที่



รูปที่ 2.68 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์ [42]



รูปที่ 2.69 ดัชนีกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปริงส์ [42]

ไอโซโทปรังสีที่ใช้ในงานเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ เป็นไอโซโทปที่ให้รังสีเอกซ์ ได้แก่ Fe-55, Cd-109, Am-241 และ Pu-238 ซึ่งมีลักษณะเป็นวงแหวนหรือบรรจุอยู่ในตลับที่มีช่องเปิดดังรูปที่ 2.69 โดยมีคุณสมบัติ ดังตารางที่ 2.17

ตารางที่ 2.17 ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปรังสี

Isotope	T1/2	Decay mode	X Ray Emission
Fe-55	2.7 Year	Electron capture	5.9 keV
Cd-109	453 Day	Electron capture	22.1, 88.7 keV
Am-241	458 Day	Alpha emission	59.57, 26.4 keV
Pu-238	86.4 Year	Alpha emission	12-17 keV

รังสีเอกซ์ที่ให้ออกมาจากแต่ละธาตุในตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์พลังงานของรังสีเพื่อหาชนิดของธาตุ และวิเคราะห์ความเข้มของรังสีเพื่อหาปริมาณธาตุได้โดยใช้หัววัดรังสีเอกซ์แบบก๊าซ (Gas Ionization Chamber) ชนิด Proportional Counter หัววัดรังสีแบบเปล่งแสง (Scintillation Counter) หรือหัววัดรังสีแบบสารกึ่งตัวนำ ซึ่งโดยทั่วไปจะใช้หัววัดชนิดซิลิกอน (ลิเทียม): Si(Li) หรือเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง : HPGe

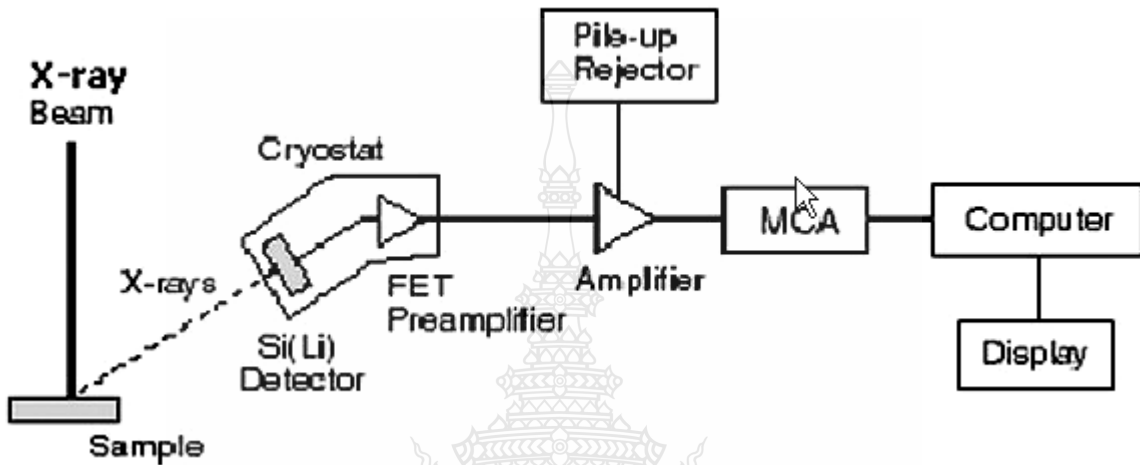


(ก) หัววัดรังสีเอกซ์แบบสารกึ่งตัวนำ HPGe

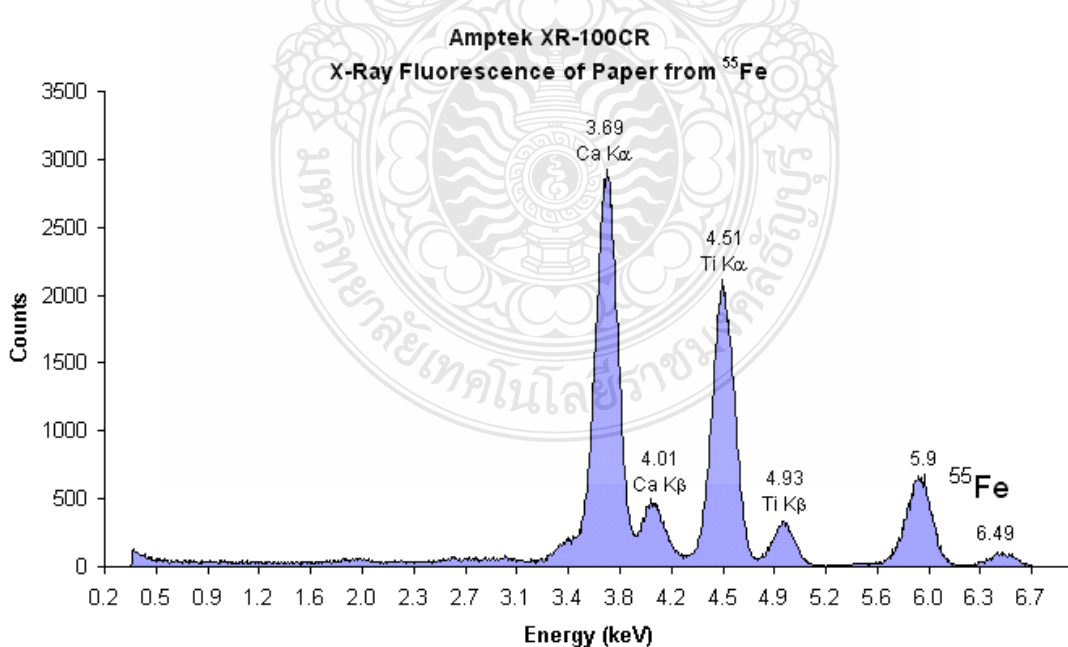
(ข) หัววัดรังสีเอกซ์แบบก๊าซ

รูปที่ 2.70 หัววัดรังสีเอกซ์ [42]

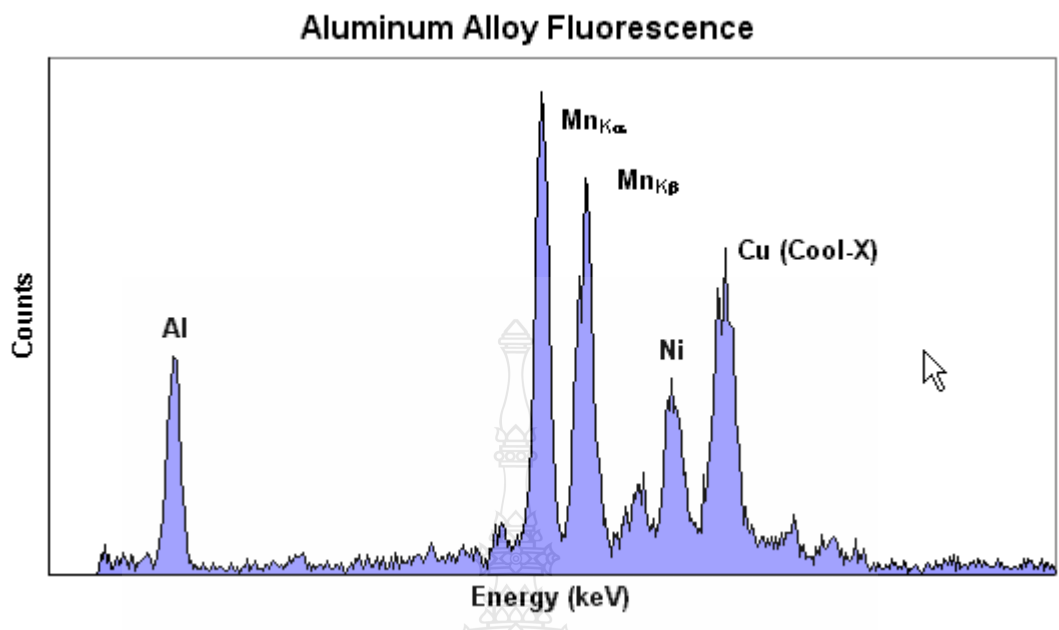
อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดรังสีเอกซ์โดยทั่วไป ประกอบด้วยหัววัดรังสี (Detector) ส่วนสร้างสัญญาณ (Preamplifier) ส่วนขยายสัญญาณ (Amplifier) ส่วนวิเคราะห์สัญญาณ (Multichannel Analyzer) หรือ MCA ประกอบกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรมประมวลผลและแสดงผลการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.71



รูปที่ 2.71 การจัดต่อประกอบอุปกรณ์การวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ [42]



รูปที่ 2.72 สเปกตรัมรังสีเอกซ์จำเพาะของธาตุในตัวอย่างกระดาษ [42]



รูปที่ 2.73 สเปกตรัมรังสีเอกซ์จำเพาะของธาตุในโลหะผสมอลูมิเนียม [42]

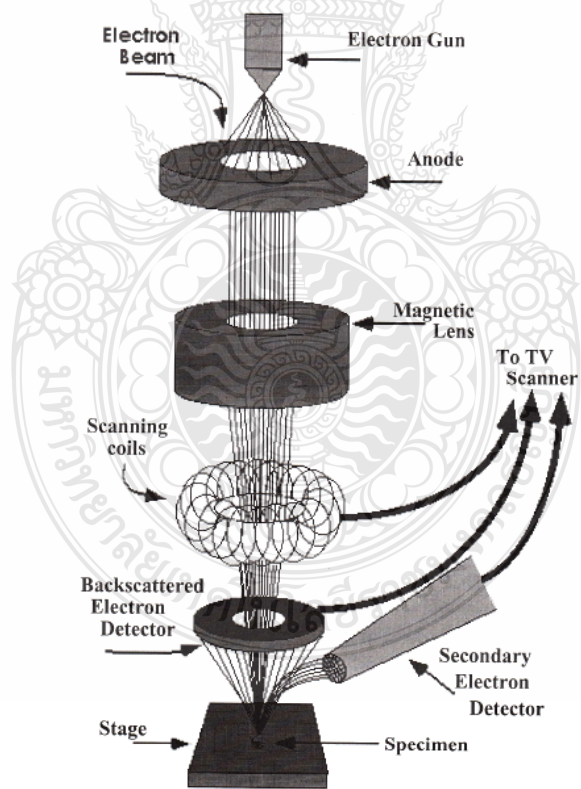
รังสีเอกซ์พลังงานสูงจากต้นกำเนิดรังสีเอกซ์แบบไอโซโทปหรือหลอดรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบตัวอย่าง จะทำให้ธาตุที่อยู่ภายในตัวอย่างปลดปล่อยรังสีเอกซ์จำเพาะของแต่ละธาตุออกมาซึ่งแสดงผลการวัดเป็นแถบพลังงาน หรือสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 2.72 และรูปที่ 2.73 ตำแหน่งที่แสดงผลการวัดรังสีเอกซ์ของแต่ละธาตุ เรียกว่า โฟโตพีค (Photopeak) ซึ่งมีพื้นที่ของพีค (Peak Area) เป็นค่านับวัด (Count) ของรังสีเอกซ์ ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณธาตุในตัวอย่าง

2.6 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) [43, 44]

ส่วนประกอบและลักษณะการทำงาน โดยสังเขปของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) แสดงไว้ในรูปที่ 2.75 ในส่วนบนสุดจะเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Source) หรือ “ปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun)” ซึ่งนับได้ว่าเป็นหัวใจของ SEM อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ ด้วยความต่างศักย์ในช่วง 0-30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางที่เคลื่อนที่จะควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens) 2 ชุดหรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือ ช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กันตามลักษณะการใช้งาน



รูปที่ 2.74 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 2.75 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [45]

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Source) สำหรับทั้ง SEM และ TEM ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่สามารถผลิตกระแสจำนวนมากโดยตัววัสดุที่นำมาสร้างเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนต้องมีเสถียรภาพและภาคตัดขวางของลำอิเล็กตรอนที่ส่งออกไปต้องเป็นจุดเล็ก ๆ ในปัจจุบันสามารถแบ่งแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนได้เป็น 4 ประเภทหลัก ได้แก่ ลวดทังสแตน (Tungsten Filament) ผลึก LaB_6 (Lanthanum Hexaboride Crystal) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบโคลด์ฟิลด์อิมิชชัน (Cold Field Emission Source) และแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบช็อตตี้ฟิลด์อิมิชชัน (Schottky Field Emission Source)

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบลวดทังสแตน เป็นที่นิยมมากที่สุดเนื่องจากมีราคาถูกและไม่ต้องการสภาพสุญญากาศที่พิเศษมากนัก แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนผลึก LaB_6 สามารถให้ “ความสว่าง (Brightness)” สูงกว่าลวดทังสแตนประมาณ 10 เท่า มีอายุยาวนานกว่า แต่มีราคาสูงกว่าและต้องการสภาพสุญญากาศที่พิเศษกว่าด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบโคลด์ฟิลด์อิมิชชันสามารถให้ความสว่างสูงมากเพราะใช้หลักการการทะลุผ่านกำแพงศักย์แบบควอนตัม (Quantum Tunneling) ในขณะที่แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบลวดทังสแตนและแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนผลึก LaB_6 ใช้ในการเทอร์มิออนิกอิมิชชัน (Thermionic Emission) ซึ่งในการใช้งานจะให้ความร้อนกับลวดและใช้ความต่างศักย์ดึงให้อิเล็กตรอนออกมาจากบริเวณปลายแหลมส่วนแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบช็อตตี้ฟิลด์อิมิชชันใช้หลักการฟิลด์อิมิชชันเช่นเดียวกัน แตกต่างจากแบบโคลด์ฟิลด์อิมิชชันตรงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1800 K และทำการเคลือบ ZnO บนระนาบผืน (100) ของทังสแตน ตารางที่ 2.18 เปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบต่าง ๆ

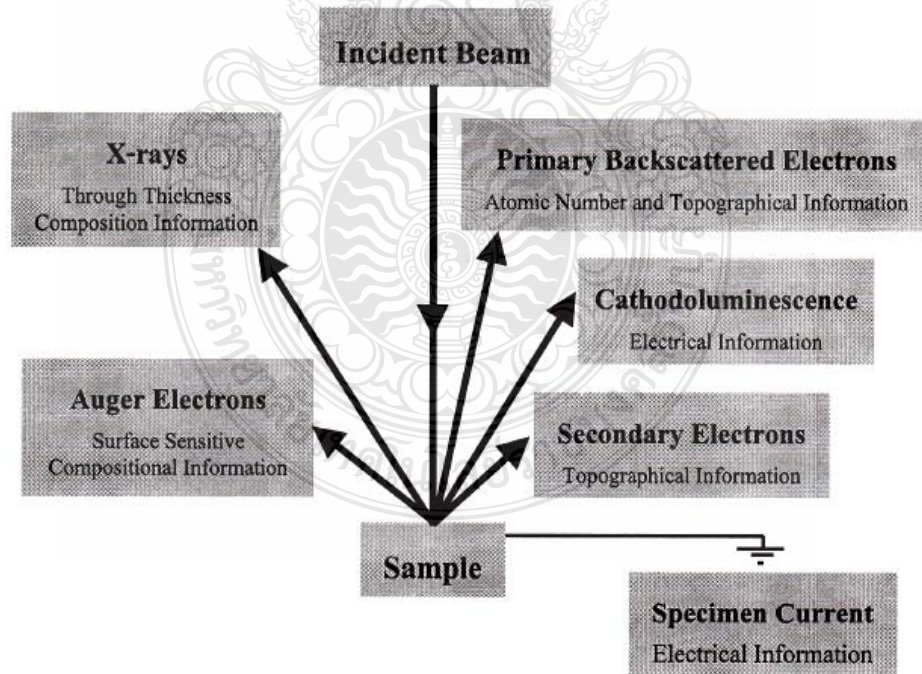
ตารางที่ 2.18 ลักษณะเฉพาะของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบต่าง ๆ ที่ความต่างศักย์เร่ง 20 kV [32]

Source	Normalized Brightness ($\text{A}/\text{cm}^2\text{-sr}$)	Lifetime (hr)	Source Size (nm)	Energy Spread E (eV)	Beam Current Stability
Tungsten	10^4	200	15,000	1.5-2.5	1%
LaB_6	10^5	1000	5,000	1.3-2.5	1%
Cold FE, W(310)	2×10^7	2000	2.5 nm	0.3-0.7	5%
Shottky FE, ZrO/W (100)	10^7	2000	2.5 nm	0.5-0.7	1%

2.6.1 ลักษณะการใช้งาน SEM (SEM Operational Modes)

ในทางปฏิบัติลักษณะการใช้งาน SEM อาจแบ่งได้เป็น 4 กลุ่มหลักดังนี้ [32]

1. High Resolution Mode : สำหรับงานที่ต้องการกำลังขยายสูงๆ จึงต้องการจุดตกกระทบขนาดเล็ก ๆ ซึ่งกลุ่มนี้จะเป็นกลุ่มหลักสำหรับการมองเห็นโครงสร้างนาโน
2. High Depth of Field Mode : สำหรับงานที่ต้องการความชัดลึกสูง จึงต้องการใช้มุมคอนเวอร์เจนต์ของลำอิเล็กตรอนเล็ก ๆ
3. High Current Mode : สำหรับการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เอ็กซ์เรย์ ต้องการปริมาณกระแสสูงๆ เพื่อเพิ่มความไว (Sensitivity) ต่อการตรวจวัดปริมาณของธาตุ
4. Low Voltage Mode : นอกเหนือไปจากลักษณะการใช้งาน SEM ในแบบต่างๆ ข้างต้นในปัจจุบัน SEM โดยเฉพาะแบบฟิลด์อิมิชชัน (FE-SEM) ยังสามารถทำงานได้ดีที่ค่า kV ต่ำ (ต่ำกว่า 5 kV) เนื่องจากการใช้ SEM ในลักษณะนี้จะได้ข้อมูลพื้นผิวดีขึ้นอีกทั้งยังลดปริมาณประจุสะสมบนผิว (Charging) จึงทำให้สามารถศึกษาตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าได้โดยไม่ต้องเคลือบด้วยคาร์บอนหรือโลหะ



รูปที่ 2.76 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนและชิ้นงาน [45]

2.6.2 สัญญาณแบบต่าง ๆ (Various Types of Signal)

สำหรับเทคนิค SEM ที่มีชิ้นงานหนาเกินกว่าที่อิเล็กตรอนจะทะลุผ่านได้ จะให้สัญญาณแบบต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 2.64 ด้านบนเหนือชิ้นงาน สัญญาณที่สำคัญและใช้งานกันในกล้อง SEM ทั่วไปได้แก่

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons): ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่เรานำมาสร้างภาพมากที่สุด อิเล็กตรอนทุติยภูมิยังมีแบบย่อย ๆ อีกหลายแบบตามกลไกและแหล่งกำเนิด

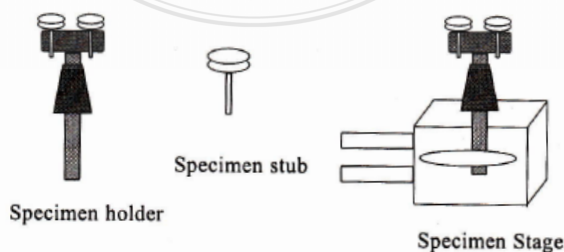
2. อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Backscattered Electrons): ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมีและลักษณะโทโพกราฟฟีของพื้นผิว

3. เอ็กซ์เรย์ (X-Ray): ให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของธาตุองค์ประกอบ เป็นสัญญาณที่ใช้ในเทคนิค EDS และ WDS

นอกเหนือไปจากสัญญาณหลักทั้ง 3 แบบที่กล่าวมายังมีสัญญาณอื่น ๆ อีกเช่นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอื่น ๆ (Electromagnetic Wave) โอเจอิเล็กตรอน (Auger Electron) เครื่องเสียง (Acoustic Wave) และกระแสที่เกิดจากตัวอย่าง (Specimen Current) เป็นต้น สัญญาณเหล่านี้สามารถให้ข้อมูลหลายอย่างเกี่ยวกับชิ้นงานที่กำลังทำการศึกษาได้

2.6.3 การเตรียมชิ้นงานสำหรับเทคนิค SEM

การเตรียมชิ้นงานที่เหมาะสมสำหรับเทคนิค SEM จะต้องดึงน้ำออกจากชิ้นงานให้หมดไม่อย่างนั้นน้ำจะระเหยอยู่ในระบบสุญญากาศและสร้างปัญหาให้กับระบบ นอกจากนี้ชิ้นงานจะต้องนำไฟฟ้า (อิเล็กตรอนสามารถออกจากและเคลื่อนที่ในชิ้นงาน) เพื่อให้ไม่เกิดปัญหาการออกันของอิเล็กตรอนในชิ้นงานทำให้ไม่สามารถรับสัญญาณจากอิเล็กตรอนมาสร้างภาพได้หรือเรียกว่าเกิดปัญหา Electron Charging หากชิ้นงานเป็นตัวนำไฟฟ้าอยู่แล้ว สามารถนำเข้าเครื่อง SEM ได้เลย แต่หากไม่นำไฟฟ้าจะต้องเข้าเครื่องสปัตเตอร์ (Sputter) เพื่อเคลือบฟิล์มบางของทองหรือกราไฟต์ เพื่อเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าให้กับผิวหน้าของชิ้นงานสำหรับตัวอย่าง



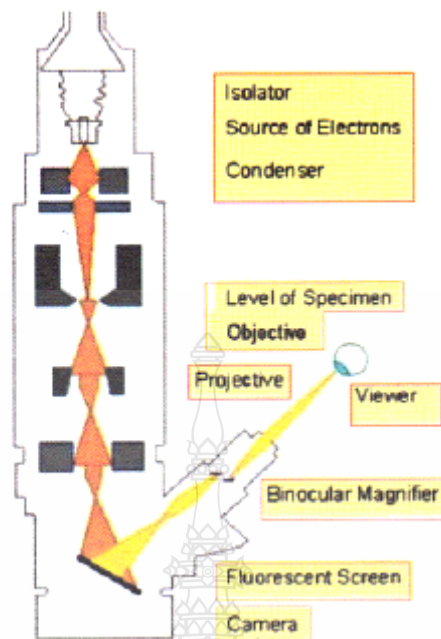
รูปที่ 2.77 ลักษณะอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างสำหรับเทคนิค SEM [45]

2.7 เทคนิคจุลทรรศน์ตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)[46-48]

ส่วนประกอบและลักษณะการทำงาน โดยทำงานสลับของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) แสดงไว้ในรูปที่ 2.78 กล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100-400 กิโลโวลต์ (kV) กล้อง TEM ทำงานโดยใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser Lens) 2 อันโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงานที่เตรียมให้บาง (≤ 500 nm) และเกิดการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสรวมกันเป็นจุดดิฟแฟรกชัน (Diffraction Spots) ที่ระนาบแบคโฟกัส (Back Focal Plane) โดยเลนส์วัตถุ (Objective Lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัว เพื่อขยายและแสดงภาพลงบนจอของกล้อง TEM



รูปที่ 2.78 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)



รูปที่ 2.79 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [46]

2.7.1 ลักษณะภาพที่ได้จากเทคนิค TEM

สามารถแบ่งลักษณะภาพที่ได้จากเทคนิค TEM เป็นสองชนิด คือ ภาพดิฟแฟรกชัน (Diffraction Pattern) ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ และ ภาพขยาย (ขนาด 10,000-1,000,000 เท่า) ผู้ใช้กล้อง TEM สามารถแปลผลข้อมูลที่ได้จากภาพทั้งสองชนิดนี้ได้อย่างกว้างขวาง เช่น หากชิ้นงานมีข้อบกพร่องทั้งภาพขยายและภาพดิฟแฟรกชันจะแสดงตำแหน่งและลักษณะการเกิดข้อบกพร่องในชิ้นงานออกมาอย่างเด่นชัด การถ่ายภาพขยายโดยใช้เทคนิค TEM ขึ้นอยู่กับกลไกสำคัญ 2 ชนิด คือ กลไกเฟสคอนทราสต์ที่มีกำลังแยกแยะสูง (High-Resolution Phase Contrast Mechanism) ที่ใช้ในการถ่ายภาพที่ต้องการกำลังแยกแยะน้อยกว่า 10Å และกลไกดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ (Diffraction Contrast Mechanism) ที่ใช้ในการถ่ายภาพที่ต้องการกำลังแยกแยะสูงกว่า 10 Å เทคนิคถ่ายภาพ TEM ที่เหมาะสมสำหรับงานทางด้านนาโนเทคโนโลยี คือ การถ่ายภาพขยายโดยกลไกเฟสคอนทราสต์ที่มีกำลังแยกแยะสูง

2.7.2 การเตรียมชิ้นงานสำหรับเทคนิค TEM

สิ่งสำคัญอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิค TEM คือการเตรียมชิ้นงาน การเตรียมชิ้นงานให้ถูกต้องมีความสำคัญอย่างมากเพราะหากชิ้นงานไม่ดีพออาจจะไม่ได้ผลการทดลองหรือผลการทดลองที่ได้ อาจจะมีข้อผิดพลาด เช่น โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างการเตรียมทำให้การตีความผลการทดลองที่ได้ผิดไปอย่างสิ้นเชิงโดยทั่วไปชิ้นงาน TEM ที่ดีหมายถึง

ชิ้นงานที่มีบริเวณที่หนาน้อยกว่า 500 nm เพื่อให้ลำอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้และไม่มีข้อบกพร่องเพิ่มขึ้นในขณะที่เตรียม นอกจากนี้เนื่องจากชิ้นงาน TEM จะต้องมีความหนาเล็กกว่าหรือเท่ากับวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร เพื่อให้มีขนาดเหมาะสมกับตัวยึดติดชิ้นงาน ผู้เตรียมชิ้นงานจะต้องคำนึงถึงความแข็งแรงของชิ้นงานด้วยเนื่องจากชิ้นงานที่มีความหนาเล็กและบางมากมักจะแตกหักง่าย

1. ขั้นตอนหลักๆของการเตรียมชิ้นงาน TEM ได้แก่

- 1) การตัดชิ้นงานให้ได้ขนาดเล็กลงหรือเท่ากับวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร
- 2) การขัดให้ชิ้นงานมีความหนาประมาณ 100 μm
- 3) การทำให้ชิ้นงานบางส่วนมีความหนาลดลงจนลำอิเล็กตรอนสามารถผ่านได้

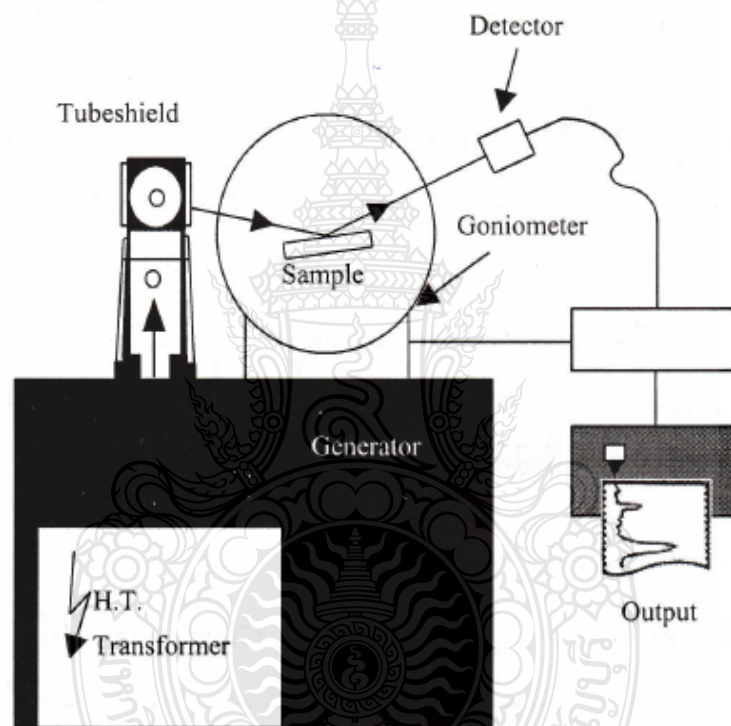
2.8 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffractometer) [45]

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (Non-Destructive Analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ (Quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก (Crystallography) เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมคุณภาพการผลิตสำหรับการตรวจสอบสมบัติของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิตในขั้นตอนต่าง ๆ

2.8.1 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน

รูปที่ 2.80 แสดงแผนผังการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน โดยเริ่มจากหม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (High-Tension Transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ไส้ร้อนขึ้นอิเล็กตรอนไปจับกันหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้นทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้า (Target) ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบริลเลียม (Be Window) หลอดรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 2.81 มีหลายชนิดเรียกชื่อตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น Mo W Cr Cu Co Ag Fe ซึ่งจะทำการรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปมักนิยมใช้ Cu ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง K_{α} และ K_{β} สำหรับการวิเคราะห์นี้จำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic X-Ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่น

กรองเบต้าเพื่อกำจัด K_{β} เพื่อให้เหลือเพียง K_{α} อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของหลอดรังสีเอกซ์ โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (Mass Absorption Coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์ K_{α} จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบลงบนตัวอย่างซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (Goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิตและเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟกโตแกรม (Diffractiongram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และค่าความเข้มของรังสี ดังรูปที่ 2.82

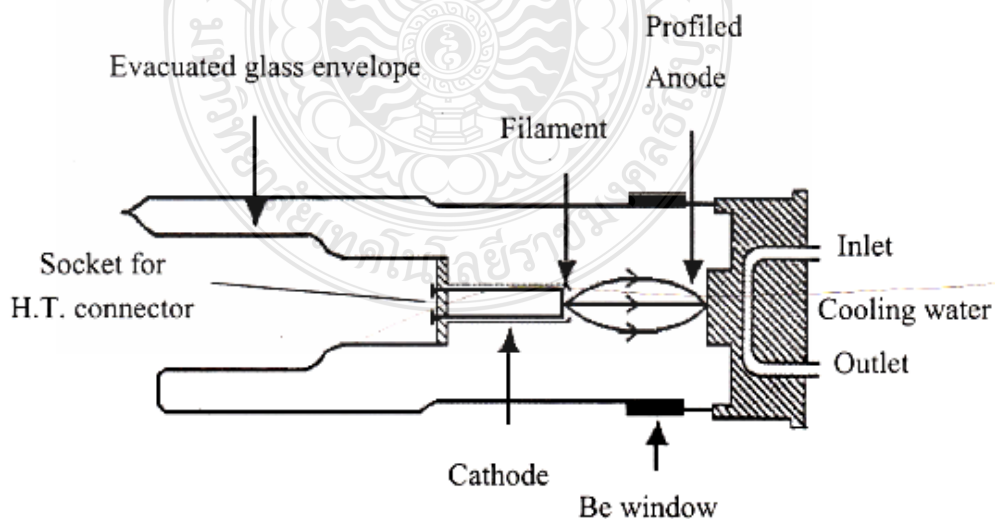


รูปที่ 2.80 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน [45]

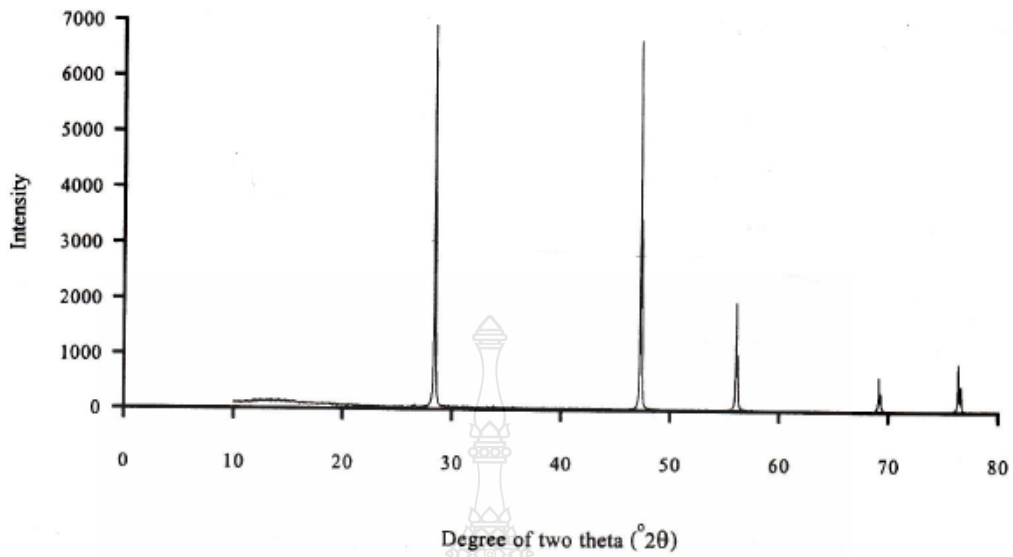
ปัจจุบันมีองค์กร JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ได้ทำการวัดและเก็บรวบรวมข้อมูลของสารประกอบต่างๆมากกว่า 66,000 ชนิด ทั้งในรูปแบบการ์ด (Card) และคอมแพคดิส (Compact Disk หรือ CD) ซึ่งง่ายและสะดวกมากขึ้นในการวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่างโดยนำดิฟแฟกโตแกรมและค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบกับดิฟแฟกโตแกรมและข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลของ JCPDS

ตารางที่ 2.19 ส่วนประกอบหลักที่สำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรดิฟแฟรคชัน [45]

อุปกรณ์	หน้าที่
เอกซ์เรย์ เจเนอเรเตอร์ (X-Ray Generator) และ หลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray Tube)	ผลิตรังสีเอกซ์
แผ่นกรองเบต้า (β -Filter)	กรองรังสี $K\beta$ ออกจากรังสีเอกซ์
ไดเวอร์เจนซ์สลิต (Divergence Slit)	ควบคุมพื้นที่ที่แสงจะตกกระทบตัวอย่าง และ ปรับความสามารถในการแยก และความเข้ม (Intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
โซลเลอร์สลิต (Soller Slit)	ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
รีซีฟิงสลิต (Receiving Slit)	ปรับความสามารถในการแยกและความเข้ม ของรังสีให้เหมาะสม
สแคตเตอร์สลิต (Scatter Slit)	ลดพื้นหลัง (Background)
โมนอโครเมเตอร์ (Monochromator)	ลดพื้นหลัง และกรอง $K\beta$
หน่วยรับสัญญาณ	รับรังสีเอกซ์ที่หักเหมาและแปลงให้เป็น สัญญาณไฟฟ้าแล้วส่งต่อไปยังหน่วย ประมวลผล



รูปที่ 2.81 ส่วนประกอบของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ [45]



รูปที่ 2.82 คิวแฟร็กโตแกรมของแผ่นซิลิคอน [45]

ปริมาณของสารตัวอย่างแต่ละเฟสสามารถคำนวณได้จากค่าความเข้มสัมพัทธ์ (Relative Intensity) ของพีคสูงสุดในคิวแฟร็กโตแกรมตัวอย่าง เปรียบเทียบกับพีคตำแหน่งเดียวกันในคิวแฟร็กโตแกรมมาตรฐาน โดยหักค่าความเข้มของพื้นหลังออก ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$\text{ปริมาณของสารตัวอย่าง (\%)} = \frac{I(\text{sample}) - I(\text{background})}{I(\text{sample}) - I(\text{background})} \times 100 \quad (2.2)$$

2.8.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คิวแฟร็กชัน

สารตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์คิวแฟร็กชันโดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของของแข็งเป็นผงละเอียดขนาดเล็กลงกว่า 45 ไมครอน และอัดด้วยแรงกระทำสม่ำเสมอเท่ากันทุกทิศทางบริเวณผิวหน้าของตัวอย่างจะต้องเรียบสม่ำเสมอ ตัวอย่างที่ดีจะต้องมีการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างอิสระ (Random Orientation)

1. ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง

- 1) นำชิ้นตัวอย่างมาบดเป็นผงละเอียดด้วยครกบดอลูมินา (Alumina Mortar)
- 2) ร่อนผงละเอียดผ่านตะแกรงเบอร์ 325 เมช
- 3) นำผงที่ได้มาทำการอัดลงในที่ใส่ตัวอย่าง

2. ข้อควรระวัง

- 1) การอัดผงตัวอย่างควรอัดด้วยแรงที่สม่ำเสมอ ไม่ควรกดแรงมากนักเพราะอาจทำให้ผลึกตัวอย่างเกิดความเครียดและให้ค่ามุมที่ผิดพลาดได้
- 2) ตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ต้องมีผิวหน้าเรียบมีความหนาไม่ต่ำกว่า 20 ไมครอน
- 3) ตัวทำละลาย (Solvent) หรือตัวยัดประสารที่ใช้ในการเตรียมจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง

2.9 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer) [45]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่ละวิธีที่จะกล่าวในที่นี้อาศัยการวัดจากปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (Adsorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของสารต่อไป



รูปที่ 2.83 เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface Area Analyzer) [45]

2.9.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., BET) [45] ได้ศึกษาการดูดซับ (Adsorption) แก๊สในโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลหลายชั้น (Multilayer) ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and Pressure, STP) พบว่าแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สในโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็น โมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” (BET Equation) ได้ดังนี้

$$P/V(P_0 - P) = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/(V_m C)] \cdot (P/P_0) \quad (2.3)$$

โดยที่ P	คือ	ความดันของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
P ₀	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
V	คือ	ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (หน่วยเป็นลูกบาศก์เมตร)
V _m	คือ	ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้น โมเลกุลเต็มพอดี (หน่วยเป็นลูกบาศก์เมตร)
C	คือ	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการที่ 2.3 ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ 2.4 ดังนี้

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0 / W \quad (2.4)$$

โดยที่	S_{sp}	คือ	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม)
	N_A	คือ	เลขอาโวคาโดนัมเบอร์ (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อกรัมโมล)
	a_{max}	คือ	จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้น โมเลกุล หรือเท่ากับ $\frac{V_m}{22414}$
	S_0	คือ	พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)
	W	คือ	น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (หน่วยเป็นกรัม)

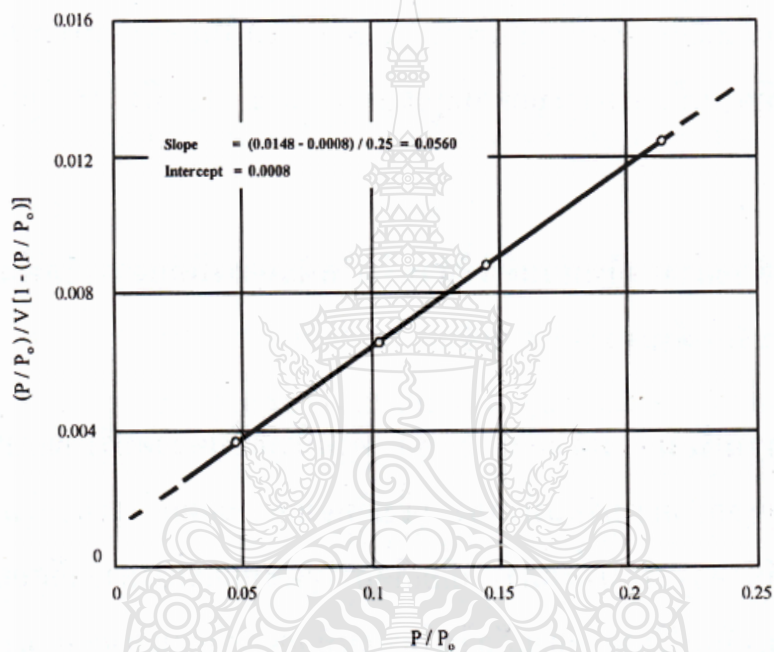
2.9.2 การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารสามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (Single Point Method) หรือวิธีวัดหลายจุด (Multipoint Method) แต่โดยทั่ว ๆ ไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (Desorb) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนต่าง ๆ กันหลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET ตามสมการที่ 2.3 ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$Y = a + bx \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } Y &= P/V(P_0 - P) \\ X &= P/P_0 \\ a &= 1/(V_m C) \\ b &= (C-1)/(V_m C) \end{aligned}$$

ซึ่งมีส่วนตัด (Intercept) แกน Y เป็น $1/(V_m C)$ และความชัน (Slope) เป็น $(C-1)/(V_m C)$ และค่าความเข้มข้นของแก๊สในโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณเป็นค่า P/P_0 ได้ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลที่ได้ไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/V(P_0-P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0)/V[1-(P/P_0)]$ ตามสมการที่ 2.5 จะได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ ดังรูปที่ 2.84 ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารโดยใช้สมการที่ 2.4



รูปที่ 2.84 กราฟที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการของ BET [45]

2.9.3 หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารจะอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่ (Dynamic Analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สในโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย (Inert Gas) (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมและในการวัดปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (Thermal Conductivity Cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

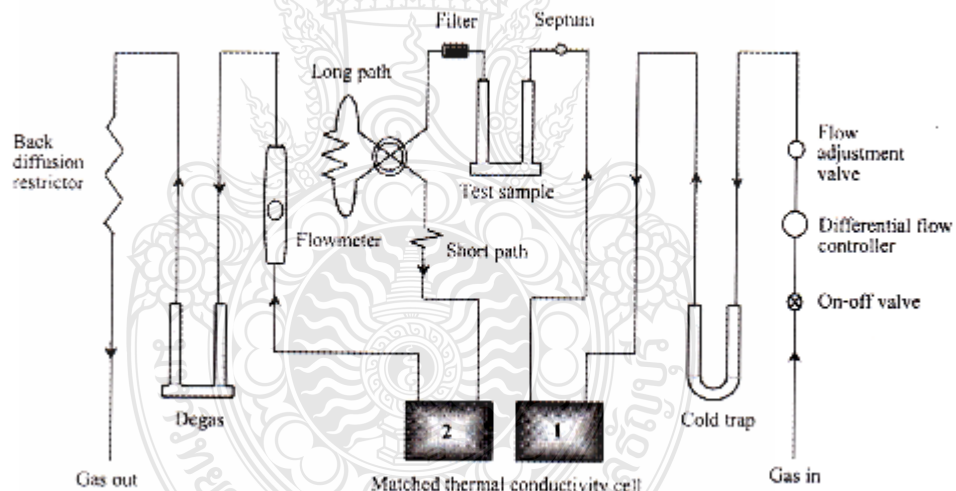
2.9.4 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง

โดยทั่วไปเครื่องจะประกอบด้วย

1. ตัวจ่ายแก๊ส ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่าง ๆ ของเครื่อง เครื่องควบคุมการไหลของแก๊สทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิดคือแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (Carrier Gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

2. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิวซึ่งจะอยู่ระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย

3. เซลล์นำความร้อน มีด้วยกัน 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมาแล้วจึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา



รูปที่ 2.85 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิวรุ่น Flow Sorb II 2300 [45]

จากรูปที่ 2.85 แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมจะถูกผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมตามที่ต้องการโดยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แก๊สผสมที่ได้จะไหลผ่านโคลแทร์พ (Cold Trap) ที่หล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว เพื่อทำให้สิ่งปนเปื้อนหรือแก๊สอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการควมแน่นอยู่ในหลอดแก้ว โคลแทร์พนี้ส่วนแก๊สที่ผ่านเข้าไปในระบบจะเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์

เท่านั้นซึ่งแก๊สผสมนี้จะถูกส่งผ่านไปยังขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) ผ่านหลอดใส่สารตัวอย่าง (2) หลังจากนั้นจะผ่านตัววัดอัตราการไหลของแก๊ส (Flow Meter) แล้วไหลออกสู่บรรยากาศภายนอก อุณหภูมิห้อง โดยที่แก๊สใน โตรเจนจะยังไม่มีการดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สใน โตรเจนมีอุณหภูมิไม่ต่ำพอที่จะถูกดูดซับบนผิวของสารหรือมีน้อยมากจนทำให้ไม่สามารถวัดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองได้ ดังนั้นปริมาณการนำความร้อนของแก๊สในเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จึงเท่ากับเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) และถือว่าเป็นสัญญาณเป็น “สถานะเส้นฐาน” (Base Line) เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุใน โตรเจนเหลวหล่อหลอดใส่สารตัวอย่าง ซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิของใน โตรเจนเหลว (ประมาณ 77 องศา เคลวิน หรือ -196 องศาเซลเซียส) แก๊สใน โตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนผิวของสารตัวอย่างโดยที่แก๊สฮีเลียมจะไม่มีการควบแน่น ทำให้ปริมาณแก๊สใน โตรเจนที่ไหลผ่านมายังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) น้อยกว่าเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จนกระทั่งแก๊สใน โตรเจนถูกดูดซับครอบคลุมทั่วผิวของสารตัวอย่างแล้วปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนที่เซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) จึงกลับสู่สถานะเส้นฐาน ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า “การดูดซับ” หลังจากนั้นจะทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลการวัดปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง โดยนำภาชนะบรรจุใน โตรเจนเหลวออกจากหลอดใส่สารตัวอย่างเพื่อทำให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างสูงขึ้นและกลับสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็วในขณะเดียวกันแก๊สใน โตรเจนที่ควบแน่นและถูกดูดซับอยู่บนผิวของสารตัวอย่างก็จะกลับคืนสู่สถานะแก๊สอย่างรวดเร็วเช่นกัน ปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนส่วนนี้จะไหลผ่านไปยังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) ทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อเวลาผ่านไปสัญญาณนี้จะกลับสู่สถานะเส้นฐานดั้งเดิม ซึ่งเรียกขั้นตอนนี้ว่า “การคาย” (Desorption) สัญญาณที่ได้จากขั้นตอนนี้จะมีความคมชัดกว่าสัญญาณในขั้นตอนของการดูดซับ ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนนี้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาตรของแก๊สใน โตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

2.9.4 การเตรียมตัวอย่าง

ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสารสิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึงคือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้นั้นเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงต้องทำการไล่แก๊ส (Degassing) ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารนั้น นั่นคือต้องไม่ทำให้โครงสร้างผิวของสารเปลี่ยนไป

1. ข้อควรระวัง

- 1) ประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจะลดลงถ้าในสารตัวอย่างมีความชื้น ดังนั้นควรทำให้สารตัวอย่างแห้งก่อนนำมาวัด
- 2) สารบางชนิดเมื่อถูกความร้อนจะปล่อยไอที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ซึ่งถ้าไอกรดดังกล่าวสามารถทำลายส่วนประกอบของเครื่องได้ ดังนั้นไม่ควรนำสารชนิดดังกล่าวมาวัด
- 3) ห้ามคว่ำหลอดใส่ตัวอย่างหลังจากเติมสารตัวอย่างลงในหลอดใส่ตัวอย่างและติดตั้งหลอดใส่ตัวอย่างเข้ากับที่ยึดตัวอย่างแล้ว เพื่อป้องกันไม่ให้สารตัวอย่างไหลออกไปยังส่วนของที่ยึดตัวอย่างที่จะเชื่อมกับตัวเครื่อง ซึ่งถ้ามีสารตัวอย่างตกค้างอยู่ในบริเวณดังกล่าวจะส่งผลให้เครื่องทำงานผิดพลาด นอกจากนี้ยังทำให้เกิดความผิดพลาดเกี่ยวกับน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ช่วยในกรณีเช่นนี้ควรทำความสะอาดหลอดใส่ตัวอย่างและชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างใหม่ก่อนทำการวัดต่อไป
- 4) ห้ามเติมไนโตรเจนเหลวขณะทำการวัดเนื่องจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะมีผลต่ออัตราการไหลของแก๊ส

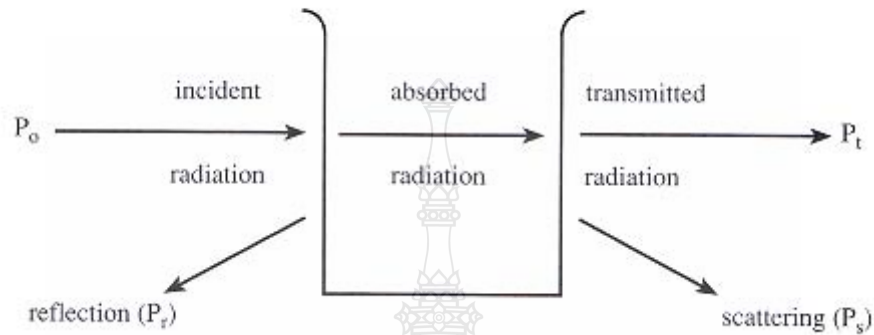
2.10 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-Visible Spectroscopy) [49]

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 nm ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่พวกสารอินทรีย์ (Organic Compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (Complex Compound) หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic Compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงและแม่นยำ และมีสภาพไว (Sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์ที่อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้แต่ในกรณีที่จะนำไปใช้พิสูจน์ว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นสารอะไรมีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วยเพื่อให้เกิดความแน่ใจ เช่น ใช้เทคนิคทาง IR หรือ NMR Spectroscopy เป็นต้น

2.10.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

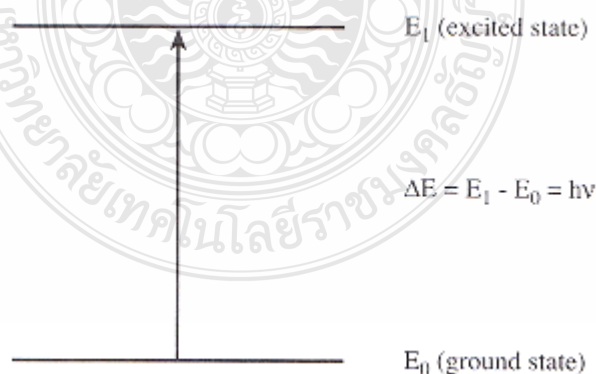
เทคนิคนี้เลือกใช้แสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่น 10-380 nm) และช่วงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 380-700 nm) ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาใช้ในการวิเคราะห์ โดยอาศัยกระบวนการดูดกลืนและการส่งผ่านของแสง เริ่มจากเมื่อแสงผ่านไปยังตัวอย่าง ตัวอย่างจะมีการดูดกลืนแสงบางส่วนไว้และแสงที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะสามารถผ่านตัวอย่างออกไปได้ (ดังภาพที่ 2.86) ข้อมูลที่ได้จากช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet, UV) และช่วงที่ตามองเห็น (Visible) นั้นอาจใช้ในการช่วยยืนยันข้อมูลที่ได้จากช่วงอินฟราเรด (Infrared, IR) หรือข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย

เทคนิคอื่น ที่ต่างกันแต่จะไม่สามารถใช้ระบุชนิดของสารได้อย่างถูกต้อง ดังนั้นเทคนิคนี้ในการใช้เกือบทั้งหมดจะถูกใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ในการหาปริมาณสารที่ต้องการจะวิเคราะห์ในตัวอย่างต่าง ๆ ซึ่งโดยทั่วไปอยู่ในรูปสารละลาย



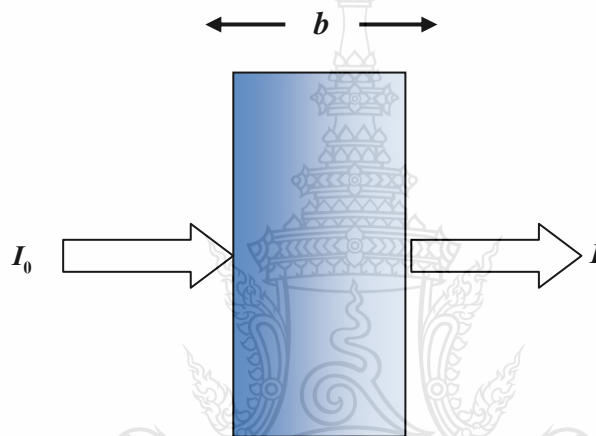
รูปที่ 2.86 การเกิดอันตรกิริยาของสารเคมีกับการแผ่รังสีหรือแสง [49]

ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึม หรือ เกรตติง) จะเห็นว่าสเปกตรัมหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า Absorption Spectrum พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้น (Ground State) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited State) ดังแสดงในรูปที่ 2.87



รูปที่ 2.87 กระบวนการเกิดการกระตุ้น [49]

การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเทคนิคนี้อาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ เบียร์ - แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's Law) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า กฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกันจะเป็น Exponential Function ของความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนรังสีและความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรืออาจกล่าวได้ว่า เมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้ม I_0 ไปยังเนื้อสารที่มีความหนา b cm โฟตอนของคลื่นแสงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสาร (ดังรูปที่ 2.88) ทำให้ความเข้มของคลื่นแสงลดลงจาก I_0 เป็น I (I เป็นพลังงานของคลื่นแสงที่เหลือออกมา)



รูปที่ 2.88 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงกับ โมเลกุลของสาร [49]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad (2.7)$$

เมื่อ A คือ Absorbance หรือ Optical Density

T คือ ค่าการส่งผ่านแสงของสาร (Transmittance)

I คือ ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลางแล้ว (Intensity of Transmitted Light)

I_0 คือ ความเข้มของรังสีที่กระทบตัวกลาง (Intensity of Incident Light)

b คือ ความหนาของสารละลาย หน่วยเป็น เซนติเมตร

(Path Length of Sample หรือ Cell Length)

C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยเป็น mol/dm³ หรือ mol/L หรือ Molar

ϵ คือ Molar Absorptivity เป็นสมบัติอย่างหนึ่งของโมเลกุล ค่านี้จะระบุว่า สารแต่ละตัวมีพื้นที่ที่จะดูดกลืนรังสีได้มากหรือน้อยต่อ 1 mol

การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electron Transition) จะมีค่า ϵ อยู่ในช่วง 0-106 ถ้า ϵ มีค่าตั้งแต่ 104 ขึ้นไป หมายความว่าสารประเภทนั้นมีค่าความเข้มของรังสีที่ดูดกลืนอยู่ในระดับที่สูง (Strong Absorption) และถ้า ϵ มีค่าต่ำกว่า 104 จัดว่าสารประเภทนั้นมีค่าความเข้มที่รังสีที่ดูดกลืนอยู่ในระดับปานกลาง (Medium Absorption) แต่ถ้า ϵ มีค่าต่ำกว่า 10-100 จัดว่าสารนั้นมีค่าความเข้มที่รังสีดูดกลืนอยู่ในระดับที่น้อย (Weak Absorption) (หมายเหตุ สำหรับ Forbidden Transition จะมีค่า ϵ อยู่ระหว่าง 100-1000) เนื่องจาก Spectrophotometer อาจจะวัดค่าออกมาเป็น Absorbance (Abs) หรือ Transmittance (%T) จึงอาจใช้สมการต่อไปนี้คำนวณกลับไป-มาได้ ดังนี้

กำหนดให้
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.8)$$

และ %T เท่ากับ
$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.9)$$

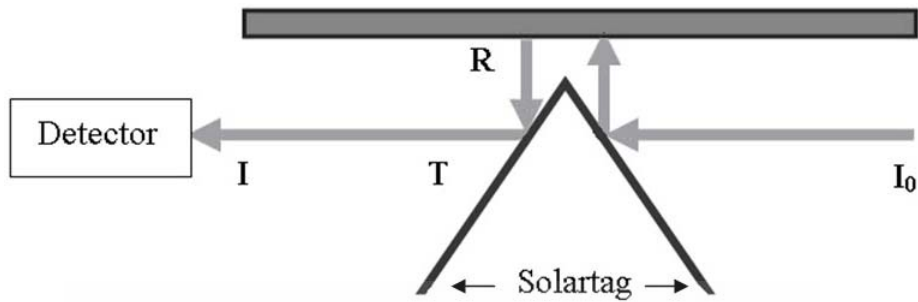
ดังนั้น
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{T} = \epsilon b C \quad (2.10)$$

หาก A เปลี่ยนค่าจาก ∞ ถึง 0 ส่วน T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 1 และ %T จะเปลี่ยนค่าจาก 0 ถึง 100 เราเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Abs และ %T ได้เป็น

$$A = \log \frac{100}{\%T} \quad (2.11)$$

และ
$$\%A = 100 - \%T \quad (2.12)$$

ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นฟิล์มที่หนามากจนแสงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จะใช้การวัดร้อยละของแสงที่สะท้อนออกจากสารตัวอย่างโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.89



รูปที่ 2.89 แสดงเส้นทางเดินของแสงเมื่อวัดฟิล์มแบบร้อยละการสะท้อน [49]

เครื่องจะวัดด้วยค่า Transmittance ของความเข้มแสงเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.13)$$

สำหรับแสงที่ตกกระทบและสะท้อนกลับจะสามารถวัดเป็นค่า Reflectance ส่วนแสงที่ทะลุฟิล์มออกไปจะสามารถวัดเป็นค่า Transmittance ได้และแสงที่ดูดกลืนไปโดยฟิล์มตัวอย่างจะสามารถวัดเป็นค่า Absorption ได้

$$R + T + A = 1 \quad (2.14)$$

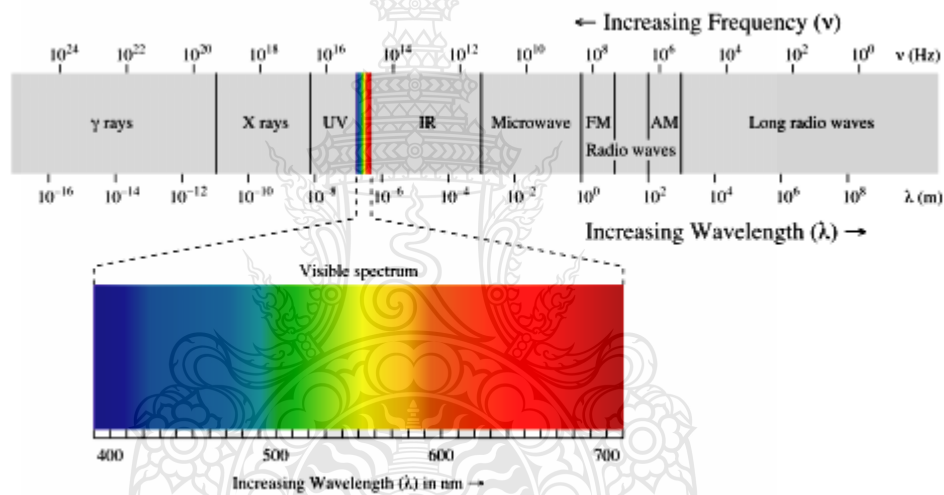
ค่า Reflectance ของฟิล์มตัวอย่างจะหมายถึงค่า Transmittance ที่เครื่องวัดได้ ดังนั้นสามารถเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{Abs} &= -\log R \\ &= -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

ดังนั้นสามารถแปลงค่า %R เป็นค่า Absorbance ได้โดยใช้ความสัมพันธ์

$$\text{Abs} = -\log \%R/100 \quad (2.16)$$

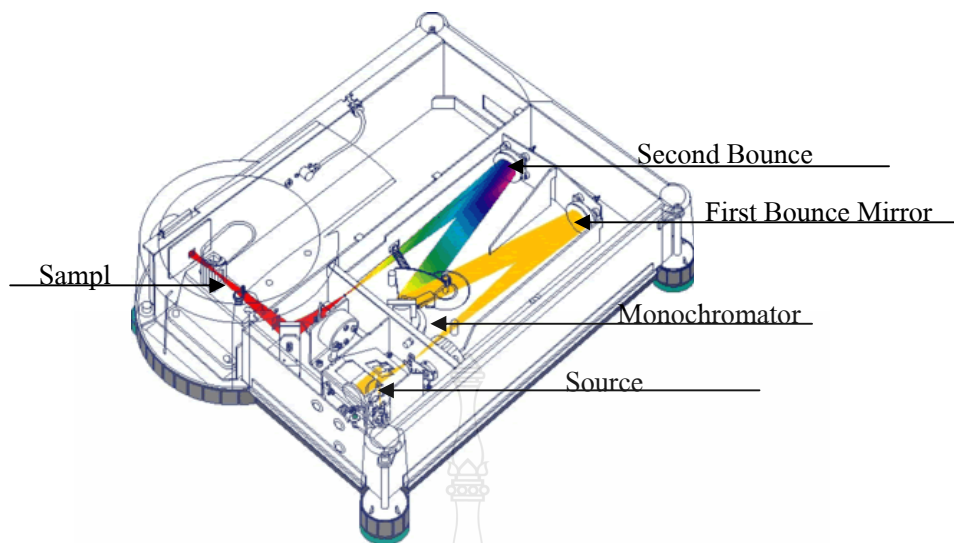
UV-VIS Spectroscopy เป็นการวัดพลังงานที่ถูกดูดกลืนเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้เลื่อนระดับชั้นพลังงานไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (Electronic Transition) เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์การกระตุ้นอิเล็กตรอน ดังนั้นบางครั้งจึงเรียก UV-VIS Spectroscopy ว่า Electronic Spectroscopy ปกติช่วง UV จะมีความยาวคลื่นประมาณ 10-380 nm แต่การวิเคราะห์โดยเครื่อง UV Spectrum จะใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200-380 nm ซึ่งเรียกว่า “Near-Ultraviolet Region” ในช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 200 nm อากาศจะดูดกลืนรังสีในช่วงนี้ จึงต้องวัดสเปกตรัมภายใต้สุญญากาศ เราจึงเรียกความยาวคลื่นของ UV ในช่วงนี้ว่า “Vacuum-Ultraviolet Region” ส่วนความยาวคลื่นที่เราสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าหรือเรียกว่า “Visible Region” จะเป็นสเปกตรัมในช่วงประมาณ 380-780 nm ซึ่งจะปรากฏเป็นสีต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.90



รูปที่ 2.90 แสดง Electromagnetic Spectrum [49]

2.10.2 ส่วนประกอบของ UV-VIS Spectrophotometer

UV-VIS Spectrophotometer มีอุปกรณ์ที่เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของอยู่หลายอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.91



รูปที่ 2.91 โครงสร้างของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer [49]

แหล่งกำเนิดรังสี (Source) แหล่งกำเนิดรังสีใน UV-VIS Spectrophotometer ที่นิยมใช้กันแพร่หลายได้แก่

1. หลอดไฮโดรเจนและหลอดคิวทีเรียมความดันต่ำ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีต่อเนื่องที่ดีที่สุดตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 160-360 nm มีทั้งประเภทใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (2,200-6,600 Volts) และประเภทใช้ศักย์ไฟฟ้าต่ำ (ประมาณ 40 Volts) หลอดชนิดนี้ให้รังสีที่มีความเข้มสูงจนถึงความยาวคลื่นประมาณ 360 nm หลังจากนั้นความเข้มของรังสีจะลดลงอย่างรวดเร็ว

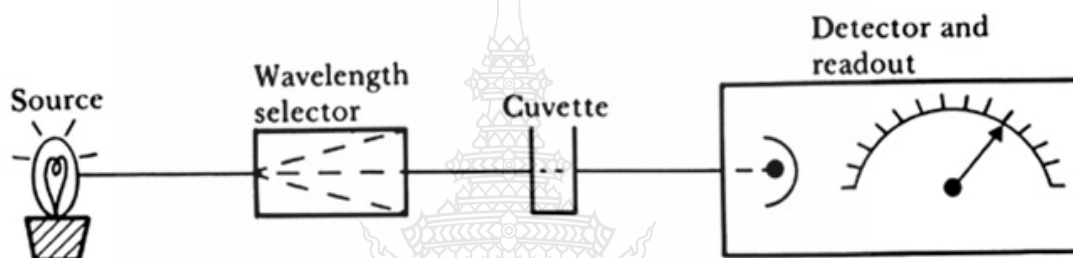
2. หลอดทังสเตน ประกอบด้วยหลอดทังสเตนอยู่ในหลอดสุญญากาศซึ่งให้รังสีที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ช่วง UV ใกล้ ช่วงแสงที่แลเห็นได้จนถึงช่วง IR

3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) เป็นชิ้นส่วนที่สำคัญในการกำหนดคุณภาพของ UV-VIS Spectrophotometer ซึ่งทำหน้าที่แยกลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องให้ออกมาเป็นลำรังสีความยาวคลื่นเดียวเป็นชิ้นส่วนที่สำคัญในการกำหนดคุณภาพของ UV-VIS Spectrophotometer ซึ่งทำหน้าที่แยกลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่อเนื่องให้ออกมาเป็นลำรังสีความยาวคลื่นเดียวส่วนในช่วงอัลตราไวโอเล็ตจำเป็นต้องใช้ปริซึมที่ทำด้วยควอตซ์สำหรับ UV-VIS Spectrophotometer ที่มีราคาแพงมักใช้ Monochromator แบบ Diffraction Grating ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่มีร่องเป็นจำนวนมากและความกว้างของร่องใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสี

4. อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ (Recorder) หลังจากทีลลำรังสีความยาวคลื่นเดียวผ่านสารที่ต้องการวัดการดูดกลืนแล้วลำรังสีจะไปที่อุปกรณ์รับสัญญาณซึ่งจะให้ข้อมูลการดูดกลืนออกมา

สำหรับ UV-VIS Spectrophotometer ที่มีราคาถูกข้อมูลนี้จะปรากฏออกมาในรูปแบบการบ่งเบนของเข็มบนหน้าปัดมิเตอร์หรือปรากฏเป็นตัวเลขก็ได้ในกรณีเช่นนี้ต้องบันทึกข้อมูลเหล่านี้สำหรับแต่ละความยาวคลื่นในกระดาษกราฟเส้นที่เชื่อมจุดต่าง ๆ ก็คือสเปกตรัมนั่นเองสำหรับ UV-VIS Spectrophotometer ที่สามารถเปลี่ยนความยาวคลื่นเองโดยอัตโนมัติจะมีอุปกรณ์บันทึกสัญญาณอยู่ด้วยสามารถบันทึกออกมาเป็นสเปกตรัมได้โดยตรงซึ่ง UV-VIS Spectrophotometer ชนิดนี้มีราคาแพง

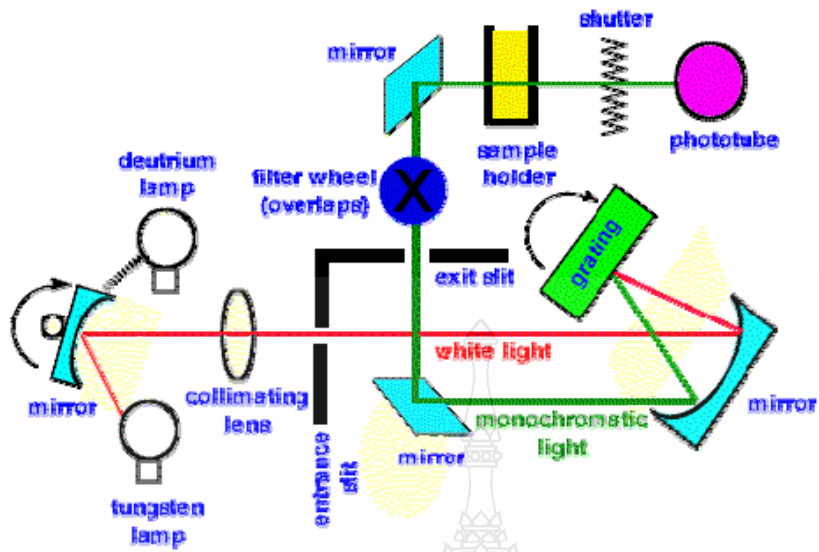
5. เซลล์บรรจุสารตัวอย่าง เนื่องจากแก้วธรรมดาดูดกลืนรังสีในช่วง UV จึงจำเป็นต้องใช้เซลล์ที่ทำด้วยควอตซ์แทนเพื่อลดการดูดกลืนรังสีในช่วงดังกล่าว ซึ่งแผนผังทางเดินของรังสีเป็นดังแสดงในรูปที่ 2.92



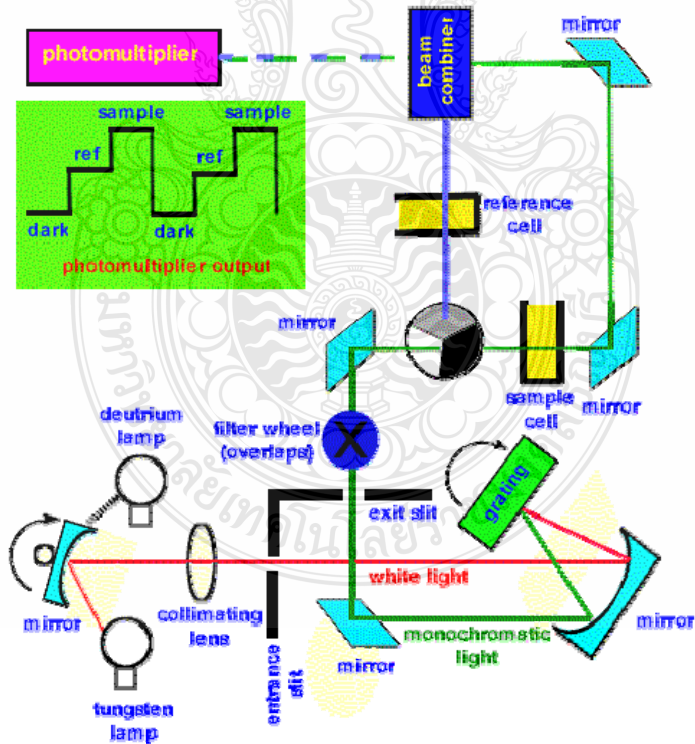
รูปที่ 2.92 Block Diagram of a Spectrophotometer [49]

2.10.3 ประเภทของ UV-VIS Spectrophotometer

1. Single-Beam Spectrophotometer รูปที่ 2.93 แสดงให้เห็นถึงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยวสามารถวัดสเปกตรัมทั้งในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตาเรามองเห็นเมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีซึ่งอาจจะเป็นหลอดควิที่เรียบหรือหลอดทังสแตนจะถูกคัดเลือกค่าความยาวคลื่นโดยผ่านปริซึมหรือเกรตติง Monochromator จากนั้นลำรังสีที่มีความยาวคลื่นต่างกันจะผ่านเข้าสู่สารตัวอย่างแล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณตลอดเส้นทางของลำรังสีนี้มีลำรังสีเพียงลำเดียวจึงเรียก Spectrophotometer ประเภทนี้ว่าแบบลำรังสีเดี่ยวเนื่องจาก Spectrophotometer ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจาก Monochromator ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัดลำรังสีนี้จะไปสู่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณโดยการวัดแต่ละครั้งจึงต้องใช้เซลล์ 2 เซลล์ให้ลำรังสีผ่านสลับกันเซลล์แรกจะบรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ส่วนเซลล์หลังบรรจุสารละลายที่ต้องการวัดทุกครั้งี่วัดต้องให้รังสีผ่านเซลล์แรกเพื่อปรับค่าการดูดกลืนให้เท่ากับศูนย์แล้วจึงให้ลำรังสีผ่านเซลล์ข้อมูลความแตกต่างระหว่างการดูดกลืนรังสีของทั้ง 2 จะถูกนำไปวิเคราะห์และบันทึกเป็นสเปกตรัม



รูปที่ 2.93 แผนภาพแสดงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว [49]



รูปที่ 2.94 แผนภาพแสดงทางเดินของรังสีใน Spectrophotometer แบบลำแสงคู่ [49]

2. Double-Beam Spectrophotometer Spectrophotometer แบบลำแสงคู่ซึ่งใช้ Monochromator แบบ Doublepass ลำรังสีจากแหล่งกำเนิด (Light Source) จะถูกแยกออกเป็นลำรังสีสองลำที่มีความเข้มเท่ากับลำรังสีหนึ่งผ่านลงไปเซลล์ที่บรรจุสารละลายของสารอินทรีย์ที่เรียกว่า เซลล์ตัวอย่าง (Sample Cell) อีกลำรังสีหนึ่งจะผ่านลงไปเซลล์ที่บรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ไว้ที่เรียกว่า เซลล์อ้างอิง (Reference Cell) ความเข้มของลำรังสีทั้งสองที่ผ่านออกจากเซลล์จะถูกเปรียบเทียบเชิงอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องบันทึกจะเปลี่ยนสัญญาณออกมาเป็นสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 2.94



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

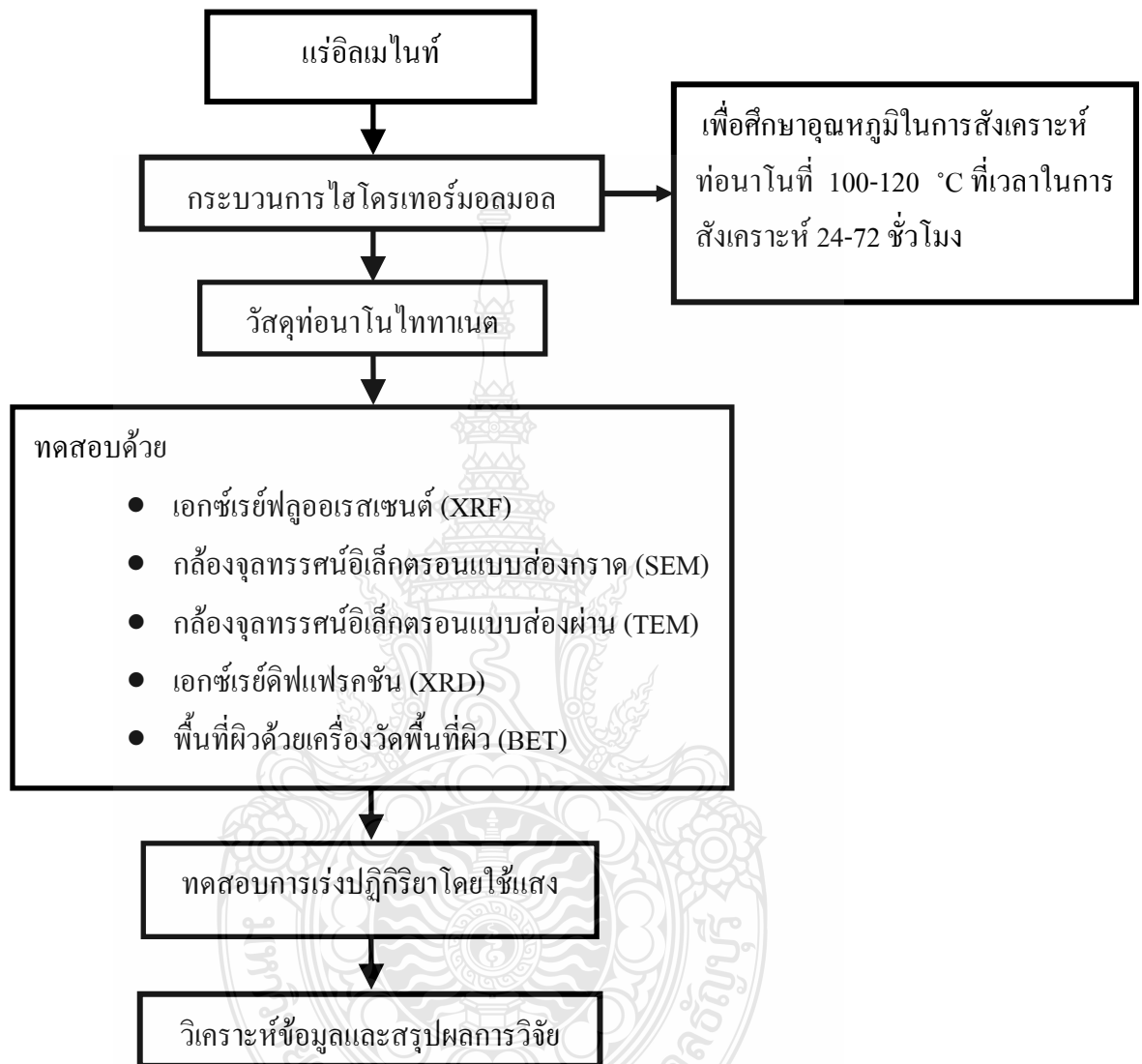
งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์วัสดุท่อนาโนไททานเนตขึ้นมาจากวัสดุราคาถูก (แร่โอลิเมนในท้องไทย) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ยุ่งยาก และนอกจากนี้ยังได้นำวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นมาใช้ทดลองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง โดยมีแผนการและขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 แผนการดำเนินงาน

ตารางที่ 3.1 แผนการดำเนินงาน

ขั้นตอนการดำเนินงาน	2555						2556				
	ม.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	ก.ย.	ต.ค.	
1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	↔										
2. เตรียมวัสดุอุปกรณ์และ สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย			↔								
3. สอบหัวข้อและเค้าโครงวิทยานิพนธ์							↔				
4. เตรียมวัสดุท่อนาโน และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์					←					→	
5. ทดสอบสมบัติของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ เช่น SEM, TEM, พื้นที่ผิว, โครงสร้างผลึกวัสดุ ฯลฯ					←					→	
6. ทดลองนำเอาวัสดุนาโนที่เตรียมได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง								↔			
7. วิเคราะห์และสรุปผลการทำวิจัย								↔			
8. เผยแพร่และจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์										↔	

3.2 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

3.3 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 สารเคมี

1. แร่ิลเมไนท์ (Ilmenite Mineral)
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

3. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
4. โพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI)
5. ผงไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P25, ST01, JRC01, JRC03, White

Pigment)



(ก) แร่โอลิเมไนท์ (ข) NaOH (ค) HCl (ง) KI

รูปที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.3.2 เครื่องมือ อุปกรณ์

1. ถังปฏิบัติการแบบควบคุมอุณหภูมิ ออกแบบและสร้างโดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

2. ชุดกรองสุญญากาศ

3. ตู้อบสารเคมี

4. เตาเผาอุณหภูมิสูง

5. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (JEOL, JSM-6510)

6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (JEOL, JEM-2010)

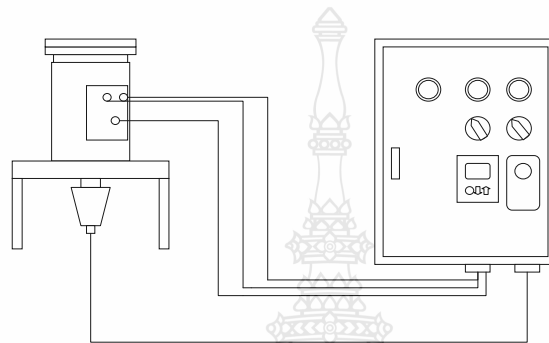
7. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (PANalytical, X'Pert PRO MPD)

8. เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Oxford, ED-2000)

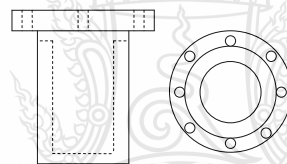
9. เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET (The Brunauer-Emmett-Teller) (Rubotherm, BELSORP-Mini)

10. เครื่อง UV Spectrophotometer (SHIMADZU, UV-1601)

11. แหล่งกำเนิดแสง UV



(ก) อุปกรณ์ควบคุมถึงปฏิกรณ์

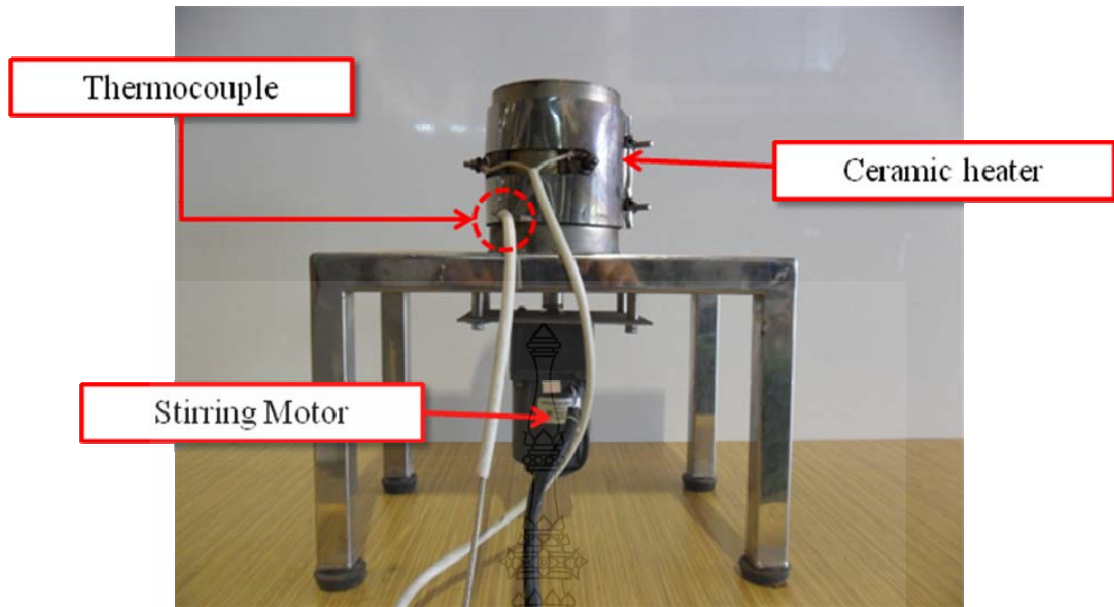


(ข) ถังปฏิกรณ์

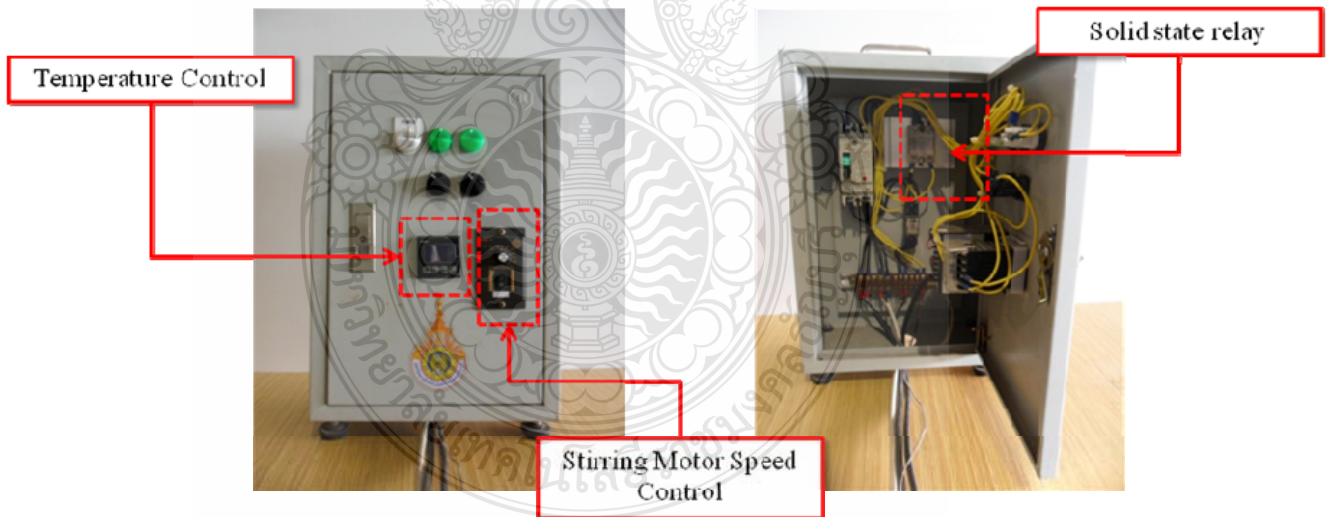
รูปที่ 3.3 แบบจำลองถังปฏิกรณ์แบบควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการเตรียมวัสดุท่อนาโน



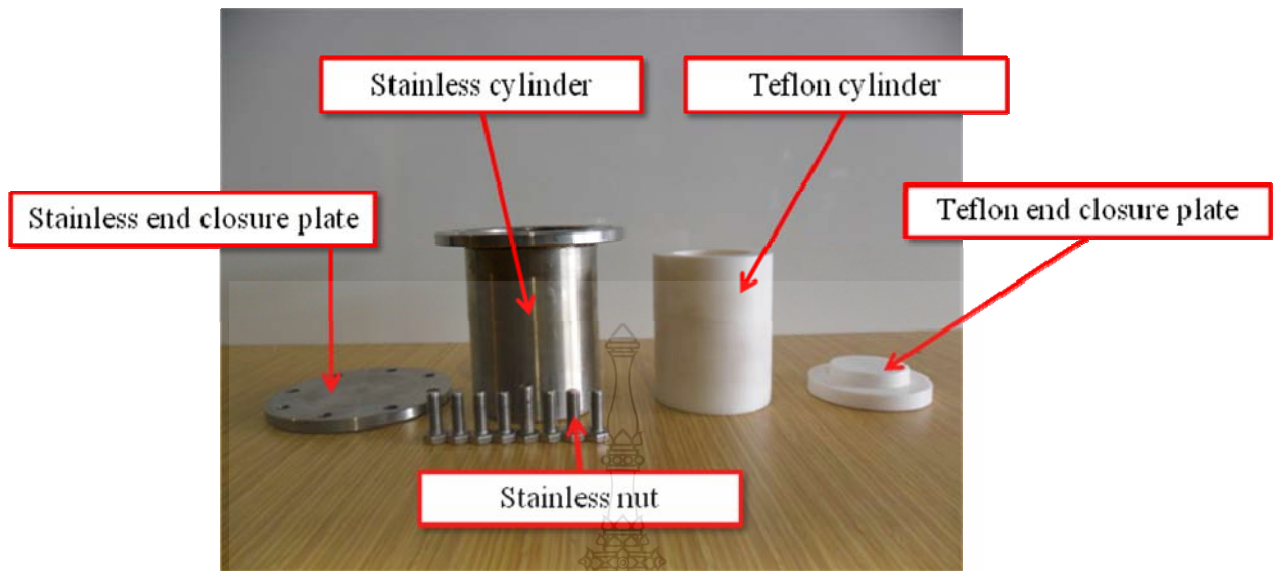
รูปที่ 3.4 ชุดถังปฏิกรณ์ขนาด 200 ml



รูปที่ 3.5 หน่วยให้ความร้อนและตัวกวนชนิดแม่เหล็กของชุดถังปฏิกรณ์ขนาด 200 ml



รูปที่ 3.6 ชุดควบคุมอุณหภูมิและความเร็วรอบของชุดถังปฏิกรณ์ขนาด 200 ml



รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบของชุดถังปฏิกรณ์ขนาด 200 ml



รูปที่ 3.8 ชุดกรองสุญญากาศ



รูปที่ 3.9 ตู้อบสารเคมี



รูปที่ 3.10 เตาเผาอุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)



รูปที่ 3.13 เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET (The Brunauer-Emmett-Teller)



รูปที่ 3.14 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)



รูปที่ 3.15 เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF)



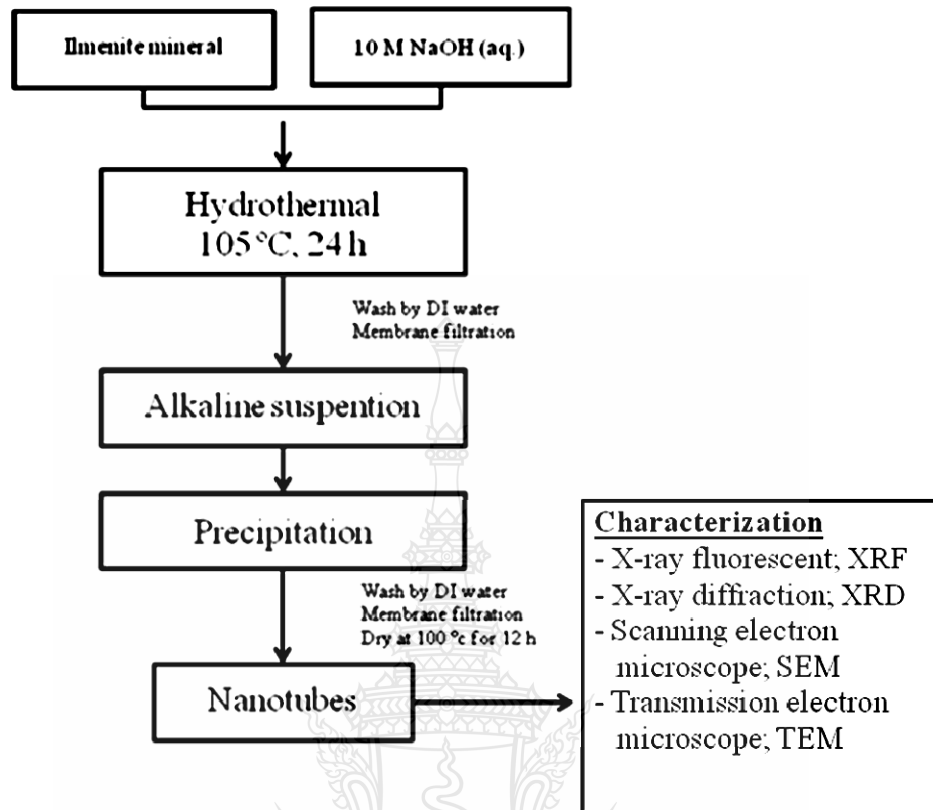
รูปที่ 3.16 เครื่อง UV Spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสงเพื่อใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้



รูปที่ 3.17 แหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์วัสดุท่อนานาโนจากวัสดุคาร์บอน (แอรอลเมไนท์) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล การสังเคราะห์ท่อนานาโนจากแอรอลเมไนท์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่มีพื้นฐานคล้ายกับการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่รูไทล์ [17-21, 50-53] ซึ่งมีขั้นตอนในการสังเคราะห์ดังรูปที่ 3.18 แอรอลเมไนท์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 90-250 μm ดังรูปที่ 3.19 ปริมาณ 8 กรัม จะถูกผสมลงในสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ปริมาตร 200 ml จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเสร็จแล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดตั้งปฏิกิริยา ที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอนอยู่ภายในที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังรูปที่ 3.4-3.7 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic Bar) หลังจากสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงปล่อยให้ตัวตั้งปฏิกิริยาให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารออกไปล้างกรด HCl เข้มข้น 0.1 M และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water: DI) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.18 กระบวนการการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไนท์



รูปที่ 3.19 การชั่งแร่โอลิเมนไนท์บดปริมาณ 8 กรัม



รูปที่ 3.20 การเตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 10 M



(ก) ผสมสารละลาย NaOH กับแร่โอลิเมนที่บดในถังปฏิกรณ์ (ข) ปิดฝาถังและล็อกให้แน่น

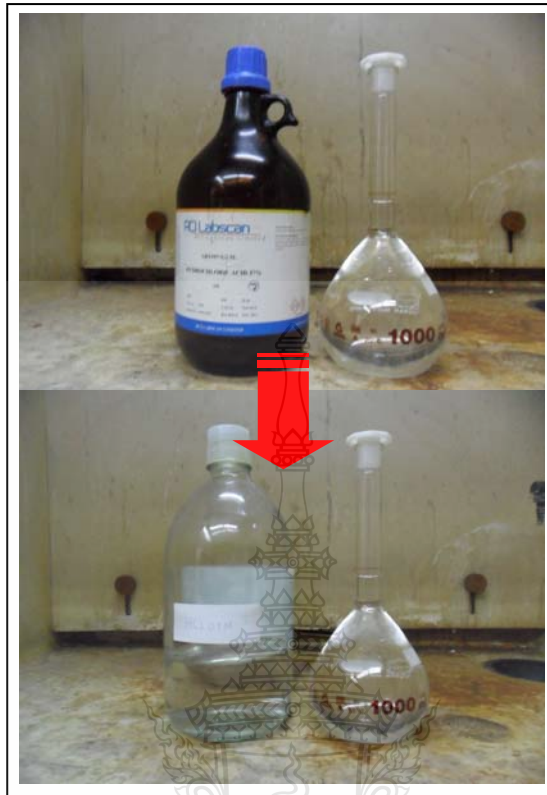
รูปที่ 3.21 การเตรียมการสังเคราะห์วัสดุนาโน



รูปที่ 3.22 การประกอบตั้งปฏิกิริยาเข้ากับชุดให้ความร้อนและชุดกวนสาร



รูปที่ 3.23 การปรับและควบคุมอุณหภูมิในการสังเคราะห์วัสดุนาโน



รูปที่ 3.24 การเตรียมสารละลายกรด HCl เข้มข้น 0.1 M



รูปที่ 3.25 การล้างตัวอย่างด้วยกรด HCl และน้ำ D.I.



รูปที่ 3.26 การกรองตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่องกรองแบบสุญญากาศ

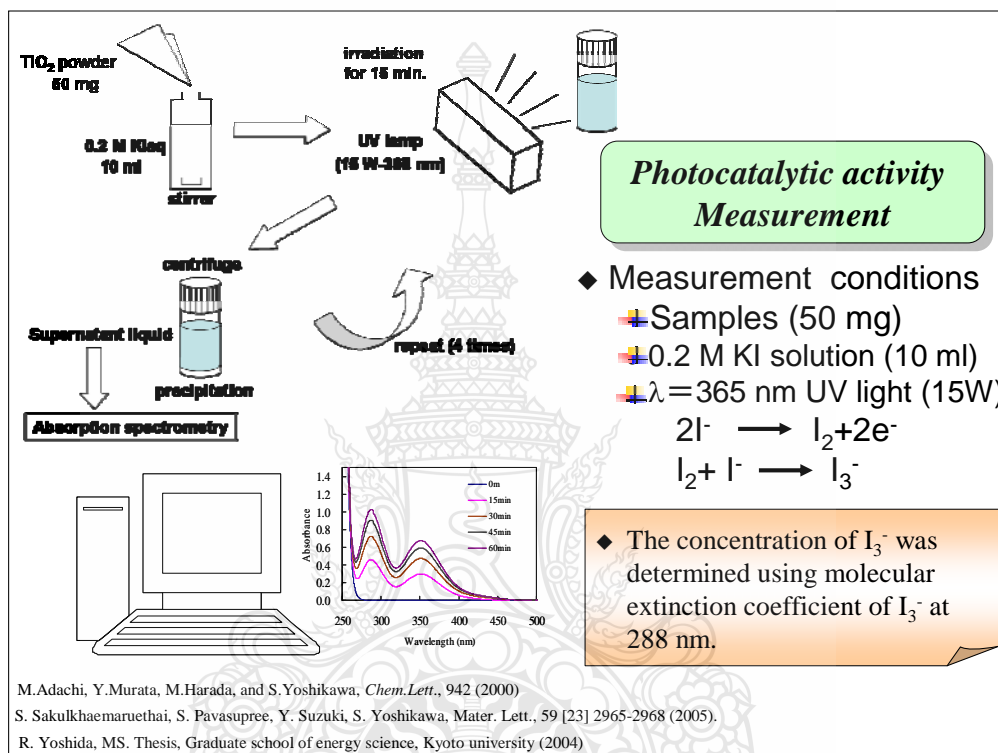
3.4.2 การศึกษาลักษณะและสมบัติทางกายภาพของวัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้

โครงสร้างผลึกและเฟสของตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)(X'Pert PRO MPD model pw3040/60, PANalytical) องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) (ED-2000, Oxford) ลักษณะโครงสร้างของวัสดุที่เตรียมได้นั้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (JSM-6510, JEOL) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (JEM-2010, JEOL) สำหรับพื้นที่ผิวและลักษณะของรูพรุนของตัวอย่างนั้นจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวัดพื้นที่ผิวด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BELSORP-Mini, Rubotherm)

3.4.3 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic Activity) ในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเลต (UV)

หลังจากได้วัสดุนาโนที่เตรียมได้ที่ผ่านกระบวนการวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่าง ๆ เช่น สัณฐานของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) หรือโมเลกุลของสารโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และองค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมไนท์ที่เป็นสารตั้งต้นและองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้

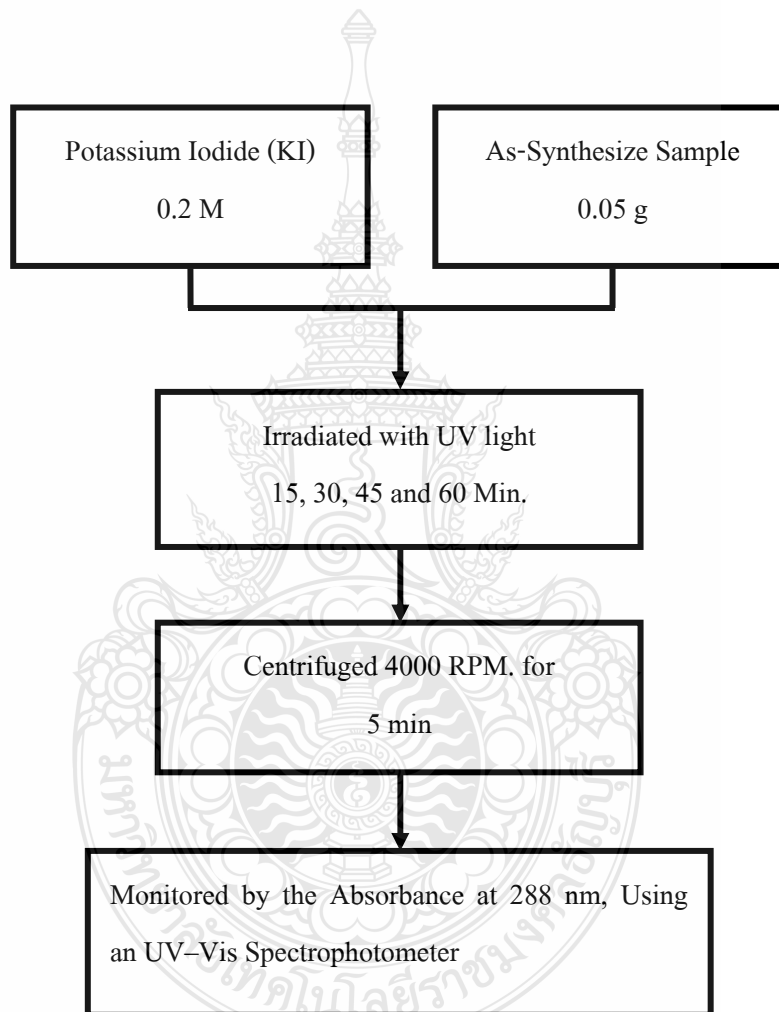
เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) รวมถึงการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้เครื่องวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้การดูดซับไนโตรเจน (BET) ก็จะนำวัสดุนาโนที่เตรียมได้ไปทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic Activity) ซึ่งมีรูปแบบการวัดการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงดังรูปที่ 3.27 และมีวิธีการทดสอบดังรูปที่ 3.28



รูปที่ 3.27 รูปแบบการวัดการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง [54-56]

ซึ่งมีวิธีการทดลองดังต่อไปนี้ ทำการชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ในขวดขนาด 15 ml เตรียมสารละลาย Potassium Iodide (KI) 0.2 M โดยชั่ง KI ปริมาณ 3.32 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (DI) ปริมาตร 100 ml ตวงสารละลาย KI 0.2 M ปริมาตร 10 ml ใส่ในขวดที่ชั่งวัสดุนาโนไว้ก่อนหน้านั้น ใส่ตัวกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic Bar) ปิดฝาขวดแล้วนำไปกวนพร้อมทั้งให้แสง UV ในตู้ที่บิที่แสงไม่สามารถส่องผ่านเข้าไปได้เป็นเวลา 15 นาที เมื่อครบเวลาแล้ว ปิดแหล่งกำเนิดแสง UV นำขวดสารตัวอย่างออกมาทดสอบตัวอย่างใส่ในหลอดทดลองแล้วนำไปเข้าเครื่อง Centrifugal เป็นเวลา 5 นาที ใช้ไมโครปิเปตดูดสารตัวอย่างปริมาตร 0.3 ml ใส่ในเซลล์ที่มีน้ำปริมาตร 2.7 ml จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU)

เพื่อวัดการดูดกลืนแสง แล้วนำสารตัวอย่างในหลอดทดลองจากเครื่อง Centrifugal เทคินใส่ขวดที่มีตัวกวนชนิดแม่เหล็กปิดฝานำไปกวนพร้อมทั้งให้แสง UV เป็นเวลา 15 นาที แล้วทำทุกขั้นตอนเหมือนดังที่ได้กล่าวไว้ในตอนต้นจนครบเวลา 60 นาที นำค่าที่วัดได้จากเครื่อง UV Spectrophotometer ไปคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้แล้วทำการเปรียบเทียบกับ TiO_2 เซิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03, และ White Pigment)



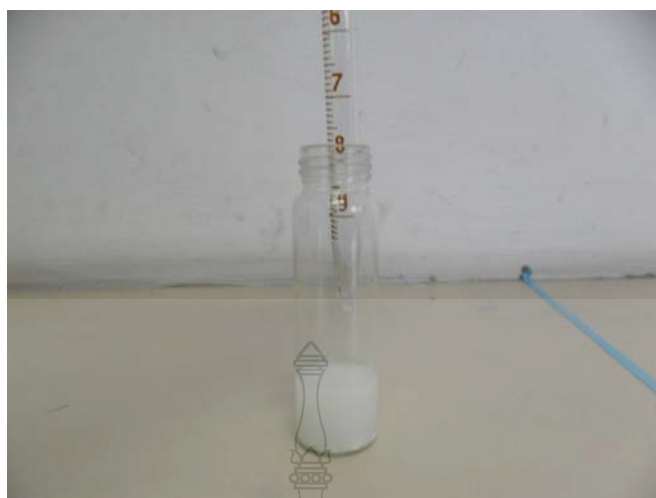
รูปที่ 3.28 ขั้นตอนการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic Activity) ของท่อนาโนจาก แร่ซิลเมไนท์



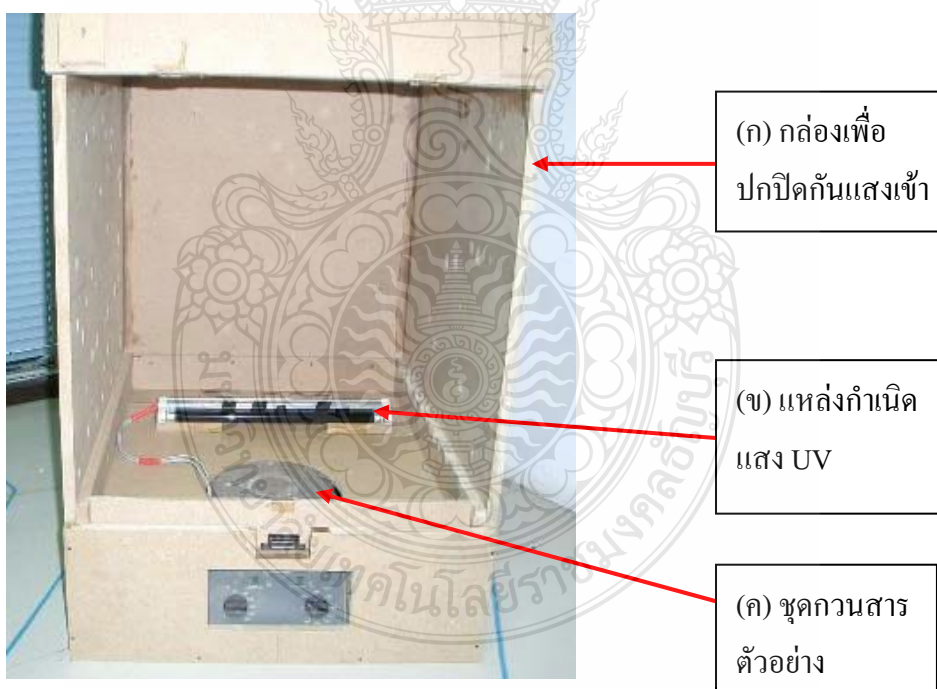
รูปที่ 3.29 การเตรียมสารละลาย Potassium Iodide (KI) 0.2 M



รูปที่ 3.30 การชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่น้ำในขวดขนาด 15 ml



รูปที่ 3.31 การตวงสารละลาย KI 0.2 M ปริมาตร 10 ml ใส่ในขวดที่ซึ่งตัวอย่างที่จะทดสอบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง



รูปที่ 3.32 ชุดทดลองสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในช่วงของ UV



รูปที่ 3.33 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของวัสดุนาโนที่เตรียมได้โดยใช้แสง UV



รูปที่ 3.34 การตกตะกอนสารตัวอย่างโดยใช้เครื่อง Centrifugal



รูปที่ 3.35 เครื่อง UV Spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) ใช้สำหรับวัดการดูดกลืนแสงเพื่อใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้



รูปที่ 3.36 การวัดการดูดกลืนแสงของเครื่อง UV Spectrophotometer

บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทที่ 4 นี้กล่าวถึงผลการวิจัยของการสังเคราะห์ท่อนานาจากแร่โอลิเมไนท์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยาก และทำการวิเคราะห์ข้อมูลการวิจัยต่าง ๆ ดังนี้ คือ สภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์, องค์ประกอบทางเคมี, รูปร่างและขนาด, โครงสร้างผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงการนำท่อนานาที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic Activity)

4.1 สภาพที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนานาจากแร่โอลิเมไนท์

การสังเคราะห์ท่อนานาจากแร่โอลิเมไนท์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในงานวิจัยนี้ได้กำหนดสภาวะในการสังเคราะห์โดยศึกษาจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Sorapong Pavasupree และคณะ [18, 22] ที่ได้สังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่รูไลต์และแร่ลูโคซีน, Athapon Simpraditpan และคณะ [19] ที่ทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่โอลิเมไนท์ ซึ่งพบว่าใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 150 °C โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 ถึง 10 M และใช้เวลาในช่วง 24 ถึง 72 ชั่วโมง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองโดยกำหนดสภาวะในการสังเคราะห์ดังตารางที่ 4.1 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการเกิดท่อนานา

ตารางที่ 4.1 ผลเปรียบเทียบอุณหภูมิ เวลาและความเข้มข้นของ NaOH

ครั้งที่	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (M)
1	105	24	5
2	105	24	10
3	120	72	10



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M



รูปที่ 4.2 แร่โอลิเมนไทท์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่กั้นถึงปฏิกิริยา

จากการทดลองสังเคราะห์โดยใช้สภาวะดังตารางที่ 4.1 พบว่า การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 5 M ได้ตัวอย่างที่เป็นสารแขวนลอยสีน้ำตาลซีของแรมัลเมไนท์บดก่อนผ่านการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย NaOH กับแรมัลเมไนท์บดเกิดได้น้อยเพราะว่ายังคงมีปริมาณของแรมัลเมไนท์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ก้นของถังปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 4.2

การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 10 M พบว่าได้ตัวอย่างเป็นสารแขวนลอยสีน้ำตาลแดง ดังรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าแรมัลเมไนท์ทำปฏิกิริยากับสารละลาย NaOH ได้มากขึ้นแต่ก็ยังคงมีปริมาณของแรมัลเมไนท์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาหลงเหลืออยู่บ้างเล็กน้อย



รูปที่ 4.3 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M

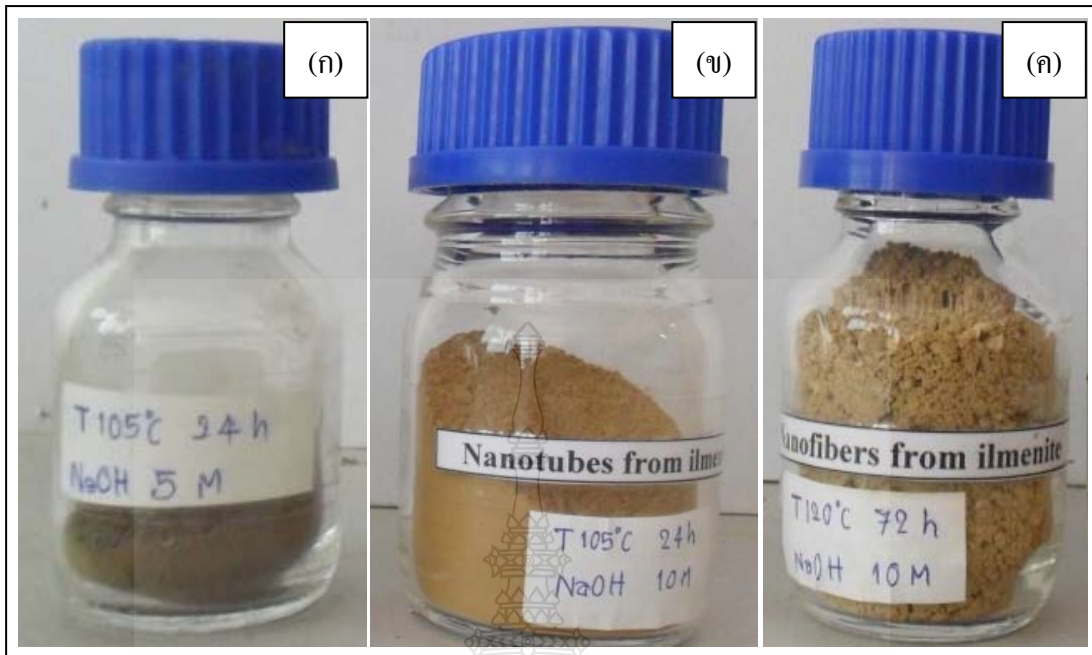
ส่วนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M พบว่าได้ตัวอย่างเป็นสารสีน้ำตาลลอยอยู่ในสารละลาย ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งมีปริมาณมากกว่าสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์สองสภาวะที่ได้กล่าวไว้

ก่อนหน้านี้ แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย NaOH กับแร่โอลิเมนที่สามารเกิดได้มากที่สุดและมีปริมาณของแร่โอลิเมนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาหลงเหลืออยู่น้อยมาก



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 120°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M

เมื่อทำการล้างตัวอย่างที่ได้สังเคราะห์ตามสภาวะดังตารางที่ 4.1 ด้วย HCl และน้ำ D.I. ทำการกรองและอบตัวอย่างที่ได้แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการเกิดรูปร่างแบบท่อนาโนซึ่งจากการวิเคราะห์ในเบื้องต้นพบว่า จากสภาวะในการสังเคราะห์ที่ได้กำหนดขึ้นทั้ง 3 สภาวะดังตารางที่ 4.1 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมน คือ การสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ซึ่งตัวอย่างที่ได้เป็นผงละเอียดสีน้ำตาล ดังรูปที่ 4.5 และในตารางที่ 4.2 ได้แสดงถึงปริมาณของแร่โอลิเมนก่อนการสังเคราะห์และหลังผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน



(ก) 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 5 M

(ข) 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 10 M

(ค) 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 10 M

รูปที่ 4.5 ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สภาวะต่าง ๆ

ตารางที่ 4.2 ปริมาณของแร่ิลเมนไนท์ก่อนการสังเคราะห์และหลังผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

สภาวะการสังเคราะห์	ปริมาณแร่ิลเมนไนท์บด (กรัม)	ปริมาณตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ (กรัม)
105 °C /24h/5M	8.0	3.0
105 °C /24h/10M	8.0	6.5
120 °C /72h/10M	8.0	7.7

4.2 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ธาตุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) ซึ่งผลของการวิเคราะห์นั้นแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF

Oxide	Ilmenite	As-Synthesized
TiO ₂	66.99	70.58
Fe ₂ O ₃	24.01	21.17
Al ₂ O ₃	3.38	0.43
SiO ₂	2.11	0.46
MnO	0.82	0.86
ThO ₂	0.64	0.04
ZrO ₂	0.62	0.37
MgO	0.27	0.11
Cr ₂ O ₃	0.26	0.20
P ₂ O ₅	0.25	0.05
SO ₃	0.15	0.03
Y ₂ O ₃	0.09	0.05
ZnO	<0.01	0.07
Nb ₂ O ₅	0.24	0.11
CaO	0.16	0.26
Na ₂ O	<0.01	4.38

แร่โอลิเมนไนท์มีส่วนประกอบหลักคือ TiO₂ ประมาณ 66.99 %wt และมี Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MnO และอื่น ๆ เป็นสิ่งเจือปน หลังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นปริมาณของสิ่งเจือปนที่ประกอบด้วย Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, และ MnO ลดลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณ Fe₂O₃ ของแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้นกับตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้พบว่าปริมาณ Fe₂O₃ ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณลดลงมากกว่าแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบตั้งต้น คือลดลงจาก 24.01 เหลือ 21.17 %wt และปริมาณของ TiO₂ ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนไนท์วัตถุดิบ ตั้งต้น คือเพิ่มขึ้นจาก 66.99 เป็น 70.58 %wt เนื่องมาจากสิ่งเจือปนถูกกำจัดไประหว่างกระบวนการล้างและกระบวนการ

สังเคราะห์ [19, 34] เมื่อเปรียบเทียบกับผงสีขาว TiO₂ (White Pigment) และ P-25 ซึ่งเป็น TiO₂ ที่ใช้ใน ห้องทดลองและเพื่อการพาณิชย์นั้นมี TiO₂ เป็นองค์ประกอบอยู่ 92.64 %wt และ 99.85 %wt ตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 4.4

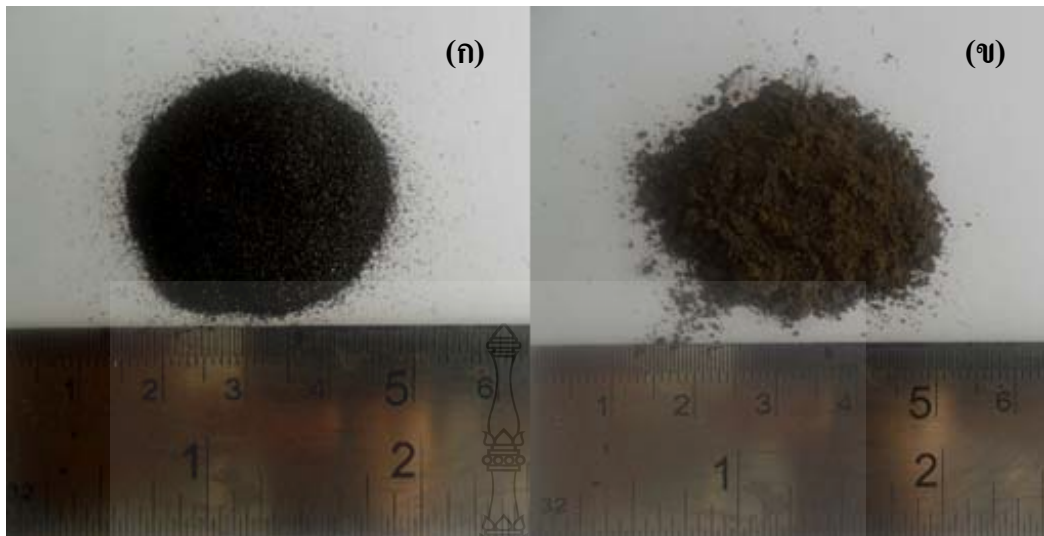
ตารางที่ 4.4 ปริมาณ TiO₂ ใน TiO₂ เชิงพาณิชย์และในแร่โอลิเมไนท์

วัตถุดิบตัวอย่าง	TiO ₂ (% wt)
TiO ₂ เชิงพาณิชย์ (P-25)	99.85
ผงสีขาว TiO ₂ (White Pigment)	92.64
แร่โอลิเมไนท์	66.99

โดยแร่โอลิเมไนท์วัตถุดิบตั้งต้นนั้นมีไอร์รอน (III) ออกไซด์ (Fe₂O₃) เป็นสิ่งเจือปนอยู่ ประมาณ 24.01 % การที่มี Fe³⁺ เป็นองค์ประกอบโดยธรรมชาติในตัวอย่างที่เตรียมได้นำไปสู่การเกิด นัยสำคัญในเรื่องการตอบสนองทางแสงไปสู่บริเวณของคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (Visible Spectrum) เนื่องมาจากเกิดการลดลงของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Band Gap Energy) [57-60] ส่วนผงสีขาว TiO₂ นั้นมีสิ่งเจือปนคือ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) และอลูมิเนียม (III) ออกไซด์ (Al₂O₃) อยู่ประมาณ 4.66 % และ 2.28 % ตามลำดับ

4.3 ลักษณะรูปร่างขนาดของวัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้เพื่อเตรียมท่อนาโนคือ แร่โอลิเมไนท์จาก จ. ประจวบคีรีขันธ์ มีลักษณะรูปร่างเป็นเม็ดเล็ก ๆ สีดำเมื่อนำแร่โอลิเมไนท์มาบดด้วยเครื่อง Ball mill (Ball mills, PM100/PM200 Retsch) ได้ผงแร่โอลิเมไนท์ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ ดังรูปที่ 4.6 จากผลการ วิเคราะห์ด้วยกล้อง Optical Microscope และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า แร่โอลิเมไนท์ก่อนการสังเคราะห์มีลักษณะเป็นก้อนทรงกลมที่มีหลายสี อาทิ สีเหลืองบุษราคัม สีแดง สีนํ้าตาล สีเทา สีดำ แต่ส่วนใหญ่เป็นสีดำมีขนาดประมาณ 90-250 μm ดังรูปที่ 4.7 และ 4.8 ในส่วน ของแร่โอลิเมไนท์ที่ผ่านการบดเมื่อวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 25-53 μm ดังรูปที่ 4.9



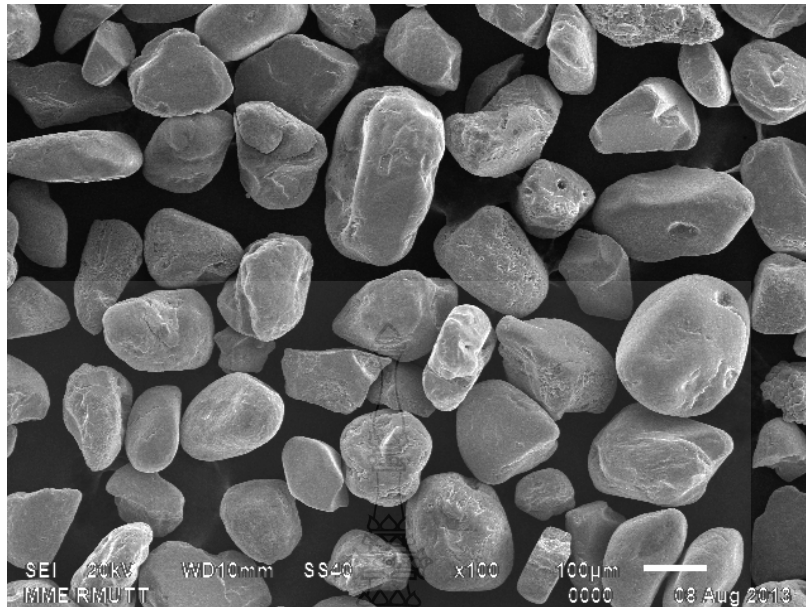
(ก) แร่โอลิเมนไทท์ก่อนผ่านการบด

(ข) ผงแร่โอลิเมนไทท์บด

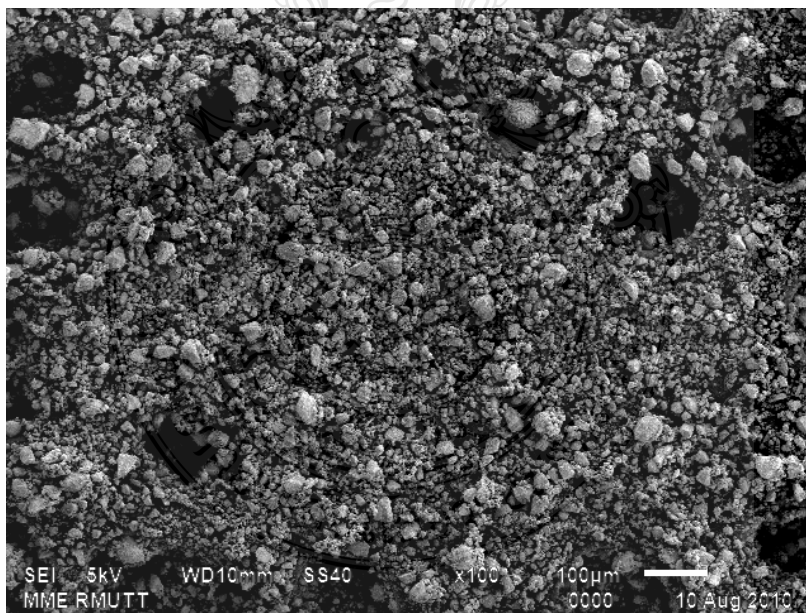
รูปที่ 4.6 แร่โอลิเมนไทท์วัดดูคิบตั้งต้น



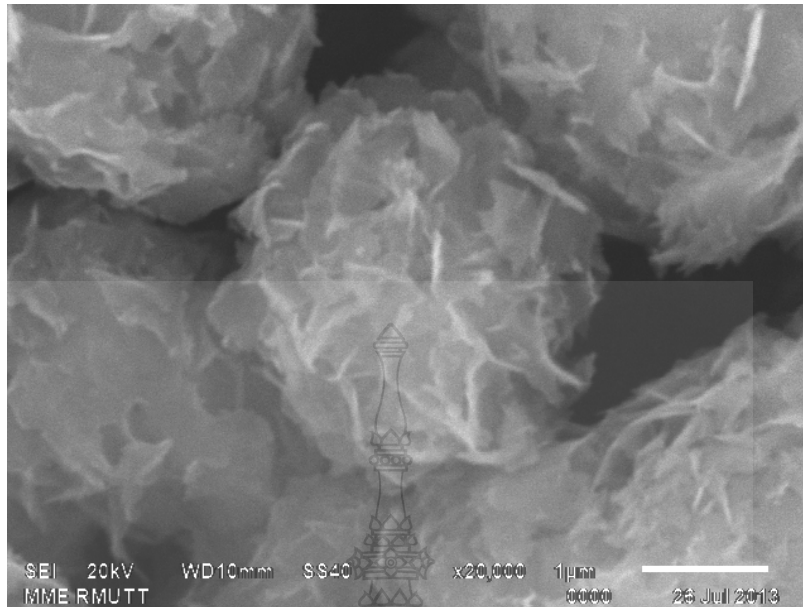
รูปที่ 4.7 แร่โอลิเมนไทท์วัดดูคิบตั้งต้นถ่ายจากกล้อง Optical Microscope



รูปที่ 4.8 SEM ของแร่เหล็กในท่ที่วัตถุดิบตั้งต้นที่กำลังขย 100 เท่า



รูปที่ 4.9 SEM ของแร่เหล็กในท่ที่ผ่านการบดด้วยเครื่อง Ball mill ที่กำลังขย 100 เท่า



รูปที่ 4.10 SEM ของตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



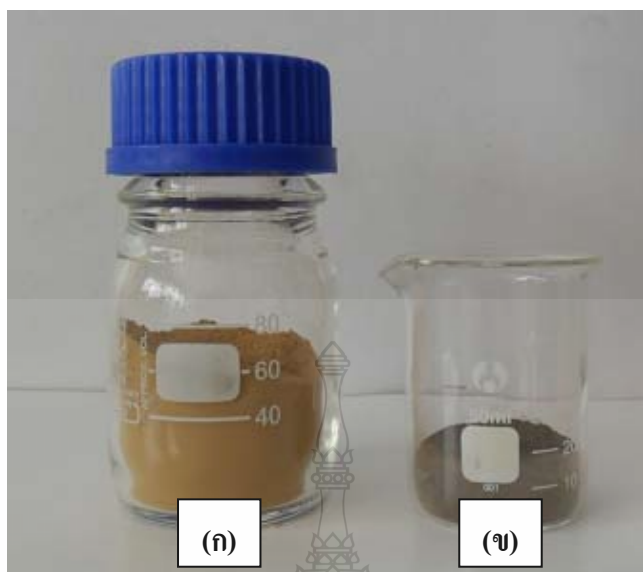
รูปที่ 4.11 TEM ของตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

หลังจากที่นำแร่โอลิเมนที่ผ่านการบดมาสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สภาวะในการสังเคราะห์ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งเมื่อทำการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 5 M เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าตัวอย่างที่ได้มีรูปร่างแบบแผ่นบางซ้อนกันอยู่หลายชั้นดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ดังนั้นการสังเคราะห์ที่สภาวะนี้ยังไม่เป็นสภาวะที่ทำให้เกิดรูปร่างแบบท่อนาโน



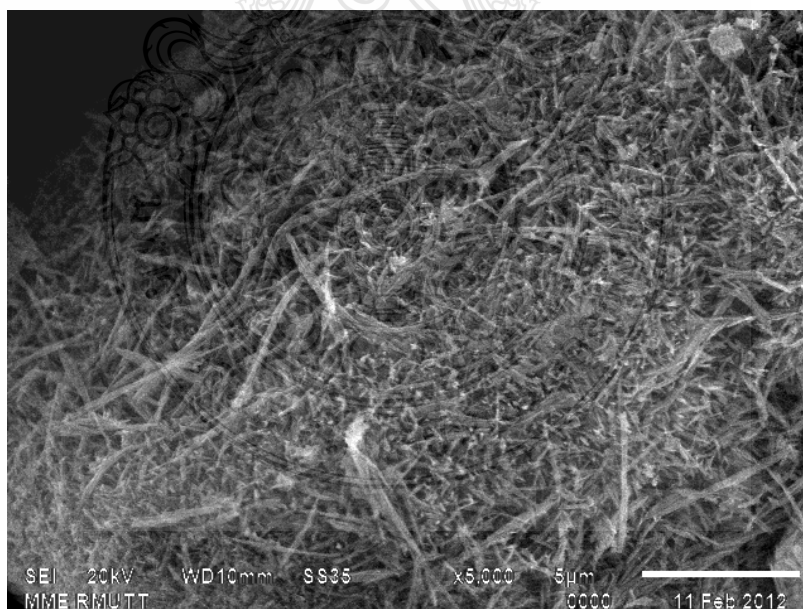
รูปที่ 4.12 ภาพตัวอย่างที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M

เมื่อทำการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีลักษณะสีน้ำตาล ดังรูปที่ 4.12 และ 4.13 ซึ่งแตกต่างจากแร่โอลิเมนที่ใช้เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีดำ ปรัชญาการณที่่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการที่ธาตุเหล็กที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแร่โอลิเมนที่ถูกดึงออกมาด้วยสารละลาย NaOH ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [21] เมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้ด้วย SEM พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะนี้มีรูปร่างเป็นแท่งสั้นที่มีขนาดระดับนาโนเมตรดังรูปที่ 4.14 ถึง 4.16 และเพื่อที่จะตรวจสอบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์จากสภาวะนี้มีรูปร่างแบบท่อนาโนตรงตามวัตถุประสงค์หรือไม่จึงทำการวิเคราะห์ด้วย TEM พบว่าตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งกลางซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm ตามลำดับ และมีความยาวประมาณ 100-500 nm ดังรูปที่ 4.17 ถึง 4.18

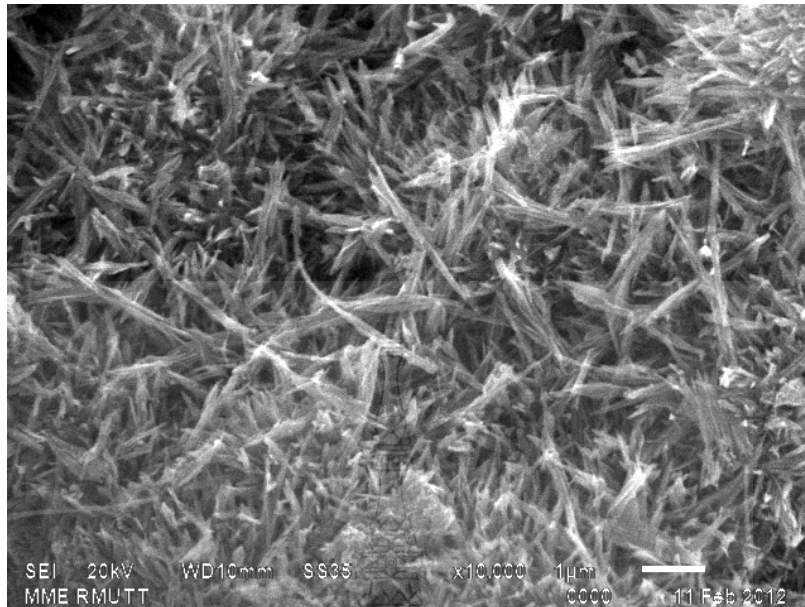


(ก) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้ NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M
 (ข) แร่โอลิเมนที่บดปริมาณ 8 กรัม

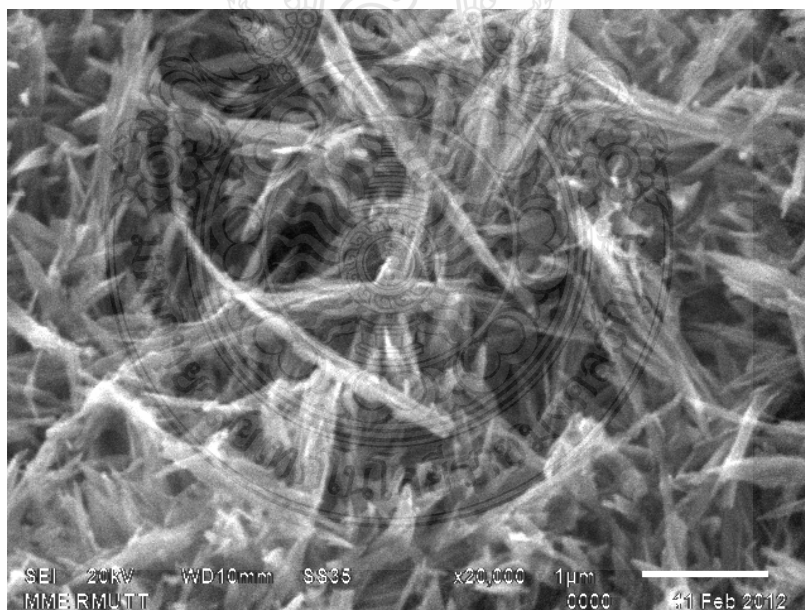
รูปที่ 4.13 วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้



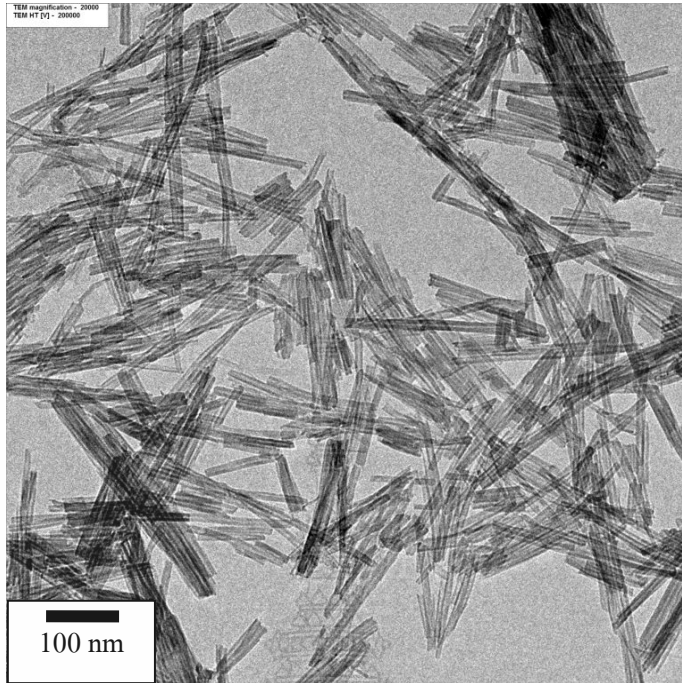
รูปที่ 4.14 SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



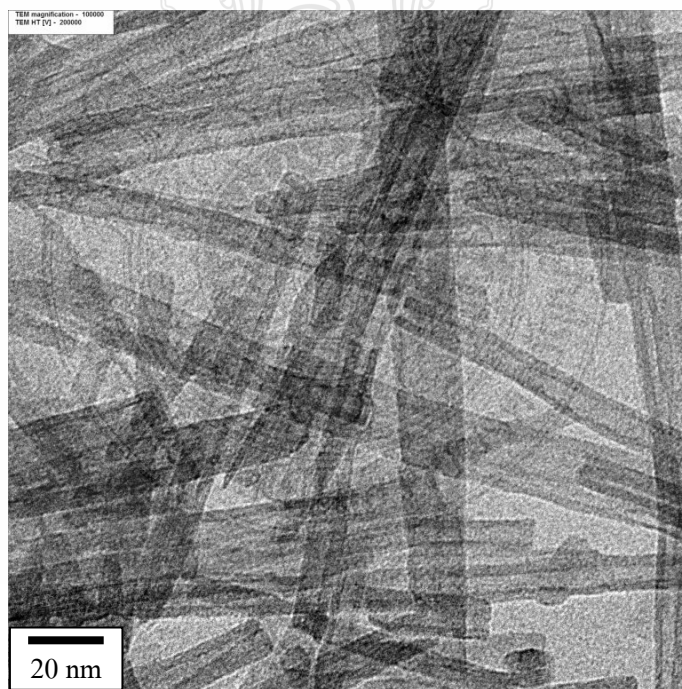
รูปที่ 4.15 SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



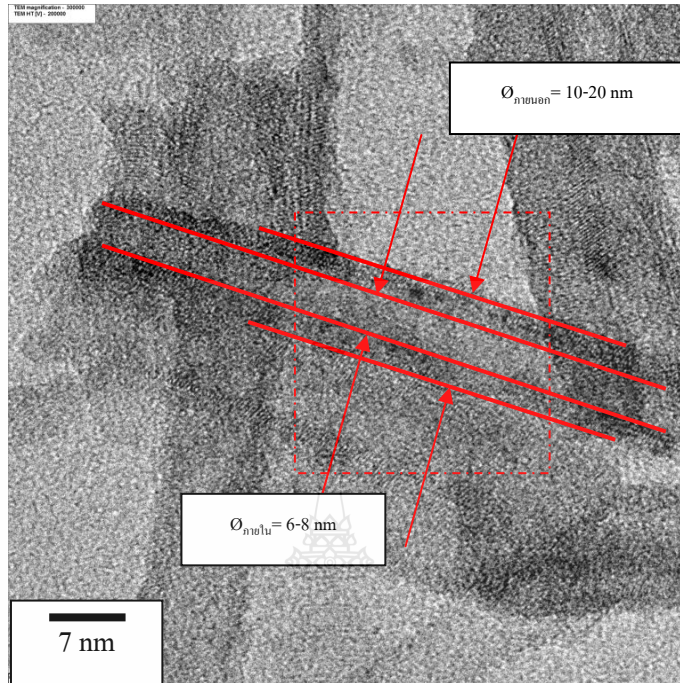
รูปที่ 4.16 SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



รูปที่ 4.17 TEM ของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

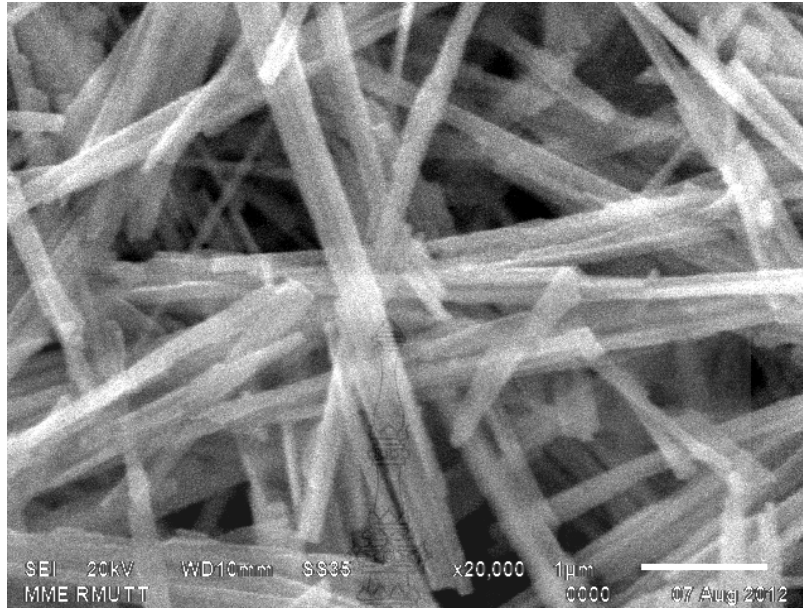


รูปที่ 4.18 TEM ของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

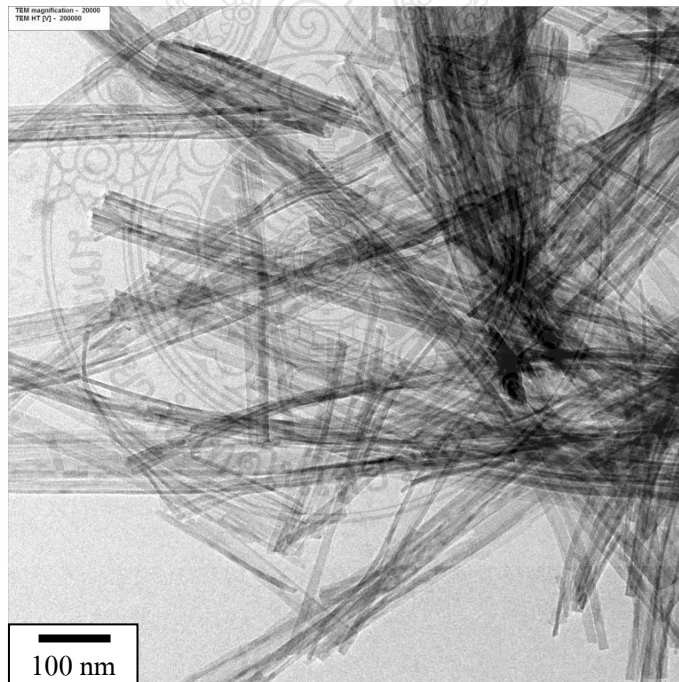


รูปที่ 4.19 TEM ของวัสดุท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

ในส่วนของการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะที่เพิ่มอุณหภูมิเป็น $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M พบว่าตัวอย่างที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นเส้นดันทที่มีขนาดระดับนาโนเมตรและมีความยาวหลายร้อยนาโนเมตรที่เรียกว่า “เส้นโยนาโน” ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับเส้นโยนาโนจากงานวิจัยของ Sorapong Pavasupree และคณะ [18, 22] และงานวิจัยของ Athapon Simpraditpan และคณะ [19, 61] ดังรูปที่ 4.20 และ 4.21 ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับสังเคราะห์วัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนที่ คือใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และใช้ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ที่ 10 M ซึ่งการเกิดท่อนาโนนั้นเริ่มจากการที่โครงร่างผลึกของไททานีกลายเป็นโครงร่างอสัณฐานแล้วเพื่อออกเป็นแผ่นจากนั้นเกิดการม้วนตัวกลายเป็นท่อในเวลาต่อมา ซึ่งกระบวนการเกิดของท่อนาโนนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีแบบอ่อน ๆ จากนั้นโครงร่างผลึกของไททานีนั้นเกิดการแตกสลายของพันธะ Ti-O ทำให้รูปร่างโครงสร้างของไททานีเกิดความไม่แน่นอนหรือที่เรียกว่า “อสัณฐาน” (Amorphous) แล้วจึงเกิดการสร้างพันธะขึ้นใหม่เป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย NaOH [50, 62]



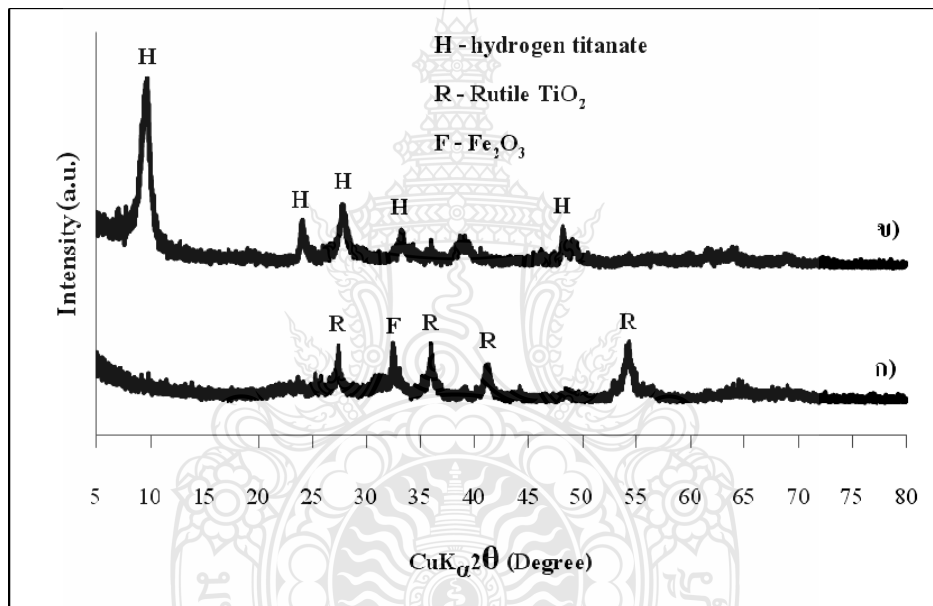
รูปที่ 4.20 SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



รูปที่ 4.21 TEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

4.4 โครงสร้างผลึกของแร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

เป็นที่ทราบกันดีว่า TiO_2 นั้นมีโครงสร้างผลึกอยู่ 3 แบบ คือ อนาเทส (Anatase), รูไทล์ (Rutile) และ บรูคไคท์ (Brookite) แต่ส่วนใหญ่แล้วพบแต่โครงสร้างผลึกชนิด อนาเทสและรูไทล์ เท่านั้น และโดยส่วนมากแร่ที่มี TiO_2 เป็นองค์ประกอบหลักนั้นมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าแร่โอลิเมนที่ใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นนั้นมีโครงสร้างผลึกของรูไทล์ ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M นั้นมีโครงสร้างผลึกแบบไททานิต ($\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$) ดังรูปที่ 4.22



(ก) แร่โอลิเมนที่ (ข) ตัวอย่างที่เตรียมได้

รูปที่ 4.22 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns)

เนื่องจากในขั้นตอนการสังเคราะห์นั้น มีขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างตัวอย่างที่สังเคราะห์กับกรด HCl ทำให้โครงสร้างของ TiO_2 ที่เกิดขึ้นมานั้นมีอะตอมของไฮโดรเจนเกาะอยู่หรืออาจจะมีไฮเดียมไอออนหลงเหลืออยู่ในโครงสร้างซึ่งโครงสร้างผลึกนี้เรียกว่า “ไททานิต” อาจเป็นโครงสร้างของ โซเดียมไฮโดรเจนไททานิต ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$) แสดงถึงการหลงเหลืออยู่ของอะตอมของไฮเดียมที่อยู่ในสารตัวอย่างเนื่องจากล้างด้วยกรดไม่เพียงพอ แต่ถ้าล้างด้วยกรดที่มากเกินไป

ไฮโดรเจนเกาะอยู่ในโครงสร้างทำให้เกิดโครงร่างผลึกที่เรียกว่า ไฮโดรเจนไททานेट ($H_2Ti_3O_7$) โดยตำแหน่งของไททานेटนั้นแสดงอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 10 และ 28 องศา [50, 52, 62]

4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะแวลูเมนในวัตุถุคิบตั้งต้นและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

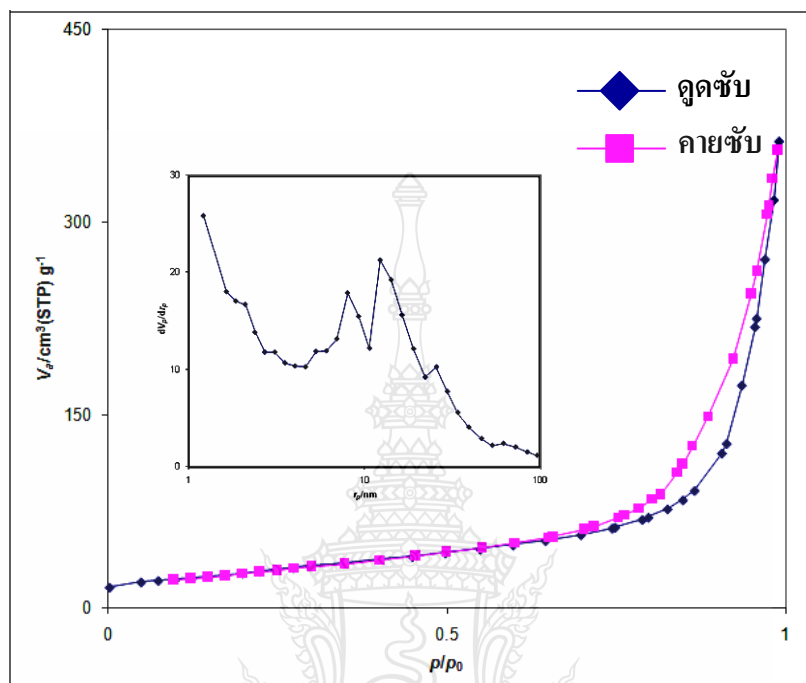
การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุท่อนาโนจากแวลูเมนในท์ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นทำการวัดด้วยวิธี BET (The Brunauer-Emmett-Teller) โดยใช้การดูดซับก๊าซไนโตรเจน โดยวัตุถุคิบตั้งต้นคือแวลูเมนในท์นั้นมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 0 ตารางเมตร/กรัม เมื่อทำการสังเคราะห์แวลูเมนในท์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และมีปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 96.198 ตารางเมตร/กรัม และ 0.990 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร/กรัม ตามลำดับ ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่เตรียมได้นี้มีค่ามากกว่าวัตุถุคิบตั้งต้น 90-100 เท่าตัว และเมื่อเปรียบเทียบกับนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25) แล้วพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่ามากกว่าถึงประมาณ 2 เท่าตัว ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตร/กรัม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซ็นติเมตร/กรัม)
แวลูเมนในท์ (วัตุถุคิบตั้งต้น)	~ 0	-
เส้นใยนาโน (งานวิจัยที่ผ่านมา) [30,31,65]	49	0.159
ท่อนาโน (งานวิจัยนี้)	96.198	0.990
นาโน TiO_2 (P-25)	49.99	0.2318

รูปที่ 4.23 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่วัดออกมานั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แวลูเมนในท์) หลายเท่า มากกว่าเส้นใยนาโนและนาโน TiO_2

เซิงพาณิชย์ (P-25) 2 เท่า (~49 ตารางเมตร/กรัม) [30, 31, 61] เนื่องจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [50, 52, 63-64]

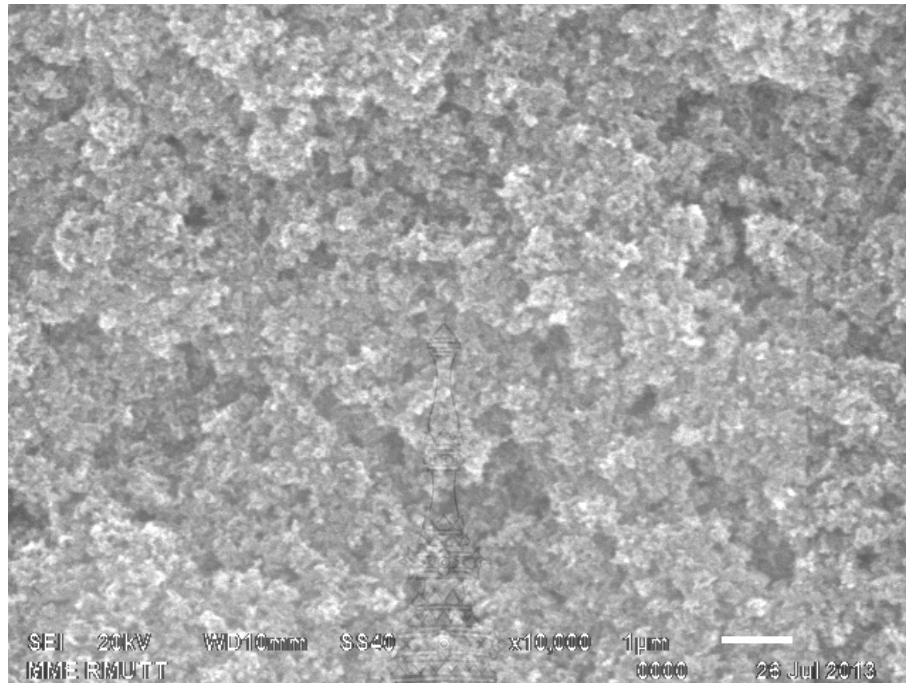


ภาพที่ 4.23 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์

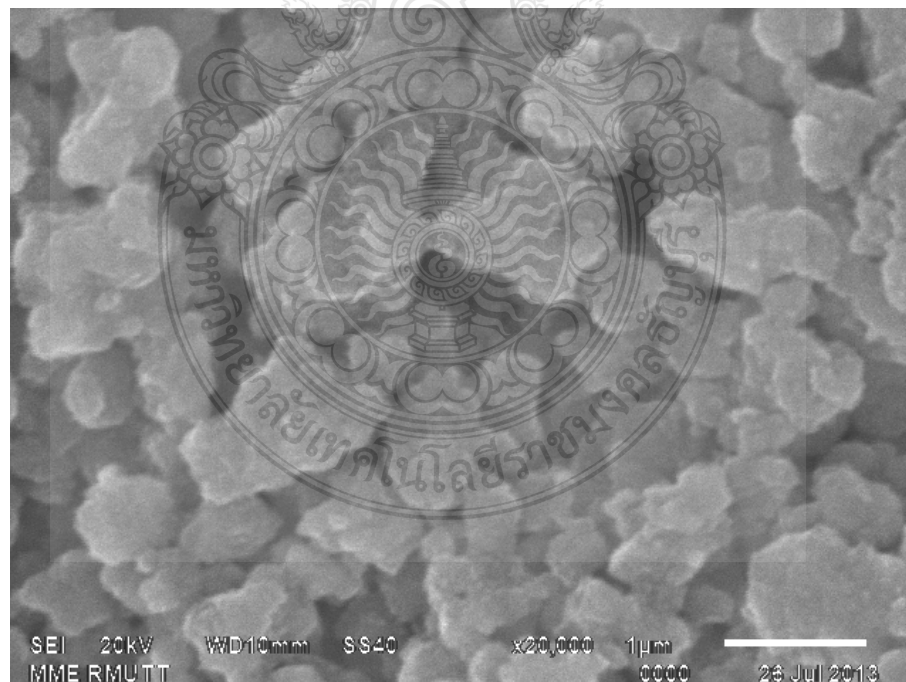
4.6 การทดลองใช้วัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

ในการทดสอบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของวัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M นั้น จะทำการทดสอบโดยเปรียบเทียบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงกับอนุภาคนาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์ คือ P-25, JRC-01, JRC-03 และผงสีขาว (White Pigment) ซึ่งมีรายละเอียดผลการทดสอบและวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

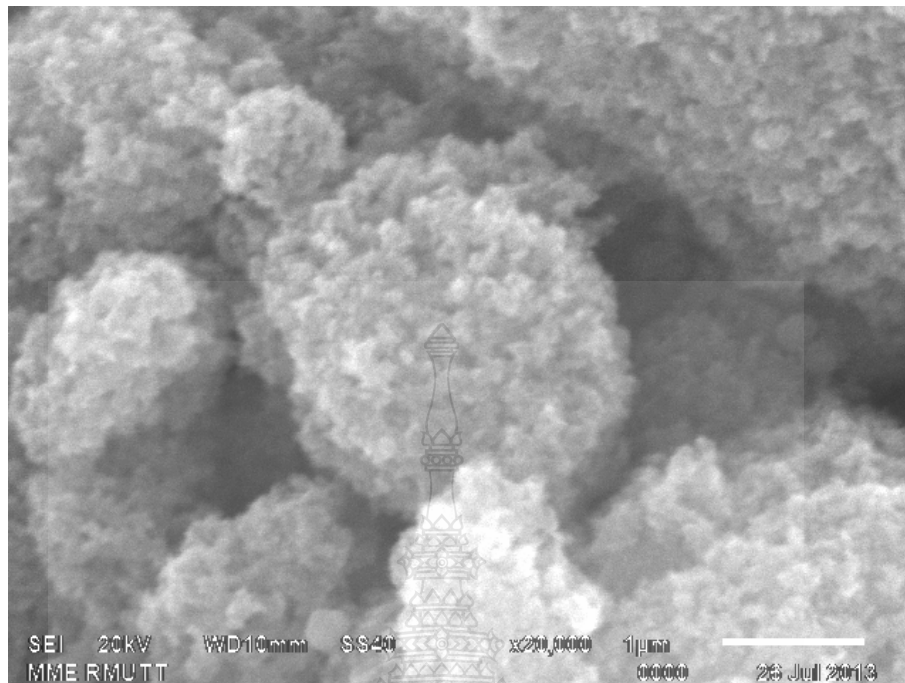
จากการทดสอบรูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03, White Pigment) พบว่านาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์มีลักษณะรูปร่างแบบอนุภาคเม็ดนาโน ที่เกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน แต่ละอนุภาคมีขนาดน้อยกว่า 100 nm ดังรูปที่ 4.24 ถึง 4.27



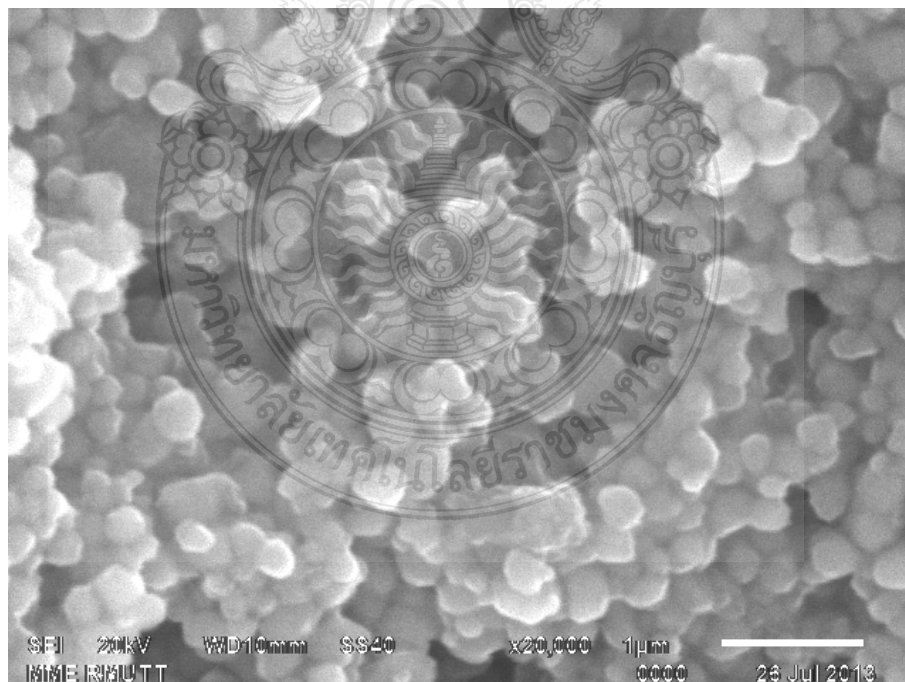
รูปที่ 4.24 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ P-25



รูปที่ 4.25 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ JRC-01

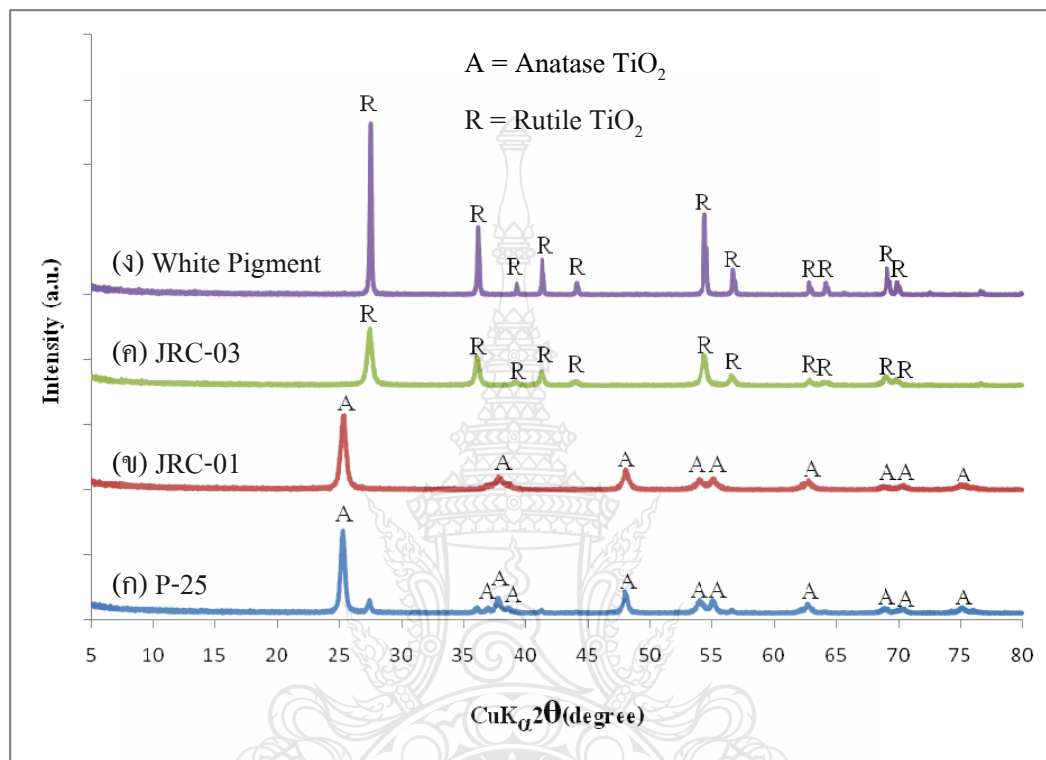


รูปที่ 4.26 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของอนุภาคนาโน TiO_2 เซิงพาณิชย์ JRC-03



รูปที่ 4.27 SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงสีขาว TiO_2 (White Pigment)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน TiO_2 ซึ่งพหุวัณษ์พบว่า อนุภาคนาโน TiO_2 P-25 และอนุภาคนาโน JRC-01 มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสส่วน อนุภาคนาโน JRC-03 และผงสีขาว TiO_2 นั้นมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ดังรูปที่ 4.28



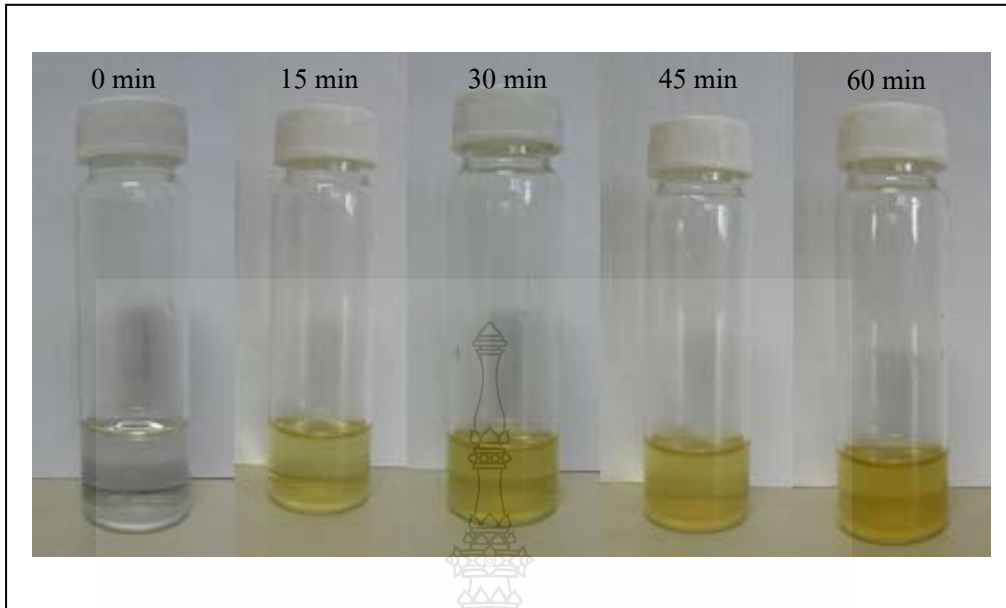
รูปที่ 4.28 โครงสร้างผลึก (XRD Patterns) ของอนุภาคนาโน TiO_2 ซึ่งพหุวัณษ์

เมื่อนำวัสดุอนุภาคนาโนจากแร่โอลิเมไนท์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ทดลองสมบัติการเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แสงในช่วงของแสง UV พบว่าวัสดุอนุภาคนาโนที่เตรียมได้เกิดการกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดีสังเกตได้จากเกิดเปลี่ยนสีของสารละลายโพแทสเซียม ไอโอไดด์ (KI) จากสีใสไปเป็นสีเหลืองดังรูปที่ 4.29 ซึ่งให้ค่าความเข้มข้นของ I_3^- สูงกว่าวัสดุอนุภาคนาโน TiO_2 ซึ่งพหุวัณษ์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) ดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.30 อนุภาคนาโนที่เตรียมได้มีค่าความเข้มข้นของ I_3^- หลังจากผ่านกระบวนการฉายแสง UV เป็นเวลา 60 นาที ที่ 1.77×10^{-4} M ส่วน P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment มีค่าความเข้มข้นของ I_3^- ที่ $1.5, 0.87, 0.33$ และ 0.19×10^{-4} M ตามลำดับ

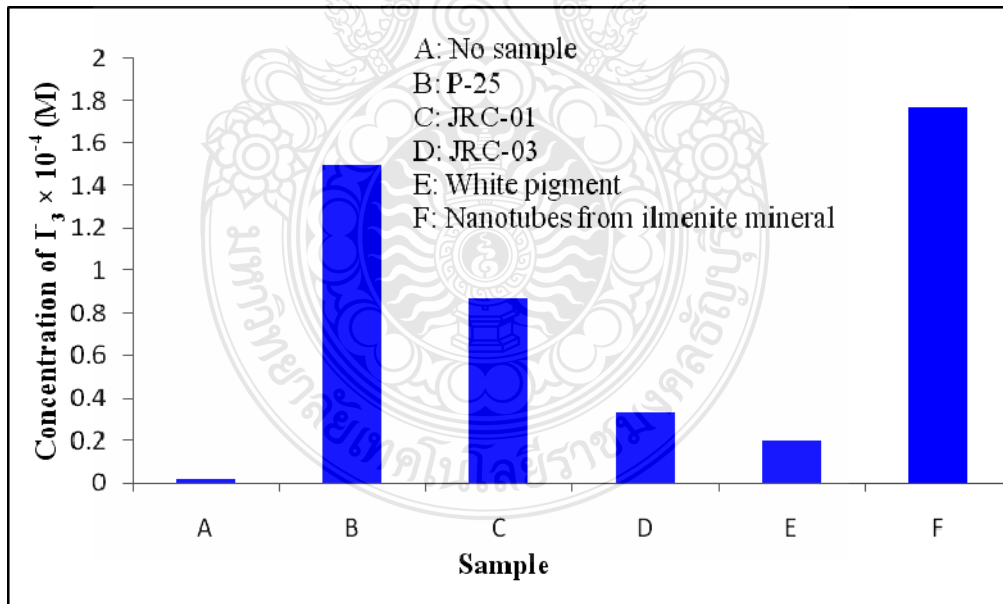
ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มข้นของ I_3^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสง UV ที่ 60 นาทีของวัสดุนาโนที่เตรียมได้เทียบกับ TiO_2 ในเชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม

Samples	Concentration of $I_3^- \times 10^{-4}$ (M)
No Sample	0.02
P-25	1.5
JRC-01	0.87
JRC-03	0.33
White Pigment	0.19
Nanotubes from Ilmenite Mineral	1.77

จะเห็นได้ว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวของตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงเป็นปัจจัยสำคัญในปฏิกิริยาการสลายตัวหรือการกระตุ้นปฏิกิริยา พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์ได้มากซึ่งช่วยส่งเสริมในเรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยา [64-65] ประการที่ 2 ปริมาณไอออนของ Fe^{3+} ที่มีอยู่ในตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ช่วยให้ความกว้างของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Band Gap Energy) ลดลงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น (Generate Electron) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในบริเวณช่วงคลื่นแสงยูวีถึงช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (UV-Visible Light Region) [57-58] และ Fe^{3+} ต้องอยู่ในปริมาณที่เหมาะสมจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดี [57-60] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Y.R. Smith และคณะ [60]



รูปที่ 4.29 การเปลี่ยนแปลงของสารละลาย KI เมื่อถูกฉายแสง UV เป็นเวลา 60 นาที เมื่อใช้วัสดุท่อนานาจากแร่ิลเมนไนท์ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง



รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มข้นของ I_3^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสง UV ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้เทียบกับ TiO_2 ในเชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วมปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากและศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์, สมบัติของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และศึกษาการนำท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงซึ่งสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์

สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์ คือ การสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M กลไกการเกิดท่อนาโนเริ่มจากอนุภาคของสารตั้งต้นรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นผ่านกลไกการจัดเรียงตัว (Oriented Attachment) เป็นแผ่นบางขนาดนาโน (Nanosheets) และแผ่นบางม้วนตัวเป็นท่อนาโนซึ่งผลการทดลองในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hongbo Li และคณะ [66], งานวิจัยของ Haiqiang Lu และคณะ [67], และงานวิจัยของ Hyung-Kee Seo และคณะ [68]

5.2 สมบัติของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้

5.2.1 องค์ประกอบทางเคมี

แร่โอลิเมนไทต์มีส่วนประกอบหลักคือ TiO_2 ประมาณ 66.99 %wt และมี Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO และอื่น ๆ เป็นสิ่งเจือปน หลังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นปริมาณของสิ่งเจือปนที่ประกอบด้วย Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , และ MnO ลดลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณ Fe_2O_3 ของแร่โอลิเมนไทต์วัตถุดิบตั้งต้นกับตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้พบว่าปริมาณ Fe_2O_3 ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณลดลงมากกว่าแร่โอลิเมนไทต์วัตถุดิบตั้งต้น คือลดลงจาก 24.01 เหลือ 21.17 %wt และปริมาณของ TiO_2 ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนไทต์วัตถุดิบตั้งต้น คือเพิ่มขึ้นจาก 66.99 เป็น 70.58 %wt เนื่องมาจากสิ่งเจือปนถูกกำจัดไประหว่างกระบวนการล้างและกระบวนการสังเคราะห์ [19, 34]

5.2.2 รูปร่างและขนาด

แร่โอลิเมไนท์วัตถุดิบตั้งต้นมีลักษณะรูปร่างเป็นเม็ดเล็ก ๆ สีดำมีขนาดประมาณ 90-250 μm เมื่อนำมาบดด้วยเครื่อง Ball mill ได้ผงแร่โอลิเมไนท์ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำมีขนาดประมาณ 25–53 μm เมื่อผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่าตัวอย่างที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นแท่งกลมวง โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm ตามลำดับ และมีความยาวประมาณ 100-500 nm

5.2.3 โครงร่างผลึก

แร่โอลิเมไนท์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นนั้นมีโครงร่างผลึกของรูไทล์ ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M นั้นมีโครงร่างผลึกแบบไททานิต ($\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$)

5.2.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ

แร่โอลิเมไนท์วัตถุดิบตั้งต้นมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 0 ตารางเมตร/กรัม เมื่อสังเคราะห์แร่โอลิเมไนท์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และมีปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 96.198 ตารางเมตร/กรัม และ 0.990 ลูกบาศก์เซ็นติเมตร/กรัม ตามลำดับ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่วัดออกมานั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่โอลิเมไนท์) หลายเท่า มากกว่าเส้นใยนาโนและนาโน TiO_2 เซิงพาณิชย์ (P-25) 2 เท่า (~49 ตารางเมตร/กรัม) [18] เนื่องจากตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [50, 52, 63-64]

5.3 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้

ท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO_2 เซิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าของท่อนาโนที่เตรียมขึ้นได้เมื่อเทียบกับแร่โอลิเมไนท์ที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้น [64] การที่มี Fe เป็นส่วนประกอบช่วยให้ความกว้างของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Band Gap Energy) ลดลงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น (Generate Electron) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในบริเวณช่วงคลื่นแสงยูวีถึงช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (UV-Visible Light Region) [57-60] ท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าความเข้มข้นของ I_3^- หลังจากผ่านการฉายแสง UV เป็นเวลา 60 นาที ที่ 1.77×10^{-4} M ส่วน P-25, JRC-01, JRC-03 และ White Pigment มีค่าความเข้มข้นของ I_3^- ที่ 1.5, 0.87, 0.33 และ 0.19×10^{-4} M ตามลำดับ

5.4 ข้อเสนอแนะ

5.4.1 สิ่งเจือปนออกาที่ Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO ที่อยู่ในวัสดุนาโนที่เตรียมได้ถ้าสามารถควบคุมให้หลงเหลือในปริมาณที่เหมาะสมภายหลังจากการสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วน่าจะส่งผลทำให้การนำไปใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น

5.4.2 จากผลการทดลองเบื้องต้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [18, 19, 61] ที่พบว่าเมื่อนำวัสดุนาโนที่เตรียมได้ไปผ่านกระบวนการปรับปรุงโดยความร้อน (เผาที่อุณหภูมิ 100-1,000 °C) แล้วนำตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง พบว่าให้ค่าสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงเพิ่มขึ้นมาก (เมื่อผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 300-500 °C) ทั้งนี้คิดว่าเกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรูไทล์ (Rutile) ไปเป็นอนาเทส (Anatase) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [1, 13] ที่กล่าวไว้ว่า TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสให้สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงได้ดีกว่า TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ซึ่งคาดว่าค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Band Gap Energy) ของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมีค่าแคบกว่าค่าแถบช่องว่างระหว่างพลังงานของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ซึ่งจะได้ออกการศึกษาในโอกาสต่อไปเพื่อที่จะได้ปรับปรุงวัสดุนาโนที่ผลิตได้ให้มีสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่โดดเด่น



รายการอ้างอิง

- [1] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, A. Aoki, Y. Taga, "Titanium Oxides Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped," *Science*, vol. 293, pp. 269-271, Jul 2001.
- [2] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1049-1051, 2003.
- [3] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, "Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-CeO₂ nanopowders respond to visible wavelength," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 128-134, Jan 2005.
- [4] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki, "Photoactivity and Phase Stability of ZrO₂-Doped Anatase-Type TiO₂ Directly Formed as Nanometer-Sized Particles by Hydrolysis under Hydrothermal Conditions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 170, pp. 39-47, 2003.
- [5] J. Schattka, D. Shchukin, J. Jia, M. Antonietti, R. Caruso, "Photocatalytic Activities of Porous Titania and Titania/Zirconia Structures Formed by Using a Polymer Gel Templating Technique," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 5103-5108, 2002.
- [6] K.A.G. Sharif, *Reflections on the Medical Miracles of the Holy Quran*http (online), 2004, Available: www.islamicmedicine.org/medmiraclesofquran/medmiracleseng.htm (25 February 2013).
- [7] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiol. C:Photochemistry Review*, vol. 4, pp. 145-153, Oct 2003.
- [8] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, pp. 338-344, Nov 2001.
- [9] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, pp. 1-21, Jun 2000.
- [10] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, "Single- and double-layered mesoporous TiO₂/P25 TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cell," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 86, pp. 269-282, Mar 2005.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [11] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, "Preparation and characterization mesoporous MO_2 (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 959-963, Jan 2005.
- [12] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, "Preparation and characterization of mesoporous TiO_2 - CeO_2 nanopowders respond to visible wavelength," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 128-134, Jan 2005.
- [13] T. Sreethawong, Y. Suzuki, and Y. Yoshikawa, "Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 329-338, Jan 2005.
- [14] X. Chen, and SS. Mao, "Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, pp. 906-925, 2006.
- [15] D. Li, Y.N. Xia, "Fabrication of titania nanofibers by electrospinning," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 555-560, 2003.
- [16] K. Byrappa, and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, pp. 117-166, June 2007.
- [17] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, "Direct Synthesis of an Anatase- TiO_2 Nanofiber/Nanoparticle Composite Powder from Natural Rutile," *Physica Status Solidi A: Application and Materials Science*, vol. 204, pp. 1757-1761, June 2007.
- [18] S. Pavasupree, N. Laosiripojana, S. Chuangchote, T. Sagawa T. "Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucoxene Mineral in Photovoltaic Applications," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, pp. 01BJ16-1-01BJ16-4, 2011.
- [19] A. Simpraditpan, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, W. Pecharapa W. "Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 2497-2502, Sep 2013.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [20] K. Byrappa, and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, pp. 117-166, June 2007.
- [21] Y. Suzuki, S. Pavasupree, and S. Yoshikawa, "Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing," *Journal of Materials Research*, vol. 20, pp. 1063-1070, April 2005.
- [22] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, "Synthesis of titanate, $\text{TiO}_2(\text{B})$, and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 3110-3116, July 2005.
- [23] T. Mancic, L. A. Marinkovic, B. M. Jadim, P. B. Milosevic, O. and F. Rizzo, "Precursor Particle Size as the Key Parameter for Isothermal Tuning of Morphology from Nanofibers to Nanotubes in the $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ System through Hydrothermal Alkali Treatment of Rutile Mineral Sand," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 2152-2158, March 2009.
- [24] N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul, N. Sano, A. Soottitantawat, T. Kikuchi, K. Faungnawakij, and W. Tanthapanichakoon, "Effect of preparation variables on morphology and anatase–brookite phase transition in sonication assisted hydrothermal reaction for synthesis of titanate nanostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 254-258, 2009.
- [25] B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, and Z.F. Ren, "Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1935-1940, 2005.
- [26] C.-C. Tsai, H. Teng, "Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 4352-4358, 2004.
- [27] K.M.S. Khalil, and M.I. Zaki, "Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide," *Powder Technology*, vol. 92, pp. 233-239, 1997.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [28] S.S. Watson, D. Beydoun, J.A. Scott, and R. Amal, "The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles," *Chemical Engineering Journal*, vol. 95, pp. 213-220, 2003.
- [29] X.Z. Cheng, H.J. Tong, "Photocatalytic oxidation using a new catalyst-TiO₂ microsphere-for water and wastewater treatment," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 3989-3994, 2003.
- [30] W. Deyong, L. Mingce, C. Weimin, C. Chao, and W. Yahui, "Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ photocatalyst with high visible-light activity," *Journal of Alloys Compounds*, vol. 502, pp. 289-294, 2010.
- [31] W. Mekprasart, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera, and W. Pecharapa W. "Effect of Nitrogen doping on optical and photocatalytic properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Spin Coating Process," presented at the 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (10th EMSES 2012), Ubon rachathani, 2012.
- [32] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ, *นาโนเทคโนโลยีงานวิจัยนาโนเทคโนโลยีของประเทศไทย*, พิมพ์ครั้งที่ 1. 2551. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2551.
- [33] ตะวัน สุขน้อย. (2543) การสังเคราะห์และการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ที่มีไททานเนียมเป็นองค์ประกอบ. ใน รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (น. 2). กรุงเทพฯ: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย.
- [34] S. Samal, B.K. Mohapatra, P.S. Mukherjee and S.K. Chatterjee, "Integrated XRD, EPMA and XRF Study of Ilmenite and Titania Slag Used in Pigment Production," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, pp. 484-489, 2009.
- [35] A.T. Raghavender, Nguyen Hoa Hong, KyuJoon Lee, Myung-Hwa Jung, Z. Skoko, M. Vasilevskiy, M.F. Cerqueira, A.P. Samantilleke, "Nano-ilmenite FeTiO₃: Synthesis and characterization," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 331, pp. 129-132, April 2013.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [36] Wikipedia, *Ilmenite (online)*, 2013, Available: www.en.wikipedia.org/wiki/Ilmenite, (18 February 2013).
- [37] Geology, *What is Ilmenite (online)*, 2005, Available: www.geology.com/minerals/ilmenite.shtml, (18 February 2013).
- [38] K. Ohgaki, M. Ohgaki, K. Tanaka, F. Marumo, and H. Takei, *Electron-density distribution in ilmenite-type crystals, IV. Iron (II) titanium (IV) trioxide, FeTiO₃*, vol. 14. Japan : Mineral J, 1988.
- [39] K. Byrappa, and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, pp. 117-166, 2007.
- [40] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 663-671, 1995.
- [41] ณรงค์ ไชยสุต, *วิธีการวิเคราะห์โดยอุปกรรม*, พิมพ์ครั้งที่ 9. 2548. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2548.
- [42] สมาคมนิวเคลียร์แห่งประเทศไทย, *การวิเคราะห์โดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (online)*, Available: www.nst.or.th/article/article494/article49418.htm (12 February 2013)
- [43] บัญชา ชนบุญสมบัติ, ศุภกาญจน์ คำมณี, *จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งประตูลูกศรระดับจุลภาค*, พิมพ์ครั้งที่ 1. 2544. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2544.
- [44] L. Frank, "Advances in scanning electron microscopy," *Advances in Imaging and Electron Physics*, vol. 123, pp. 327-373, 2002.
- [45] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น*, พิมพ์ครั้งที่ 1. 2543. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- [46] ชัญชนา ชนชยานนท์ และคณะ, *การประยุกต์ TEM ในงานวัสดุศาสตร์และวิศวกรรม*, พิมพ์ครั้งที่ 1. 2546. ปทุมธานี : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2546.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [47] Chanchana Meenakarn, "A TEM Investigation of Atomic Ordering in AlGaInP Epilayers grown on GaAs (001) by Gas-Source MBE," Ph.D. Thesis, Department of Materials, Imperial College, University of London, London, 1999.
- [48] D.B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London : A Textbook for Materials Science, Plenum Press, 1996.
- [49] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*, พิมพ์ครั้งที่ 2. 2554. กรุงเทพฯ : บริษัทชวนพิมพ์ 50 จำกัด, 2554.
- [50] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 1307-1311, October 1999.
- [51] A. Robert Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and Peter G. Bruce, "TiO₂-B Nanowires," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, pp.2286-2288, April 2004.
- [52] Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 982-985, February 2004.
- [53] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, "Direct Hydrothermal Processing of Long Titanate Nanofibers from Natural Rutile," *Key Engineering Materials*, vol. 317-318, pp.243-246, August 2006.
- [54] S. Pavasupree, S. Ngamsinlapasathian, M. Nakajima, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, "Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO₂ with mesoporous structure," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 184, pp. 163-169, 2006.
- [55] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, and S. Yoshikawa, "Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity," *Chemistry Letters*, vol. 8, pp. 942-943, 2000.
- [56] S. Sakulphaemaruehai, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method-effect of calcination conditions," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 2965-2968, 2005.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [57] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, “Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method,” *Journal of Hazardous Materials B*, vol. 137, pp. 1838–1847, 2006.
- [58] H. Meng, B. Wang, S. Liu, R. Jiang, H. Long, “Hydrothermal preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/Fe–TiO₂ composite catalysts,” *Ceramic International*, vol. 39, pp. 5785-5793, 2013.
- [59] M.A. Khan, S.I. Woo, O.-B. Yang, “Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5345-5351, 2008.
- [60] R. Smith York, K. Joseph Antony Raj, V. Subramanian (Ravi), B. Viswanathan, “Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 367, pp. 140-147, 2010.
- [61] A. Simpraditpan, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, and W. Pecharapa, “Effect of calcinations on structural and photocatalyst properties of nanofibers prepared from low-cost natural ilmenite mineral by simple hydrothermal method,” *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 3211-3217, 2013.
- [62] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, “Formation of titanium oxide nanotube,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160-3163, 1998.
- [63] R. Yoshida, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, “Effects of synthetic conditions and heat treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes, ” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 409-416, 2005.
- [64] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, “Synthesis of TiO₂ Nanotubes and Its Photocatalytic Activity for H₂ Evolution,” *Japanese Journal of Applied Physic*, vol. 47, pp. 751-756, 2008.
- [65] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, “Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 1743–1749, 2007.

รายการอ้างอิง (ต่อ)

- [66] H. Li, Y. Sheng, H. Zhang, J. Xue, K. Zheng, Q. Huo, H. Zou, "Synthesis and luminescent properties of TiO₂:Eu³⁺ nanotubes," *Powder Technology*, vol. 212, pp. 372-377, 2011.
- [67] H. Lu, J. Zhao, L. Li, J. Zheng, L. Zhang, L. Gong, Z. Wang, Z. Zhu, "A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process," *Chemical Physics Letters*, vol. 508, pp. 258-264, 2011.
- [68] H. K. Seo, G. S. Kim, S.G. Ansari, Y. S. Kim, H. S. Shin, K. H. Shim, E. K. Suh, "A study on the structure/phase transformation of titanate nanotubes synthesized at various hydrothermal temperatures," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, pp. 1533-1539, 2008.



ภาคผนวก





ภาคผนวก
ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่

ผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ (National and International Conferences)

1. **T. Wirunmongkol**, N. O-Charoen, and S. Pavasupree, "Preparation of Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method," Proceeding, The 8th Conference on Energy Network of Thailand (E-NETT 8), Taksila Hotel, Mahasarakham, Thailand, May 2-4, 2012, accepted.
2. **T. Wirunmongkol**, K. Sungsanit, N. O-Charoen, S. Sakulphaemaruehai and S. Pavasupree, "Preparation of Nanotubes from Natural Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method," 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (10th EMSES 2012), Sunee grand Hotel, Ubon-ratchathani, Thailand, December 5-8, 2012, pp. 594-599
3. **T. Wirunmongkol**, N. O-Charoen, and S. Pavasupree, "Preparation of Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activity," Proceeding, The 9th Conference on Energy Network of Thailand (E-NETT 9), Cholakpruek Resort, Nakornnayok, Thailand, May 8-10, 2013, pp. 789-796.
4. **T. Wirunmongkol**, N. O-Charoen, K. Sungsanit, and S. Pavasupree, "Preparation Development of Hight Photocatalyst Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method," Proceeding, Industrial Engineering Network Conference 2013 (IE NETWORK 2013), The Royal Cruise Hotel, Chonburi, Thailand, October 16-18, 2013, accepted.

รางวัลทางวิชาการที่ได้รับ

1. 2nd Best innovation award (Innovation for Public Award)
T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, and N. O-Charoen, "Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral for Photocatalyst in Biogas Application," 4th National Nanotechnology Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand, March 28-29, 2013.

2. 2nd Best innovation award (Commercial Innovation Award)

W. Charerntanom, **T. Wirunmongkol**, and S. Pavasupree, "Preparation of Nanosheets from Thai Ilmenite Mineral for Additive in Biodegradable Polymer for Fruit UV Protection Film," 4th National Nanotechnology Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand, March 28-29, 2013.

3. 3rd Best innovation award (Creative Innovation Award)

S. Pavasupree, **T. Wirunmongkol**, S. Chuangchote, "Preparation of Nanofibers from Thai Leucoxene Mineral for a Semiconductor in Dye-sensitized Solar Cell and Photocatalyst for H₂ Production from Water Splitting Reaction Applications," 4th National Nanotechnology Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand, March 28-29, 2013.

4. Outstanding paper award (Energy and Energy Saving)

W. Charerntanom, **T. Wirunmongkol**, and S. Pavasupree, "Preparation of N-Type Semiconductor Nanosheets from Thai Ilmenite Mineral," *Electrical Engineering Network 2013 of Rajamangala University of Technology (EENET 2013)*, Hua Hin Grand Hotel and Plaza, Hua Hin, Prachuabkhirikhan, Thailand, March 27-29, 2013.

5. Outstanding paper award (Energy and Energy Saving)

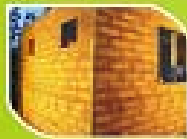
A. Simpraditpan, **T. Wirunmongkol**, S. Pavasupree and W. Pecharapa, "Preparation of N-Type Semiconductor Nanofibers from Thai Ilmenite Mineral," *Electrical Engineering Network 2012 of Rajamangala University of Technology (EENET 2012)*, Grand Paradise Hotel, Nongkhai, Thailand, April 3-5, 2012.

การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 8
The 8th Conference on Energy Network of Thailand: E-NETT 8



ศูนย์วิจัยพลังงานเพื่ออนาคตอาเซียน

พลังงานและนวัตกรรมสีเขียวเพื่ออนาคตอาเซียน
Green Energy and Innovations for ASEAN's Future



วันที่ 2-4 พฤษภาคม 2555 โรงแรมอิมพีเรียล อิมพีเวนท์พาร์ค



รายชื่อผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาบทความ

รศ.ดร. กุลเชษฐ เพียรทอง	มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
รศ.ดร. ฐานิตย์ เมธิยานนท์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
รศ.ดร.ณัฐ ภาตยปภัทน์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
รศ.ดร. นรินทร์ วัฒนกุล	มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
รศ.ดร.พงษ์เจต พรหมวงศ์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
รศ.ดร. มานะ อมรกิจบำรุง	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
รศ.ดร. สมเกียรติ ปรัชญารากร	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
รศ.ดร. อติศักดิ์ นาดกรณกุล	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
รศ.ดร. สัมพันธ์ ฤทธิเดช	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
รศ.ดร. ลิงห์ทอง พัฒนเศรษฐาเนห์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
รศ.ดร. เสริม จันทร์ฉาย	มหาวิทยาลัยศิลปากร
ผศ.ดร. จินดา เจริญพรพาณิชย์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผศ.ดร. กิตติ สถาพรประสาธน์	มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ผศ.ดร. จุฬากรณี เบญจปิยะพร	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผศ.ดร. ชวลิต ถิ่นวงศ์พิทักษ์	มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ผศ.ดร. ธนรัฐ ศรีวีระกุล	มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ผศ.ดร. อำไพศักดิ์ ทัพญา	มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ผศ.ดร. ชัยยงค์ เตชะไพโรจน์	มหาวิทยาลัยศิลปากร
ผศ.ดร. นริส ประทีนทอง	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ผศ.ดร. ปรีชา เต็มสุขสวัสดิ์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ผศ.ดร. จีรพรรณ เตียรณีสวรรณ	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ผศ.ดร. ธนิต สวัสดิ์ไฉวี	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ผศ. สมบูรณ์ เวชกามา	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ผศ.ดร. วันชัย นิมนวี	มหาวิทยาลัยหอการค้าไทย
ผศ.ดร. ศักดิ์ระวี ระวีกุล	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
ผศ.ดร. ศิริ ดวงพร	มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี
ผศ.ดร. สมชาย มณีวรรณ	มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
ผศ.ดร. นิพนธ์ เกตุจ้อย	มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
ผศ.ดร. จินดาพร จำรัสเลิศลักษณ์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. เจริญพร เลิศสถิตธนากร	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. บพิตร บุปผาโชติ	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. ณัฐพล ภูมิสะอาด	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม



รายชื่อผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาบทความ(ต่อ)

ผศ.ดร. ทรงชัย วิริยะอำไพวงศ์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. มณีนรัตน์ องค์กรรัตน์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. วรวัฒน์ เสงี่ยมวิบูล	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. อติศักดิ์ ปัตติยะ	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. อนุสรณ์ แสงประจักษ์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ผศ.ดร. อภินันท์ อูโรโสภณ	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ดร. กัณย์ วงศ์เกษม	การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย
ดร. ดาเรศน์ กิตติโยภาส	กรมส่งเสริมการเกษตร และสมาคมวิศวกรรมเกษตรแห่งประเทศไทย
อ.ดร. ชลิดา เนียมนุ้ย	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
อ.ดร. ชัยยันต์ จันทร์ศิริ	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
อ.ดร. ณรงค์ อึ้งกิมบัวน	มหาวิทยาลัยบูรพา
อ.ดร. เกียรติสิน กาญจนวิชิกุล	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. จักรมาส เลหาทนิช	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. ณัฐวุฒิ สุวรรณทา	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. นเรศ มีโส	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. นิวัฒน์ อังควิศิษฐพันธ์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. นุชิดา สิวแพทย์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. พลกฤษณ์ จิตต์โต	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. ละมุล วิเศษ	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. สุนันทา เลาว์ณยศศิริ	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. สุพรรณ ยั่งยืน	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. อรอุมา ลาสุนนท์	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ. ปรีชา ศรีประภาคาร	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ. ศิริลักษณ์ วงศ์เกษม	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
อ.ดร. วทัญญู รอดประพัฒน์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก
อ.ดร. กิตติศักดิ์ วิธินันท์กิตต์	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก
อ.ดร. ระวี พรหมหลวงศรี	มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี



สารบัญ (ต่อ)

รหัสบทความ	ชื่อบทความ	หน้า
AP	Applied Energy	101
AP01	การออกแบบและสร้างเครื่องยนต์สเตอร์ลิงแบบอัลฟาขนาด 350 cc <u>ปัญหา คังตระกูล และ สมพจน์ คำแก้ว</u>	103
AP02	การพัฒนาเครื่องยนต์ฟลูอิดไดนามิกส์ก๊าซชีววมวล <u>ปัญหา คังตระกูล และ ประเสริฐศิลป์ อรุณจามาศ</u>	104
AP03	การพัฒนาเครื่องยนต์แมนสันในขนาดระดับห้องปฏิบัติการ <u>ปัญหา คังตระกูล และ ภูมิศักดิ์ หดวาลัย</u>	105
AP04	ปัจจัยของการอบแห้งด้วยรังสีอินฟราเรดและลมร้อนร่วมกับรังสีอินฟราเรดตอนพลศาสตร์ และการเก็บรักษาต่อคุณภาพของกุ้งด้วยบรรจุภัณฑ์ต่างกัน <u>สุภวรรณ ภิระวินัยกุล, เกียรติฉัตร แก้วนกสิกรรม และ พุทธนา ภิระวินัยกุล</u>	106
AP05	สมรรถนะของเครื่องยนต์สเตอร์ลิงที่ใช้เครื่องจำลองรังสีอาทิตย์เป็นแหล่งความร้อน <u>ปัญหา คังตระกูล และ กฤษภากร ศุภระมูล</u>	107
AP06	การศึกษาประสิทธิภาพเชิงความร้อนของเตาหุงต้มระดับครัวเรือน <u>ชเนศ ไชยชนะ, หมะกรือชม อาลี และ มัสยา ทลงสมัน</u>	108
AP07	กำลังเพลลาของเครื่องยนต์เรอร์โมอะคูสติคขนาดเล็ก <u>ปัญหา คังตระกูล และ ทวีศักดิ์ พนาสถิตย์</u>	109
AP08	การศึกษาการไหลของอากาศผ่านเนินเขาเปรียบเทียบกับระหว่างภูมิประเทศและรูปทรงเลขาคณิตโดยกระบวนการจำลองทางพลศาสตร์ของไหล <u>จิตพิงษ์ อุ๋นใจ และ อตุลย์ จรรยาเลิศอศุลย์</u>	110
AP09	การพัฒนาเครื่องยนต์สเตอร์ลิงพลังแสงอาทิตย์ในขนาดระดับห้องปฏิบัติการ <u>ปัญหา คังตระกูล และ สมมาตร ศรีประเทือง</u>	111
AP10	การออกแบบและจำลองการกระจายความร้อนของตู้อบชิ้นงานอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยความร้อนแบบเหนียวนำ <u>เลิศพันธ์ เพ็ชรสร้างสรร, สิงห์ทอง พัฒนเศรษฐานนท์ และอภิรักษ์ อรุโสภาณ</u>	112
AP11	การพัฒนาต้นแบบเครื่องยนต์สเตอร์ลิงแบบลูกสูบทำงานด้านเดียว <u>ปัญหา คังตระกูล และ ปิยะชาติ จันทร์านนท์</u>	113
AP12	การเตรียมท่อนาโนจากแอโรเจลเมโนของไทด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล <u>ธนกร วิรุฬห์มงคล, ณรงค์ชัย โอเจริญ และ สรพงษ์ ภาวสุปรีย์</u>	114
AP13	การจำลองพลศาสตร์ของไหลเชิงคำนวณกับการไหลของอากาศในเตาหุงต้มประสิทธิภาพสูง เมื่อเลือกใช้แบบจำลองการแผ่รังสีความร้อนที่ต่างกัน 2 รูปแบบ <u>มานะ วิชางาม และ ธนรัฐ ศรีวีระกุล</u>	115
AP14	ผลกระทบของสัดส่วนการจ่ายอากาศส่วนที่สองแบบหมุนวนที่มีต่อการเผาไหม้แก๊สในเตาเผาไหม้ฟลูอิดไธซ์เบดแบบห้องเผาไหม้สันที่ใช้หัวฉีดกระจายอากาศ <u>ประสาน สกิตยเรืองศักดิ์, สุานิตย์ เมธิยานนท์ และสมชาติ โสภณรณฤทธิ์</u>	116



การเตรียมท่อนาโนจากแร่อิลเมไนท์ของไทยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
Preparation of Nanotubes from Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method

ชนกร วิรุฬห์มงคล, ณรงค์ชัย โอเจริญ และ สรพงษ์ ภาวสุปรีดิ์*

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ, คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, คลองหก, ปทุมธานี 12110, ประเทศไทย

* E-mail address: sorapongp@yahoo.com

บทคัดย่อ

ท่อนาโนไททาเนตสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง) โดยใช้แร่อิลเมไนท์ของไทยเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วย เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF), เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), และ เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (BET) ท่อนาโนที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6-8 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 60-150 นาโนเมตร มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนประมาณ 96.198 ตร.ม/กรัม และ 0.990 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ ซึ่งวิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากในการสร้างท่อนาโนจากวัสดุราคาถูก ด้วยชุดตั้งปฏิกิริยาของไทย

คำหลัก: ท่อนาโน; แร่อิลเมไนท์; ไฮโดรเทอร์มอล; ไททาเนต; ไททาเนียมไดออกไซด์

Abstract

Titanate nanotubes were synthesized by hydrothermal method at 105 °C for 24 h using Thai ilmenite mineral as the starting material. The prepared samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and BET surface area. The prepared titanate nanotubes had an average inner diameter around 6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. The length of the prepared titanate nanotubes was approximately 60-150 nm. The BET specific surface area and pore volume of the prepared titanate nanotubes were about 96.198 m²/g and 0.990 cm³/g, respectively. This preparation method provides a simple route to fabricate nanotubes with low-cost material using Thai autoclave unit.

Keywords: Nanotubes; Ilmenite mineral; Hydrothermal; Titanate; TiO₂



1. บทนำ

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นวัสดุที่สำคัญชนิดหนึ่งอยู่ในกลุ่มสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ที่มีช่วงแบนด์แกป (band gap) ที่กว้างประมาณ 3.2 eV เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยในช่วงหลายปีที่ผ่านมาอันเนื่องมาจากการที่ตัวมันมีสมบัติพิเศษในหลาย ๆ ด้าน อีกทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ ได้อย่างมากมาย อาทิ เช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง วัสดุบำบัดน้ำเสีย วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก๊าซ เป็นต้น [1-2] อย่างไรก็ตามไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์และต้องการนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่มีสมบัติเฉพาะ เช่น สมบัติทางเคมี, สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ความบริสุทธิ์ (purity) รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงจากอดีตจนถึงปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันอยู่ 3 แบบ คือ รูไทล์ (Rutile) อะนาเทส (Anatase) และบรูไคต์ (Brookite), โครงสร้างผลึกที่ต่างกันก็ให้สมบัติที่ต่างกัน [3] ซึ่งโครงสร้างผลึก ต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมานี้ล้วนแล้วแต่เกิดขึ้นจากวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันหรือเกิดขึ้นภายใต้สภาวะการเตรียมที่แตกต่างกันนั่นเอง วิธีการหรือแนวทางในการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนมีอยู่หลายวิธี เช่น วิธีโซล-เจล (sol-gel) วิธีอิเล็กโทรเดโพสิชัน (electrodeposition) วิธีอิเล็กโทรสปินนิ่ง (electrospinning) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [4] วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการที่มีจุดเด่นคือ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกสูงและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงแคบ ๆ ใช้อุดหนุนในการสังเคราะห์ตัว

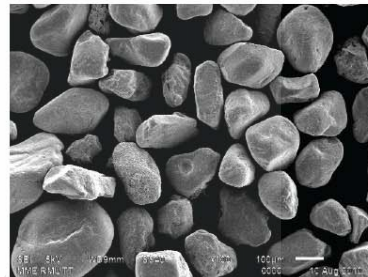
ในการศึกษานี้มีจุดมุ่งหมายที่จะเตรียมท่อนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนโดยใช้แร่โอลเมโทที่ซึ่งหาได้ง่ายในประเทศไทยและมีราคาถูกเป็นสารตั้งต้นซึ่งมีราคาถูกกว่างานวิจัยอื่น

ประมาณ 50 – 100 เท่า [10-12] โดยใช้ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างขึ้นเองในประเทศ

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์

การสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่โอลเมโทด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่มีพื้นฐานคล้ายกับการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่รูไทล์ [10-15]



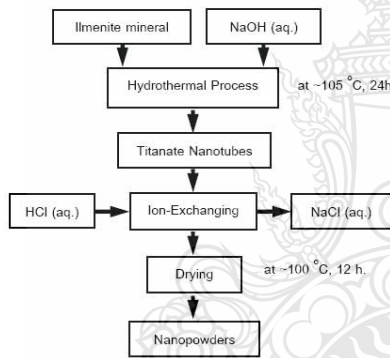
รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 100 เท่า ของแร่โอลเมโท



รูปที่ 2 ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ทำจากสแตนเลสด้วยเทฟลอนแร่โอลเมโทที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 90-250 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 1 ปริมาณ 8 กรัม จะถูกผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 200 มิลลิลิตร จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเสร็จแล้วจึงนำสารละลายไปใส่ใน



ชุดตั้งปฏิกรณ์ ที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเพฟลอน อยู่ภายในที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังรูปที่ 2 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (magnetic bar) หลังจากตั้งเครื่องที่เสร็จสิ้นแล้วจึงปล่อยให้ตัวตั้งปฏิกรณ์ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารออกไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน (deionized water: DI) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมท่อนาโนจากแร่อิลเมไนท์

2.2. การวิเคราะห์ลักษณะ

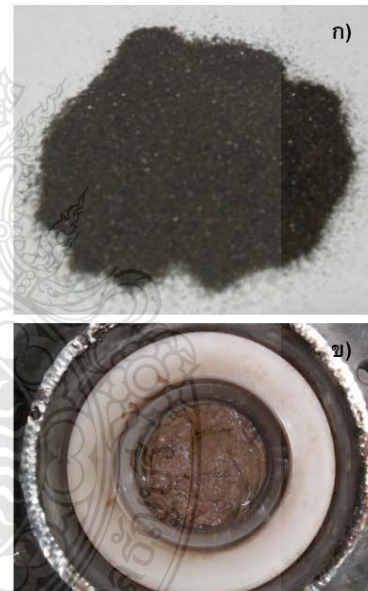
โครงสร้างและสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM: JSM-6510, JEOL, Japan) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM: JEM-2100, JEOL, Japan) ส่วนโครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่ได้จะถูกระบุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: X'Pert PRO MPD, PANalytical, Natherlands) สำหรับพื้นที่

ผิวและลักษณะของรูพรุนของตัวอย่างนั้นจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวัดพื้นที่ผิวด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET: BELSORP-Mini, Rubotherm)

3. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

สมบัติของท่อนาโนที่เตรียมได้

ตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีลักษณะสีน้ำตาลซึ่งแตกต่างจากแร่อิลเมไนท์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดสีดำดังแสดงในรูปที่ 4 ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการที่ธาตุเหล็กที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในแร่อิลเมไนท์ถูกดึงออกมาด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [16]



รูปที่ 4 ก) แร่อิลเมไนท์ก่อนสังเคราะห์ ข) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

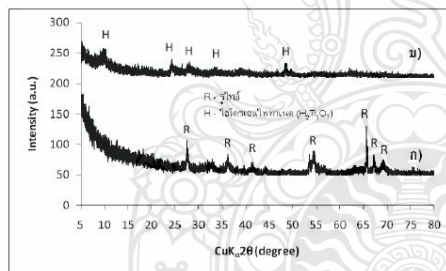
ส่วนองค์ประกอบทางเคมีของแร่อิลเมไนท์ซึ่งใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย XRF ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1



หลังจากผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วปริมาณของสิ่งเจือปน อาทิเช่น Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MnO และอื่น ๆ จะลดลง [17-18]

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ลิมเนไท์

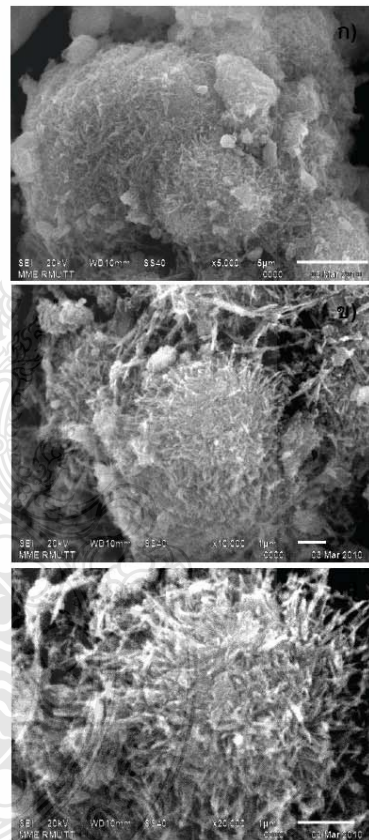
Oxide	Ilmenite mineral (%wt)
TiO ₂	66.99
Fe ₂ O ₃	24.01
Al ₂ O ₃	3.38
SiO ₂	2.11
MnO	0.82
ThO ₂	0.64
ZrO ₂	0.62
MgO	0.27
Cr ₂ O ₃	0.26
P ₂ O ₅	0.25
Nb ₂ O ₅	0.24
CaO	0.16
SO ₃	0.15
Y ₂ O ₃	0.09
ZnO	<0.01
Na ₂ O	<0.01



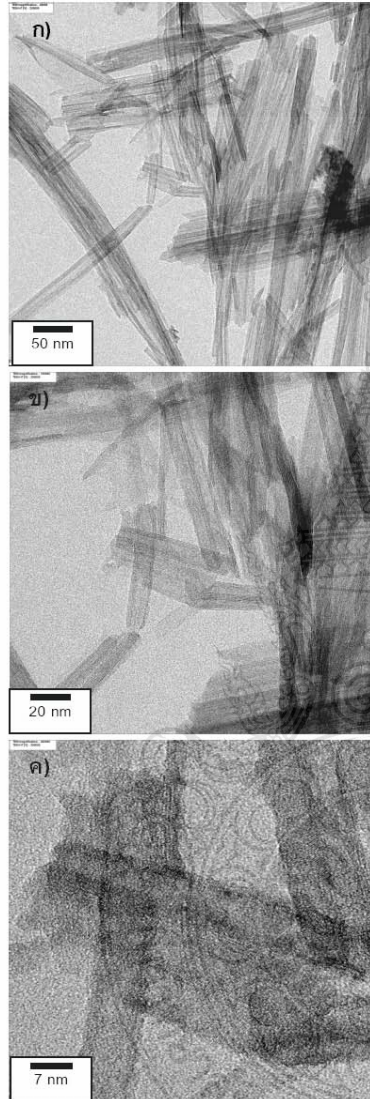
รูปที่ 5 โครงสร้างผลึกของแร่ลิมเนไท์ ก) ก่อนสังเคราะห์ ข) สังเคราะห์ที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าแร่ลิมเนไท์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจะแสดงโครงสร้างผลึกของรูไทล์ ส่วนตัวอย่างที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะปรากฏชั้นของไททานเนต (H₂Ti_xO_{2x+1}) อาจจะเป็นโครงสร้างของ trititanate (H₂Ti₃O₇) แสดงถึงไฮโดรเจน (จากน้ำ) ที่อยู่ในสารตัวอย่าง [3, 10, 19] สำหรับขั้นตอนการเกิดท่อนาโนนั้นเริ่มจากการที่โครงสร้างผลึกของไท

ทานเนตกลายเป็นโครงร่าง อัดแน่นแล้วแผ่ออกเป็นแผ่น จากนั้นเกิดการม้วนตัวกลายเป็นท่อน โดยการเกิดท่อนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ซึ่งท่อนาโนนั้นประกอบด้วยชั้นของไททานเนตซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของไฮโดรเจนโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากท่อนาโนที่เกิดขึ้นในรูปของ H₂Ti₃O₇ และ Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ ซึ่งเป็นไปได้ทั้งสองกรณี [12, 20]

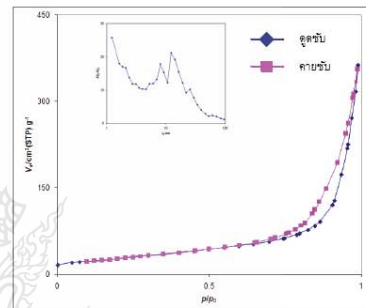


รูปที่ 6 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ ก) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ ค) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



รูปที่ 7 แสดงภาพถ่าย TEM ของวัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้
ก) ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า ข) ที่กำลังขยาย
100,000 เท่า และ ค) ที่กำลังขยาย 300,000 เท่า

ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงให้เห็นดังรูปที่ 6 แร่ติตนาไมท์ก่อนการสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นก้อนทรงกลมดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่าตัวอย่างที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นแท่งกลวง โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในและภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 นาโนเมตร ตามลำดับและมีความยาวประมาณ 60-150 นาโนเมตร ดังภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 7



รูปที่ 8 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุท่อนาโนไททาเนตจากแร่ติตนาไมท์

รูปที่ 8 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และมีปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 96.198 ตร.ม/กรัม และ 0.990 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนไททาเนตที่วัดออกมาได้นั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่ติตนาไมท์) หลายเท่า มากกว่าเส้นใยนาโน 2 เท่า (~50 m²/g) [3] เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [12, 14] ในขณะที่ TiO₂ เซิงพาณิชย์อย่าง P-25 นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม/กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2



ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (BET-specific surface area)

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.ม./กรัม)
แร่ซิลิเกต (สารตั้งต้น)	~ 0
ท่อนาโนไททาเนตจากแร่ซิลิเกต	96.198
ไททาเนตเชิงพาณิชย์ (P25)	~ 50

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างขึ้นเองโดยใช้สารตั้งต้นที่มีราคาถูกและสามารถหาได้ในประเทศ ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในภายนอกและความยาวประมาณ 6-8, 10-20 และ 60-150 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งยืนยันได้จากภาพถ่ายจาก SEM และ TEM แร่ซิลิเกตที่เป็นสารตั้งต้นมีโครงสร้างผลึกแบบรูทิลเมื่อผ่านการสังเคราะห์ตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างผลึกแบบไททาเนต ส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่ซิลิเกตที่เป็นสารตั้งต้นหลายเท่าตัวและยังมีค่ามากกว่า TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25) อีกเกือบเท่าตัว ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อนจากวัตถุดิบและเครื่องมือในประเทศ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และ กลุ่มวิจัย Nanotechnology for Textile and Polymer Research Group (NanoTeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 4(2), October 2003, pp.145-153.

[2] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature International weekly journal of science*, Vol. 414(6861), November 2001, pp.338-344.

[3] Pavasupree, S. Laosiripojana, N. Chuangchote, S. and Sagawa, T. (2011). Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Application. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50(1), January 2011, pp. 01BJ16-1-01BJ16-4.

[4] Byrappa, K. and Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 53(2), June 2007, pp.117-166.

[5] Byrappa, K. Yoshimura, M. (2001). A technology for Crystal Growth and Materials processing: *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, New York.

[6] Sridhar, K. Li, Q. Karin M, S. and Rustum, R. (1993). Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *Journal of Materials Research*, Vol. 8(12), December 1993, pp.3138-3176.

[7] Malgorzata M, L. Magdalena, O. and Richard E, R. (2000). Hydrothermal synthesis of sodium and potassium bismuth titanates. *Chemistry of Materials*, Vol. 12(5), February 2000, pp.1323-1330.

[8] Nishizawa, H. Tani, T. and Matsuoka, K. (1984). Crystal growth of ZnO by hydrothermal decomposition of Zn-EDTA. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 67(6), June 1984, pp.c-98-c-100.

[9] Chittofrati, A. Matijevic, E. (1990). Uniform particles of zinc oxide of different morphologies. *Colloid Surface*, Vol. 48, October 1990, pp. 65-78.



- [10] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2005). Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *Journal of Materials Research*, Vol. 20(4), April 2005, pp.1063-1070.
- [11] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2007). Direct synthesis of an anatase-TiO₂ nanofibers/nanoparticle composite powder from natural rutile. *Physica Status Solid (a)*, Vol. 204(6), June 2007, pp.1757-1761.
- [12] Kasuga, T. Hiramatsu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. (1999). Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*, Vol. 11(15), October 1999, pp.1307-1311.
- [13] Robert Armstrong, A. Armstrong, G. Canales, J. and Peter G, B. (2004). TiO₂-B Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43(17), April 2004, pp.2286-2288.
- [14] Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2004). Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method. *Journal of Materials Research*, Vol. 19(4), February 2004, pp.982.
- [15] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2006). Direct Hydrothermal Processing of Long Titanate Nanofibers from Natural Rutile. *Key Engineering Materials* Vol. 317-318, August 2006, pp.243-246.
- [16] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2005). Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing. *Journal of Materials Research*, Vol. 20(4), April 2005, pp.1063-1070.
- [17] Li, C. Liang, B. Song, H. Xu, J.Q. and Wang, X.Q. (2008). Preparation of Porous Rutile Titania from Ilmenite by Mechanical Activation and Subsequent Sulfuric Acid Leaching. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 115(3), November 2008, pp.293-300.
- [18] Samal, S. Mohapatra, B.K. Mukherjee, P.S. and Chatterjee, S.K. (2009). Integrated XRD, EPMA and XRF Study of Ilmenite and Titania Slag. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474(1-2), April 2009, pp.484-489.
- [19] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2005). Synthesis of Titanate, TiO₂ (B), and Anatase TiO₂ Nanofibers from Natural Rutile Sand. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 178(10), October 2005, pp.3110-3116.
- [20] Kasuga, T. Hiramatu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, Vol. 14(12), May 1998, pp.3160-3163.

Thanakorn Wirumongkol received B.Eng. (2005-2008) from Rajamangala University of Technology Thanyaburi. In the present he is student in Master of engineering program (Materials engineering) from Rajamangala University of Technology Thanyaburi. His current research focuses on nanotechnology, nano-materials for energy applications, and synthesis 1-D nano structure from low-cost materials in Thailand.





Narongchai O-Charoen received B.Eng. (1994-1998) from Rajamangala



University of Technology Thanyaburi, M.Phil. (Energy Technology) from King Mongkut's University of Technology Thonburi (2001-2003), Ph.D. (Polymer processing) from Kyoto Institute of Technology (2005-2007). His current research focuses on Polymer Rheology, Polymer Processing, Rotational Molding, Polymer Structure and Morphology.

Sorapong Pavasupree received B.Eng. (1994-1998) from Rajamangala



University of Technology Thanyaburi, M.Energy Sci., D.Energy Sci. and Post-doctoral (Nanoscience and Nanotechnology, JSPS) from Kyoto University (2001-2007). His current research focuses on nanotechnology, nano-materials for energy applications, and low-cost nano-materials.

10th EMSES 2012

on December 5-8, 2012 Sunee grand hotel, Ubon-ratchathani



10th EMSES 2012

International Scientific Advisory Committee:

General Chair:

Assoc.Prof.Dr. Namyoot SONGTHANAPITAK RMUTT, Thailand

General Co-Chair:

Prof. Dr. Kiyoshi YOSHIKAWA Kyoto Uni., Japan

Asst.Prof.Dr. Panpetch CHININTORN RMUTT, Thailand

Organizing Chair:

Asst. Prof. Dr.Somma PIVSA-ART RMUTT, Thailand

Prof. Dr. Takeshi YAO Kyoto Uni., Japan

Organizing Co-Chair:

Prof. Dr. Hideaki OHGAKI Kyoto Uni., Japan

International Scientific Committees:

Prof. Dr. Susumu YOSHIKAWA Kyoto Uni., Japan

Prof. Dr. Phadungsak RATTANADECHO TU, Thailand

Prof. Dr. Shiro SAKA Kyoto Uni., Japan

Prof. Dr. Hitomi OHARA Kyoto Uni., Japan

Prof. Dr.-Ing. Habil Ingo STADLER FH Koeln, Germany

Prof. Dr. Young S. CHAI Korea

Prof. Dr. Nipon TANGTHAM KU, Thailand

Prof. Dr. Masayoshi OKUBO Osaka Uni, Japan

Prof. Dr. Somchai WONGWISES KMITL, Thailand

Prof. Dr. Nadarajah MITHULANANTHAN UQ, Australia

Prof. Dr. Yukio OGATA Kyoto Uni., Japan

Prof. Dr. Yuichi ANADA Hokkaido Info. Uni., Japan

Prof.Dr. Narongrit SOMBATSOMPOP KMUTT, Thailand

Assoc. Prof. Dr. Bandit FUNGTAMMASAN KMUTT, Thailand

Assoc. Prof. Dr. K. Srinivas REDDY IIT-Madras, India

Assoc. Prof. Dr. David Jan COWAN IUPUI, USA

Assoc. Prof. Dr. Per B ZETTERLUND Australia

Assoc. Prof. Dr. Vijit KINNARES KMITL, Thailand

Assoc. Prof. Dr. Yoshikazu SUZUKI Japan

Assoc. Prof. Dr. Thawatch KERDCHEUN RMUTI, Thailand

Assoc. Prof. Dr. Wakin PIYARAT SWU, Thailand

Assoc. Prof. Dr. Seiichi KAWAHARA Nakaoga Uni., Japan

Assoc.Prof.Dr. Kawee SRIKULKIT CU, Thailand

Asst. Prof. Dr. Somchai HIRANVAROMDOM RMUTT, Thailand

Asst. Prof. Dr. Wanchai SUBSINGHA RMUTT, Thailand

Asst. Prof. Dr. Thanapong SUWANNASRI KMUTNB, Thailand

Asst. Prof. Dr. Napapom PHUANGPORNPIITAK KU, Thailand

Asst. Prof. Dr.Boonrit PRASARTKAEW RMUTT, Thailand

Asst.Prof.Dr.Supakit SUTTIRUENGWONGSU, Thailand

Asst. Prof. Dr.Vallop PHUPA RMUTP, Thailand

Asst.Prof.Dr.Pramook UNAHALEKHAKA RMUTSB, Thailand

10th EMSES 2012

Dr.Arthit Sode-Yome	EGAT, Thailand
Dr. Sei-ichi AIBA	Japan
Dr. Wirachai ROYNARIN	RMUTT, Thailand
Dr. Yuttana KAMSUWAN	RMUTT, Thailand
Dr. Jakkree SRINONCHAT	RMUTT, Thailand
Dr. Chatchai SOPPAPITAKSAKUL	RMUTT, Thailand
Dr. Pinit SRITHORN	RMUTI, Thailand
Dr. Uthen KAMNAN	RMUTL, Thailand
Dr. Cattariya SUWANNASRI	KMUTNB, Thailand
ASEAN Committee:	
Prof. Dr. Yoyok Wahyu Subroto	UGM, Indonesia
Prof. Dr. Wega TRISUNAYANTI	UGM, Indonesia
Prof. Dr. Tumiran	UGM, Indonesia
Prof. Dr. Jun LI	NYU, Singapore
Prof. Dr. INTHAN	ITB, Indonesia
Prof. Dr. Khamphone NANTHAVONG	NOL, Laos
Prof. Dr. Kampui SOUTHISOMBHAT	NOL, Laos
Prof. Dr. Yew Wei LEONG	NYU, Singapore
Prof. Dr. Nguyen Minh TAN	HU, Vietnam
General Secretary:	
Asst.Prof.Dr.Krischonme BHUMKITTIPICH	RMUTT, Thailand
Dr. Sumonman NIAMLANG	RMUTT, Thailand
Technical Program Chair:	
Asst.Prof.Dr.Krischonme BHUMKITTIPICH	RMUTT, Thailand
Area: Energy Technology(ET)	
Dr. Wirachai ROYNARIN	RMUTT, Thailand
Asst. Prof. Dr.Boonrit PRASARTKAEW	RMUTT, Thailand
Dr. Sathapron THONGWIK	RMUTT, Thailand
Dr. Nathabhat PHANKONG	RMUTT, Thailand
Area: Environmental and Social Impact(ES)	
Dr. Nithiwat CHOOSAKUL	RMUTT, Thailand
Area: Nanotechnology and Materials Science(NM)	
Dr. Sorapong PAVASUPREE	RMUTT, Thailand
Asst. Prof. Dr. Kitipong KIMAPONG	RMUTT, Thailand
Asst. Prof. Dr. Sirichai TORSAKUL	RMUTT, Thailand
Asst. Prof. Dr. Warunee ARIYAWIRIYANANT	RMUTT, Thailand
Area: Energy Economic and Management(EM)	
Assoc.Prof.Dr. Natha KUPTHASTHIEN	RMUTT, Thailand
Dr. Surin NGAEMNGAM	RMUTT, Thailand
Dr. Pimnapat IEMSOMBOON	RMUTT, Thailand
Area: New Energy Technology(NT)	
Dr. Boonyang PLANGKLANG	RMUTT, Thailand
Area: Nuclear Technology(NU)	
Asst.Prof.Dr. Krischonme BHUMKITTIPICH	RMUTT, Thailand

10th EMSES 2012

Exhibition Chair:

Dr. Amnoi REUNGWAREE RMUTT, Thailand
Dr. Winai CHANPENG RMUTT, Thailand

Local Arrangement Chair

Dr. Sorapong PAVASUPREE RMUTT, Thailand
Dr. Natee SRISAWAT RMUTT, Thailand

Registration and Finance Chair

Dr. Sumonman NIAMLANG RMUTT, Thailand
Dr. Supaporn THOMSORN RMUTT, Thailand
Weeraporn PIVSA-ART RMUTT, Thailand

Publicity Chair

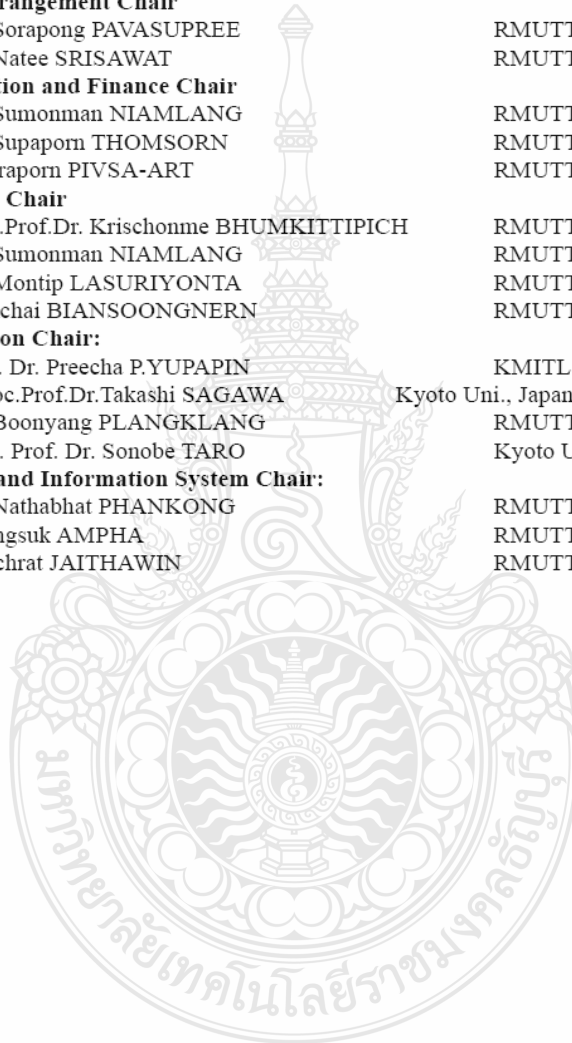
Asst.Prof.Dr. Krischonme BHUMKITTIPICH RMUTT, Thailand
Dr. Sumonman NIAMLANG RMUTT, Thailand
Dr. Montip LASURIYONTA RMUTT, Thailand
Somchai BIANSONGNERN RMUTT, Thailand

Publication Chair:

Prof. Dr. Preecha P.YUPAPIN KMUTL, Thailand
Assoc.Prof.Dr.Takashi SAGAWA Kyoto Uni., Japan
Dr. Boonyang PLANGKLANG RMUTT, Thailand
Asst. Prof. Dr. Sonobe TARO Kyoto Uni., Japan

Website and Information System Chair:

Dr. Nathabhat PHANKONG RMUTT, Thailand
Phongsuk AMPHA RMUTT, Thailand
Deachrat JAITHAWIN RMUTT, Thailand



CONTENT

NM41	Synthesis of Porous Carbon using Cashew Nut Shell Liquid as a Precursor <i>Penrath Sudyod and Nattaporn Tonanon</i>	564
NM42	Mechanical Properties of Silk Fiber Reinforced Poly (lactic Acid) Composite <i>Kornkanok Manaphak, Putinun Uawongsuwan, Weraporn Pivsa-Art and Hiroyuki Hamada</i>	568
NM43	Effect of Film Thickness on the Properties of SnS ₂ Layers Deposited by Chemical Bath Deposition <i>G. Sreedevi, K.T. Ramakrishna Reddy and R.W. Miles</i>	572
NM45	Electrospun Strontium Titanate Nanofibers from Two Different Types of Strontium Salts <i>L. Macaraig, S. Chuangchote, S. Yoshikawa and T. Sagawa</i>	576
NM46	BiVO ₄ Nanopowder Prepared by the Solvothermal Method <i>Pongthep Jansanthea, Pusit Pookmanee and Sukon Phanichphant</i>	579
NM47	Crystallization Kinetic and Mechanical Proformance of Talc Filled Poly(Lactic Acid)/Poly(butylene succinate) Blend Composites <i>Weraporn Pivsa-Art, Supaphorn Thumsorn, Juraivan Ratanapisit, Hideki Yamane and Hitomi Ohara</i>	584
NM50	Design of Support Insulator for L.T. Fuse Switch from Composite Material <i>N. Panklang, N. Phankong and K. Bhumkittipich</i>	585
NM51	Preparation and Characterization of Magnetic Polymeric Composite Particles by Modified-Suspension Polymerization <i>Amorn Chaiyasat, Preeyaporn Chaiyasat, Bussabong Sirisawad, Rangsini Khunlad and Sasithorn Kongtham</i>	589
NM52	Preparation of Nanotubes from Natural Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method <i>T. Wirummongkol, K. Sungsanit, N. O-Charoen, S. Sakulphaemaruehai and S. Pavasupree</i>	594

Preparation of Nanotubes from Natural Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method

T. Wirunmongkol¹, K. Sungsanit¹, N. O-Charoen¹, S. Sakulkhaemaruethai² and S. Pavasupree^{1*}

¹Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110
²Department of Chemistry, Faculty of Science,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110
E-mail: sorapongp@yahoo.com*

Abstract— Titanate nanotubes have been successfully prepared by adopting ilmenite mineral and sodium hydroxide (NaOH) as the starting material via the simple hydrothermal method at 105 °C for 24 h using Thai autoclave unit. The chemical composition, shape, size, crystalline structures and specific surface area of the as-prepared samples were characterized by x-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The prepared titanate nanotubes had an average inner diameter around 6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. The length of the prepared titanate nanotubes was approximately 0.1-0.5 μm. The BET specific surface area and pore volume of the prepared titanate nanotubes were about 96.198 m²/g and 0.990 cm³/g, respectively. This preparation method provides a simple route to fabricate nanotubes with low-cost mineral using Thai autoclave unit.

Keywords— Nanotubes, Ilmenite mineral, Hydrothermal, Titanate, TiO₂.

1. INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most important materials. TiO₂ an n-type II-VI compound semiconductor with a wide direct-band gap of 3.2 eV, has attracted more and more attention over the past few years because it can find application in various fields, such as a semiconductor in dye-sensitized solar cell, water treatment materials, catalysts, transducers gas sensor, transparent high power electronics, piezoelectric transducers, and so on [1-7]. However, in order to obtain TiO₂ powders with appropriate chemical, electrical and optical properties specific for their intended applications, purity and particle size during their synthesizing process is important. Up to now, TiO₂ is known to exist in three natural polymorphs, i.e., rutile, anatase, and brookite, with different properties and so three, had been prepared via different synthesis method or under different preparation conditions [8]. Different routes such as sol-gel, electrodeposition, electrospinning and hydrothermal process have been utilized for preparing TiO₂ powder [9-11]. The hydrothermal synthetic route has advantages to obtain high-crystallized powders with narrow grain size-distribution and high purity without the expensive precursors, elaborate apparatus and heat treatment at low temperature [9-16].

This study was aimed at the preparation of nanotubes by hydrothermal method using inexpensive-natural ilmenite mineral as the starting material. The use of ilmenite mineral in this study is < US\$ 1/kg, which is 1/50 - 1/100 of other works [30]. The characterization of the prepared nanotubes will be reported.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Synthesis

The hydrothermal method was basically similar to that in the previous reports for preparation nanofibers, nanotubes and nanowires [17-33]. In the typical manner, 8 gram natural ilmenite granules 90-250 μm (Fig. 1) was added into NaOH aqueous solution (10 M, 2,000 ml). Then, the solution was stirred at room temperature for 5 min. After kept stirring, the solution was put into a teflon-lined stainless steel autoclave (Fig. 2). The autoclave was heated at 105 °C for 24 h with stirring condition. After the autoclave was allowed to cool to room temperature. There existed some redder membrane-like float on the NaOH solution and brownish hard precipitate at the bottom of the vessel, which were not observed for the hydrothermal process using pure TiO₂ source [26-27]. The float and precipitate, presumably caused by the impurities in natural ilmenite, can be easily separated from the main product, i.e., This phenomenon implies the hydrothermal treatment for natural rutile may be used not only as a reaction step but also as a purification step. The resulting product was washed several times with an HCl (aq.) solution and then several times with distilled water, followed by drying with hot air. The experimental procedure is schematically shown in Figure 3.

2.2 Characterization

The chemical composition of the ilmenite mineral was analyzed by x-ray fluorescence (XRF, PW-2404, Philips, Netherlands). The shape and size of the prepared samples were observed by scanning electron microscope (SEM, JSM-6510, JEOL, Japan) and transmission electron microscope (TEM, JEM-2100, JEOL, Japan). The phase and crystallinity of the samples were characterized by x-ray diffraction (XRD, X'Pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands). The Brunauer-Emmett-Teller (BET, BELSORP-Mini, Rubotherm) specific surface area and pore structure of the samples were characterized by the nitrogen adsorption-desorption isotherm.

This work was supported by National Research Council of Thailand (NRCT).

2.3 Photocatalytic activity measurement

The photocatalytic activity was measured through the formation rate of I_3^- due to the oxidation photo reaction of I^- to I_2 in excess I^- conditions [6, 34]. A reaction system was set up by adding 50 mg of a sample powder into 10 ml of 0.2M of potassium iodide (KI) aqueous solution then stirred and irradiated with UV light with a maximum emission at about 365 nm at room temperature. After the irradiation of 15, 30, 45, and 60 min, the suspension was withdrawn and centrifuged. After the clear supernatant was diluted 10 times, the concentration of liberated I_3^- ions was monitored by the absorbance at 288 nm, using an UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV 2450). The molar extinction coefficient was determined to be 4.0×10^4 (cm mol/l) $^{-1}$. For reference, four different commercially available nanoparticles TiO_2 powders such as P-25 (Nippon Aerosil Co., Ltd., Japan), JRC-01, JRC-03 (The Catalysis Society of Japan), and white pigment TiO_2 were tested.

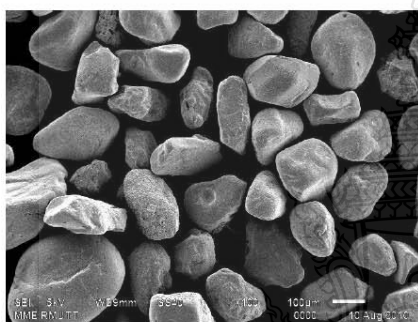


Fig. 1 SEM image of natural ilmenite granules with the size of 90-250 μ m



Fig. 2 Teflon-lined stainless steel autoclave unit.

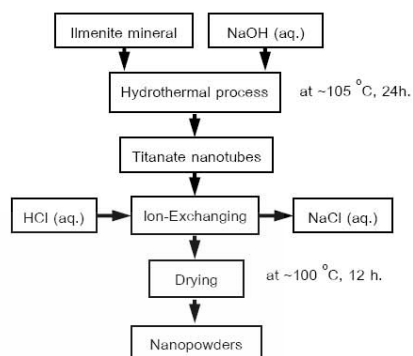


Fig. 3 Schematic representation of the hydrothermal method of the nanotubes preparation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The as-synthesized sample was brown-colored while as the starting ilmenite mineral was black-colored (Fig. 4).

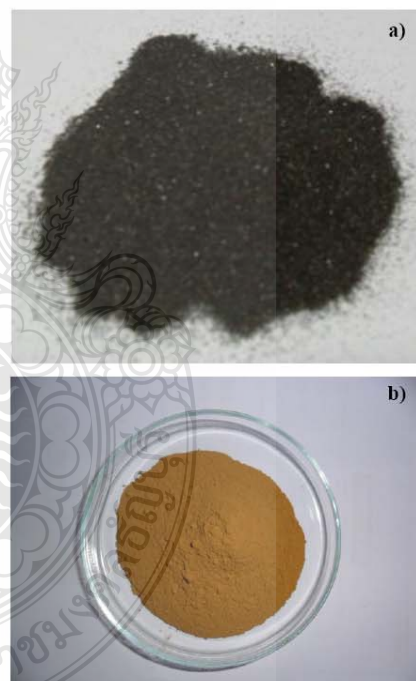


Fig. 4 (a) Photo images of the natural ilmenite mineral and (b) the as-synthesized sample.

This result indicates that a large portion of Fe impurities were removed by the NaOH (aq.) hydrothermal treatment and the neutralization/washing processes [30]. The chemical compositions of the ilmenite mineral and of the as-synthesized samples found using X-ray fluorescence are shown in Table 1. During the hydrothermal process, the quantities of impurities, such as Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, and MnO, decreased while the TiO₂ content increased from 66.99 to 70.58%wt. This may be due to higher solubility of the impurities in the NaOH and HCl aqueous solutions during the preparation process [35–36]. The doping of Fe³⁺ in the nanotubes matrix leads to a significant red shift in the optical response towards the visible spectrum caused by a reduction in the band gap energy [37], resulting in the brown-color of the as-synthesized samples. The nanotubes doped with Fe³⁺ could be an alternative, economically efficient material used as a photocatalyst in hydrogen and biogas production, dye-sensitized solar cells, water purification and decomposition of organic dyes.

Table 1 Chemical analysis of the natural ilmenite mineral and the as-synthesized sample.

Oxide	Ilmenite mineral (%wt)	As-synthesized sample
TiO ₂	66.99	70.58
Fe ₂ O ₃	24.01	21.17
Al ₂ O ₃	3.38	0.43
SiO ₂	2.11	0.46
MnO	0.82	0.86
ThO ₂	0.64	0.04
ZrO ₂	0.62	0.37
MgO	0.27	0.11
Cr ₂ O ₃	0.26	0.20
P ₂ O ₅	0.25	0.05
SO ₃	0.15	0.03
Y ₂ O ₃	0.09	0.05
ZnO	<0.01	0.07
Nb ₂ O ₅	0.24	0.11
CaO	0.16	0.26
Na ₂ O	<0.01	4.38

Fig. 5 shows the X-ray diffraction pattern of the prepared samples. The peaks of starting ilmenite mineral were rather sharp, which indicated the rutile phase (Fig. 5a). After synthesized at 105 °C for 24 h the sample showed titanate phase (H₂Ti_xO_{2x+1}) probably trititanate (H₂Ti₃O₇), indicating the hydrogen (from water) in the prepared nanotubes [8, 30, 31, 38]. TiO₂ crystals become amorphous by the Ti-O is broken and form to the Ti-O-Na or Ti-OH bonds following treatment in aqueous NaOH, and nanotubes titanate are generated after the treatment of TiO₂ acidic solution and water. In addition, the layers of titanate nanotubes are formed depending on the synthesis conditions and residual Na which could be H₂Ti₃O₇ or Na₂H_{2-x}Ti₃O₇ and no crystallization of contaminants such as sodium chloride (NaCl) and rutile (Fig. 5b). In addition, it is expected that a new type of titanate nanotube having new properties will be formed by controlling the amount of residual Na⁺ ions and by replacing residual Na⁺ ions with other ions [39].

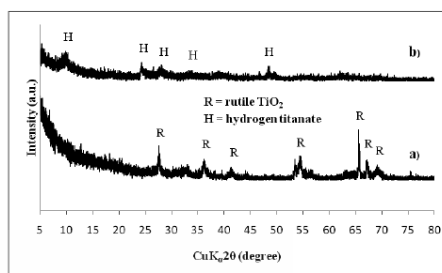


Fig. 5 XRD patterns of (a) the natural ilmenite mineral and (b) the as-synthesized sample.

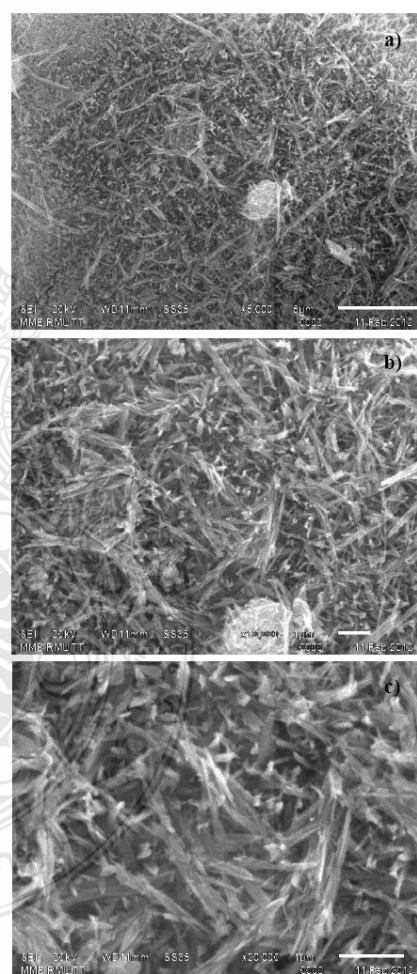


Fig. 6 SEM images of the as-synthesized nanotubes at (a) × 5,000 magnified (b) × 10,000 magnified and (c) × 20,000 magnified.

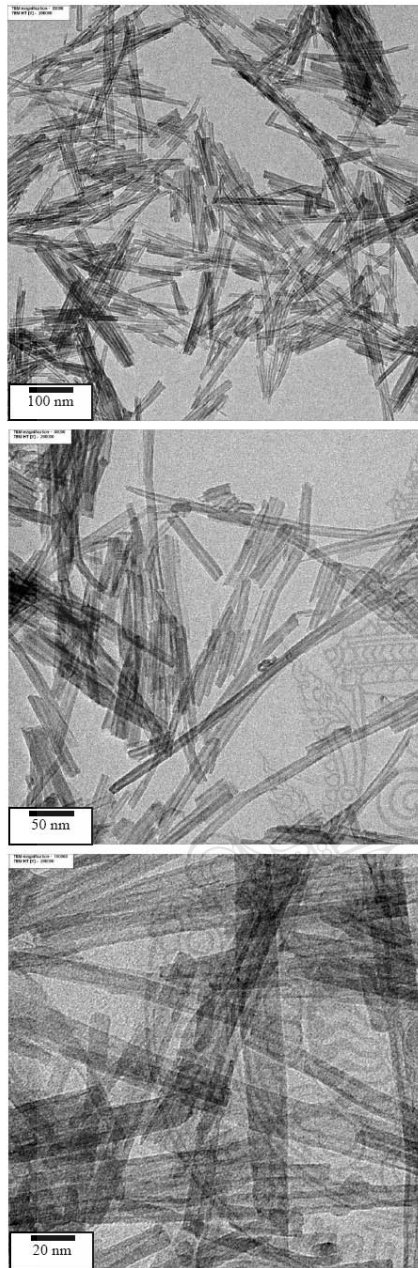


Fig. 7 TEM images of the as-synthesized nanotubes at (a) $\times 20,000$ magnified (b) $\times 40,000$ magnified and (c) $\times 100,000$ magnified.

After the hydrothermal treatment, the as-synthesized sample exhibited a uniform tubular-like morphology (Fig. 6). To confirm the formation of nanotubes, TEM analysis

was used, and the images can be seen in Fig. 7 at difference magnified. From the TEM images, it can be observed that the as-synthesized sample showed tubular structure. The prepared nanotubes had the lengths from 0.1 - 0.5 μm with inner and outer diameter of 6-8 and 10-20 nm, respectively (Fig. 7). The nanotubes formation can be explained as follows: Firstly, the crystallites are exfoliated into layered crystalline sheets when treated the raw ilmenite mineral in NaOH aqueous solution at 105 $^{\circ}\text{C}$, and then the single sheets formed along with the (010) lattice planes and paralleled to the sheet surfaces. Secondly, the sheets gradually rolled up to reduce the number of surface dangling bonds and decrease system energy (both sides of these single-layer sheets have many dangling bonds that should be saturated in the solution). As a result, the single sheet rolled up into tubular shape. This process is in accord with the reported of B.D. Yao et al. [17-18, 40].

The BET specific surface area of the as-synthesized nanotubes was approximately 96.198 m^2/g , while the BET surface area of the starting ilmenite mineral was very low at approximately 0 m^2/g (Table 2). The BET specific surface area of the starting ilmenite mineral was similar to that of leucoxene [8] and rutile minerals [30-31]. The increasing in the BET specific surface area is a result of the starting ilmenite mineral being completely converted into hydrogen titanate nanotubes during the hydrothermal process [17-22].

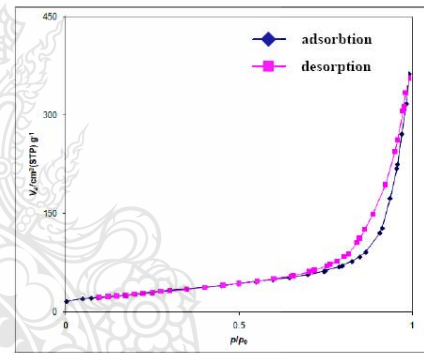


Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherms of the as-synthesized sample.

Table 2 The BET specific surface area of the starting ilmenite mineral and the as-synthesized samples.

Samples	BET surface area (m^2/g)
Ilmenite mineral	~ 0
Nanofibers titanate	49
Nanotubes titanate	96
Commercial TiO_2 (P25)	50

Fig. 8 shows the N_2 adsorption isotherms of the as-prepared samples which is a typical IV isotherm according to the IUPAC classification [42, 43]. An adsorption-desorption hysteresis loop is observed at P/P_0

≈ 0.65 , indicating capillary condensation of the liquid N_2 inside the samples. The pore volume from the total amount absorbed at related pressures is $0.5531 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

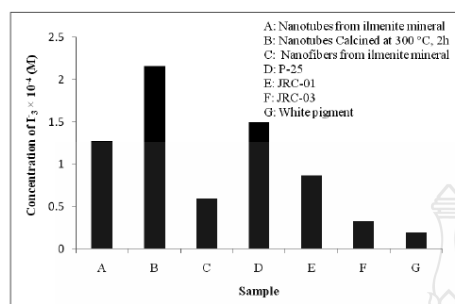


Fig. 9 Photocatalytic activity (Γ_3 concentration) of the as-synthesized nanotubes, the calcined nanotubes, commercial TiO_2 nanoparticles (P-25, JRC-01, JRC-03 and White pigment)

The photocatalytic activity (Γ_3 concentration) of the as-synthesized nanotubes, nanotubes calcined at 300°C for 2 h and commercially grade nanoparticles TiO_2 : P-25, JRC-01, JRC-03 and white pigment is shown in Fig. 9. It was found that the photocatalytic activity of the as-synthesized nanotubes almost equal to P-25 but higher than JRC-01 and JRC-03, because of large specific surface area of the as-synthesized nanotubes [8], and the photocatalytic activity was almost proportional to the BET specific surface area. However the nanotubes calcined at 300°C was higher than these, (Γ_3 concentration) of as-synthesized, nanofibers from ilmenite mineral, commercially grade nanoparticles TiO_2 i.e., P-25, JRC-01, JRC-03 and white pigment due to the high specific surface area with TiO_2 (B) structure [8, 28].

4. CONCLUSION

In summary, titanate nanotubes were synthesized by a hydrothermal method using a low-cost natural ilmenite mineral as the starting material. After the hydrothermal treatment, the as-synthesized sample exhibited a uniform tubular-like morphology and showing an increased TiO_2 content were obtained. Analysis of the crystalline structure of the as-synthesized nanotubes demonstrated a layered titanate $H_2Ti_xO_{2x+1}$ structure, most likely in the form of trititanate ($H_2Ti_3O_7$). The prepared nanotubes showed lengths of 0.1-0.5 μm with inner and outer diameter of 6-8 and 10-20 nm, respectively, and a corresponding BET specific surface area of approximately $96.198 \text{ m}^2/\text{g}$. These Fe^{3+} doped nanotubes may show utility as a novel photocatalyst material for hydrogen production, dye-sensitized solar cells, transducers gas sensor, water treatment materials, catalyst and the decomposition of organic dyes.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported by the National Research Council of Thailand (NRCT). The authors would like to thank Sakorn Minerals Co., Ltd., Thailand, and the

Nanotechnology for Textile and Polymer Research Group (NanoTeP) of the Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT), Thailand.

REFERENCES

- [1] Grätzel, M. 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2): 145-153.
- [2] Grätzel, M. 2001. *Photoelectrochemical cells*. *Nature* 414 (6861): 338-344.
- [3] Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(1): 1-21.
- [4] Ngamsinlapasathian, S.; Sreethawong, T.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. 2005. Single- and double-layered mesoporous $TiO_2/P25$ TiO_2 electrode for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 86 (2): 269-282.
- [5] Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art, S.; and Yoshikawa, S. 2005. Preparation and characterization of mesoporous MO_2 ($M = Ti, Ce, Zr, \text{ and } Hf$) nanopowders by a modified sol-gel method. *Ceramics International* 31(1): 959-963.
- [6] Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art, S.; and Yoshikawa, S. 2005. Preparation and characterization of mesoporous TiO_2-CeO_2 nanopowders respond to visible wavelength. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (1): 128-134.
- [7] Sreethawong, T.; Suzuki, Y.; and Yoshikawa, Y. 2005. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (1): 329-338.
- [8] Pavasupree, S.; Laosiripojana, N.; Chuangchote, S.; and Sagawa, T. 2011. Fabrication and utilization of titania nanofibers from natural leucosene mineral in photovoltaic applications. *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (1): 01BJ16-1-01BJ16-4.
- [9] Chen, X.; and Mao SS. 2006. Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6(4): 906-925.
- [10] Li, D.; Xia Y. N. 2003. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters* 3(1): 555-560.
- [11] Byrappa, K.; and Adschiri, T. 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53(1): 117-166.
- [12] Byrappa, K.; and Yoshimura M. 2001. *Handbook of Hydrothermal Technology: A technology for Crystal Growth and Materials processing*. New York: William Andrew Publishing, LLC Norwich.
- [13] Komarneni, S.; Li, Q.; Stefansson KM.; and Roy R. 1993. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *Journal of Materials Research* 8(1): 3138-3176.
- [14] Lencka, M.; Oledzka, M.; and Riman, R. E. 2000. Hydrothermal synthesis of sodium and potassium bismuth titanates. *Chemistry of Materials* 12(1): 1323-1330.

- [15] Nishizawa, H.; Tani T.; and Matsuoka K. 1984. Crystal growth of ZnO by hydrothermal decomposition of Zn-EDTA. *Journal of the American Ceramic Society* 67(6): c-98-c-100.
- [16] Chittofrati, A.; and Matijevic, E. 1990. Uniform particles of zinc oxide of different morphologies. *Colloid and Surface* 48(1): 65-78.
- [17] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; and Niihara K. 1998. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* 14(12): 3160-3163.
- [18] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; and Niihara K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advance Materials*. 11(15): 1307-1311.
- [19] Du, G.H.; Chen, Q.; Che, R.C.; Yuan, Z.Y.; and Peng, L.M. 2001. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Applied Physics Letters* 79(22): 3702-3704.
- [20] Chen, Q.; Du, G.H.; Zhang, S.; and Peng, L.M. 2002. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallograph: B* 58(Pt 4): 587-593.
- [21] Chen, Q.; Zhou, W.Z.; Du, G.H.; and Peng, L.M. 2002. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Advance Materials*. 14(17): 1208-1211.
- [22] Zhang, S.; Peng, L.M.; Chen, Q.; Du, G.H. Dawson, G.; and Zhou, W.Z. 2003. Formation mechanism of $H_2Ti_3O_7$ nanotubes. *Physical Review Letters* 91(1): 259103.
- [23] Sun, X.; and Li, Y. 2003. Synthesis and characterization of ionexchangeable titanate nanotubes. *Chemistry - A European Journal* 9(10): 2229-2238.
- [24] Ma, R.Z.; Bando, Y.; and Sasaki, T. 2003. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letter* 380(1): 577-582.
- [25] Yang, J.; Jin, Z.; Wang, X.; Li, W.; Zhang, J.; Zhang, S.; Guo X.; and Zhang, Z. 2003. Study on composition, structure and formation process of Nanotube $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$. *Darton Transaction* 20: 3398-3901.
- [26] Suzuki Y.; and Yoshikawa S. 2004. Synthesis and thermal analyses of TiO_2 -derived nanotubes prepared by the hydrothermal method. *Journal of Materials Research* 19(4): 982-985.
- [27] Suzuki, Y.; Sakulkaemaruehthai, S.; Yoshida, R.; and Yoshikawa, S. 2005. Heat treatment effect on the structure of TiO_2 -derived nanotubes prepared by hydrothermal method. *Ceramic Transactions*. 159(1): 185-192.
- [28] Armstrong, A.R.; Armstrong, G.; Canales, J.; and Bruce, P.G. 2004. TiO_2 -B Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition English* 43(17): 2286-2288.
- [29] Du, G.H.; Chen, Q.; Han, P.D.; Yu, Y.; and Peng, L.M. 2003. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties. *Physical Review B* 67(3): 035323
- [30] Suzuki, Y.; Pavasupree, S.; Yoshikawa, S.; and Kawahata, R. 2005. Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing. *Journal of Materials Research*. 20 (04): 1063-1070.
- [31] Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; and Kawahata R. 2005. Synthesis of Titanate, TiO_2 (B), and Anatase TiO_2 Nanofibers from Natural Rutile Sand. *Journal of Solid State Chemistry* 178(10): 3110-3116.
- [32] Mancic, L.T.; Marinkovic, B.A.; Jardim, P.M.; Milosevic O.B.; and Rizzo, F. 2009. Precursor particle size as the key parameter for isothermal tuning of morphology from nanofibers to nanotubes in the $Na_2-xHxTi_nO_{2n+1}$ system through hydrothermal alkali treatment of rutile mineral sand. *Crystal Growth & Design* 9 (5) 2152-2158.
- [33] Simpraditpan, A.; Wirunmongkol.; Pavasupree, S.; and Pecharapa, W. Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceramic International*.<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.008>.
- [34] Sakulkaemaruehthai, S.; Pavasupree, S.; Suzuki Y.; and Yoshikawa S. 2005. Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method - Effect of calcination conditions. *Materials Letters* 59 (23): 2965-2968.
- [35] Ishikawa, K.; Yoshioka, T.; Sato, T.; Okuwaki, A. 1997. Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. *Hydrometallurgy* 45 (1): 129-135.
- [36] Diakonov, I.I.; Schott, J.; Martin, F.; Harrichourry, J.C.; Escalier, J. 1999. Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling: Part 1. Hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of $Fe(OH)_4^-(aq)$. *Geochim Cosmochimica Acta* 63: 2247-2261.
- [37] Khan, M.A.; Woo, S.I.; Yang, O.-B. 2008. Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction. *Journal of Hydrogen Energy* 33 (20): 5345-5351.
- [38] Jitputti, J.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. 2008. Synthesis of TiO_2 nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communication* 9 (6): 1265-1271.
- [39] Kasuga, T. 2006. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films* 496 (1) 141 - 145.
- [40] Li, H.; Sheng, Y.; Zhang, H.; Xue, J.; Zheng, K.; Huo, Q.; and Zou, H. 2011. Synthesis and luminescent properties of $TiO_2:Eu^{3+}$ nanotubes. *Powder Technology* 212 (1): 372-377.
- [41] Suzuki, Y.; and Yoshikawa, S. 2004. Synthesis and thermal analyses of TiO_2 -derived nanotubes prepared by the hydrothermal method. *Journal of Materials Research* 19 (04): 982-985.
- [42] Pavasupree, S.; Jitputti, J.; Ngamsinlapasathian, S.; Suzuki, Y.; and Yoshikawa, S. 2008. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO_2 nanopowders. *Materials Research Bulletin* 43: 149-157.
- [43] Wang, D.; Yu, B.; Zhou, F.; Wang, C.; and Liu, W. 2009. Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry and physics* 113: 602-606.

การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงาน แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 9

9th Conference on Energy Network of Thailand



พลังงานสีเขียวเพื่อโลกที่สดใส Green Energy Brightens Our World

ณ ชลพดกซ์ รีสอร์ท อำเภอบ้านนา จังหวัดนครนายก
8-10 พฤษภาคม 2556

จัดการประชุมโดย
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร



ptt
Group



ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาบทความ

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ศ.ดร. ทนงเกียรติ เกียรติศิริโรจน์
 ผศ.ดร. กอดชวัญ นามสงวน
 ผศ.ดร. ศิวะ อัจฉริยวิริยะ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ศ.ดร. สมชาติ ไสภณรณฤทธิ์
 รศ.ดร. สักกมณ เทพหัสดิน ณ อยุธยา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ดร. เพ็ญญารัตน์ จินดา
 ดร. อำนาจ บุญลอย
 ดร. อัครชัย นิยมผล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

รศ.ดร. สมิทธิ์ เอี่ยมสะอาด
 รศ.ดร. ฐานิตย์ เมธียานนท์
 ผศ.ดร. นภาพ แยมไทรพัฒน์
 ผศ.ดร. พรชัย นิเวศน์รังสรรค์
 ผศ.ดร. วิชาญ คงเกียรติไพบูลย์
 ผศ.ดร. สมชาย ศรีพัฒนพิพัฒน์
 ผศ.ดร. ศุภเกียรติ ศรีพนมณารกร
 ผศ.ดร. ชวัญจิต วงษ์ขารี
 ผศ.ดร. สลิลทิพย์ สิ้นสุสนธิชาติ
 ผศ.ดร. ประสาน สลิตย์เรืองศักดิ์
 ดร. วาโย ช่างเจริญ
 ดร. สมศักดิ์ เพ็ชรกุล
 ดร. วิไลลักษณ์ สระมูล
 ดร. รุติฉพล หุยนันท
 อ. กิตติศักดิ์ ยงศิริ
 อ. ชวัญชัย หนาแน่น
 อ. ปุณยภัทร ภูมิภาค
 อ. ไมตรี กระมุขพิจิตร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ดร. กฤษณ์ชนม์ ภูมิภคิตพิชญ์
 ดร. สมชัย หิรัญโรตม
 ดร. ชวัญชัย จ้อยเจริญ
 ดร. วันชัย ทรัพย์สิงห์
 ดร. บุญญฤทธิ์ ประสาทแก้ว
 ดร. วารุณี อริยะวิริยะ
 ดร. อัครชัย ศุภพิทักษ์กุลนันท์
 ดร. บุญยง ปลั่งกลาง
 ดร. อำนวย เรืองวารี

ดร. สถาพร ทองวิค
 ดร. สโรชา เจริญวัย
 ดร. สรพงษ์ ภาสุปรีย์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์

ผศ. วิศิษฐ์ สีลาผาดิกุล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ดร. ชโลธร ธรรมแท้
 ดร. กীরติ สุกข์ณัฏ
 ดร. อีระชาติ พรพิบูลย์

มหาวิทยาลัยนเรศวร

ผศ.ดร. สมชาย มณีวรรณ
 ดร. ยงยุทธ ชนบดีเฉลิมรุ่ง
 ดร. สิริมาส เสงวีรัมย์
 ดร. สันต์ จันทร์สมศักดิ์
 ดร. สุพรรณนิภา วัฒนา
 ดร. ทราญทอ วัชวุฒิ

มหาวิทยาลัยบูรพา

ดร. มณฑนา รังสิโยภาส
 ดร. วิชรินทร์ คงบัง

มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ผศ.ดร.เจริญพร เลิศสถิตอนกร
 ผศ.ดร. ณัฐพล ภูมิสะอาด
 ดร. อีร์พัฒน์ ชมภูคำ
 ดร. โสภา สุวแพทย์
 ดร. นิตา ชัยมูล
 ดร. มณีนรัตน์ องค์กรมดี

มหาวิทยาลัยมหิดล

ดร. รุ่ง กิตติพิชัย
 ดร. วรศิษฐ์ ตวทัศน์วินนท์
 รศ. ศุภชัย นาทะพันธ์

มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา

ดร. โยธิน อึ้งกุล
 ดร. อิงรักษ์ อรรถเวชกุล

มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์

รศ.ดร. วังระ เพิ่มชาติ

มหาวิทยาลัยรามคำแหง
ผศ.ดร. สมพร ธเนศวรณิษฐ์

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ดร. กิตติ สถาพรประสาธน์

มหาวิทยาลัยศรีปทุม
ดร. เทพฤทธิ ทองซูป
ดร. กীরติ ชยะกุลศิริ
ดร. วิชชากร เสงศรีอวัช
ดร. ชลธิศ เอี่ยมรวุฒิกุล
ดร. วริศรา เลิศไพฑูรย์พันธ์
ดร. นิमित บุญภิรมย์
อ. อภิรักษ์ สวัสดิ์กิจ
อ. เมธิญา จันทร์สาร

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ผศ.ดร. ชยุต นันทกุลิต

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ผศ.ดร. อำไพศักดิ์ ทัพญมา

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
รศ.ดร. พงษ์เจต พรหมวงศ์
รศ.ดร. ชินรัชย์ เอียรพงษ์
รศ.ดร. จารุวัตร เจริญสุข
รศ.ดร. จำลอง ปราบแก้ว
ผศ.ดร. มนต์ศักดิ์ พิมสาร
ผศ.ดร. ณัฐวุฒิ เตไพบัว
ดร. คอน อิศรากร
ดร. วิชิตา เจษฎารัตนชัย
ดร. กุลนันทน์ เกียรติกิตติพงษ์

คณะกรรมการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
มหาวิทยาลัยทักษิณ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระมหานคร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยธุรกิจบัณฑิตย์
มหาวิทยาลัยนเรศวร
มหาวิทยาลัยบูรพา
มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
มหาวิทยาลัยมหิดล
มหาวิทยาลัยแม่โจ้
มหาวิทยาลัยรังสิต
มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช
มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง
มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี
มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
มหาวิทยาลัยศรีปทุม
มหาวิทยาลัยศิลปากร

รหัสอ้างอิงบทความ	ชื่อบทความ	หน้า
EC064	Investigation of a Real-time Energy Monitoring and Management Prototype using Artificial Neural Networks	700
EC065	การศึกษาสมรรถนะและประสิทธิภาพเชิงเปรียบเทียบระหว่างรถจักรยานยนต์ไฟฟ้าและรถจักรยานยนต์ใช้น้ำมันที่เป็นระบบหัวฉีด	708
EC066	การศึกษาเวลาและประจุพื้นคืนตัวของไดโอดกำลังที่สภาวะหยุดนำกระแส	716
EC067	การหาประสิทธิภาพมอเตอร์เหนี่ยวนำสามเฟสตามมาตรฐาน IEEE 112-2004 วิธีแบบ F1	722
EC068	ไฮเวอร์คราฟต์ไฟฟ้า	728
EC069	การสร้างเครื่องอบไฟฟ้าชนิดครึ่งอินฟราเรดช่วงไกลแบบระบบปิด	735
EC070	การศึกษาปล่องผนังโซลาร์เซลล์ระบายอากาศและทำน้ำร้อนแบบธรรมชาติด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ของบ้านจำลองภายใต้สภาวะอากาศแบบร้อนชื้น	742
EC071	การเปรียบเทียบระบบควบคุมการทำงานสำหรับเครื่องอบไฟฟ้าแบบแผ่รังสีความร้อนครึ่งอินฟราเรดช่วงไกล	748
EC072	การออกแบบและจัดสร้างที่นอนสมบียงกันแฝกคัทับ	755
EC073	การวิเคราะห์เสถียรภาพเสถียรภาพชั่วคราวสำหรับระบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็ก	761
EC074	การศึกษาการคืนพลังงานขณะเบรกของรถตุ๊กตุ๊กไฟฟ้า	767
EC075	การคำนวณการไหลของกำลังไฟฟ้าในระบบจำหน่ายแบบเรเดียลที่โหลดไม่สมดุลด้วยวิธีแพร่กระจายถอยหลัง/เดินหน้าแบบปรับปรุง	775

สาขาวัสดุพลังงาน: Energy Material (EM)

รหัสอ้างอิงบทความ	ชื่อบทความ	หน้า
EM001	สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุออกไซด์ CuFeO_2 เทลารอสไซด์ที่เจือด้วยอะตอม Al, Sn, Ti และ Au	782
EM002	การเตรียมวัสดุท่อนาโนจากแร่ลิสมันในของไทยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง	789
EM003	การศึกษาความเป็นไปได้ของการนำความร้อนทิ้งจากหม้อไอน้ำกลับมาใช้ใหม่ในอุตสาหกรรมสิ่งทอขนาดใหญ่	797
EM004	การวิเคราะห์การกระจายและพลังงานสูญเสียของหม้อแปลงไฟโออิเล็คทริกด้วยวิธีไฟไนท์อีลีเมนต์แบบ 3 มิติ	803
EM005	การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของแอลอีดีสีขาวยุคใหม่ให้ความสว่างสูงภายใต้อุณหภูมิต่ำ	809
EM006	การลดคาร์บอนในวงจรควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ 3 เฟสโดยใช้ขั้นตอนวิธีเชิงพันธุกรรม	814
EM007	การดำเนินงานด้วยดีเอสพีสำหรับควบคุมมอเตอร์ไฟฟ้าเหนี่ยวนำเชิงเส้นชนิดสเตเตอร์คู่โดยใช้เทคนิคสเปซเวกเตอร์พัลส์วิธมอดูเลชัน	820

สาขานโยบายพลังงาน: Energy Policy (EP)

รหัสอ้างอิงบทความ	ชื่อบทความ	หน้า
EP001	การศึกษาปัญหาการใช้งานระบบผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเซลล์แสงอาทิตย์แบบอิสระในจังหวัดชัยภูมิ	826
EP002	ความเป็นไปได้ในการผลิตไฟฟ้าพลังงานน้ำหย่างที่มีการก่อสร้างระบบกักน้ำร่วมกับระบบไฮบริดจ์พื้นที่จังหวัดน่านในด้านเทคนิคและเศรษฐศาสตร์	834
EP003	การทำงานที่เหมาะสมที่สุดของระบบไฟฟ้ากำลังในสถานการณ์ฉุกเฉินโดยพิจารณาวัตถุประสงค์เอทีซี	840
EP004	เทคโนโลยีก๊าซชีวภาพสำหรับแหล่งทรัพยากรในประเทศไทย	846



รหัสบทความ:
EM002

การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 9
8-10 พฤษภาคม 2556 จังหวัดนครนายก

การเตรียมวัสดุท่อนาโนจากแร่ิลเมนไนท์ของไทยด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและสมบัติการเร่ง
ปฏิกิริยาโดยใช้แสง
Preparation of nanotubes from Thai ilmenite mineral by hydrothermal method
and their photocatalytic activity

ฉกรรณ วิรุฬห์มงคล, สรพงษ์ ภาวสุปรีดิ์* และ ณรงค์ชัย โอเจริญ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

*ผู้ติดต่อ: sorapongp@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมท่อนาโนจากแร่ิลเมนไนท์ราคาถูกของไทยซึ่งมีต้นทุนของแร่ิลเมนไนท์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ < 20 บาท/กิโลกรัม ซึ่งคิดเป็น 1/70 ถึง 1/140 ของราคา TiO_2 เชิงพาณิชย์ ท่อนาโนได้มาจากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากโดยใช้ชุดถึงปฏิกรณ์ที่ผลิตเองในประเทศ มีอุณหภูมิในการเตรียม 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการศึกษาพบว่า แร่ิลเมนไนท์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ขณะที่ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบไททานาต ($H_2Ti_3O_7$) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6-8 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.1 - 0.5 ไมโครเมตร มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนประมาณ 96.198 ตร.ม/กรัม และ 0.990 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับและพบว่า ท่อนาโนที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ภายใต้แสงในช่วงที่สายตามองเห็นและมีค่าสูงกว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White pigment)

Abstract

This research prepared nanotubes from low-cost Thai ilmenite mineral. It is worth noting that the cost of Thai ilmenite mineral used in this research is < 20 THB/kg, which is 1/70-1/140 of a commercial TiO_2 powder. Nanotubes were synthesized via simple hydrothermal method with a Thai Teflon-lined stainless steel autoclave at hydrothermal temperature and time about 105 °C and 24 hours. Ilmenite mineral (starting material) showed rutile phase while nanotubes presented titanate structure ($H_2Ti_3O_7$). The prepared titanate nanotubes had an average inner diameter around 6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. The length of the prepared titanate nanotubes was approximately 0.1 - 0.5 μm . The BET surface area and pore volume of the prepared titanate nanotubes were about 96.198 m^2/g and 0.990 cm^3/g , respectively. Additionally, nanotubes were capable to photocatalyst under visible light and the photocatalytic activity of the as-synthesized nanotubes higher than those of commercially grade nanoparticles TiO_2 (P-25, JRC-01, JRC-03, and white pigment).

Keywords: nanotubes, ilmenite, hydrothermal, photocatalytic activity.

1. บทนำ

ปัจจุบันนักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจและความสำคัญอย่างยิ่งกับวัสดุนาโน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง วัสดุโครงสร้าง

แบบ 1 มิติ (One-dimensional nanostructured materials) เช่น ท่อนาโน เส้นใยนาโน ซึ่งมีสมบัติพิเศษหลายประการ เช่น สมบัติทางเคมี สมบัติทางกล สมบัติ



ทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก เป็นต้น [1-7] แต่วัสดุนาโนส่วนมากมีราคาค่อนข้างสูง บางอย่างต้องนำเข้าจากต่างประเทศและยังหาซื้อได้ยากในประเทศอีกด้วย ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ก็เป็นวัสดุที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้สร้างนวัตกรรมใหม่ ๆ ที่ใช้แก้ปัญหาในเรื่องพลังงานและสิ่งแวดล้อม ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา การเตรียมวัสดุนาโนจาก TiO₂ นั้นได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เนื่องจาก TiO₂ มีความเสถียรต่อสารเคมี, ไม่มีความเป็นพิษสูง, ราคาไม่แพงมาก, และคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่อีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TiO₂ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในด้าน การเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่น เช่น เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (Photocatalysis) ถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจสอบก๊าซ (Gas sensor) และเนื่องจาก TiO₂ สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ จึงถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางชีวภาพ เช่น กระดูกเทียม เป็นต้น [3] ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยทั้งหลายจึงให้ความสนใจกับวัสดุนาโนและพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของมันหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งก็คือการปรับปรุงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของ TiO₂ ดังเช่น การปรับปรุงสมบัติของ TiO₂ เพื่อให้ตอบสนองในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (Visible light) แนวทางที่หนึ่งก็คือ ด้วยการเติมไนโตรเจนลงไป (Nitrogen doping) [8-9] ไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส (Anatase TiO₂) จะมีค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap energy) ประมาณ 3.2 eV เพราะฉะนั้นมันจึงสามารถตอบสนองต่อแสง UV ในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 400 nm เท่านั้นซึ่งคิดเป็นเพียงประมาณ 5% ของแสงจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก ถ้าเราสามารถปรับปรุงสมบัติให้วัสดุไททาเนียมไดออกไซด์ให้ตอบสนองในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 400 nm (คิดเป็นประมาณ 45% ของแสงจากดวงอาทิตย์ที่ส่องมายังโลก) ก็จะเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานได้มากขึ้น แนวทางที่สองก็คือจะต้องทำการเติมวัสดุโลหะชนิดอื่นลงไป (Metal oxide doping) [13] เช่น ทอง, ทองคำขาว, เหล็ก, นิกเกิล เป็นต้น ซึ่งจากแนวทางในการปรับปรุงทั้งสองแนวทางที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นเป็นการเพิ่มขั้นตอนในการเตรียมวัสดุและทำให้วัสดุมีราคาสูงขึ้น เมื่อ

วิทยาการด้านวิทยาศาสตร์นาโนและนาโนเทคโนโลยีมีความก้าวหน้ามากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีการหรือแนวทางในการสังเคราะห์ TiO₂ ระดับนาโนขึ้นหลายวิธีด้วยกัน เช่น วิธีโซล-เจล (Sol-gel) วิธีอิเล็กโทรดโพสิชั่น (Electrodeposition) วิธีอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน [8-9]

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการที่กำลังได้รับความสนใจเป็นพิเศษอยู่ในขณะนี้ เนื่องจากเป็นกระบวนการเตรียมวัสดุนาโนโดยใช้แร่ราคาถูกชนิดต่างๆ เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีขั้นตอนในการผลิตที่ไม่ซับซ้อน ใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูงมากนัก มีต้นทุนต่ำ การเกิดปฏิกิริยาทำในระบบปิด มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างที่มีความพิเศษคือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง [14] ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Sorapong Pavasupree และคณะ [21] ที่ได้รายงานเกี่ยวกับความสำเร็จในการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่ลูโคซีนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นผลึกและความเป็นเชิงเส้นตรงสูงมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากสารตั้งต้นหลายเท่าตัวและเมื่อเส้นใยนาโนที่ได้ไปผ่านการปรับปรุงทางความร้อนและนำไปผสมกับ นาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25) แล้วนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรด ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงพบว่าค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงเพิ่มขึ้น และงานวิจัยที่ผ่านมามีงานหนึ่งของ Athapon Simpraditpan และคณะ [22] ที่ได้ศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่โอลิเมนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นเชิงเส้นตรงสูงมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้นหลายเท่าตัวและมีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาทางแสงที่สูงกว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์

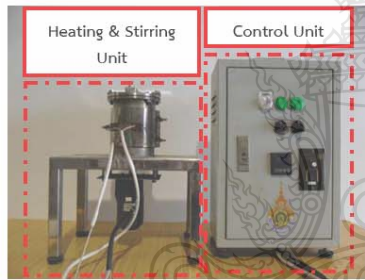
ดังนั้นบทความฉบับนี้จึงได้นำเสนอการเตรียมท่อนาโน TiO₂ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากแร่โอลิเมนที่ราคาถูกของไทยซึ่งมีความโดดเด่นคือ มีขั้นตอนในการผลิตที่ไม่ซับซ้อน มีต้นทุนราคาวัตถุดิบต่ำ (~ 15-20 บาท/กิโลกรัม) ใช้เครื่องมือที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ที่สำคัญยังไม่เคยมีใครเตรียมท่อนาโนไททาเนตจากแร่โอลิเมนที่มาก่อน รวมถึงทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้



2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมและศึกษาลักษณะของวัสดุ

การสังเคราะห์ที่อนาโนจากแอรอลเมโนที่ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่มีพื้นฐานคล้ายกับการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่รูไทล์ [14-29] ซึ่งมีวิธีการเตรียมดังนี้คือ แอรอลเมโนที่บดแล้วขนาด 25-53 μm ปริมาณ 8 กรัม จะถูกผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 200 ml จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเสร็จแล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดถังปฏิกรณ์ ที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอนอยู่ภายใน ดังรูปที่ 1 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic bar)



รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

หลังจากสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงปล่อยให้ตัวถังปฏิกรณ์ที่เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารออกไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water: DI) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเครื่องวัด

พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) ตามลำดับ

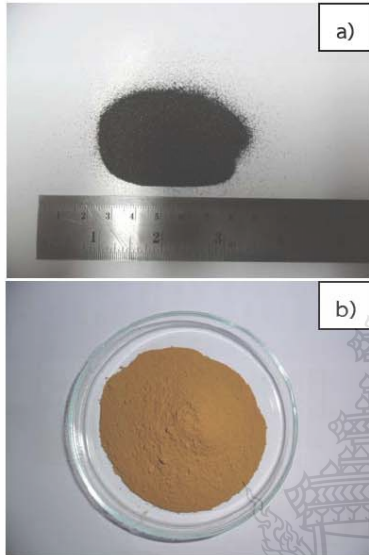
2.2 การวัดการใช้วัสดุที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

ในการศึกษาการนำไปใช้งานในเบื้องต้น คณะผู้วิจัยได้นำตัวอย่างที่เตรียมได้มาทำการวัดค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic activity) ซึ่งการวัดจะวัดจากค่าความเข้มข้นของ I_3^- ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของ I^- เป็น I_2 ในสภาวะที่มี I^- มากเกินพอ ดังสมการที่ 1 และ 2



ทำการชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ในขวดขนาด 15 มิลลิลิตร เตรียมสารละลาย Potassium Iodide (KI) 0.2 โมลาร์ โดยชั่ง KI ปริมาณ 3.32 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (DI) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตวงสารละลาย KI 0.2 M ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่ในขวดที่ชั่งวัสดุนาโนไว้ก่อนหน้านั้นใส่ตัวกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic bar) ปิดฝาขวดแล้วนำไปกวนพร้อมทั้งให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นในตู้ที่บัพที่แสงไม่สามารถส่องผ่านเข้าไปได้เป็นเวลา 15 นาที เมื่อครบเวลาแล้วปิดแหล่งกำเนิดแสง นำขวดสารตัวอย่างออกมาเทสารตัวอย่างใส่ในหลอดทดลอง แล้วนำไปเข้าเครื่องปั่นแบบหมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 5 นาที ใช้ไมโครปิเปตดูดสารตัวอย่างปริมาตร 0.3 มิลลิลิตร ใส่ในเซลล์ที่มีน้ำปริมาตร 2.7 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) เพื่อวัดการดูดกลืนแสง แล้วนำสารตัวอย่างในหลอดทดลองจากเครื่องปั่นแบบหมุนเหวี่ยงเทคืนใส่ขวดที่มีตัวกวนชนิดแม่เหล็กปิดฝาเข้าไปกวนพร้อมทั้งให้แสงในช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็นเป็นเวลา 15 นาที แล้วทำทุกขั้นตอนเหมือนดังที่ได้กล่าวไว้ในตอนต้นจนครบเวลา 60 นาที นำค่าที่วัดได้จากเครื่อง UV-visible spectrophotometer ไปคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

3. ผลการทดลอง

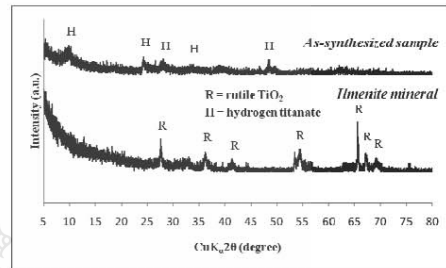


รูปที่ 2 a) แร่โอลิเมนไทท์ก่อนสังเคราะห์ b) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

จากการทดลองพบว่า ตัวอย่างที่เตรียมได้ (As-synthesized) มีผงสีน้ำตาล ขณะที่แร่โอลิเมนไทท์ที่เป็นสารตั้งต้นมีสีค่อนข้างดำ ดังรูปที่ 2 อาจเนื่องมาจากอะตอมของเหล็ก (Fe) ถูกละลายหรือชะล้างไปในระหว่างกระบวนการเตรียมด้วย NaOH หรือน้ำกลั่น ตามลำดับ [14] ส่วนประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไทท์และตัวอย่างที่เตรียมได้หลังจากการเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่า สารเจือปน เช่น Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO และอื่นๆ มีปริมาณที่ลดลง ขณะที่ TiO_2 มีปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 66.99 เป็น 70.58 %wt ดังตารางที่ 1 เนื่องมาจากการกำจัดสารเจือปนดังกล่าวข้างต้น [25]

ในส่วนของโครงสร้างผลึกของแร่โอลิเมนไทท์และตัวอย่างที่เตรียมได้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3 ซึ่งพบว่าแร่โอลิเมนไทท์มีโครงสร้างผลึกแบบ รูไทล์ (Rutile) ขณะที่ตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบไททานิต ($H_2Ti_3O_7$) แสดงให้เห็นว่ามีอะตอมของไฮโดรเจนซึ่งอาจมาจากน้ำกลั่นในกระบวนการเตรียมเป็นส่วนประกอบทางเคมีของตัวอย่างที่เตรียมได้ [14] นอกจากนี้ไม่ปรากฏ

เฟสของรูไทล์หรือสารเจือปนอื่นๆ เช่น เกลือ-แกง (NaCl) ในตัวอย่างที่เตรียมได้ ซึ่งการที่ไม่พบ Na ในตัวอย่างที่เตรียมได้อธิบายได้จากการที่อะตอมของ Na อาจถูกกำจัดออกไปในขั้นตอนการชะล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือน้ำกลั่น โดยเกิดการแทนที่หรือแลกเปลี่ยนกันระหว่างอะตอมของ Na^+ ในสารประกอบ $Na_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$ ด้วย H^+ [20]



รูปที่ 3 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของแร่โอลิเมนไทท์และตัวอย่างที่เตรียมได้ (H = hydrogen titanate และ R = rutile TiO_2)

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไทท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

Oxide	Ilmenite	As-synthesized
TiO_2	66.99	70.58
Fe_2O_3	24.01	21.17
Al_2O_3	3.38	0.43
SiO_2	2.11	0.46
MnO	0.82	0.86
ThO_2	0.64	0.04
ZrO_2	0.62	0.37
MgO	0.27	0.11
Cr_2O_3	0.26	0.20
P_2O_5	0.25	0.05
SO_3	0.15	0.03
Y_2O_3	0.09	0.05
ZnO	<0.01	0.07
Nb_2O_5	0.24	0.11
CaO	0.16	0.26
Na_2O	<0.01	4.38

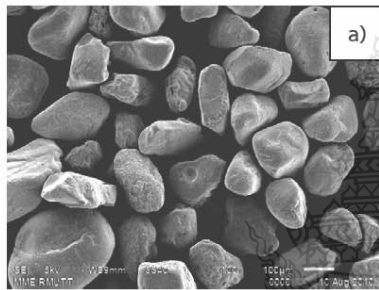


รหัสบทความ:
EM002

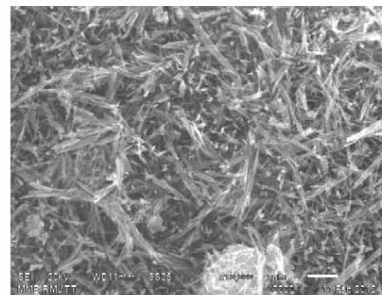
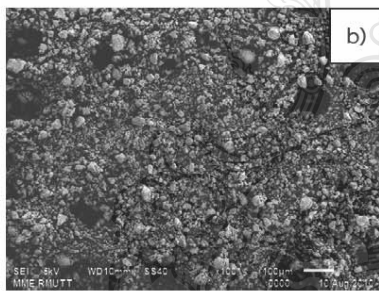
การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 9
8-10 พฤษภาคม 2556 จังหวัดนครนายก

สำหรับขั้นตอนการเกิดท่อนาโนนั้นเริ่มจากการที่โครงร่างผลึกของไททาเนียกลายเป็นโครงร่าง ออสถินฐาน แล้วแผ่อกเป็นแผ่นจากนั้นเกิดการม้วนตัวกลายเป็นท่อ โดยการเกิดท่อนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ซึ่งท่อนาโนนั้นประกอบด้วยชั้นของไททาเนตซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของโซเดียมโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจก่อเกิดขึ้นในรูปของ $H_2Ti_3O_7$ และ $Na_xH_{2-x}Ti_5O_7$ ซึ่งเป็นไปได้ทั้งสองกรณี [16, 23]

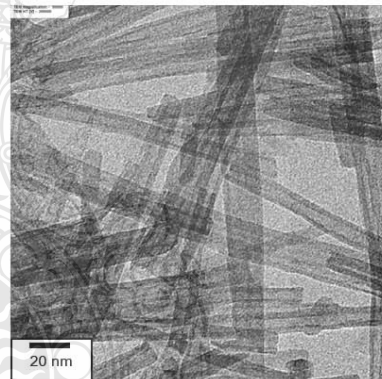
อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังรูปที่ 6 พบว่าตัวอย่างที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นแท่งกลวง โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในและภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm ตามลำดับและมีความยาวประมาณ 0.1-0.5 μm



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของแร้อิลเมไนท์ (a) ก่อนผ่านการบด (b) หลังผ่านการบด



รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนที่เตรียมได้

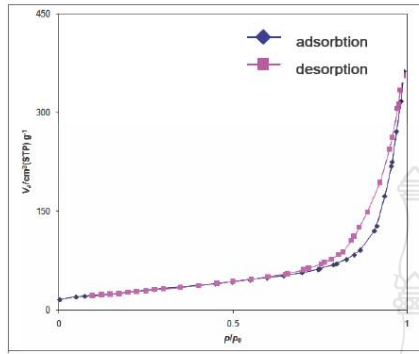


รูปที่ 6 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่เตรียมได้

โครงสร้างทางจุลภาคของแร้อิลเมไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4 และ 5 ซึ่งพบว่าแร้อิลเมไนท์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีรูปร่างเป็นเม็ดเล็กๆ มีขนาดตั้งแต่ 88-250 μm (รูปที่ 4a) และหลังจากผ่านการบดแล้วจะมีขนาด 25-53 μm (รูปที่ 4b) ส่วนตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างคล้ายแท่งดังภาพถ่าย SEM (รูปที่ 5) เพื่อที่จะยืนยันลักษณะโครงสร้างของตัวอย่างที่เตรียมได้ว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบท่อนาโนหรือไม่ จึงทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์

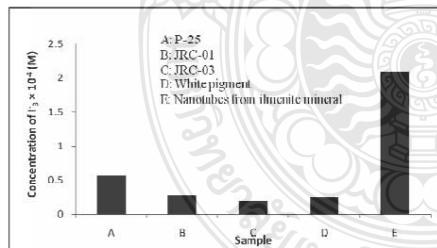
ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (BET-specific surface area)

Samples	BET surface area (m^2/g)
Ilmenite mineral	~ 0
Nanofibers titanate (previous work)	49
Nanotubes titanate (this study)	96
Commercial TiO_2 (P25)	50



รูปที่ 7 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับก๊าซไนโตรเจนของวัสดุท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์

รูปที่ 7 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีพื้นผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และมีปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 96.198 ตร.ม./กรัม และ 0.990 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนไททาเนตที่วัดออกมาได้นั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่โอลิเมนไทท์) หลายเท่า มากกว่าเส้นใยนาโน 2 เท่า (~49 ตร.ม./กรัม) [21] เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [16, 18] ในขณะที่วัสดุนาโน TiO₂ เซิงพามิซซี (P-25) นั้นมีพื้นผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม./กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 8 ความเข้มข้นของ I₃⁻ ของท่อนาโนที่เตรียมได้และวัสดุนาโน TiO₂ เซิงพามิซซี (P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment) โดยใช้ระยะเวลาที่ใช้ในการฉายแสงในช่วงแสงที่สายตามองเห็น (visible light) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 9 การทดลองนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไทท์เปรียบเทียบกับ TiO₂ เซิงพามิซซี

ในส่วนของการนำไปทดสอบการสมบัติการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง พบว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ สูงกว่าวัสดุนาโน TiO₂ เซิงพามิซซี (P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment) ซึ่งท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ หลังจากผ่านการฉายแสงในช่วงแสงที่สายตามองเห็นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ 2.09×10^{-4} M ส่วน P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment มีค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ ที่ 0.56, 0.27, 0.19, และ 0.25×10^{-4} M ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 8 ทั้งนี้เหตุผลคาดว่าเนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าของท่อนาโนที่เตรียมขึ้นได้เมื่อเปรียบเทียบกับแร่โอลิเมนไทท์ที่เป็นสารตั้งต้น ความเป็นรูพรุนในระดับนาโน และการที่มี Fe เป็นส่วนประกอบ [14, 15, 21, 24-26] และเมื่อลองนำไปทดสอบการใช้งานในเบื้องต้นโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซชีวภาพจากมูลสัตว์พบว่า การเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะเกิดขึ้นภายในระยะเวลา 5 - 10 นาที เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการเร่งปฏิกิริยากับ TiO₂ เซิงพามิซซีพบว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ TiO₂ เซิงพามิซซี (ดังรูปที่ 9) ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำท่อนาโนที่เตรียมได้จากแร่โอลิเมนไทท์ของไทยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไปประยุกต์ใช้ในทางด้านไฟฟ้า พลังงาน และสิ่งแวดล้อม เช่น เป็นขั้วไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสงหรือตัวเร่ง



ปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาแยกน้ำหรือใช้ในการบำบัดน้ำเสียต่อไปในอนาคต [16, 15, 21, 24]

4. สรุป

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า

1. สามารถเตรียมวัสดุท่อนาโนได้จากแร่โอลเมไนท์ ราคาถูกของไทยมีต้นทุนต่ำกว่า 20 บาท/กิโลกรัม ซึ่งคิดเป็น 1/70-1/140 เท่าของราคา TiO_2 เชิงพาณิชย์ที่ใช้ในงานวิจัยอื่น ใช้วิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างโดยฝีมือนักวิจัยไทย
2. วัสดุท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกและภายในประมาณ 6-8 และ 10-20 nm มีความยาวประมาณ 0.1-0.5 μm มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลเมไนท์ที่วัตถุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัว
3. วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO_2 เชิงพาณิชย์ และสามารถนำไปใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงได้จริง เมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตก๊าซชีวภาพจากมูลสัตว์ท่อนาโนที่เตรียมได้ก็ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ TiO_2 เชิงพาณิชย์

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) แร่โอลเมไนท์จากบริษัทสินแร่สารจำกัด และ กลุ่มวิจัย Nanotechnology for Textile and Polymer Research Group (NanoTeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

6. เอกสารอ้างอิง

[1] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiol. C:Photochemistry Review 2003; 4: 145-153.

[2] Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. Nature 2001; 414 (6861): 338-344.

[3] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. Journal of

Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2000; 1(1): 1-21.

[4] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Single- and double-layered mesoporous $TiO_2/P25$ TiO_2 electrode for dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials & Solar Cells 2005; 86 (2): 269-282.

[5] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, Preparation and characterization of mesoporous MO_2 (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method. Ceramics International 2005; 31(1): 959-963.

[6] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, Preparation and characterization of mesoporous TiO_2-CeO_2 nanopowders respond to visible wavelength. Journal of Solid State Chemistry 2005; 178 (1): 128-134.

[7] T. Sreethawong, Y. Suzuki, and Y. Yoshikawa, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. Journal of Solid State Chemistry 2005; 178 (1): 329-338.

[8] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, A. Aoki, Y. Taga, Titanium Oxides Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped. Science 2001; 293: 269-271.

[9] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, Preparation and characterization of mesoporous TiO_2-CeO_2 nanopowders respond to visible wavelength. Journal of Solid State Chemistry 2005; 178: 128-134.

[10] X. Chen, and SS. Mao, Synthesis of titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials.



รหัสบทความ:
EM002

การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 9
8-10 พฤษภาคม 2556 จังหวัดนครนายก

- Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2006; 6(4): 906-925.
- [11] D. Li, Y. N. Xia, Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. Nano Letters 2003; 3(1): 555-560.
- [12] K. Byrappa, and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials vol. 53, no.2, pp.117-166, Jun. 2007.
- [13] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki,. Journal of Solid State Chemistry 2003; 170: 39.
- [14] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa and R. Kawahata, Natural Rutile-Derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing. Journal of Materials Research 2005; 20: 1063-1070.
- [15] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, Direct synthesis of an anatase-TiO₂ nanofibers/nanoparticle composite powder from natural rutile Physica Status Solid (a) 2007; 204: 1757-1761.
- [16] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing Advanced Materials 1999; 11: 1307-1311.
- [17] A. Robert Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and G. B. Peter TiO₂-B Nanowires Angewandte Chemie International Edition 2004; 43: 2286-2288.
- [18] Y. Suzuki and S. Yoshikawa, Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method Journal of Materials Research 2004; 19: 982-985.
- [19] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, Direct Hydrothermal Processing of Long Titanate Nanofibers from Natural Rutile. Key Engineering Materials Vol. 317-318, pp.243-246, Aug. 2006.
- [20] J.N. Nian and H. Teng, Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor Journal of Physical Chemistry B 2006; 110: 4139-4198.
- [21] S. Pavasupree, N. Laosiripojana, S. Chuangchote and T. Sagawa, Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Applications Japanese Journal of Applied Physics 2011; 50: 01BJ16-1-01BJ16-4.
- [22] A. Simpraditpan, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, and W. Pecharapa, Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral Ceramic International 2013; 39: 2497-2502.
- [23] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube. Langmuir 1998; 14(12): 3160-3163.
- [24] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, Synthesis of TiO₂ Nanotubes and Its Photocatalytic Activity for H₂ Evolution. Japanese Journal of Applied Physic 2008; 47(1): 751-756.
- [25] C. Loc Luu, Q. Tuan Nguyen, and S. Thoang Ho, Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology 2010; 1: 1-5.
- [26] K.T. Ranjit, B. Viswanathan, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997; 108: 79-84.



ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

ร่วมกับ

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการและการจัดการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร

Proceedings
IE Network Conference 2013
Green Productivity and Innovation

16 - 18 ตุลาคม 2556

โรงแรม เอวัน เดอะ รอยัล ครุฑ พัทยา ชลบุรี



ผู้ทรงคุณวุฒิพิจารณาบทความ
การประชุมข่ายงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ประจำปี 2556

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รศ.ดร.จิตรา รุ้กกิจการพานิช
ผศ.ดร.มานพ เรี่ยวเดชะ

ผศ.ดร.สมชาย พัวจินดาเนตร

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผศ. ดร.กรทิพย์ วิชรปัญญาวงศ์ เตชะเมธีกุล

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา

ผศ.ดร.สิรางค์ กลั่นคำสอน
ดร.ชัยวัฒน์ นุ่มทอง
ดร.นัฐธวิภา จันทร์ศรี

ดร.เพ็ญสุดา พันธุ์คำ
ดร.ธิตติกร พัฒนพิบูล
อ.จักรินทร์ กลั่นเงิน

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

รศ.ดร.คมกฤต เล็กสกุล
รศ.ดร.ชนนาค กตวรภาณุจน์
รศ.ดร.นิวิท เจริญใจ
รศ.ดร.วิมลีน เหล่าศิริถาวร
รศ.ดร.อภิชาติ โสภากแดง
ผศ.ดร.ศักดิ์เกษม ระมิงค์วงศ์
ผศ.ดร.กรกฎ ไยบัวเทศ ทิทยาวงศ์

ผศ.ดร.ชมพูนุท เกษมเศรษฐ์
ผศ.ดร.รุ่งนิตร์ ชมภูอินไหว
ผศ.ดร.วิมลนัย วรธนัจฉริยา
ผศ.ดร.อรรณพล สมุทคุปดี
ดร.วสวัชร นาคเขียว
ดร.วริษา วิสิทธิ์พานิช
ดร.อนิรุท ไชยจรรวณิช

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

รศ.ดร.เตือนใจ สมบูรณ์วิวัฒน์
รศ.ดร.บวรโชค ผู้พัฒน์
รศ.วชิระ มีทอง
ผศ.ดร.สุขสันต์ พรหมปัญพงศ์

ผศ.ดร.อภินันทนา อุตมศักดิ์กุล
ผศ.ดร.เจริญชัย โขมทัตตราภรณ์
ผศ.ดร.ธัญญา วสุศรี
ผศ.ดร.อิศรทัต พึ่งอัน





ผศ.เฉลิมเกียรติ จิระรุ่งเสถียร
ผศ.เชิดพงษ์ จอมเดช
ผศ.เจริญ สุนทราวาณิชย์
ดร.ปภัศร ชัยวัฒน์
อ.ภัทธีรา ม้วนจั่น

ดร.ช่อแก้ว จตุรานนท์
อ.แบงค์ งามอรุณโชติ
อ.อาวุธ สนใจยุทธ
ผศ.มงคล สีนะวิวัฒน์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

ผศ.ดร.วิชัย รุ่งเรืองอนันต์
ผศ.ดร.กฤษ พิมาพันธุ์ศรี
ผศ.ดร.ธีรเดช วุฒิพรพันธ์

ผศ.ดร.นันทกฤษณ์ ยอดพิจิตร
ดร.ธนสาร อินทรกำธรชัย
ดร.วราภรณ์ มีอม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

ดร.วิจิตรสวัสดิ์ สุขสวัสดิ์ ณ อยุธยา
อ.ธนกฤต โชติถาวรศรี
อ.ธนิดา สุนาร์ักษ์
อ.พัฒนพงษ์ แสงหัตถ์วัฒนา

อ.พรเทพ แก้วเชื้อ
อ.วรินทร์ เกียรติบุญกุล
อ.อรณิชา อนุชิตชาญชัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

รศ.ดร.ณฐา ศุภดิษฐ์เชียร
ผศ.ดร.กิตติพงษ์ กิมะพงษ์
ผศ.ดร.ศิริชัย ต่อสกุล
ผศ.ดร.ศิวกร อ่างทอง
ผศ.เบญจพร คชฤทธิ์
ผศ.ไพฑูรย์ พูลสุขโข
ผศ.ไพบุลย์ แยมเนียน
ผศ.ศุภเอก ประมูลมาก

ผศ.ศรีโร จารุกัญญา
ผศ.สมศักดิ์ แก่นทอง
ผศ.สุวัฒน์ ตรีวัฒนพงศ์
ดร.กุลชาติ จุลเพ็ญ
ดร.ชัยยะ ปราณิตพลกรัง
ดร.ระพี กาญจนะ
อ.วราญา วัฒนจิตศิริ





มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

ผศ.ดร.นนทโชติ อุตมศรี
ผศ.จักรินทร์ น่วมทิม

ผศ.รพีพงษ์ เจริญยศ
ดร.สมพงษ์ ทิริยานต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุโขทัยธรรมาธิราช

รศ.ผกาภาส ผจญแก่แก้ว
รศ.สุภาวดี อีธรรมภากร
รศ.สุณี ภูสีม่วง
รศ.ศุภณี เรียบเลิศหิรัญ
ดร.แหววบุญ แยมแสงสังข์

อ.กรรณิการ์ อิ่มนาค
อ.จิราณุช บุตติจิน
อ.บุญชัย วลีธรรมสวัสดิ์
อ.ภูมิ เจือศิริภักดิ์
อ.อิทธิเดช มูลมั่งมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ดร.จงกล ศรีธร

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

รศ.ดร.จิรัชย์ พุทธกุลสมศิริ

มหาวิทยาลัยธุรกิจบัณฑิตย์

ผศ.ดร.ปัญญา พิทักษ์กุล
ดร.ณัฐพัชร์ อารีรัชกุลกานต์
ดร.สมหญิง งามพรประเสริฐ
ดร.สันต์ รัฐวิบูลย์

อ.จุลภรณ์ จิรยัตน์ติเวทย์
อ.อรดี พงศ์ศรีเนียนนท์
ผศ.ดร.ศุภรัชชัย วรรัตน์

มหาวิทยาลัยนครพนม

ดร.บัณฑิต บุญซาว
ดร.วิชัย พัฒนพล
อ.รุจาภา นันทโพธิ์เดช

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ผศ.เสริมสุข บัวเจริญ





มหาวิทยาลัยราชภัฏกำแพงเพชร

รศ.ดร.ไพโรจน์ เนียมมาค

ผศ.วิชณู บัวเทศ

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครศรีธรรมราช

ดร.วีระบุษส สุคตสมบุรณ์

มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์

ดร.จิรวรรณ วิมุตติสุขวิริยา

มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร

รศ.ดร.วิชัย แหวนเพชร

ผศ.ดร.ประณต บุญไชยอภิสิทธิ์

ผศ.อวยชัย วงศ์รัตน์

ดร.อนันตกุล อินทรผดุง

อ.ชาญชัย วัลลิสิต

อ.พิเชษฐ์ รัตนบุญทวี

อ.ภาสุระ อังกุลานนท์

อ.ลักขณา ดุภักเกษม

อ.อรมน ปั้นทอง

มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม

อ.ธเนศดา โชนงนุช

อ.อลงกรณ์ เมืองใจแห

มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย

อ.เปรมชัย มูลหล้า

มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนดุสิต

รศ.นิยดา สวัสดิพงษ์

ผศ.สุทัศน์ จันบัวลา

ดร.ชาติ ทิมะ

ดร.ชนินทร์ กุลเศรษฐ์ภูษลี

ดร.สิริวัลย์ เรืองช่วย คู่ประกาย

มหาวิทยาลัยราชภัฏสุรินทร์

ผศ.ดร.ชูชาติ พยอม

ผศ.ดร.ณัฐกานต์ พวงโพธิ์

ผศ.ดร.นิคม ลนขุนทด





มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรธานี

อ.ทิวรัตน์ ศรีราตรี

อ.วสันต์ พลั้วพันธ์

มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์

ดร.กันต์ อิ่มหวางศ์

มหาวิทยาลัยรามคำแหง

ผศ.ดร.กฤษดา พิศลยบุตร

ผศ.บุญล อุลลขาน

ดร.เลิศเลขา ณะชัยขันธุ์

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

รศ.ธนรัตน์ แต้ววัฒนา

ผศ.ดร.นิลวรรณ ชุ่มฤทธิ์

ผศ.ดร.พิลดา หวังทานิช

ผศ.รติรัตน์ กิตติปัญญาพัฒน์

ดร.ณัฐพงษ์ คงประเสริฐ

ดร.พงษ์เพ็ญ จันทนะ

ดร.วราธร ปัญญางาม

ดร.สิริเดช ชาตินิยม

มหาวิทยาลัยศรีปทุม

ผศ.ดร.สุพัฒตรา เกษราพงศ์

ผศ.ชวลิต มณีศรี

ดร.อัศวิน วงศ์วิวัฒน์

อ.จักรพันธ์ กัณฑ์

อ.ชนิน ศรีวะรัมย์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

รศ.ดร.นิกร ศิริวงศ์ไพศาล

รศ.สมชาย ชูโฉม

รศ.วนิดา รัตน์มณี

ผศ.ดร.กลางเดือน โภชนา

ผศ.ดร.ธเนศ รัตนวิไล

ผศ.ดร.นภิสพร มีมงคล

ผศ.ดร.รัฐชญา สันธวาลัย

ผศ.ดร.สุภาพวรรณ ไชยประพัทธ์

ผศ.ดร.เสกสรร สุธรรมานนท์

ผศ.ดร.อรุณ สังข์พงศ์

ผศ.เจริญ เจตวิจิตร

ผศ.ทีเชษฐ ตระการชัยศิริ

ผศ.สงวน ตั้งโพธิธรรม

ผศ.ดร.ประภาศ เมืองจันทร์บุรี





มหาวิทยาลัยสยาม

รศ.ดร.วันชัย ธิจิรวณิช
รศ.คันสนีย์ สุภาภา
ผศ.ดร.เฉลิมเกียรติ วงศ์วนิชทวี
ผศ.ดร.รัฐภูมิ รุ่งแทนคุณ
ผศ.ดร.อาทิตย์ ไสตรโยม

อ.ณัฐพล พุฒยางกูร
อ.ธัชชนนท์ แดนเขต
อ.บุณยิตา คินดี
อ.พงศ์พัฒน์ เพชรรุ่งเรือง
อ.วิมลพรรณ คงสมบูรณ์

มหาวิทยาลัยหอการค้าไทย

รศ.ดร.สถาพร อมรสวัสดิ์วัฒนา
ผศ.ดร.กาญจนา กาญจนสุนทร

ผศ.ดร.ชนะ เยี่ยงกมลสิงห์
ดร.วัฒนชัย พงศ์กานนท์

มหาวิทยาลัยอีสเทิร์นเอเซีย

ดร.นิศากกร สมสุข
อ.จิตลดา ทนายมัน

อ.วรลักษณ์ เสถียรรังสฤษฏ์
อ.อรอุมา กอสนาน

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

รศ.ดร.ระพีพันธ์ ปิตาตะโส
ผศ.ดร.คณิศร ภูนิคม
ผศ.ดร.นลิน เพียรทอง
ผศ.ดร.บุษสรา เกரியกรกฎ
ผศ.ดร.ปรีชา เกரியกรกฎ

ผศ.ดร.สมบัติ สิงธุเชาวน์
ดร.จรรยาพร แสนทวีสุข
ดร.ธาวชุตตา พันธนิกุล
ดร.สัมพันธ์ โอฬาริวิบูล

โรงเรียนนายเรืออากาศ

น.อ.สุทธิ ศรีบูรพา

น.ท.ปัญญารักษ์ โกศลวัฒน์

สถาบันเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น

ผศ.ดร.ณัฐพล ลิ้มจิระจรัส
ผศ.ดร.พิศุทธิ์ พงศ์ชัยฤกษ์
ผศ.ดร.วราคม เนินน้อย
ผศ.ดร.วิภาวดี วงษ์สุวรรณ

ดร.กรกฎ เหมสถาปัตย์
ดร.จินตวัฒน์ ไชยชนะวงศ์
ดร.ดำรงเกียรติ รัตนอมรพิน





สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ดร.วิญ ศรีสืบสาย

ผศ.ดร.สิทธิพร พิมพ์สกุล

รศ.ดร.วัลย์ลักษณ์ อัครธีรวงศ์

รศ.ดร.กรรณชัย กัลยาศิริ

รศ.ดร.ฤดี มาสุจินทร์

รศ.ดร.สกนธ์ คล่องบุญจิต

ผศ.ดร.ชุมพล ยวงใย

ดร.พศชัย โชติปราชญ์กุล

ดร.พิชญ์วดี กิตติปัญญางาม

ดร.อุตม จันทร์จรัสสุข

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ผศ.ดร.ประจวบ กล่อมจิตร

ผศ.จันทร์เพ็ญ อรุณรัตนานนท์

ผศ.วันชัย ลีลากวีวงศ์

ดร.กัญจนา ทองสนิท

ดร.คณิศ พลอยดน้อย

ดร.สิทธิชัย แซ่เหล่ม

ดร.สุจินต์ วุฒิชัยวัฒน์

อ.กวีนิธร์ สัยเจริญ

มหาวิทยาลัยมหิดล

รศ.ดร.ดวงพรรณ กริชชาญชัย

รศ.ศุภชัย นาทะพันธ์

ผศ.ดร.กนกวรรณ กิ่งผดุง

ผศ.ดร. ดร.ธนภรณ์ แนนทนา

ผศ.ดร.วเรศรา วีระวัฒน์

ผศ.ดร.สรนาถ ไธฏ

ดร.เกียรติศักดิ์ ศรีตระกูลชัย

ดร.จิรพรรณ เลียงโรคาพาธ

ดร.มงคล เทียนวิบูลย์

อ.สิทธิพันธุ์ ดันชาวิรุฬห์

ดร.รณชัย ศิริเวธนูกุล

ดร.ศุภชัย ราษฎร์ศิริ

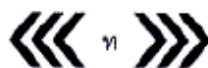
อ.กัญจน์ คณาธารทิพย์

อ.ดวงยศ สุเม็กิตย์

อ.ธนา สาตรา

อ.นพกร ภูระงัย

อ.พิมพ์วัลย์ สุตยโกตร





MAT005	ผลกระทบของสภาวะการปั่นหลอมที่มีต่อรูปร่างหน้าตัด สมบัติการสะท้อนแสงและการดูดกลืนของเส้นใยพอลิแลคติกแอซิด บรรจงพร เรืองไพศาล ณรงค์ชัย โอเจริญ นที ศรีสวัสดิ์ จุรีรัตน์ ประसार และ สรพงษ์ ภาสุปรีย์	83
MAT006	การปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะผสมอลูมิเนียม -7%ซิลิคอน-1% เหล็ก โดยการเติมโลหะแม่ชนิด Al-10%Mn-1%Sr รัฐพงษ์ เจริญเนตร พิสิทธิ์ เมืองน้อย กิตติชัย พิทักษ์ และ กฤตธี เขียดเหตุ	84
MAT007	การพัฒนาการเตรียมวัสดุท่อนาโนที่มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงจากแร่ อิลเมไนท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ชนกร วิรุฬห์มงคล ณรงค์ชัย โอเจริญ กุลวดี สังข์สนิท และ สรพงษ์ ภาสุปรีย์	85
MAT008	ผลกระทบของอุณหภูมิการเผาต่อโครงสร้างและปฏิกิริยาเชิงแสงของแผ่นบางขนาดนาโน จากแร่อิลเมไนท์ของไทยที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล วิษณุ เจริญถนอม ชนกร วิรุฬห์มงคล ณรงค์ชัย โอเจริญ และ สรพงษ์ ภาสุปรีย์	86
MAT009	การศึกษาผลของศูนย์รวมความเค้นในเหล็กกล้า AISI1045 ภายใต้แรงแบบ cyclic เอลิมพล คล้ายนิล และ พงศกร หลีตระกูล	87
MAT010	การศึกษาการนำวัสดุในธรรมชาติมาใช้เป็นวัสดุเติมในการเตรียมแผ่นวัสดุผสมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมระหว่างผักตบชวาและพอลิแลคติกแอซิด ประยูร สุรินทร์ และ เจษฎา วงษ์อ่อน	88
MAT011	การออกแบบและสร้างเครื่องทดสอบความต้านทานการตกกระแทกของพลาสติกฟิล์ม เดชา สุขมา ประกวด หงษาชาติ เอกสิทธิ์ ชนินทรภูมิ และ ศิริพงศ์ ลัมพาทวิวัฒน์	89
MAT012	การประยุกต์ใช้พีแอลซีสำหรับการควบคุมเครื่องทดสอบแรงดึง เดชา สุขมา ประกวด หงษาชาติ เอกสิทธิ์ ชนินทรภูมิ และ ศิริพงศ์ ลัมพาทวิวัฒน์	90
MAT013	การเตรียมวัสดุแผ่นวัสดุผสมที่เตรียมจากต้นอูปลาซีและพอลิแลคติกแอซิด เกียรติชัย อัครทองธรรม และ สุเนตร มุสทา	91
MAT014	การสร้างตู้เย็นอนุรักษ์พลังงานจากเซลล์แสงอาทิตย์และแผ่นทำความเย็น พิทักษ์ พนาวัน ประยูร สุรินทร์ และ เจษฎา วงษ์อ่อน	92
MAT015	อิทธิพลของกระบวนการผลิตที่มีผลต่อสมบัติของเส้นใยพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนซักซิเนต ลลิตา จอมแปง ณรงค์ชัย โอเจริญ นที ศรีสวัสดิ์ และ สุภาภรณ์ ทุมสอน	93

การพัฒนาการเตรียมวัสดุท่อนาโนที่มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูง
จากแร่ิลเมนไนท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Preparation Development of High Photocatalyst Nanotubes from
Thai Ilmenite Mineral by Hydrothermal Method

ธนกร วิรุฬห์มงคล¹, ณรงค์ชัย โอเจริญ², กุลวดี สังข์สนธิ³ และ สรพงษ์ ภาวสุปรีช^{4,*}
^{1, 2, 3, 4} ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ต. คลองหก, อ. ธัญบุรี, จ. ปทุมธานี 12110

Thanakorn Wirunmongkol¹, Narongchai O-Charoen², Kullawadee Sungsanit³, Sorapong Pavasupree^{4,*}
^{1, 2, 3, 4} Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,
Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand
Tel.: 0 2549 3480, fax: 0 2549 3483, E-mail: sorapongp@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงกระบวนการเตรียมท่อนาโนจากแร่ิลเมนไนท์ของไทย ($\text{TiO}_2 \sim 65.40\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 27.80\%$) สำหรับการนำไปใช้งานด้านการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ท่อนาโนได้มาจากการล้างแร่ิลเมนไนท์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ จำนวน 5 ครั้ง ก่อนสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์คุณลักษณะด้วย เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF), เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลการทดลองพบว่าปริมาณของ Fe_2O_3 ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้ลดลงจาก 27.80 เหลือ 14.13 wt% โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปรากฏชั้นของไททาเนตในรูปของ $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ ท่อนาโนที่เตรียมได้มีความยาวอยู่ในช่วง 100-500 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6-8 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร และพบว่าค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White pigment) หลายเท่าตัว
คำหลัก ท่อนาโน แร่ิลเมนไนท์ ไฮโดรเทอร์มอล การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง

Abstract

The aims of this research were to development of high photocatalyst nanotubes from Thai ilmenite mineral ($\text{TiO}_2 \sim 65.40\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 27.80\%$) prepared by hydrothermal method. Nanotubes derived from washed ilmenite mineral with 10 M NaOH aqueous solution (five times) before synthesized via simple hydrothermal method at 105°C for 24 h. The prepared samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The quantities of Fe_2O_3 in the prepared samples decreased from 27.80 to 14.13 wt%. The crystalline structure of the as-synthesized sample demonstrated a layered titanate form, $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$. The length of the prepared nanotubes ranged from 100-500 nm with an average inner diameter around

6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. Additionally, photocatalytic activities of the prepared samples have been found to be higher than those of commercially grade nanoparticles TiO_2 (P-25, JRC-01, JRC-03, and white pigment).

Keywords: nanotubes, ilmenite, hydrothermal, photocatalytic activity.

1. บทนำ

วัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ (One-dimentional nanostructures) อาทิ เช่น ลวดนาโน (nanowires), แท่งนาโน (nanorods), ท่อนาโน (nanotubes) และ เส้นใยนาโน (nanofibers) ได้รับความสนใจศึกษาและวิจัยในหมู่นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยเรื่อยมา เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของวัสดุชนิดนี้ เช่น มีความเสถียรต่อสารเคมี [1], สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ [2], [3] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่ดี [4] TiO_2 เป็นหนึ่งในโลหะออกไซด์ (metal oxide) ที่น่าสนใจที่สุดสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายและแปลกใหม่ ดังเช่น ตัวตรวจวัดความชื้น [5], อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง [6], แบตเตอรี่ลิเทียม [7], ตัวกักเก็บไฮโดรเจน [8], เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [9, 10], วัสดุบำบัดน้ำเสีย, ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ตัวตรวจจับก๊าซ [11-14] เป็นต้น ในการสังเคราะห์วัสดุ TiO_2 ที่มีโครงสร้างต่ำ (Low-dimentional) นั้นสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี เช่น วิธีโซล-เจล (Sol-gel), วิธีอิเล็กโทรเดโพสิชัน (Elec-trodeposition) วิธีอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน [2, 13-18] ในกระบวนการที่ได้กล่าวมาทั้งหมด กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนที่ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Kasuga และคณะ [17, 18] เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางสำหรับการเตรียมวัสดุนาโนโครงสร้างต่ำ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นเป็นกระบวนการมีขั้นตอนในการผลิตที่ไม่ซับซ้อน ใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูงมากนัก มีต้นทุนต่ำ ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะกับสิ่งแวดล้อม [19-21, 24] แร่ิลเมไนท์ (FeTiO_3) เป็นแร่ที่ได้มาจากธรรมชาติที่มีปริมาณของ TiO_2 ต่ำ (โดยปกติประมาณ 50-60%) จากงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถเตรียมเส้นใยนาโนได้โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ง่ายและไม่ซับซ้อนยุ่งยากจากแร่ลูโคซีน (leucocoxene) และแร่ิลเมไนท์ (ilmenite) [24, 25]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำเสนอการปรับปรุงกระบวนการเตรียมท่อนาโนจากแร่ิลเมไนท์ของไทย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ตัวกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีความโดดเด่นคือ มีขั้นตอนในการผลิตที่ไม่ซับซ้อน มีต้นทุนราคาวัตถุดิบต่ำ (~ 15-20 บาท/กิโลกรัม) ใช้เครื่องมือที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์



รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

แร่ิลเมไนท์จากจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ ที่ผ่านการบดแล้วปริมาณ 16 กรัม จะถูกล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นตัวอย่างที่ได้จะถูกนำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (D.I. water) จนมีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) เป็นกลาง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการล้างซ้ำเป็นจำนวน 5 รอบ ดังวิธีการที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ ขั้นตอนต่อไปจะนำตัวอย่างแร่ิลเมไนท์ที่ผ่านการล้าง 5 รอบ ผลผสมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10

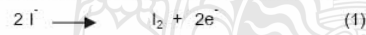
โมลาร์ ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร สารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเสร็จแล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดตั้งปฏิกิริยา ที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเพฟลอนอยู่ภายใน ดังรูปที่ 1 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic bar) หลังจากสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงปล่อยให้ตัวตั้งปฏิกิริยาให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารออกไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water: DI) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ

ตัวอย่างที่จะถูกนำมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific surface area) ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรคชัน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) ตามลำดับ

2.3 การวัดสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง

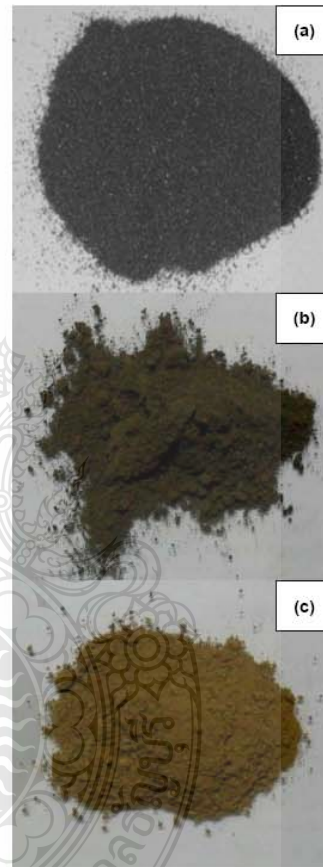
การวัดค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic activity) การวัดจะวัดจากค่าความเข้มข้นของ I_2^- ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของ I^- เป็น I_2 ในสภาวะที่มี I^- มากเกินพอ ดังสมการที่ 1 และ 2



ทำการชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ในขวดขนาด 15 มิลลิลิตร ที่มีสารละลาย Potassium iodide (KI) 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปวางไว้ในที่ที่อับแสง จากนั้นทำการให้แสง UV ซึ่งมีความยาวคลื่น 365 nm ที่กำลังไฟฟ้า 15 W ภายใต้การกวน อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการแยกสารละลายด้วยวิธีหมุนเหวี่ยงจากจุดศูนย์กลาง (Centrifuge) แล้วนำมาทำให้เจือจางเป็นจำนวน 10 ครั้ง เพื่อนำไปวัดความเข้มข้นของไอออน ด้วยการดูดซับคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 288 nm โดยใช้เครื่อง UV-visible

spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) นำค่าที่วัดได้จากเครื่อง UV-visible spectrophotometer ไปคำนวณความเข้มข้นของ I_3^- (สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

3. ผลการทดลอง



รูปที่ 2 a) แร็ลลเมไนท์ b) แร็ลลเมไนท์ที่ล้างด้วย NaOH 5 รอบ ก่อนสังเคราะห์ c) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

3.1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

จากการทดลองพบว่าแร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ ยังคงมีสีน้ำตาลดังรูปที่ 2a ในขณะที่ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีสีน้ำตาลดังรูปที่ 2b ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่อะตอมของเหล็ก (Fe) ถูกละลายหรือชะล้างไปในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย NaOH และกระบวนการล้างด้วยกรด HCl และน้ำกลั่นตามลำดับ [20]

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

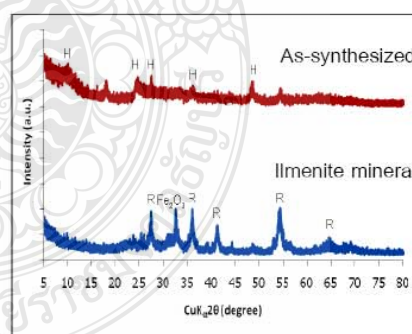
Oxide	Ilmenite (%wt)	As-synthesized (Previous work)	As-synthesized (This study)
TiO ₂	65.40	70.58	72.04
Fe ₂ O ₃	27.80	21.17	14.13
Al ₂ O ₃	1.33	0.43	0.41
SiO ₂	1.28	0.46	0.33
MnO ₂	2.49	0.86	2.81
ZrO ₂	0.07	0.37	0.05
MgO	0.23	0.11	0.13
Cr ₂ O ₃	0.65	0.20	0.47
P ₂ O ₅	0.19	0.05	0.02
SO ₃	0.04	0.03	0.05
Y ₂ O ₃	0.04	0.05	0.02
ZnO	0.07	0.07	0.03
Nb ₂ O ₅	0.17	0.11	0.18
CaO	0.15	0.26	0.24
SnO ₂	0.05	0.15	0.14
Cl	0.04	0.02	0.03
F	< 0.01	5.08	8.92

องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากกราววิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF แสดงให้เห็นดังตารางที่ 1 ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นปริมาณของสิ่งเจือปน อาทิ เช่น Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, และ MnO จะลดลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณ Fe₂O₃ ของแร่โอลิเมนไนท์ที่วัดเทียบตั้งแต่ต้นกับการใช้แร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH

จำนวน 5 รอบ พบว่าปริมาณ Fe₂O₃ ของตัวอย่างที่ใช้แร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณลดลงมากกว่าแร่โอลิเมนไนท์ที่วัดเทียบตั้งแต่ต้น คือลดลงจาก 27.80 เหลือ 14.13%wt และปริมาณของ TiO₂ ของตัวอย่างที่ใช้แร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนไนท์ที่วัดเทียบตั้งแต่ต้น คือเพิ่มขึ้นจาก 65.40 เป็น 72.04 %wt เนื่องมาจากสิ่งเจือปนถูกกำจัดไประหว่างกระบวนการล้างและกระบวนการสังเคราะห์ [20, 25] การที่มี Fe³⁺ ในเนื้อพื้นของท่อนำนำไปสู่การเกิดนัยสำคัญในเรื่องการตอบสนองทางแสงไปสู่บริเวณของคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (visible spectrum) เนื่องมาจากเกิดการลดลงของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (band gap energy) [27-29]

3.2 โครงสร้างผลึกของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

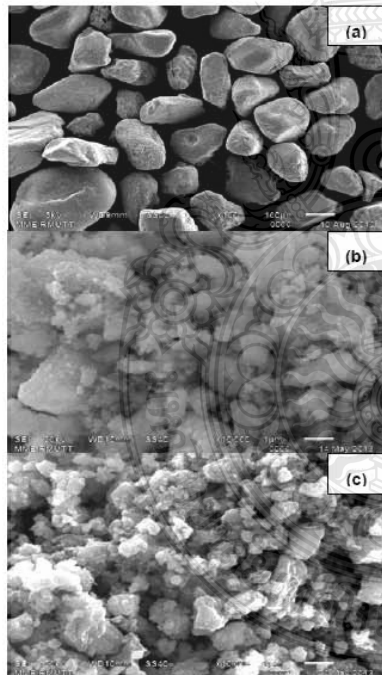
โครงสร้างผลึกของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงให้เห็นดังรูปที่ 3 แร่โอลิเมนไนท์ที่วัดเทียบตั้งแต่ต้นปรากฏโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) ขณะที่โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่เตรียมแสดงให้เห็นถึงชั้นของไททาทาเนต (H₂Ti₂O_{2n+1}) ส่วนใหญ่จะเป็น trititanate (H₂Ti₃O₇) แสดงให้เห็นถึงการหลงเหลืออยู่ของอะตอมไฮโดรเจนในตัวอย่างท่อนำไนท์ที่เตรียมได้ [19-21, 24] แต่ยังไม่ปรากฏฟีดของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ปะปนอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากจากการล้างตัวอย่างด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้นหลายๆ รอบทำให้เกิดการหลงเหลืออยู่ของ Na⁺



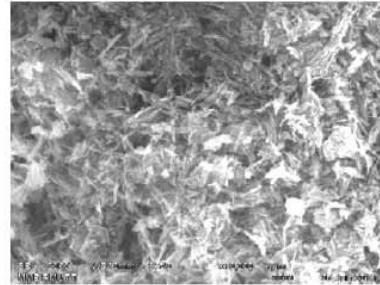
รูปที่ 3 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้ (H = hydrogen titanate และ R = rutile TiO₂)

3.3 โครงสร้างทางจุลภาคของแร่โอลิเมนที่และตัวอย่างที่เตรียมได้

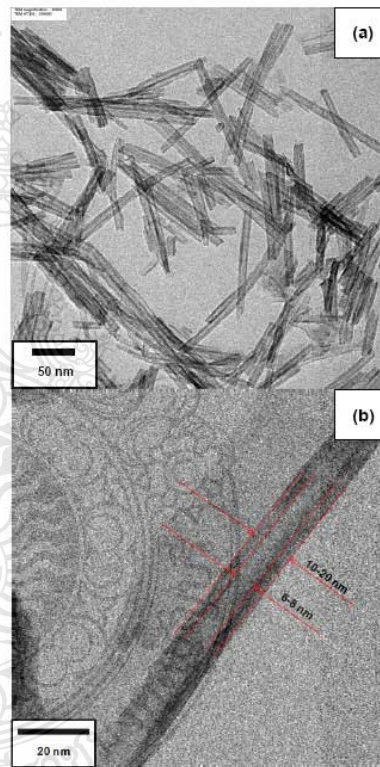
ภาพถ่าย SEM ของแร่โอลิเมนที่ผ่านการบดและแร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4 ซึ่งพบว่าแร่โอลิเมนที่ผ่านการบดแต่ยังไม่ถูกล้างด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคของแร่จะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาด 1-10 μm (รูปที่ 4a) แต่หลังจากผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบแล้วอนุภาคของแร่เกิดการกระจายตัวมากขึ้นและมีขนาดอนุภาคเล็กลงมีขนาด 15 μm (รูปที่ 4b) ส่วนตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างคล้ายแท่งสั้นดังภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 5 เพื่อยืนยันว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนาโนจริง จึงทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM และภาพที่ยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนาโนแสดงให้เห็นในรูปที่ 6



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของ (a) แร่โอลิเมนที่ (b) แร่โอลิเมนที่บดแต่ไม่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH (c) แร่โอลิเมนที่บดแต่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ



รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนที่เตรียมได้ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 6 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่เตรียมได้ที่กำลังขยาย (a) 40,000 เท่า (b) 285,000 เท่า

จากภาพถ่าย TEM จะสังเกตเห็นได้ว่าท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะเป็นแท่งกลวง ซึ่งแตกต่างกับเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากแร่ลูโดซินจากงานวิจัยที่

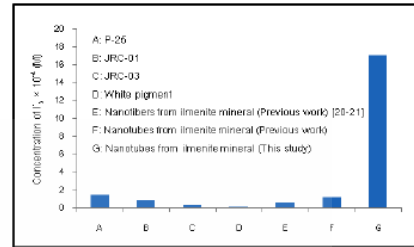
ผ่านมาของ S. Pavasupree และคณะ [24] และ เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากแร่โอลิเมนไนท์จากงานวิจัยของ A. Simpraditpan และคณะ [25, 26] ซึ่งเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นด้ายไม่กลวง ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นท่อนาโนแบบผนังหลายชั้นคล้ายคลึงกับท่อนาโนที่ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย T. Kasuga และคณะ [17, 18] ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm ตามลำดับและมีความยาวประมาณ 100-500 nm

3.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่โอลิเมนไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (BET-specific surface area)

Samples	BET surface area (m ² /g)
Ilmenite mineral	~ 0
Nanofibers titanate (previous work) [20-21]	49
Nanotubes titanate (previous work)	96
Nanotubes titanate (this study)	170
Commercial nano TiO ₂ (P-25)	50

ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และมีปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 168.79 ตร.ม/กรัม และ 0.988 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างท่อนาโนที่วัดออกมาได้นั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่โอลิเมนไนท์) หลายเท่ามากกว่าเส้นใยนาโน 3 เท่า (~49 ตร.ม/กรัม) [24-26] เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [17-19, 22-23] ในขณะที่วัสดุนาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์ (P-25) นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม/กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 7 ความเข้มข้นของ I₃⁻ ของท่อนาโนที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้าและวัสดุนาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment)

3.5 สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของท่อนาโนที่เตรียมได้กับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้าและวัสดุนาโน TiO₂ เซิงพาณิชย์

รูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้แร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH, เส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้าและ TiO₂ เซิงพาณิชย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนนั่นก็คือ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) ซึ่งค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างทั้งหมดจะถูกคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ ในสารละลาย KI ที่มีความเข้มข้น 0.2 M ปริมาตร 10 ml หลังจากผ่านการให้แสง UV เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้แร่โอลิเมนไนท์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ให้ค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ สูงที่สุดคือมีค่าประมาณ 17.15 × 10⁴ M ส่วนเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้าและ TiO₂ เซิงพาณิชย์ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) วัดค่าความเข้มข้นของ I₃⁻ ได้ประมาณ 0.6 × 10⁴, 1.27 × 10⁴, 1.5 × 10⁴, 0.87 × 10⁴, 0.33 × 10⁴ และ 0.19 × 10⁴ M ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO₂ เซิงพาณิชย์หลายเท่าตัว ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากประการแรกเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวของตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้เพราะว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงอาจเป็นปัจจัยสำคัญในปฏิกิริยาการสลายตัวหรือการกระตุ้นปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์

ได้มากซึ่งจะช่วยส่งเสริมในเรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยา [27] ประการที่ 2 การที่ตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่สูงเนื่องมาจากการที่ตัวอย่างมีขนาดระดับนาโนซึ่งขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงเพราะอัตราการรวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole) บางที่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค อนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กทำให้เกิดการปรับปรุงที่ดีในเรื่องอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวและกลุ่มตัวอย่างจึงมีอิทธิพลต่ออัตราการรวมตัวกันใหม่ของปริมาตรและพื้นผิวของอิเล็กตรอนกับโฮล [27] ประการที่ 3 ปริมาณไอออนของ Fe^{3+} ที่มีอยู่ในตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในบริเวณช่วงคลื่นแสงยูวีถึงช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (UV-visible light region) [27, 28] และ Fe^{3+} ต้องอยู่ในปริมาณที่เหมาะสมจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดี [27-30] คาดว่าหลังจากที่แรลลิเม้นท์ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ก่อนที่จะผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นทำให้ตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มี Fe อยู่ในปริมาณที่เหมาะสมเนื่องจาก Fe บางส่วนถูกขจัดออกไปในระหว่างขั้นตอนการล้างด้วย สารละลาย NaOH [20, 25] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ M. Zhou และคณะ [27] และงานวิจัยของ H. Meng [28]

5. สรุป

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า

1. สามารถปรับปรุงการเตรียมท่อนาโนจากแรลลิเม้นท์ของไทยได้ด้วยการล้างแรลลิเม้นท์ด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M จำนวน 5 รอบก่อนนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ชุดถึงปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างโดยฝีมือนักวิจัยไทย
2. วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นท่อนาโนแบบผนังหลายชั้นที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm และมีความยาวประมาณ 100-500 nm มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นมากกว่าแรลลิเม้นท์ที่วัตถุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัวและมีค่าสูงกว่านาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ ถึง 3 เท่า
3. วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าการกระตุ้น

ปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่านาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์หลายเท่าตัว

วิธีการที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยในครั้งนี้เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากในการเตรียมท่อนาโนจากแรลลิเม้นท์ของไทยด้วยชุดถึงปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างโดยนักวิจัยไทยและสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงได้เป็นอย่างดี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดินประจำปี พ.ศ. 2556 แรลลิเม้นท์จากบริษัท สินแร่สารจำกัด และ กลุ่มวิจัย Nanotechnology for Textile and Polymer Research Group (NanoTeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Testino, A., Bellobono, I.R., Buscaglia, V., Canevali, C., D'Arienzo, M., Polizzi, S., Scotti, R., Morazzoni, F. 2007. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO_2 by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A systematic approach, Journal of the American Chemical Society, 129 : 3564-3575.
- [2] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxide Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1 : 1-21.
- [3] Smith, G.C., Chamberlain, L., Faxius, L., Johnston, G.W., Jin, S., Bjursten, L.M. 2011. Soft tissue response to titanium dioxide nanotube modified implants. Acta Biomaterialia, 7 : 3209-3215.
- [4] Nuansing, W., Ninmuang, S., Jarebboon, W., Maensiri, S., Seraphin, S. 2006. Structural Characterization and Morphology of Electrospun TiO_2 Nanofibers. Materials Science and Engineering B, 131 : 147-155.

- [5] Wu, R.J. Sun, Y.L. Lin, C.C. Chen, H.W. Chavali, M. 2006. Composite of TiO₂ Nanowires and Nafion as Humidity Sensor Material. *Sensors and Actuators B*, 115 : 198-204.
- [6] Wu, J.M. Shih, H.C. Wu, W.T. 2006. Formation and Photoluminescence of Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires Synthesized by Thermal Evaporation. *Nanotechnology*, 17 : 105-109.
- [7] Armstrong, A.R. Armstrong, G. Canales, J. Garcia, R. Bruce, P.G. 2005. Lithium-ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires. *Advanced Materials*, 17 : 862-865.
- [8] Bavykin, D.V. Lapkin, A.A. Plucinski, P.K. Friedrich, J.M. Walsh, F.C. 2005. Reversible Storage of Molecular Hydrogen by Sorption into Multilayered TiO₂ Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 19422-19427.
- [9] Uchida, S. Chiba, R. Tomiha, M. Masaki, N. Shirai, M. 2002. Application of Titania Nanotubes to A Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochemistry*, 70 : 418-420.
- [10] Suzuki, Y. Ngamsinlapasathian, S. Yoshida, R. Yoshikawa, S. 2006. Partially nanowire-structured TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cell. *Journal of Chemistry*, 4: 476-488.
- [11] Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414 : 338-344.
- [12] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, S. 2005. Preparation and Characterization of Mesoporous MO₂ (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) Nanopowders by A Modified Solgel Method. *Ceramic International*, 31 : 959-963.
- [13] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, S. 2005. Preparation and Characterization of Mesoporous TiO₂-CeO₂ nanopowders respond to visible wavelength. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 : 128-134.
- [14] Sreethawong, T. Suzuki, Y. Yoshikawa, S. 2005. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Nano-Crystalline Mesoporous Titania Prepared by Surfactant-Assisted Templating Sol-gel Process. *Journal of Solid State Chemistry*, 178: 329-338.
- [15] Patzke, G. R., Krumeich, F. and Nesper, R. 2002. Oxidic nanotubes and nanorods - anisotropic modules for a future nanotechnology, *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 2446-2461.
- [16] Li, D. Xia, Y.N. 2003. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*, 3 : 329-338.
- [17] Kasuga, T. Hiramatsu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. 1998. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14: 3160-3163.
- [18] Kasuga, T. Hiramatsu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. 1999. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*, 11 : 1307-1311.
- [19] Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2004. Synthesis and Thermal Analyses of TiO₂-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method. *Journal of Materials Research*, 19: 982-985.
- [20] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. Kawahata, R. 2005. Natural Rutile-derived Titanate Nanofibers Prepared by Direct Hydrothermal Processing. *Journal of Materials Research*, 20 : 1063-1070.
- [21] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Yoshikawa, S. Kawahata, R. 2005. Synthesis of Titanate, TiO₂ (B), and Anatase TiO₂ Nanofibers from Natural Rutile Sand. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 : 3110-3116.
- [22] Jitputti, J. Pavasupree, S. Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2008. Synthesis of TiO₂ Nanotubes and Its Photocatalytic Activity for H₂ Evolution. *Japanese Journal of Applied Physic*, 47 : 751-756.

- [23] Jitputti, J. Pavasupree, S. Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2007. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 : 1743-1749.
- [24] Pavasupree, S. Laosiripojana, N. Chuangchote, S. Sagawa, T. 2011. Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 : 01BJ16-1-01BJ16-4.
- [25] Simpraditpan, A. Wirunmongkol, T. Pavasupree, S. and Pecharapa, W. 2013. Simple Hydrothermal Preparation of Nanofibers from A Natural Ilmenite Mineral. *Ceramic International*, 39 : 2497-2502.
- [26] Simpraditpan, A. Wirunmongkol, T. Pavasupree, S. and Pecharapa, W. 2013. Effect of Calcinations on Structural and Photocatalyst Properties of Nanofibers Prepared from Low-cost Natural Ilmenite Mineral by Simple Hydrothermal Method. *Materials Research Bulletin*, 48 : 3211-3217.
- [27] Zhou, M. Yu, J. Cheng, B. 2006. Effects of Fe-Doping on the Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 Powders Prepared by An Ultrasonic Method. *Journal of Hazardous Materials B*, 137 : 1838-1847.
- [28] Meng, H. Wang, B. Liu, S. Jiang, R. Long, H. 2013. Hydrothermal Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$ Composite Catalysts. *Ceramic International*, 39 : 5785-5793.
- [29] Khan, M.A. Woo, S.I. Yang, O.-B. 2008. Hydrothermally Stabilized Fe (III) Doped Titania Active Under Visible Light for Water Splitting Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 : 5345-5351.
- [30] Smith, York R. Joseph Antony Raj, K. Subramanian (Ravi), V. Viswanathan, B. 2010. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Synthesized from Ilmenite Ore: A Visible Light Active Photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367 : 140-147.

การประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศ ครั้งที่ 4

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ขอเชิญเข้าร่วมการประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยี

หัวข้อ

“นวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีกับการประยุกต์ใช้วัสดุนาโน”

[นาโนคาร์บอน, นาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO), นาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)]

ซึ่งด้วยพระราชทาน
สมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารี

28-29 มีนาคม 2556

ณ หอประชุมใหญ่ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รางวัลแบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่

นวัตกรรมเชิงพาณิชย์

นวัตกรรมความคิดสร้างสรรค์

นวัตกรรมเพื่อประโยชน์ต่อสาธารณชน

เปิดรับสมัครเข้าประกวดเป็น 2 ระดับ

ระดับมัธยมศึกษา ระดับอุดมศึกษาและบุคคลทั่วไป

(สมัครตัวนภายในวันที่ 20 มีนาคม 2556)

ผู้สนใจเข้าประกวด download แบบฟอร์มและเงื่อนไขการสมัครที่ www.nano.kmitl.ac.th

และขอรับตัวอย่างวัสดุนาโนพร้อมทั้งสอบถามข้อมูลเพิ่มเติมได้ที่

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โทร 0823323616, 02-3298000 ต่อ 3074, 3034 โทรสาร 02-3298265 Email: nanokmitl@hotmail.com, Website: www.nano.kmitl.ac.th



NANOTECH
a member of NSTDA

THEP
CENTER



วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ท่อนานจากแร่โอลิเมนที่ของไทยกับการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์

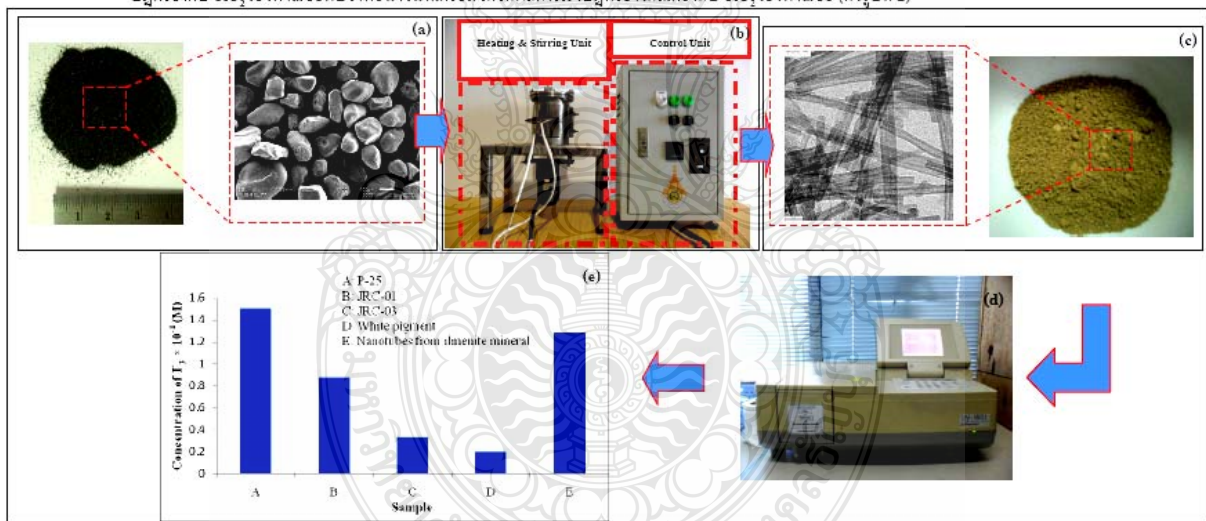
ธนกร วิรุฬห์มังกุล, สรพงษ์ กาวสุปรีย์* และ ณรงค์ชัย โอเจริญ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

โทรศัพท์: 0-2549-3480, โทรสาร: 0-2549-3483, *E-mail: sorapongp@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมท่อนานจากแร่โอลิเมนที่ราคาถูกของไทยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากโดยใช้ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ผลิตเองในประเทศ ผลการศึกษาพบว่าท่อนานที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6-8 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.1 - 0.5 ไมโครเมตร มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากแร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัวและมีค่าสูงกว่า TiO_2 เจริงพาณิชย์ ในส่วนของการทดสอบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วมของท่อนานที่เตรียมได้พบว่าวัสดุท่อนานที่เตรียมได้ให้ค่าความเข้มขึ้นของ I_2^- ใกล้เคียงกับวัสดุท่อนาน TiO_2 เจริงพาณิชย์ (P-25) ซึ่งค่านี้สูงกว่าวัสดุท่อนาน TiO_2 เจริงพาณิชย์ (JRC-01 และ JRC-03) และสูงกว่า TiO_2 เจริงพาณิชย์ (White pigment) (ดังรูปที่ 1) ที่ส่วนใหญ่ผลิตโดยวิธี sulfate process and chloride process และเมื่อนำท่อนานที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์พบว่าการเร่งปฏิกิริยาทางแสงจะเกิดขึ้นภายในระยะเวลา 5 - 10 นาที สังเกตได้จากการทำงานของฟิล์มพลาสติกที่หุ้มอยู่เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติการเร่งปฏิกิริยากับ TiO_2 เจริงพาณิชย์พบว่าท่อนานที่เตรียมได้ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ TiO_2 เจริงพาณิชย์ (ดังรูปที่ 2)



รูปที่ 1 (a) แร่โอลิเมนที่จากจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ (b) ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมวัสดุท่อนาน (c) ภาพถ่าย TEM ของท่อนานที่เตรียมได้ (d) การทดสอบสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของวัสดุท่อนานที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง UV Spectrophotometer (e) กราฟเปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มขึ้นของ I_2^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสง UV ที่ 60 นาทีของวัสดุท่อนานที่เตรียมได้เทียบกับ TiO_2 เจริงพาณิชย์มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม



รูปที่ 2 การทดลองนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์ท่อนานจากแร่โอลิเมนที่เปรียบเทียบกับ TiO_2 เจริงพาณิชย์



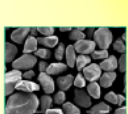
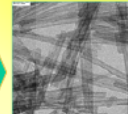

ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไนท์ของไทยกับการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์



ธนกร วิรุฬห์มงคล, สรพงษ์ ภาสุปรีย์*, ณรงค์ชัย โอเจริญ
ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ, คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, ต. คลองหก, อ. ธัญบุรี, จ. ปทุมธานี 12110
โทรศัพท์: 0-2549-3480, โทรสาร: 0-2549-3483, *E-mail: sorapongp@yahoo.com

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อเตรียมวัสดุท่อนาโนจากวัตถุดิบภายในประเทศ (แร่โอลิเมนไนท์) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างได้เองในประเทศ
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของท่อนาโนที่เตรียมได้ เช่น รูปร่าง ขนาด โครงสร้างผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะ
3. เพื่อทดลองใช้ท่อนาโนจาก แร่โอลิเมนไนท์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

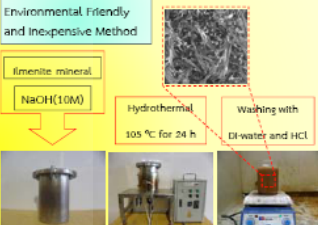




ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัย


1. เตรียมวัสดุท่อนาโนจากวัตถุดิบภายในประเทศ (แร่โอลิเมนไนท์) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลด้วยชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างได้เองในประเทศ
2. ศึกษาสมบัติต่างๆ ของท่อนาโนที่เตรียมได้ เช่น รูปร่าง ขนาด โครงสร้างผลึก และพื้นที่ผิวจำเพาะ
3. ทดลองใช้ท่อนาโนจากแร่โอลิเมนไนท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง

Preparation of TiO₂-derived nanotubes

Environmental Friendly and inexpensive Method



Photocatalytic Test

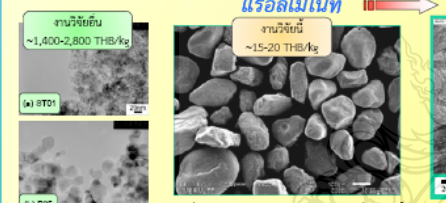
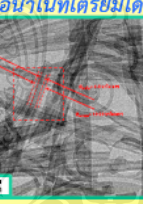


- X-ray diffraction
- Scanning electron microscopy
- Transmission electron microscopy
- The Brunauer-Emmett-Teller
- Photocatalytic activity

ผลการดำเนินงานวิจัยและอภิปรายผล

แร่โอลิเมนไนท์ → ท่อนาโนที่เตรียมได้

งานวิจัยอื่น ~1,400-2,800 THB/kg
งานวิจัยนี้ ~15-20 THB/kg


รูปที่ 1 ภาพถ่าย TEM ของ TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม, พื้น (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 25-50 nm) (a) ST01 และ (b) P25.
รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของโอลิเมนไนท์ที่ผลิตจากแร่โอลิเมนไนท์ในประเทศ.
รูปที่ 3 ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่เตรียมได้ที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่ 100,000 เท่า.
รูปที่ 4 โครงสร้างผลึกของโอลิเมนไนท์และท่อนาโนในหน่วย

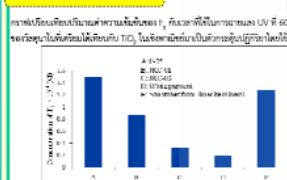
BET-specific surface area

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะของโอลิเมนไนท์ เจ็ดเหลี่ยม, พื้น (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 25-50 nm) ใน TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม (P-25)

Samples	BET surface area (m ² /g)
Ilmenite mineral (starting material)	~0
Nanofibers (previous work)	49
Nanotubes (this study)	96
Commercial TiO ₂ nanoparticles (P-25)	50

Photocatalytic activity

กราฟเปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มแสง (I) กับแสงที่ใช้ในการฉายแสง UV ที่ 60 นาที ซึ่งวัดอยู่ในที่มืดเมื่อเทียบกับ TiO₂ ในเจ็ดเหลี่ยม, พื้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง




รูปที่ 5 ภาพถ่ายของนักวิจัยในการทดลองปฏิกิริยาโดยใช้แสงในลักษณะที่วางชุดตัวเร่งปฏิกิริยาบนจานเคลือบฟิล์มกับเจ็ดเหลี่ยม, พื้น TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม

สรุปผลการวิจัย

1. ท่อนาโนที่ผลิตจากแร่โอลิเมนไนท์จากประเทศไทยโดยใช้แสงไฮโดรเทอร์มอลด้วยชุดตั้งปฏิกิริยาที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งคล้ายกับที่เตรียมได้ในที่อื่นบนเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 6-8 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.1 - 0.5 ไมโครเมตร มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณธาตุประมาณ 96.198 ตร.ม./กรัม และ 0.990 สบ.ชม./กรัม
2. ท่อนาโนที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าความเข้มของแสงใกล้เคียงกับวัสดุใน TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม (P-25) และสูงกว่าวัสดุใน TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม (JRC-01, JRC-03 และ White pigment) เมื่อนำท่อนาโนที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตก๊าซจากมูลสัตว์ที่ท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ผลการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกับ TiO₂ เจ็ดเหลี่ยม

แนวทางการนำผลการดำเนินโครงการไปใช้ประโยชน์

วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงได้เป็นอย่างดี ทำให้ได้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยาทางเลือกที่มีต้นทุนต่ำสำหรับใช้ในกระบวนการดักจับหรือกระบวนการอื่นๆ ซึ่งสามารถสังเคราะห์และผลิตได้เองโดยภูมิปัญญาของนักวิจัยภายในประเทศ







วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยี
 ขอแสดงความยินดีเป็นอย่างสูงต่อความสำเร็จของการประชุมระดับนานาชาติ

**เรื่อง ท่อนาโนเอกเรดิเอชันในทฤษฎีการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 โดยชี้ให้เห็นถึงการวัดกึ่งกลางมอดุลัสดี**

โดย นายธนกร ธีรพิทักษ์มงคล
 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับหนึ่ง ประเภทนวัตกรรมเพื่อประโยชน์ต่อสาธารณชน ในระดับอุดมศึกษาและบุคคลทั่วไป
 เนื่องในการประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศ ครั้งที่ 4
 ในวันที่ 28-29 มีนาคม พ.ศ. 2556

ณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

(ศาสตราจารย์ ดร. ตีติ ทุนแก้ว)

คณบดี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2nd Best innovation award (Commercial Innovation Award)





วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์
ขอแสดงความยินดีเป็นอย่างสูงต่อคุณนงนุช นามวงศ์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการนำผลงานวิจัยด้านนาโนเทคโนโลยี

**เรื่อง การเตรียมแผนงานพัฒนาในอนาคตของไทยเพื่อประยุกต์ใช้
เป็นสื่อรณรงค์ในทศวรรษที่ ๒๐๑๐-๒๐๒๐ ได้ทางวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้า
ลาดกระบัง**

โดย นายธนกร อภิรตพงษ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ได้รับรางวัลชนะเลิศอันดับหนึ่ง ประเภทนวัตกรรมเชิงพาณิชย์ ในระดับอุดมศึกษาและบุคลากร
เพื่อใช้ในการประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศ ครั้งที่ 4
ในวันที่ 28-29 มีนาคม พ.ศ. 2556

ณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

จ. น.

(ศาสตราจารย์ ดร. สตี หน่ง)

คณบดี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

3rd Best innovation award (Creative Innovation Award)





วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าอุตสาหกรรมลาดกระบัง
ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์
ขอมอบเกียรติบัตรฉบับนี้เพื่อแสดงว่า โครงการนวัตกรรมจากกาบประยูงที่ได้อัดดูนาโน

เรื่อง การเตรียมตัวในภาคแรกดูโคธิ่งเองไทยและการประยุกต์ใช้งานเป็นจ็อดเดี่ยวไทเทเนียมในวัสดุแสดงอาทิตย์
ชนิดสีเขียวโมเดิร์นและตะถังประยูงโดยให้แสดงในการจัดซื้อเงินจากปฏิบัติการแยกนา

โดย นายธนกร ธีรพิทักษ์คุณ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับสอง ประเภทนวัตกรรมความคิดสร้างสรรค์ในระดับอุดมศึกษาและบุคคลทั่วไป
เนื่องในการประกวดนวัตกรรมนาโนเทคโนโลยีระดับประเทศ ครั้งที่ 4

ณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ในวันที่ 28-29 มีนาคม พ.ศ. 2556

ณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าอุตสาหกรรมลาดกระบัง

จร. น

(ศาสตราจารย์ ดร. สิริ ทุมแก้ว)

คณบดี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

Outstanding paper award (Energy and Energy Saving)



การประชุมวิชาการเครือข่ายวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล ครั้งที่ 5
The 5th Conference of Electrical Engineering Network of Rajamangala University of Technology (EENET2013)

เกียรติบัตรฉบับนี้ให้ไว้เพื่อแสดงว่า
วิษณุ เจริญถนอม ชนกรณ์ วิรุฬ่มงคล และสรพงษ์ ภาสุปรีย์
ผู้เขียนบทความวิจัยเรื่อง
การเตรียมสารกึ่งตัวนำชนิดเป็นประเภทแผ่นบาง ขนาดนาโนจากแร่โอลิเมนไทย
ได้รับการพิจารณาให้เป็นบทความดีเด่นสาขาพลังงานและการอนุรักษ์พลังงาน

อ.ณัฐ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วัลลภ ภูผา)
คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
ประธานจัดการประชุมวิชาการ EENET2013

The 5th Conference of Electrical Engineering Network of Rajamangala University of Technology (EENET2013)
27-29 มีนาคม 2556 ณ โรงแรมทวินแกรนด์ แอนด์ พลาซ่า จังหวัดประจวบคีรีขันธ์

Outstanding paper award (Energy and Energy Saving)



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นายชนกร วิรุฬห์มงคล
วัน เดือน ปีเกิด 19 พฤศจิกายน 2522
ที่อยู่ 125/2 หมู่ 12 ตำบลสระสีมูม อำเภอกำแพงแสน
จังหวัดนครปฐม 73140

การศึกษา
พ.ศ. 2551 ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ประสบการณ์การทำงาน
พ.ศ. 2552-ปัจจุบัน ผู้ช่วยนักวิจัยกลุ่มวิจัย Nanotechnology for Textile and Polymer
Research Group (NanoTeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เบอร์โทรศัพท์ 08-4091-6025
อีเมล John.rmutt@hotmail.com

