



การเตรียมวัสดุท่อนาโนไททาเนตจากแร่ลูโคซีนของไทย

Preparation of Titanate Nanotubes from Thai Leucoxene Mineral

เดี่ยว อกัยราช^{1,2}, พินิจ เฉลยอาสน์³, ธนกร วิรุฬห์มงคล³, สรพงษ์ ภาสุปรีย์³ และ พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ¹

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

126 ถนนประชาอุทิศ แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

³ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

39 หมู่ 1 ถนนรังสิต-นครนายก ตำบลคลองหก อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12110

E-mail: sorapongp@yahoo.com*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนจากแร่ลูโคซีนของไทยโดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์รูปร่าง ขนาดและโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) จากการศึกษาพบว่า ท่อนาโนไททาเนตมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4-6 นาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกขนาด 8-10 นาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.2-1 ไมโครเมตร การเตรียมท่อนาโนจากแร่ลูโคซีนโดยวิธีการนี้ วิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากจากวัสดุราคาถูก เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และสามารถเตรียมได้เองภายในประเทศ

คำหลัก ไททาเนียมไดออกไซด์; ไฮโดรเทอร์มอล; ท่อนาโน

1. บทนำ

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ ในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ เช่น สี ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ เซรามิกทางไฟฟ้า เซ็นเซอร์ เป็นต้น [1-5] เมื่อวิทยาการด้านวิทยาศาสตร์นาโนและนาโนเทคโนโลยีมีความก้าวหน้ามากขึ้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีเตรียมไททาเนียให้มีขนาดระดับนาโนเมตร เช่น Sol-gel, Electro-spinning, Template Solid-State และ CVD เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน [6-10]

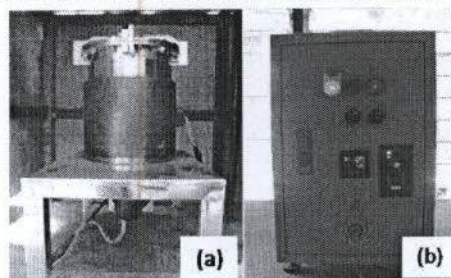
ปัจจุบันนักวิจัยทั่วโลกให้ความสนใจและความสำคัญอย่างยิ่งกับวัสดุนาโน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง วัสดุโครงสร้างแบบ 1 มิติ (One-dimensional Nanostructured Materials) เช่น ท่อนาโน เส้นใยนาโน ซึ่งมีสมบัติพิเศษหลายประการ เช่น สมบัติทางเคมี สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก เป็นต้น [1-5] แต่วัสดุนาโน ส่วนมากมีราคาค่อนข้างสูง บางอย่างต้องนำเข้าจากต่างประเทศและยังหาซื้อได้ยากในประเทศอีกด้วย

งานวิจัยนี้ ได้เลือกใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์วัสดุนาโนไททาเนต และเนื่องด้วยราคาที่สูงของอนุภาคนาโนที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ (P25) จึงเป็นที่มาในการนำแร่ลูโคซีนจากธรรมชาติ ซึ่งมีราคาถูกกว่าอนุภาคนาโนที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ประมาณ 50-100 เท่า (P25 ราคาประมาณ 3,000-5,000 บาท/กิโลกรัม แร่ลูโคซีนราคาประมาณ 20-30 บาท/กิโลกรัม) มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุนาโนไททาเนตด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและผลิตได้เองในประเทศ ในบทความทางวิชาการฉบับนี้ได้แสดงผลการศึกษา รูปร่าง ขนาดและโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนไททาเนตที่สังเคราะห์ได้

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์

การสังเคราะห์วัสดุนาโนไททาเนตในงานวิจัยนี้ ใช้แร่ลูโคซีนซึ่งเป็นวัสดุราคาถูกเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (อุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่ตั้งไว้ที่ชุดถังปฏิกรณ์) โดยใส่แร่ลูโคซีน (ที่ผ่านการบดแล้ว) ปริมาณ 10 กรัม ลงในสารละลายไฮเดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาตร 2,000 มิลลิลิตร แล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดถังปฏิกรณ์ ที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ณ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี (รูปที่ 1a-1b) และนำไปให้ความร้อนตามอุณหภูมิที่กำหนด เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งกวนสารตลอดเวลา



รูปที่ 1 ชุดถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ a) ถังปฏิกรณ์ b) ตู้ควบคุมอุณหภูมิและปรับรอบการหมุนของมอเตอร์



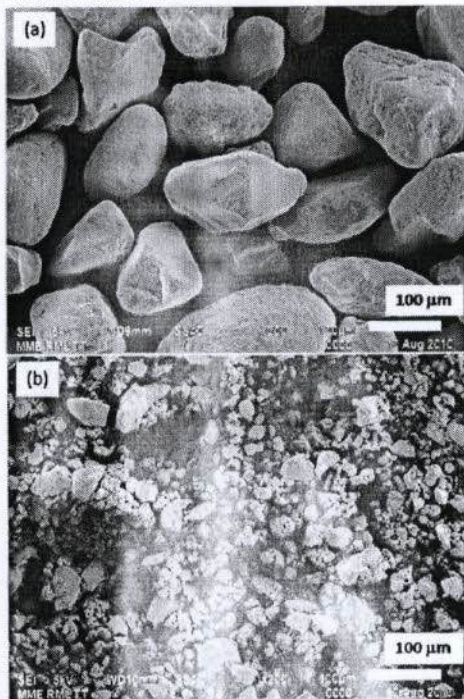
หลังจากการสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงนำสารออกมา ปั่นยวียงให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน (น้ำดีไอไอไนซ์) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2 การวิเคราะห์สมบัติ

โครงสร้างผลึกและเฟสของตัวอย่างสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD, PANalytical's X'Pert PRO MRD) โดยใช้แหล่งรังสีเอกซ์ คือ Cu K-Alpha ที่ 40 กิโลโวลต์ 30 มิลลิแอมแปร์ กราฟ (scan) ในช่วง 5-80 องศา ที่อัตราการกวาด (scan rate) 0.01 องศาต่อวินาที ส่วนลักษณะรูปร่างโครงสร้างและขนาดของวัสดุที่เตรียมได้นั้นสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JEOL JSM-6510) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEOL JEM-2010)

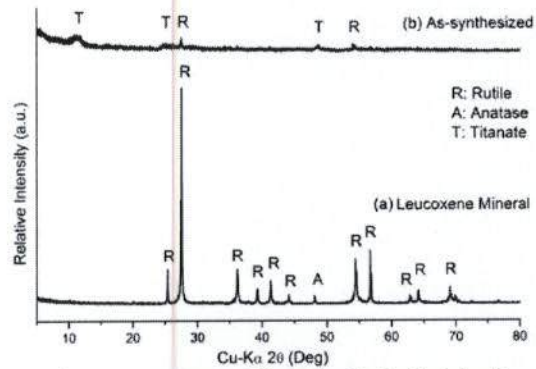
3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

เมื่อวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของแร่ลูโคซีนจากเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) มีส่วนประกอบหลัก คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) 93.013%



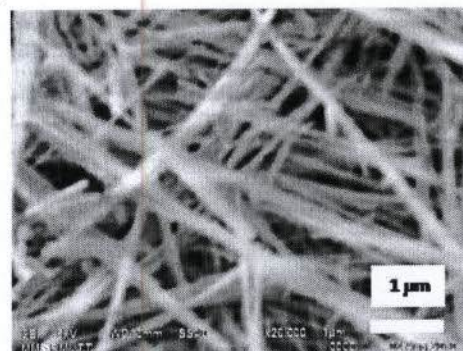
รูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 200 เท่า ของแร่ลูโคซีนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น a) ก่อนทำการบด และ b) หลังผ่านการบดแล้ว

เมื่อวิเคราะห์ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า อนุภาคเม็ดของแร่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 75-300 ไมโครเมตร (รูปที่ 2a.) จากนั้นนำแร่ลูโคซีนมาบด จะได้ผงแร่ลูโคซีนที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีน้ำตาลเข้ม เมื่อวิเคราะห์ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคเม็ดของแร่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-50 ไมโครเมตร (รูปที่ 2b.)



รูปที่ 3 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) a) แร่ลูโคซีน และ b) วัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

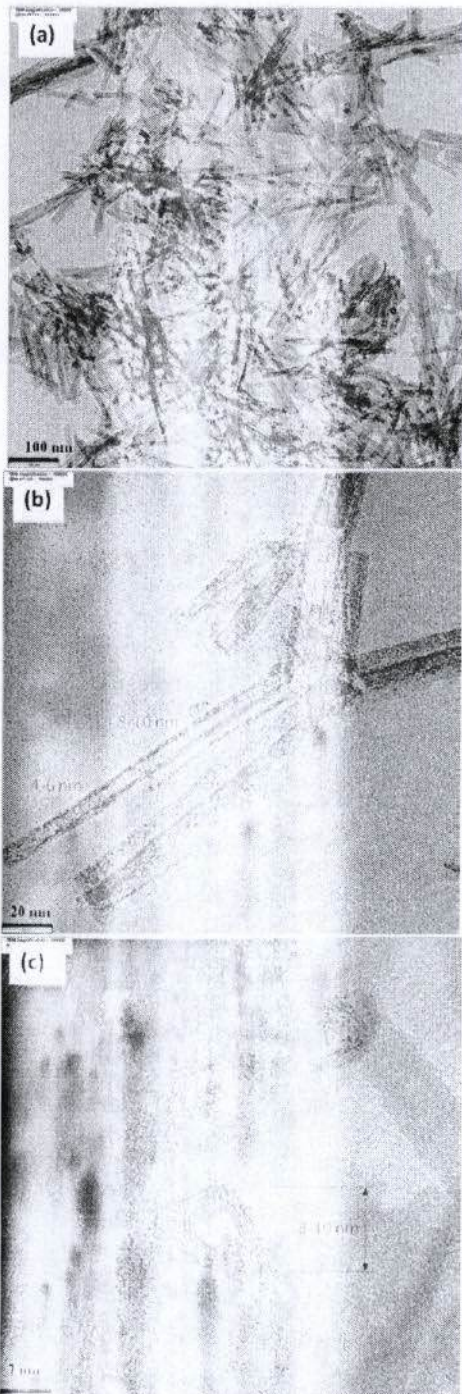
รูปที่ 3. แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าผงแร่ลูโคซีนซึ่งเป็นสารตั้งต้นประกอบด้วยโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์และโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส ส่วนสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์จะลดลงไปและเกิดโครงสร้างผลึกของไททาเนต ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ขึ้นมา [11-13] การเกิดไททาเนตนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ อันที่จริงไททาเนตนั้นประกอบด้วยชั้นของไททาเนตซึ่งขึ้นอยู่กับสภาวะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของโซเดียม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจก่อเกิดขึ้นในรูปของ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ และ $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง 2 กรณี [6, 14]



รูปที่ 4 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้



รูปที่ 4 ได้แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสารตัวอย่างหลังจากสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมามีลักษณะเป็นเส้นใย



รูปที่ 5 แสดงภาพสังเคราะห์ด้วย TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย a) 20,000 เท่า b) 100,000 และ c) 300,000 เท่า

รูปที่ 5a เป็นภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวอย่างที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 105 องศาเซลเซียส ที่กำลังขยายเท่ากับ 20,000 เท่า พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นท่อขนาดนาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.2-1 ไมโครเมตร (รูปที่ 5a) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4-6 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 8-10 นาโนเมตร (รูปที่ 5b-5c) การเกิดท่อนาโนนั้นเริ่มจากการที่โครงร่างผลึกของไททาเนียมกลายเป็นโครงร่างอสัณฐานแล้วแผ่ออกเป็นแผ่นจากนั้นเกิดการม้วนตัวกลายเป็นท่อในเวลาต่อมา ซึ่งกระบวนการเกิดของท่อนาโนนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีแบบอ่อนๆ จากนั้นโครงร่างผลึกของไททาเนียมเกิดการแตกสลายของพันธะ Ti-O ทำให้รูปร่างโครงสร้างของไททาเนียมเกิดความไม่แน่นอนหรือที่เรียกว่า "อสัณฐาน" (amorphous) แล้วจึงเกิดการสร้างพันธะขึ้นใหม่เป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ในระหว่างการทำสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [6, 14]

ปัจจุบันการเตรียมผงไททาเนียมไดออกไซด์จากแร่ที่มีส่วนผสมของไททาเนียมไดออกไซด์มากกว่า 90% เช่น แร่รูไทล์ หรือ แร่ลูโคซีน ด้วยกระบวนการคลอไรด์ (Chloride process) แต่มีข้อเสียก็คือ ต้นทุนจากเครื่องมือและวัสดุมีราคาสูง วิธีการเตรียมหรือการสังเคราะห์มีความยุ่งยาก หลายขั้นตอน และยังเกิดมลภาวะให้กับสิ่งแวดล้อม แต่วิธีไฮโดรเทอร์มอล ของเสีย คือ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า [11-13, 15]

4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนได้จากแร่ลูโคซีนโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยวัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแท่งกลวงมีขนาดนาโนเมตร มีความยาวประมาณ 0.2-1 ไมโครเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4-6 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 8-10 นาโนเมตร ทั้งนี้ท่อนาโนไททาเนตที่เตรียมขึ้นได้นี้เป็นวัสดุที่เตรียมขึ้นได้ง่ายและไม่มากขั้นตอน อีกทั้งเป็นการเตรียมจากวัสดุตั้งต้นที่มีราคาถูกในประเทศด้วยถึงปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างเองในประเทศ

กิตติกรรมประกาศ

บทความทางวิชาการนี้ได้รับ การสนับสนุนจาก สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) กลุ่มวิจัย Nanotechnology for textile and polymer research group (Nano TeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และบริษัท สิ้นแร่สาคร จำกัด

เอกสารอ้างอิง

- [1] Rao, C. N. R. and Nath, M. (2003) Inorganic nanotubes, *Dalton Trans.*, 1, pp. 1-24.



- [2] Patzke, G. R., Krumeich, F. and Nesper, R. (2002) Oxidic nanotubes and nanorods - anisotropic modules for a future nanotechnology, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, pp. 2446-2461.
- [3] Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P. (2001) Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science*, 292, pp. 1897-1899.
- [4] Pan, Z. W., Dai, Z. R. and Wang, Z. L. (2001) Nanobelts of semiconducting oxides, *Science*, 291, pp. 1947-1949.
- [5] Fujishima, A., Rao, T. N. and Tryk, D. A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, 1, pp. 1-21.
- [6] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., and Niihara, K. (1998) Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14, pp. 3160-3163.
- [7] Seo, D. S., Lee, J. K. and Kim, H. J. (2001) Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder, *Cryst. Growth*, 229, pp. 428-432.
- [8] Yuan, Z. Y., Zhou, W. and Su, B. L. (2002) Hierarchical interlinked structure of titanium oxide nanofibers, *Chem. Commun.*, 11, pp.1202-1203.
- [9] Zhang, Q., Gao, L., Sun, J. and Zheng, S. (2002) Preparation of long TiO_2 nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals, *Chem. Lett.*, 31, pp. 226-227.
- [10] Tsai, C. -C., and Teng, H., (2004) Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment, *Chem. Mater.*, 16, pp. 4352-4358.
- [11] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata. 2005. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *J. Mater. Res*; 20: 1063.
- [12] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, and R. Kawahata. 2005. Synthesis of titanate, TiO_2 (B) and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. *J. Solid State Chemistry*; 178: 3110-3116.
- [13] S. Pavasupree, N. Laosiripojana, S. Chuangchote, and T. Sagawa. 2011. Fabrication and utilization of titania nanofibers from natural leucosene mineral in photovoltaic applications. *Jpn. J. Appl. Phys*; 50: 01BJ16.
- [14] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K.Niihara, *Adv. Mater.* 11 (1999), 1307-1311.
- [15] U.S. Environmental Protection Agency, "Titanium Tetrachloride Production," from Report to Congress on Special Wastes from Mineral Processing, Vol. II, Office of Solid Waste, July (1990), p. 13-3.