

การเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและประสิทธิภาพเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ของท่อนาโน-อนุภาคนาโนจากแร่ลูโคซีนของไทย

Hydrothermal Preparation and Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency of Nanotubes-Nanoparticles from Thai Leucoxene Mineral

สรพงษ์ ภวสุปรีชา¹, ธนกร วิรุฬห์มงคล¹, นที ศรีสวัสดิ์², พิสุทธิ เจริญรัตน์¹ และ วัชรพร โทณานนท์³

¹ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

²ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งทอ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

39 หมู่ 1 ต. รังสิต-นครนายก ต. คลองหก อ. ธัญบุรี ปทุมธานี 12110 โทรศัพท์ 02-549-3480 E-Mail: sorapongp@yahoo.com*

³ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 38 ถ. พญาไท ปทุมวัน กรุงเทพมหานคร 10330 โทรศัพท์ 02-218-6865

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ท่อนาโน-อนุภาคนาโน ถูกสังเคราะห์ขึ้นผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยการผสมแร่ลูโคซีนลงในโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง รูปร่าง ขนาด โครงสร้างผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ ถูกวิเคราะห์โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) จากการศึกษาพบว่าท่อนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 8 - 10 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 3 - 4 นาโนเมตร และมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20-50 นาโนเมตร ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) และปริมาตรรูพรุนประมาณ 144.79 ตร.ม./กรัม และ 1.0335 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ ซึ่งวิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากสำหรับวัสดุท่อนาโนจากวัสดุราคาถูก ด้วยชุดตั้งอุปกรณ์ที่ออกแบบและผลิตขึ้นเองในประเทศ และนำวัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้ไปทดลองประยุกต์ใช้ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยเมื่อผสมวัสดุท่อนาโนไททาเนตจากแร่ลูโคซีนกับไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์(P25)จะให้ประสิทธิภาพ 3.16%

คำสำคัญ: ท่อนาโน, ไฮโดรเทอร์มัล, ไททาเนต, ไททาเนียมไดออกไซด์

Abstract

In this study, titanate nanotubes were synthesized via hydrothermal method from Leucoxene in 10 M NaOH at 105 °C for 24 h. The shape, size, crystalline structures and specific surface areas of the prepared nanotubes were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurements. The prepared titanate nanotubes had an average outer

diameter of around 8-10 nm and the inner diameter around 3-4 nm, and particles size around 20-50 nm. The BET surface area and pore volume of the prepared titanate nanotubes were about 144.79 m²/g and 1.0335 cm³/g, respectively. This preparation method provides a simple route to fabricate nanotubes from low-cost material using autoclave unit (Thai made). The prepared nanotubes could be applied in dye-sensitized solar cell, which had the solar conversion efficiency up to 3.16% when combined commercial nanoparticles TiO₂ (P25) with the prepared titanate nanotubes from Leucoxene mineral.

Keywords: Nanotubes, Hydrothermal, Titanate, TiO₂

1. บทนำ

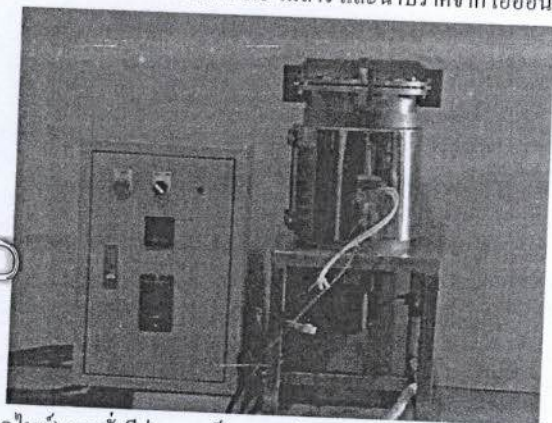
ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา การเตรียมวัสดุนาโนจากไททาเนียมไดออกไซด์และไททาเนตนั้นได้รับความสนใจอย่างหลากหลาย อันเนื่องมาจากการที่ตัวมันมีสมบัติพิเศษในหลายๆด้าน อีกทั้งยังนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้อย่างมากมาย อาทิเช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง วัสดุบำบัดน้ำเสีย วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก๊าซ เป็นต้น [1-2] ยิ่งไปกว่านั้น จากการค้นพบคาร์บอนที่มีโครงสร้างระดับนาโน [3] นั้นเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ทำให้บรรดานักวิจัยหันมาสนใจการวิจัยพัฒนาวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโน ดังนั้นการค้นคว้าวิจัยไททาเนียมไดออกไซด์และไททาเนตระดับนาโน [4] จึงแพร่หลายขึ้นมา เพราะจากสมบัติพิเศษ คือ การมีพื้นที่ผิวสูง ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงทำให้เป็นที่ดึงดูดและสนใจของนักวิจัยในการศึกษาและพัฒนา โดยในปัจจุบันมีกระบวนการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ระดับนาโนหลายวิธี เช่น วิธีโซล-เจล วิธีอิเล็กโตรโครโคซิซัน และวิธีไฮโดรเทอร์มัล เป็นต้น [5-9]

ในงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกที่นำแร่ลูโคซีนซึ่งหาได้ง่ายในประเทศและมีราคาถูกมาสังเคราะห์เป็นท่อนาโน-อนุภาคนาโนด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายอัลคาไลน์โดยใช้ชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ซึ่งจะเป็นทางเลือกใหม่ในการนำวัสดุราคาถูกมาสังเคราะห์เพื่อนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ได้อย่างหลากหลายในอนาคต

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์

แร่ลูโคซีนขนาด 16 กรัม จะถูกผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาณ 2000 มิลลิลิตร จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเสร็จแล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดถังปฏิกรณ์ ที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอนอยู่ภายในที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ดังรูปที่ 1 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งกวนสารอยู่ตลอดเวลา หลังจากสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงนำสารออกมาปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน(น้ำดี



ไอออนซ์) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

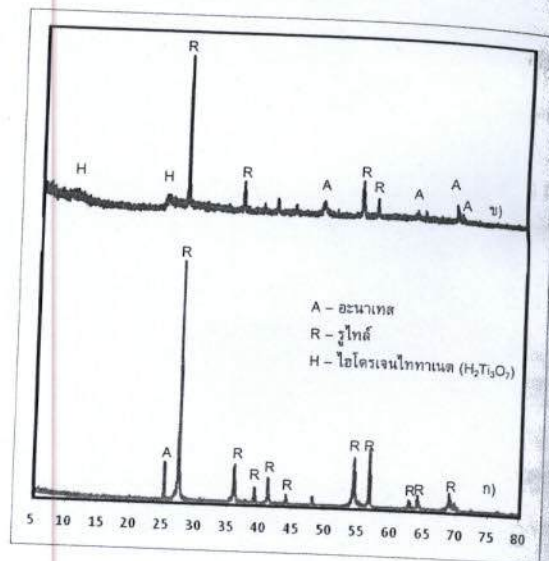
รูปที่ 1 รูปชุดถังปฏิกรณ์

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ

โครงสร้างผลึกและเฟสของตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) (X'Pert PRO MPD model pw3040/60, PANalytical) ลักษณะรูปร่างและขนาดของวัสดุที่เตรียมได้นั้นจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (JSM-5800LV, JEOL) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (JEM-2100, JEOL) สำหรับพื้นที่ผิวและลักษณะของรูพรุนของตัวอย่างนั้นจะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องวัดพื้นที่ผิวด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BELSORP-Mini, Rubotherm)

3 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 สมบัติของท่อนาโนที่เตรียมได้



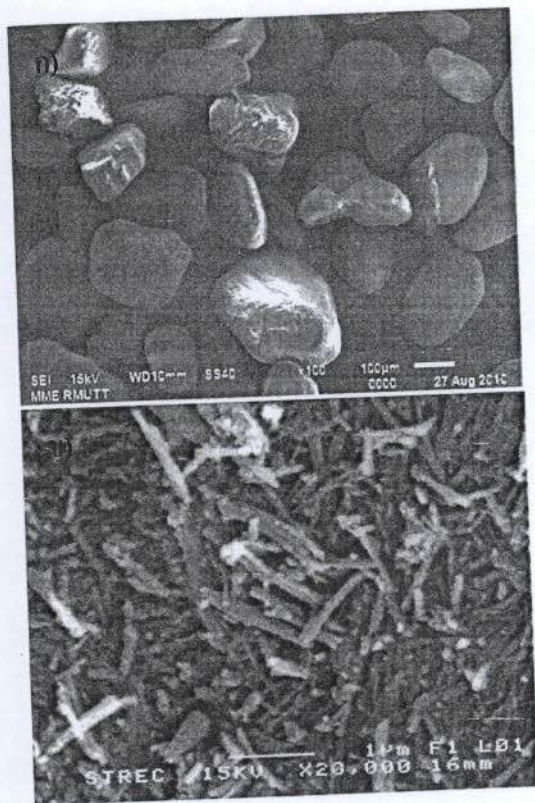
รูปที่ 2 กราฟจากเครื่อง XRD ของแร่ลูโคซีน (ก) ก่อนสังเคราะห์ และ (ข) หลังสังเคราะห์ที่ 105 °C เวลา 24 ชั่วโมง

รูปที่ 2 ก) แสดงกราฟวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าแร่ลูโคซีนซึ่งเป็นสารตั้งต้นจะแสดงลักษณะ โครงสร้างผลึกส่วนใหญ่แบบรูไทล์ ส่วนแร่ลูโคซีนที่สังเคราะห์แล้วที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่าจะเกิดโครงสร้างผลึกของไททานเนียม

กระบวนการเกิดของท่อนาโนไททานเนียมนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมี จากนั้นโครงสร้างผลึกของไททานเนียมเกิดการแตกสลายของพันธะ Ti-O ทำให้รูปร่างโครงสร้างของไททานเนียมเกิดความไม่แน่นอนหรือที่เรียกว่า "อสัณฐาน" (amorphous) แล้วจึงเกิดการสร้างพันธะขึ้นใหม่เป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเกิดท่อนาโนไททานเนียมจะเกิดขึ้นหลังจากการล้างด้วยกรดและน้ำ โดยการเกิดท่อนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ อันที่จริงท่อนาโนนั้นประกอบด้วยชั้นของไททานเนียมซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของโซเดียม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจก่อเกิดขึ้นในรูปของ $H_2Ti_3O_7$ และ $Na_2H_{2-x}Ti_3O_7$ ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง 2 กรณี [4] ซึ่งกรดที่นำมาล้างนั้นมีบทบาทสำคัญต่อการหลงของไอออนโซเดียม ซึ่งใช้กรดที่มีค่าความเป็นกรดต่ำสูง จำนวนไอออนโซเดียมที่หลงเหลือก็จะลดน้อยลงไปตามลำดับ

จากผลการทดลองที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) จะเห็นได้ว่ากราฟที่ได้นั้นแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกของ

ไฮโดรเจนไททานิค (H_2TiO_3) และรูไทล์ หลังจากการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 2 ข)

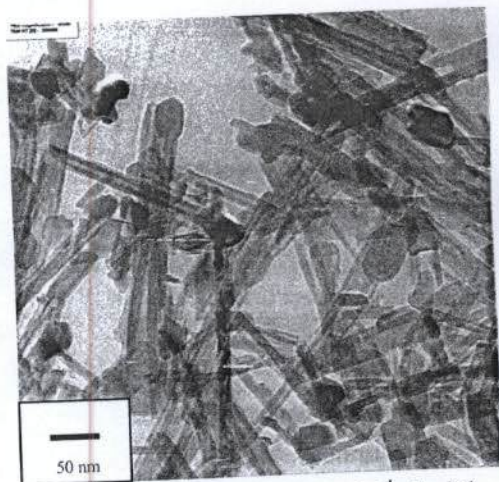


รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของแร่รูไทล์
ก). ก่อนสังเคราะห์, ข). หลังสังเคราะห์ที่ 105 °C เวลา 24 ชั่วโมง

สำหรับในรูปที่ 3 และ 4 นั้นได้แสดงถึงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ตามลำดับ โดยที่รูปที่ 3 ก). เป็นภาพถ่ายของแร่รูไทล์ก่อนการสังเคราะห์ ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดใหญ่ แต่เมื่อนำไปทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมานั้นมีรูปร่างเป็นแท่งกลวง โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในและด้านนอกประมาณ 4-6 และ 8-10 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20-50 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3 ข). และ 4 ซึ่งปัจจุบันลักษณะโครงสร้างแบบท่อนาโนหรืออนุภาคแท่งนาโน-อนุภาคนาโนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง [6]

สารที่ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีขนาดของรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ประมาณ 3-5 นาโนเมตร สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนไททานิคที่วัดออกมาได้นั้น พบว่ามีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่รูไทล์) หลายเท่าตัวเลยทีเดียวพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และปริมาตรของรูพรุนนั้นวัดได้ประมาณ 144.79 ตร.ม./กรัม และ 1.0335 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ ในขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์อย่าง P25 มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ

50 ตร.ม./กรัม ดังตารางที่ 1 ซึ่งด้วยเหตุนี้จึงทำให้วัสดุนาโนนี้จะนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ได้ เช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก๊าซ และอื่นๆ



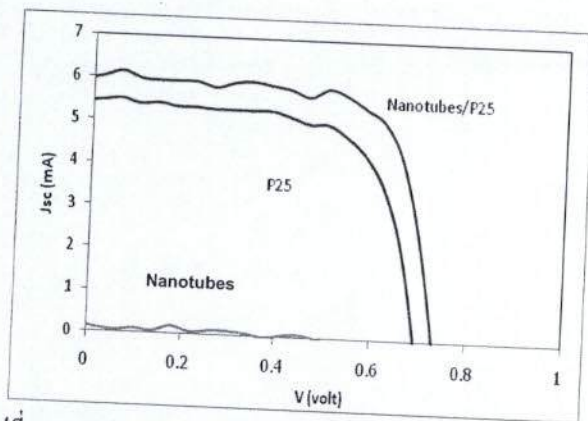
รูปที่ 4 แสดงภาพถ่าย TEM ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (BET surface area)

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.ม./กรัม)
แร่รูไทล์ (สารตั้งต้น)	~ 0
ท่อนาโนไททานิคจากแร่รูไทล์	144.79
ไททาเนียมไดออกไซด์ (P25)	~ 50

3.2 ประสิทธิภาพเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized Solar Cell, DSSCs)

หลังจากนำวัสดุท่อนาโน-อนุภาคนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์จากแร่รูไทล์ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงมาประยุกต์ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized Solar Cell, DSSCs) แล้วพบว่า เมื่อใช้ท่อนาโน-อนุภาคนาโนเป็นขั้วอิเล็กโทรดด้วยการให้อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจะให้ประสิทธิภาพของ DSSCs ที่ 3.16 % เมื่อทำการผสมวัสดุที่เตรียมได้กับไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P25) ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพมากกว่าเซลล์ที่ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P25) หรือเซลล์ที่ใช้สารตั้งต้น (แร่รูไทล์) เป็นขั้วอิเล็กโทรด ที่ให้ประสิทธิภาพประมาณ 2.56 % และ 0.04 % ตามลำดับ ดังรูปที่ 5 และตารางที่ 2 อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากวัสดุท่อนาโน-อนุภาคนาโนนั้นมีผลต่อการกระเจิงแสงและการเดินทางของอิเล็กตรอน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [9]



รูปที่ 5 กราฟ I-V curve ของสารตัวอย่างที่นำไปใช้ประกอบเซลล์โทรด

ตารางที่ 2 ค่าทางไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้สารตัวอย่างเป็นส่วนประกอบ

สารตัวอย่าง	V_{oc} (Volt)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	ประสิทธิภาพ η (%)
ท่อนาโน	0.45	0.14	0.59	0.04
ท่อนาโน- อนุภาคนาโน	0.74	6.01	0.71	3.16
โน/P25				
P25	0.68	5.43	0.69	2.56

4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า ท่อนาโน-อนุภาคนาโนสามารถสังเคราะห์จากแร่โครไซต์ได้โดยผ่านวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยสามารถยืนยันได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และส่องผ่าน (TEM) ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นหลายเท่าตัว และเมื่อนำวัสดุท่อนาโน-อนุภาคนาโนไปประยุกต์ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงสามารถให้ประสิทธิภาพ 3.16 % เมื่อทำการผสมวัสดุที่เตรียมได้กับไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P25) ทั้งนี้วัสดุนาโนที่เตรียมขึ้นได้นั้นเตรียมจากวัสดุตั้งต้นที่มีราคาถูกและหาซื้อได้ง่ายในประเทศไทยโดยวิธีที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากด้วยชุดดั่งอุปกรณ์ที่ออกแบบและผลิตในประเทศ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) รหัสโครงการ P-10-10794

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, "Titanium dioxide Photocatalysis", J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 1, 2000, pp. 1-21.
- [2] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", Nature, Vol. 414, 2001, pp. 338-344.
- [3] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, 1991, pp. 56-58.
- [4] T. Kasuga, "Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties", Thin Solid Films, Vol. 496, 2006, pp. 141-145.
- [5] H.H. Ou and S.L. Lo, "Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application", Separation and Purification Technology, Vol. 58, 2007, pp. 179-191.
- [6] 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, 2006, pp. 163-169.
- [7] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, and R. Kawahata, "Synthesis of titanate, TiO₂ (B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, 2005, pp. 3110-3116.
- [8] 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, Vol. 50, 2011, pp. 01BJ16-1-01BJ16-4
- [9] S. Chuangchote, T. Sagawa and S. Yoshikawa, "High Efficient Dye-sensitized Solar Cell Using TiO₂ Nanoparticles/Nanofibers as Photoelectrode", ACS Appl. Mater. Interface, Vol. 1, No. 5, 2009, pp. 1140-1143.

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.