

การเตรียมท่อนาโน-อนุภาคนาโนจากแร่ลูโคซีนของไทย

Preparation of Nanotubes-Nanoparticles from Thai Leucoxene Mineral

ธนกร วิรุพท์มงคล¹, พิสุทธิ์ เจริญรัตน์², ณัฐพร โภณานันท์², สรพงษ์ ภาสุปรีญ์^{1,*}

¹ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหะ, คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลล้านนา, คลอง hawk, ปทุมธานี 12110, ประเทศไทย

² ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ 10330, ประเทศไทย

Thanakorn Wirunmongkol¹, Pisut Charoenrat², Nattaporn Tananon², Sorapong Pavasupree^{1,*}

¹ Department of materials and metallurgical Engineering,

Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi,

Klong 6, Pathumthani 12110, Thailand

² Department of chemical Engineering, Faculty of Engineering,

Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

E-mail address: sorapongp@yahoo.com *

บทคัดย่อ

ปัจจุบันวัสดุไทยกานเนตและไททานไดออกไซด์มีการประยุกต์ใช้งานทางด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมอย่างแพร่หลาย เช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเสี้ยว้มไว้แสง วัสดุบำบัดน้ำเสีย วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก้าช และอื่นๆ ในงานวิจัยนี้ท่อนาโน-อนุภาคนาโน ถูกสังเคราะห์ขึ้นผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยการผสมแร่ลูโคซีนในโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 105 °C องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง รูปร่างขนาด โครงสร้างผลึกพื้นที่ผิวจำเพาะ ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เอกซ์เรย์ดิฟฟรากชัน (XRD) และเครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) จากการศึกษาพบว่าท่อนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในอยู่ประมาณ 8 - 10 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในอยู่ประมาณ 3 - 4 นาโนเมตร และมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20-50 นาโนเมตร ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) และปริมาตรรูพorus ประมาณ 144.79 ตร.ม./กรัม และ 1.0335 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ ซึ่งวิธีการเตรียมนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ยุ่งยากสำหรับวัสดุท่อนาโน-อนุภาคนาโนจากวัสดุราคากู๊ด ด้วยชุดถังปั๊กอร์น์ที่ออกแบบและผลิตขึ้นเองในประเทศไทย

คำสำคัญ : ท่อนาโน; ไฮโดรเทอร์มัล; ไทยกานเนต; ไททานไดออกไซด์

Abstract

Titanate and TiO_2 have been widely used for energy and environment applications such as a semiconductor in dye-sensitized solar cell, water treatment materials, catalysts, gas sensors, and so on. In this study, nanotubes-nanoparticles were synthesized via hydrothermal method from Leucoxene in 10M NaOH at 105 °C for 24 h. The shape, size, crystalline structures and specific surface areas of the prepared samples 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 nanotubes had an average outer diameter of around 8–10 nm, the inner diameter around 3–4 nm, and particles size around 20–50 nm. The BET surface area and pore volume of the prepared sample were about $144.79 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1.0335 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. This preparation method provides a simple route to fabricate nanotubes-nanoparticles from low-cost raw material using autoclave, which is authors' own design and is manufactured in Thailand.

Keywords : Nanotubes; Hydrothermal; Titanate; TiO_2

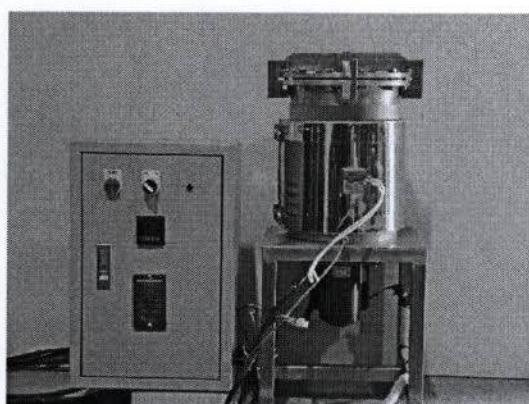
1. บทนำ

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมานี้ การเตรียมวัสดุขนาดนาโนจากไทยเนื่ยมได้ออกไซด์และไททานเนตนั้นได้รับความสนใจอย่างหลาภกหลาย อันเนื่องมาจากการที่ตัวมันมีสมบัติพิเศษในหลายๆ ด้าน อีกทั้งยังนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้อย่างมาก many อาทิเช่น วัสดุทึ่งด้านในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีบั้มไวแสง วัสดุปั๊บดันน้ำเสีย วัสดุด้วยเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก้าช เป็นต้น [1-2] ยังไปกว่านั้น จากการค้นพบคาร์บอนที่มีโครงสร้างระดับนาโนในน้ำเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ทำให้บรรดาหักวิจัยหันมาสนใจ การวิจัยพัฒนาวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโน ดังนั้นการค้นคว้าวิจัยไทยเนื่ยมได้ออกไซด์และไททานเนตระดับนาโน[4-8] จึงเพิ่มมากขึ้นมา เพราะจากสมบัติพิเศษ คือ การมีพื้นที่ผิวสูง ความสามารถในการแยกเปลี่ยนไออกอน และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง[1-3,9-12] จึงทำให้เป็นที่ดึงดูดและสนใจของนักวิจัยในการศึกษาและพัฒนา โดยในปัจจุบันมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ไทยเนื่ยมได้ออกไซต์ระดับนาโนหลายวิธี เช่น วิธีโซล-เจล วิธีอิเล็กโทรเดโพซิชัน และวิธีไฮโดรเทอร์มัล เป็นต้น [10]

ในงานวิจัยนี้ได้นำเอาแร่ลูโคชินในประเทศไทยที่มีรากถูกกว่า งานวิจัยก่อนหน้านี้ [13-15] มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลในสารละลายอัลคาไลน์โดยใช้ชุดถังปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างขึ้นเองในประเทศไทย ซึ่งน่าจะเป็นทางเลือกใหม่อีกทางหนึ่งในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้อย่างหลากหลายในอนาคต

2. วิธีการทดลอง

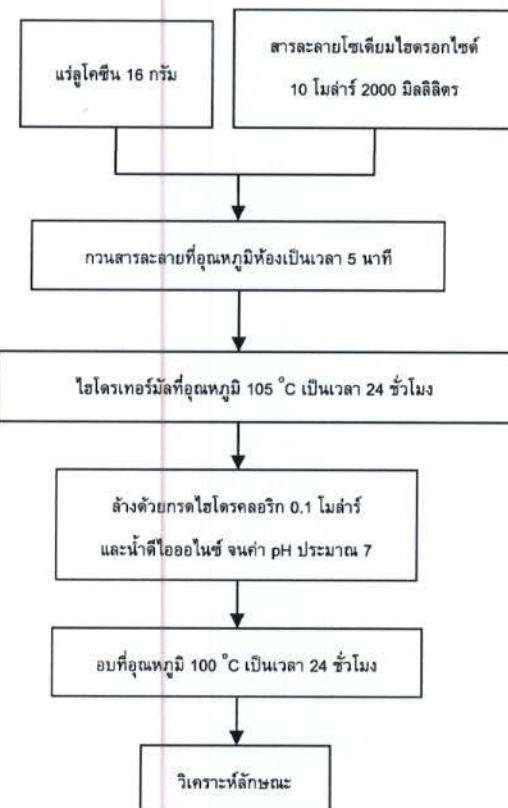
2.1 การสังเคราะห์



รูปที่ 1 รูปชุดถังปฏิกิริยา

แร่ลูโคชินขนาด 16 กรัม จะถูกผสมลงในสารละลายไฮเดรียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาณ 2000 มิลลิลิตร จากนั้นสารละลายจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากกวนสารเหลวจะถูกนำไปกวนที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังปฏิกิริยาที่ทำด้วยสแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอนอยู่ภายในที่ออกแบบและสร้างขึ้นเอง ภาควิชาชีวกรรมวัสดุและโลหการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ดังรูปที่ 1 และนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งกวนสารอยู่ตลอดเวลา หลังจากสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้วจึงนำสารออกมายังที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารไปล้างกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำประปาจากไฮอน (น้ำดื่มօอินช์) กระหงมีค่าความเป็นกรด-ด่างประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2



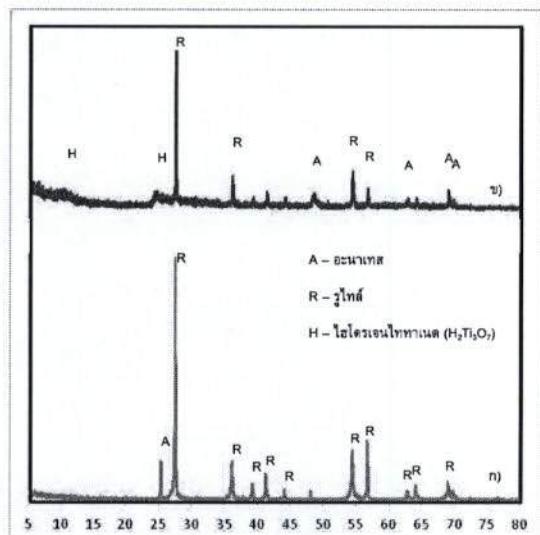
รูปที่ 2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมท่อนาโนจากแร่ลูโคชิน

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ

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

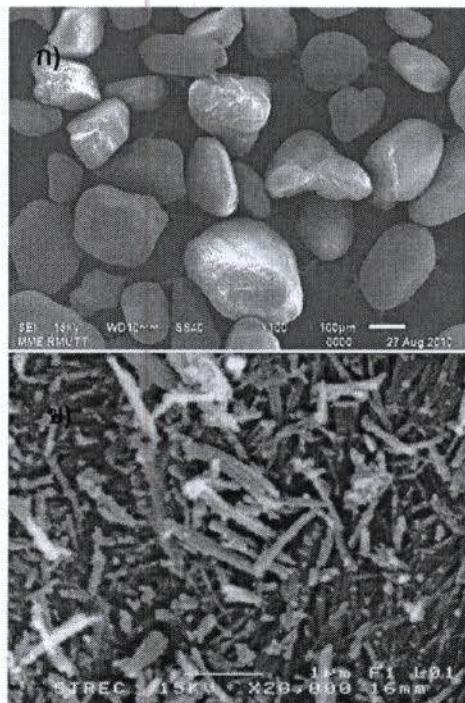
3. ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 สมบัติของท่อนาโน่ที่เตรียมได้

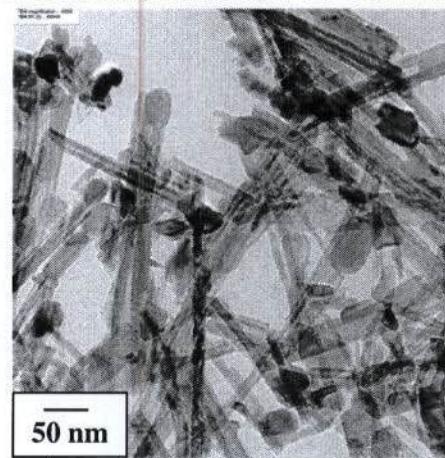


รูปที่ 3 กราฟจากเครื่อง XRD ของแร่โลโคซีน ก). ก่อนสังเคราะห์ และ ข). สังเคราะห์ที่ 105°C เวลา 24 ชั่วโมง

รูปที่ 3 ก) แสดงกราฟวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไฟฟ์แพร์กัช (XRD) พบว่าแร่โลโคซีนซึ่งเป็นสารดั้งเดิมและลักษณะโครงสร้างหลักส่วนใหญ่แบบบรูไท์ ส่วนแร่โลโคซีนที่สังเคราะห์แล้วที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงพบว่าจะเกิดโครงสร้างผลึกของไททาเนตขึ้นมา ซึ่งกระบวนการเกิดของท่อนาโน่ไททาเนตนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมี จากนั้นโครงสร้างร่างผลึกของไททาเนตนี้นั้นเกิดการแตกสลายของพันธะ $\text{Ti}-\text{O}$ ทำให้มีรูปร่างโครงสร้างของไททาเนตใหม่เป็น $\text{Ti}-\text{O}-\text{Na}$ หรือ $\text{Ti}-\text{OH}$ ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเกิดห่อนาโน่ไททาเนตนั้นจะเกิดขึ้นหลังจากการถังด้วยกรดและน้ำ โดยการเกิดห่อนาโน่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และเวลาในการสังเคราะห์ อันที่จริงห่อนาโน่นั้นจะเป็นไปตามนี้ $\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง 2 กรณี [4] ซึ่งกรดที่นำมาถังนั้นมีบทบาทสำคัญต่อการหลงของไอออนโซเดียม ยิ่งใช้กรดที่มีความเป็นกรดต่ำสูง จำนวนไอออนโซเดียมที่หลงเหลือ ก็จะลดน้อยลงไปตามลำดับ และจากการทดลองที่นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนไฟฟ์แพร์กัช (XRD) จะเห็นได้ว่ากราฟที่ได้นั้นแสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกของไฮโดรเจนไททาเนต ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) และบรูไท์ หลังจากการสังเคราะห์ ดังรูปที่ 3 ข)



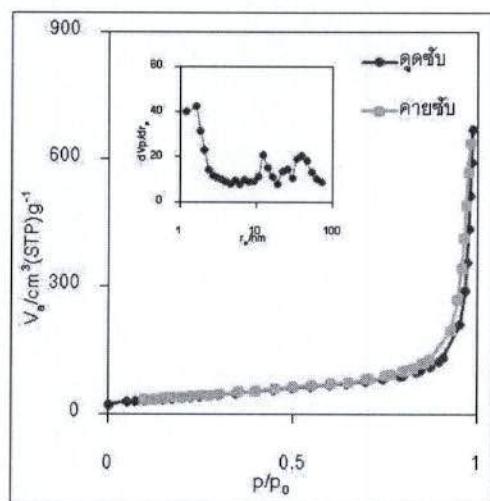
รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของแร่โลโคซีน ก). ก่อนสังเคราะห์, ข). หลังสังเคราะห์ที่ 105°C เวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 5 แสดงภาพถ่าย TEM ของวัสดุ nano ที่เตรียมได้ สำหรับในรูปที่ 4 และ 5 นั้นได้แสดงถึงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องการดู (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ตามลำดับ โดยที่รูปที่ 4 ก) เป็นภาพถ่ายของแร่โลโคซีนก่อนการสังเคราะห์ ซึ่งมีลักษณะเป็นกรงกลมขนาดใหญ่ แต่เมื่อนำไปทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮดรอกซิมัลติอุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ด้วยวิธีการที่เตรียมขึ้นมาหัวนี้มีรูปร่างเป็นแท่งกลวง โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในและด้านนอกประมาณ 4-6 และ 8-10 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20-50 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4 ข). และ 5 ซึ่งปัจจุบันลักษณะโครงสร้างแบบห่อนาโน่หรืออนุภาคแท่งห่อนาโน่-อนุภาคนาโนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเชลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีบัมไวแสง [6]

รูปที่ 6 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของสารตัวอย่าง ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเกอร์มัลท์อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยที่สารที่ตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีขนาดของรูพรุนกว้างใหญ่ อยู่ที่ประมาณ 3-5 นาโนเมตร สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วย เทคนิค BET และปริมาตรของรูพรุนกว้างได้ประมาณ 144.79 ตร.ม./กรัม และ 1.0335 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ นอกจากนี้วงจรอีสเทอร์ ชีฟของสารตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นแสดงลักษณะของรูพรุนแบบเมโซ พอร์ (2-50 นาโนเมตร)

สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนไททาเนดที่วัดออกมาก ได้นั้น พบว่ามีค่ามากกว่าสารตั้งต้น(แร่สูโคลิน)หลายเท่าตัวเลย ที่เดียว ในขณะที่ไททาเนียเชิงพาณิชย์อย่าง P25 มีพื้นที่ผิว จำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม./กรัม ดังตารางที่ 1 ซึ่งด้วยเหตุนี้จึง ทำให้วัสดุที่ได้จากการหั่นตัดน้ำหนักติดตันต่อตัวอย่างได้ เช่น วัสดุกึ่งตัวในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสง วัสดุตัวเร่ง ปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก้าช และอื่นๆ



รูปที่ 6 กราฟแสดงไอโซเทอร์มการดูดซับคายซับของวัสดุท่อนาโนไททาเนดจากแร่สูโคลิน

ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (BET surface area)

สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตร.ม./กรัม)
แร่สูโคลิน (สารตั้งต้น)	~ 0
ท่อนาโนไททาเนดจากแร่สูโคลิน	144.79
ไททาเนียเชิงพาณิชย์ (P25)	~ 50

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสรุปได้ว่า ท่อนาโน-อุนาวนะสามารถ สามารถสังเคราะห์จากแร่สูโคลินได้โดยผ่านวิธีไฮโดรเกอร์มัลท์ที่ อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยสามารถ ยืนยันได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง การดูด(SEM) และส่องผ่าน(TEM) ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้น มี พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นหลายเท่าตัว ทั้งนี้สอดคล้องในที่เตรียมเข้าได้ ด้วยวัสดุดังต้นที่มีรากฐานในประเทศไทยโดยวิธีที่ไม่ซับซ้อน ยุ่งยากด้วยชุดดังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและผลิตในประเทศไทย

5. กิตติกรรมประการ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจาก ศูนย์นวัตกรรมโลหะ แม่ชีชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) รหัสโครงการ P-10-10794 และแร่สูโคลินจากบริษัท สินแกรนด์ จำกัด

เอกสารอ้างอิง

- [1] Grätzel, M. 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4: 145-153.
- [2] Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, : 338-344.
- [3] Guo, Y., Lee, N.H., Oh, H.J., Yoon, C. R., Park, K.S., Lee, W.H., Li, Y., Lee, H.G., Lee, K.S. and Kim, S.J. 2008. Preparation of titanate nanotube thin film using hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 516: 8363-8371.
- [4] Kasuga, T. 2006. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, 496: 141-145.
- [5] Ngamsinlapasathian, S., Sakulkhaemaruethai, S., Pavasupree, S., Kitiyanan, A., Seethawong, T., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2004. Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164: 145-151.
- [6] Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Nakajima, M., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2006. Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO_2 with mesoporous structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184: 163-169.

- [7] Pavasupree, S., Jitputti, J., Ngamsinlapasathian, S. 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.
- [8] Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2007. Preparation and characterization of high surface area nanosheet titania with mesoporous structure. Materials Letters, 61: 2973-2977.
- [9] Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354: 56-58.
- [10] Ou, H.H. and Lo, S.L. 2007. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. Separation and Purification Technology, 58: 179-191.
- [11] Wang, Y.Q., Yu, X.J. and Sun, D.Z. 2007. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of $TiO_{2-x}N_x$ nanocatalyst. Journal of Hazardous Materials, 144: 328-333.
- [12] Byrappa, K. and Adschari, T. 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53: 117-166.
- [13] Kasuga, T., Hiramatu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Niihara, K. 1999. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. Advanced Materials, 11: 1307-1311.
- [14] Uchida, S., Chiba, R., Tomiha, M., Masaki, N. and Shirai, M. 2002. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell. Electrochemistry, 70: 418-420.
- [15] Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y., and Yoshikawa, S. 2008. Synthesis of TiO_2 Nanotubes and Its Photocatalytic Activity for H₂ Evolution. Japanese Journal of Applied Physics, 47: 751-756.