

การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติวัสดุนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO

Preparation and Characterization of Nanocomposites TiO_2/ZnO

ปวีณา เหลลากุล¹, พรสวรรค์ ศรีคำ²

Paveena Laokul¹, Pornsawan Siakm²

บทคัดย่อ

วัสดุนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO ที่มีสัดส่วนโดยโมล $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ เป็น 1:1 และ 4:1 ถูกเตรียมด้วยวิธีรีเวิร์สไมเซลล์ไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AOT เป็นสารลดแรงตึงผิว สารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิค TG-DTA XRD TEM SAED และ EDX จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวอย่าง TiO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาทาส ส่วนสารคอมโพสิตประกอบด้วยโครงสร้างผลึกของ TiO_2 แบบผสมระหว่างอะนาทาสและรูไทล์ ZnO และ ZnTiO_3 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า ปริมาณของ ZnO ที่มากขึ้นส่งผลให้ TiO_2 สามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้ง่ายขึ้น จากรูปถ่าย TEM พบว่า ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700°C สารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโนเมตร เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่า อนุภาค TiO_2 มีรูปร่างไม่แน่นอน ส่วนสารคอมโพสิตมีรูปร่างทั้งแบบแท่งและเรขาคณิตหลายเหลี่ยม อนุภาคนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO ที่เตรียมได้คาดว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อบำบัดน้ำเสียได้

คำสำคัญ: นาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO ไมโครอิมัลชัน โครงสร้างทางจุลภาค สัณฐานวิทยา

Abstract

Nanocomposites of TiO_2/ZnO with mole ratios $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ of 1:1 and 4:1 were prepared by reverse micelle microemulsion method using AOT as a surfactant. The obtained samples were analyzed by TG-DTA, XRD, TEM, SAED and EDX techniques. The XRD spectra indicated that the TiO_2 sample was an anatase crystal structure. In the composite samples, the diffraction patterns showed the combination of three phases: anatase and/or rutile TiO_2 , ZnO and ZnTiO_3 . An increase in the ZnO content can support the formation of the TiO_2 rutile structure. From TEM technique, the particle sizes of all the calcined samples were in nanometer scale. The morphology of the particles was investigated by TEM and the result showed that the TiO_2 sample had irregular shaped particles while the composite samples had rod and polygon geometry particles. The obtained nanocomposites of TiO_2/ZnO have the potential to be used in the photocatalysis process for wastewater treatment.

Keywords: nanocomposites TiO_2/ZnO , microemulsion, microstructure, morphology

¹อาจารย์, ²นิสิตปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

¹ Lecturer, ² Undergraduate student, Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Mahasarakham 44150, Thailand

บทนำ

ปัญหาน้ำเสียเป็นปัญหาที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมซึ่งนับวันยิ่งจะทวีความรุนแรงเพิ่มมากขึ้นตามการขยายตัวของโรงงานอุตสาหกรรมและชุมชนที่อยู่อาศัย จากปัญหาที่เกิดขึ้นจึงได้มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาวิธีการบำบัดและกำจัดน้ำเสียโดยอาศัยกระบวนการทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) เป็นอีกกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีแบบหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการแก้ปัญหามลภาวะทางน้ำ โดยอาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาในสารกึ่งตัวนำซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ปลอมปนอยู่ในน้ำเสีย¹

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีความสนใจจากนักวิจัยอย่างมากเนื่องจากมีราคาถูก สังเคราะห์ได้ง่าย และมีอัตรา-การเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว¹ อย่างไรก็ตาม TiO_2 ยังมีข้อด้อยสำหรับการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงคือ ต้องอาศัยพลังงานแสงในย่านยูวีในการเกิดปฏิกิริยา² ซึ่งพลังงานในย่านดังกล่าวมีอยู่เพียงร้อยละ 3 - 4 ของแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังพื้นโลกเท่านั้น³ จากข้อจำกัดดังกล่าวจึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาคุณสมบัติของ TiO_2 เพื่อให้สามารถนำมาใช้กับแสงขาวได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น นอกจากนี้ TiO_2 แล้ว ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ก็เป็นสารกึ่งตัวนำอีกชนิดหนึ่งที่มีช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ TiO_2 โดยพบว่า ซิงค์ออกไซด์เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการบำบัดมลพิษในสิ่งแวดล้อมด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าการนำ TiO_2 ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรมาผสมกับ ZnO ในรูปแบบของคอมโพสิตที่มีการควบคุมขนาดอนุภาคฝังให้อยู่ในระดับ

นาโนเมตรนั้นจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการเร่ง-ปฏิกิริยาด้วยแสงได้

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมวัสดุผงนาโน TiO_2 และวัสดุผงนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO โดยเน้นศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมลระหว่าง TiO_2 กับ ZnO ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยเลือกศึกษาสารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนโดยโมล $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ เป็น 1:1 (T1Z1) และ 4:1 (T4Z1) เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผงคือวิธีวีร์สไมเซลล์ ไมโครอิมัลชัน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคได้เป็นอย่างดี⁴ ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ TG-DTA XRD TEM SEAD และ EDX

วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุนาโน TiO_2 และวัสดุนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO โดยวิธีวีร์สไมเซลล์ ไมโครอิมัลชัน ได้แก่ titanium tetraisopropoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, TTIP, 98%, Sigma-aldrich) ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2 , 98%) n-hexane (C_6H_{14} , AR grade, 97.0%, BDH) dioctylsulfosuccinate sodium salt ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7$, AOT, 98%, Sigma-aldrich) เป็นสารลดแรงตึงผิว และ sodium hydroxide (NaOH , 99%, BDH-PROLABO Belgium) ในการทดลองได้ทำการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง โดยเตรียมอิมัลชัน (ME) 2 ชุด คือ ME-1 และ ME-2 ตามลำดับ โดย ME-1 ประกอบด้วย AOT n-hexane และสารละลาย NaOH (0.5 M) และ ME-2 ประกอบด้วย AOT n-hexane และ TTIP จากนั้นเท ME-2 ใส่ลงใน ME-1 แล้วนำไปคนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นใส่ ZnCl_2 ลงไป แล้วคนอย่างต่อเนื่องอีก 20 นาที จากนั้นทำการแยกตะกอน โดยใช้เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifugation) ที่ความเร็ว 15,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงล้างตะกอนโดยใช้น้ำ

กลั่นและเมทานอล (methanol, CH_3OH) หลายๆ ครั้ง จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TG-DTA (Pyris Diamond 6300, Perkin Elmer) สมบัติทางผลึกวิทยาถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD (D8 thaser, Bruker) และสมบัติทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างทางจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีถูกศึกษาด้วยเทคนิค TEM SAED และ EDX (Tecnai G² 20 stwin, FEI)

ผลการทดลอง

1. ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA

จากการศึกษาสารตัวอย่าง TiO_2 T1Z1 และ T4Z1 ด้วยเทคนิค TG-DTA พบว่า มวลของสารตัวอย่างลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจากอุณหภูมิห้องและมีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 450 480 และ 465°C ตามลำดับ การลดลงของมวลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ สำหรับการคงที่ของมวลหลังจากอุณหภูมิ 450 480 และ 465°C นั้นสามารถตีความได้ว่าสารตัวอย่างจะสามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของแข็งได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 450 480 และ 465°C สำหรับ TiO_2 T1Z1 และ T4Z1 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบปฏิกิริยาแบบการคายพลังงานของสารตัวอย่างเกิดขึ้นที่อุณหภูมิในช่วง 270 - 280°C ซึ่งอธิบายได้ว่าเกิดจากการสลายตัวของสารลดแรงตึงผิวและสารตกค้างที่มีกลุ่มไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ยังพบ การคายพลังงานที่อุณหภูมิ 620 670 และ 685°C สำหรับ TiO_2 T1Z1 และ T4Z1 ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากออสติฐานไปเป็นผลึกแบบอะนาเทสอย่างสมบูรณ์ ตัวอย่างกราฟที่ได้จาก

การศึกษสมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง T4Z1 ด้วยเทคนิค TG-DTA ถูกแสดงไว้ใน Figure 1

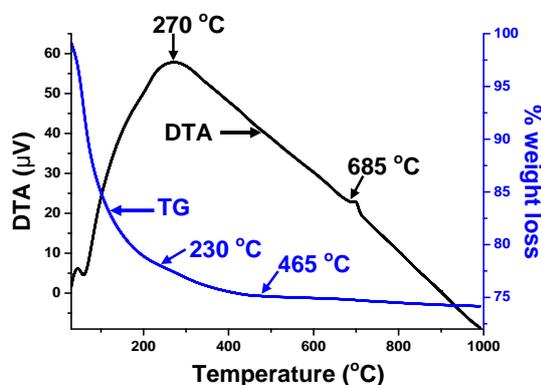


Figure 1 TG-DTA curves of the T4Z1 sample

จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค TG-DTA จึงเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ TiO_2 ที่ 400 500 600 และ 700°C และสารคอมโพสิตที่ 400 500 600 700 และ 800°C โดยใช้เวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและสมบัติพื้นฐานของสารตัวอย่าง

2. ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ของตัวอย่าง TiO_2 พบว่า สารตัวอย่างสามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส (JCPDS no. 21-1272) ได้อย่างสมบูรณ์ได้เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700°C เมื่อคำนวณหาขนาดผลึกจากสมการเชอร์เรอร์ พบว่า ขนาดผลึกมีค่าประมาณ 8.6 nm ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ข้างต้นสอดคล้องกับ TG-DTA กล่าวคือ การคายพลังงานที่อุณหภูมิ 620°C เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากออสติฐานไปเป็นผลึกของแข็ง ดังนั้นการเลือกใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 700°C จึงสามารถทำให้เกิดผลึกแบบเตตระโกนอลของ TiO_2 ได้อย่างสมบูรณ์

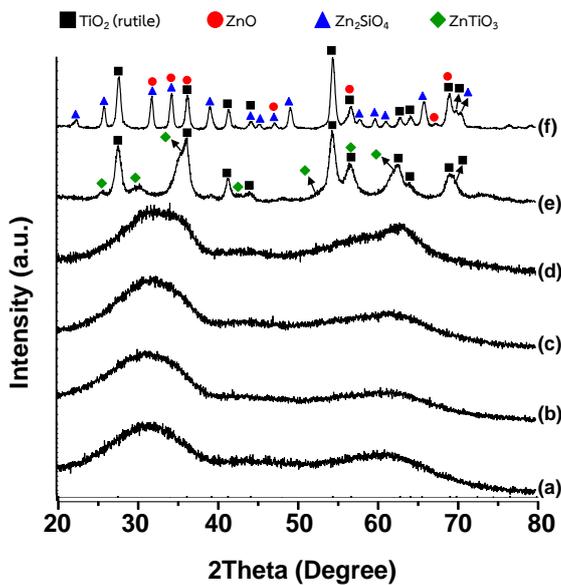


Figure 2 XRD patterns of T1Z1 samples (a) precursor powder and the samples calcined at (b) 400 (c) 500 (d) 600 (e) 700 and (f) 800°C

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง T1Z1 ใน Figure 2 พบว่า เมื่อแคลไซน์ตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700°C สารตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ส่วนสารตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เริ่มก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึก TiO_2 แบบรูไทล์ (JCPDS no. 21-1276) และ ZnTiO_3 (JCPDS no. 39-0190) เกิดขึ้น เมื่อแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800°C พบว่า สารตัวอย่างมีการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึก TiO_2 แบบรูไทล์ ZnO (JCPDS no. 36-1451) และ Zn_2SiO_4 (JCPDS no. 37-1485) โดยพบว่า พีคการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 700 และ 800°C มีความคมชัดมากซึ่งบ่งบอกให้รู้ว่า สารตัวอย่างมีความเป็นผลึกสูง นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ไอออนของ Ti Zn และ O จะก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของ ZnTiO_3 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 800°C ไอออนของ Zn และ O จะก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบ ZnO รวมทั้ง Zn Si และ O ก็จะทำตัวเป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบ Zn_2SiO_4 โดยเฟสของ TiO_2

ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ทั้งหมด โดยไม่ปรากฏโครงสร้างแบบอะนาเทส แต่อย่างไรก็ตาม ผลที่เกิดขึ้นนี้แตกต่างจากตัวอย่าง TiO_2 ที่มีการก่อตัวเป็นโครงสร้างอะนาเทสเท่านั้น ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า ZnO ที่ผสมเข้าไปในตัวอย่าง T1Z1 สามารถช่วยให้เกิดการก่อตัวของ TiO_2 แบบรูไทล์ได้ง่ายขึ้น⁵ อย่างไรก็ตาม สารตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C นั้นไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้เนื่องจากตำแหน่งของพีคหลักมีการซ้อนทับกับพีคของโครงสร้างผลึกชนิดอื่นทำให้ไม่สามารถหาความกว้างของพีคซึ่งต้องนำไปใช้ในการคำนวณหาขนาดผลึกได้

เมื่อคำนวณร้อยละทางโครงสร้างของสารประกอบในคอมโพสิตโดยวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณอย่างง่ายจากเทคนิค XRD⁶ พบว่า ตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C มีโครงสร้างของ TiO_2 แบบรูไทล์ ร้อยละ 64.48 และ ZnTiO_3 ร้อยละ 35.52 และตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C มีโครงสร้าง TiO_2 แบบรูไทล์ Zn_2SiO_4 และ ZnO คิดเป็นร้อยละ 49.12 27.60 และ 23.28 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณา Figure 3 ซึ่งแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง T4Z1 พบว่า สารตัวอย่างมีการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของแข็งที่สมบูรณ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800°C ภายหลังจากแคลไซน์ที่ 700°C พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึก TiO_2 แบบผสมทั้งอะนาเทสและรูไทล์ และ ZnTiO_3 เมื่อแคลไซน์ที่ 800°C พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้าง TiO_2 แบบรูไทล์ ZnO และ Zn_2SiO_4 สำหรับการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบ ZnTiO_3 ZnO และ Zn_2SiO_4 มีแนวโน้มเช่นเดียวกับ T1Z1 กล่าวคือ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C พบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ ZnTiO_3 แต่เมื่อ

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C มีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น TiO_2 , ZnO และ Zn_2SiO_4

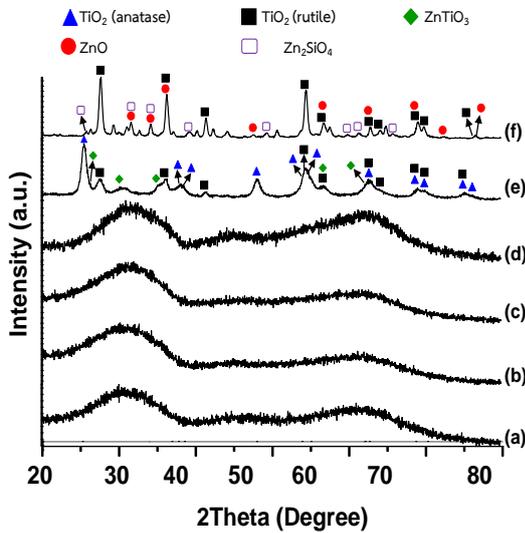


Figure 3 XRD patterns of T4Z1 samples (a) precursor powder and the samples calcined at (b) 400 (c) 500 (d) 600 (e) 700 and (f) 800°C

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกพบว่า สารตัวอย่าง T1Z1 มีความแตกต่างจาก T4Z1 นั่นคือ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ในตัวอย่าง T1Z1 พบ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์เพียงโครงสร้างเดียว ในขณะที่สารตัวอย่าง T4Z1 พบ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผสมทั้งแบบอะนาเทสและรูไทล์ ความแตกต่างของโครงสร้างที่พบในสารตัวอย่างทั้งสองแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลของ TiO_2 และ ZnO ที่แตกต่างกันส่งผลต่อการก่อโครงสร้างของ TiO_2 กล่าวคือ สารตัวอย่างที่มีปริมาณ TiO_2 มากกว่าจะก่อตัวเป็นโครงสร้างแบบอะนาเทส ในขณะที่ ZnO ที่ผสมเข้าไปนั้นเป็นตัวช่วยสนับสนุนการก่อตัวเป็น TiO_2 โครงสร้างแบบรูไทล์ ฉะนั้น สารตัวอย่างที่มีปริมาณของ ZnO มาก จึงสามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ได้มากกว่า⁵

สำหรับสารตัวอย่าง T4Z1 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C มีขนาดผลึกประมาณ 69.0 และ 34.7 nm ซึ่งคำนวณจากพีคที่มุม 2 θ ประมาณ 25.4 และ 27.7° สำหรับ TiO_2 โครงสร้างแบบ

อะนาเทส และรูไทล์ตามลำดับ สำหรับสารตัวอย่างที่แคลไซน์ที่ 800°C ขนาดผลึกของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์มีค่าประมาณ 83.5 nm โดยคำนวณจากพีคที่มุม 2 θ ประมาณ 27.7° ทั้งนี้ ZnTiO_3 (ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C) ZnO และ Zn_2SiO_4 (ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C) ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกจากสมการเชอร์เรอร์ได้ เนื่องจากพีคหลักไม่สามารถระบุความกว้างที่แท้จริงของพีคได้

จากการวิเคราะห์ขนาดผลึกของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ของตัวอย่าง T4Z1 ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800°C พบว่า เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดผลึกจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 34.7 เป็น 50.5 nm การเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่เกิดขึ้นนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hong และคณะ⁷ และงานวิจัยของ Lee และคณะ⁸ ที่ได้รายงานว่า เมื่อแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการเชอร์เรอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย

จากผลการคำนวณร้อยละทางโครงสร้างของสารประกอบในคอมโพสิตโดยวิธีการวิเคราะห์เชิงปริมาณอย่างง่ายจากเทคนิค XRD พบว่า ตัวอย่าง T4Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C มีโครงสร้างของ TiO_2 แบบอะนาเทส รูไทล์ และ ZnTiO_3 คิดเป็นร้อยละ 66.35 21.25 และ 12.40 ตามลำดับ และตัวอย่าง T4Z1 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C มี TiO_2 โครงสร้างแบบรูไทล์ Zn_2SiO_4 และ ZnO คิดเป็นร้อยละ 55.35 20.56 และ 24.10 ตามลำดับ

3. ผลการศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างทางจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค TEM SAED และ EDX

เมื่อพิจารณา Figure 4 ซึ่งแสดงภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือกหรือ SAED ของสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 700 และ 800°C

พบว่า สารที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีลวดลายการเลี้ยวเบนแบบวงแหวนที่บ่งชี้ว่าอนุภาคนั้นเป็นพหุผลึก จาก Figure 4(a) พบว่าสารตัวอย่าง TiO_2 ที่แคลไซน์ที่ 700°C มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคขนาดเล็กมากเกาะกันอย่างหนาแน่น เมื่อพิจารณารูปแบบ SAED ใน Figure 4(b) พบว่าเกิดแถบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ TiO_2 โครงสร้างแบบอะนาเทส

พิจารณาจากรูป TEM ดังแสดงใน Figure 4(c) พบว่า อนุภาคสารตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 16.3 nm เมื่อเปรียบเทียบกับ Figure 4(a) จะเห็นว่า อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่า ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากขนาดอนุภาคของตัวอย่าง T1Z1 ที่ใหญ่กว่าตัวอย่าง TiO_2 เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SAED ใน Figure 4(d) พบว่าลวดลายการเลี้ยวเบนมีความเข้มของจุดและแถบการเลี้ยวเบนที่ชัดเจนกว่าของตัวอย่าง TiO_2 ซึ่งอาจตีความได้ว่าเป็นผลมาจากขนาดผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่าจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนนี้สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนที่เกิดจาก TiO_2 โครงสร้างแบบรูไทล์ เมื่อพิจารณาภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C ใน Figure 4(e) พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างเรขาคณิตแบบหลายเหลี่ยม และมีรูปร่างแบบแท่งปะปนอยู่บ้างเล็กน้อย สำหรับรูปร่างหลายเหลี่ยมมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 34.3 nm ส่วนรูปร่างแบบแท่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 17.1 nm จากรูปในบริเวณเครื่องหมายวงกลมจะสามารถสังเกตเห็นริ้วของระนาบแลตทิซ (lattice fringe) ซึ่งบ่งบอกว่าตัวอย่างมีโครงสร้างเป็นผลึก แต่ไม่สามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกันของก้อนอนุภาค

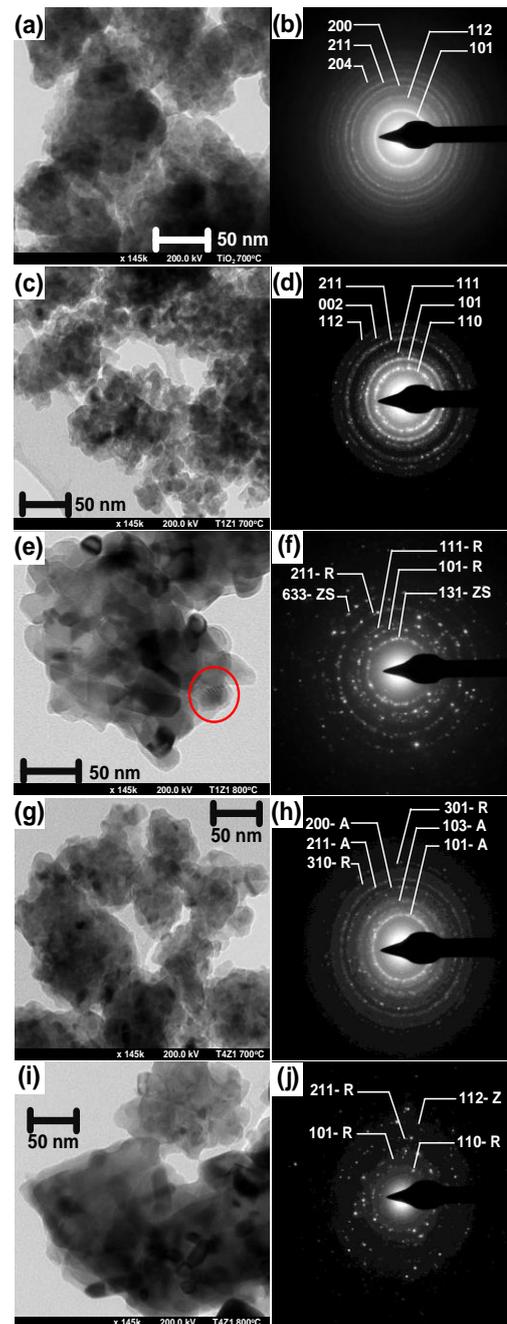


Figure 4 TEM images of (a) TiO_2 calcined at 700°C (c) T1Z1 calcined at 700°C (e) T1Z1 calcined at 800°C (g) T4Z1 calcined at 700°C and (i) T4Z1 calcined at 800°C and the corresponding SAED patterns of (b) TiO_2 calcined at 700°C (d) T1Z1 calcined at 700°C (f) T1Z1 calcined at 800°C (h) T4Z1 calcined at 700°C and (j) T4Z1 calcined at 800°C

เมื่อเปรียบเทียบรูป TEM ใน Figure 4(e) กับสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ดังแสดงใน Figure 4(c) จะเห็นว่า ขอบเหลี่ยมของอนุภาคที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C นั้นมีความชัดเจนมากกว่า ซึ่งชี้ให้เห็นว่า สารตัวอย่างนี้มีความเป็นผลึกสูง และเมื่อพิจารณาภาพถ่าย SAED ใน Figure 4(f) พบว่า จุดการเลี้ยวเบนมีความเข้มและชัดเจนมากกว่า ลวดลายการเลี้ยวเบนที่เกิดในตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C (Figure 4(d)) ซึ่งสามารถตีความได้ว่า สารตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C นั้นมีขนาดผลึกใหญ่กว่า โดยแถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกับ TiO₂ โครงสร้างแบบรูไทล์ (แทนด้วย R) และ Zn₂SiO₄ (แทนด้วย ZS)

ใน Figure 4(g) แสดงภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง T4Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C จะสังเกตเห็นว่า อนุภาคมีขนาดเฉลี่ย 26.0 nm โดยมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคขนาดเล็กน้อยกว่าตัวอย่าง T1Z1 ที่แคลไซน์ที่ 700°C เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SAED ใน Figure 4(h) พบว่า ลักษณะของจุดบนลวดลายการเลี้ยวเบนมีความคล้ายกับสารตัวอย่าง T1Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 700°C ดังใน Figure 4(f) โดยพบว่า แถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับ TiO₂ โครงสร้างแบบอะนาทาส (แทนด้วย A) และรูไทล์

พิจารณาภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง T4Z1 800°C ใน Figure 4(i) จะเห็นว่า ส่วนใหญ่อนุภาคมีรูปร่างแบบแท่งปะปนอยู่กับกลุ่มของอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคแบบแท่งเท่ากับ 24.1 nm เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SAED ใน Figure 4(j) พบว่า จุดบนลวดลายการเลี้ยวเบนมีลักษณะเข้มและกระจายตัวอย่างไม่ต่อเนื่อง รูปแบบการเลี้ยวเบนสามารถระบุได้ว่า สอดคล้องกับ TiO₂ โครงสร้างแบบรูไทล์ และ

ZnO (แทนด้วย Z) ขนาดผลึกและขนาดอนุภาคข้างต้นสามารถสรุปได้ดัง Table 1

Table 1 Crystallite size of the samples evaluated by X-ray line broadening and particle size estimated from TEM images. A, R, ZS, p and r represent anatase, rutile, Zn₂SiO₄, polygon and rod shape, respectively

Samples	Crystallite size (nm)	Particle size (nm)
TiO ₂ 700°C	8.6	-
T1Z1 700°C	-	16.3 (p)
T1Z1 800°C	16.0 (R), 20.7 (ZS)	34.3 (p), 17.1 (r)
T4Z1 700°C	69.0 (A), 34.7 (R)	26.0 (p)
T4Z1 800°C	83.5 (R)	24.1 (r)

ผลจากการศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM แสดงให้เห็นว่า อนุภาคผงที่เตรียมได้จะมีรูปร่างและขนาดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีและเงื่อนไขในการแคลไซน์ จากการศึกษาผลึกสารตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค SAED พบว่า มีความสอดคล้องกับผลจากเทคนิค XRD เป็นอย่างดี เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่าง T4Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800°C พบว่า เมื่อแคลไซน์สารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ขอบอนุภาคชัดเจนมากขึ้น และจุดการเลี้ยวเบนมีการกระจายอย่างไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกับตัวอย่าง T1Z1 ทั้งนี้ ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ⁴ ที่พบว่า เมื่อแคลไซน์ตัวอย่างด้วยอุณหภูมิสูงขึ้นตัวอย่างมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นด้วยที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นตัวอย่างมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น

จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุในสารตัวอย่างด้วยเทคนิค EDX แสดงให้เห็นว่ามี การปนเปื้อนของ Si Cu Na C และ Ca ซึ่ง Si Na และ Ca นั้นคาดว่าจะเกิดจากการปนเปื้อนของน้ำ กลิ่นที่ใช้ในขั้นตอนการล้างตะกอน ส่วน Cu และ C มาจากแผ่นทองแดงที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM การปนเปื้อน Si Na และ Ca ที่เกิดขึ้นนี้คาดว่าจะ เป็นปัจจัยสำคัญที่เข้าไปขัดขวางการก่อเกิดผลึกของ TiO_2 และ ZnO ในกระบวนการแคลไซน์

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ได้กล่าวมานี้ ผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าสารตัวอย่าง T4Z1 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ซึ่งมีโครงสร้าง TiO_2 ผสมแบบอะนาเทสและรูไทล์ และ ZnO จะสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี ประสิทธิภาพได้มากกว่าการใช้ TiO_2 อย่างเดียว เนื่องจาก TiO_2 โครงสร้างแบบรูไทล์มีค่าช่องว่าง แถบพลังงานที่แคบคือ 3.02 eV ซึ่งเป็นค่า พลังงานที่สอดคล้องกับความยาวคลื่นแสงในย่าน แสงขาว และโครงสร้างแบบอะนาเทสที่มีค่า ช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างกว่าเป็น 3.23 eV นั้นเป็นค่าพลังงานที่สอดคล้องกับแสงในย่านยูวี นั้นแสดงว่าเมื่อมีแสงจากแหล่งกำเนิดตกกระทบ บนวัสดุ วัสดุจะสามารถดูดกลืนพลังงานของแสง ในช่วงยูวีและช่วงที่ตามองเห็นได้แล้วทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ นอกจากนี้ ค่าช่องว่าง แถบพลังงานของ TiO_2 แบบอะนาเทสที่กว้างนี้ยังสามารถช่วยยืดเวลาในการแยกกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้อีกด้วย ส่วน ZnO ที่มีค่า ช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างมากกว่าคือ 3.37 eV^{10} จะสามารถช่วยยืดเวลาในการแยกกันของ อิเล็กตรอนและโฮลได้มากขึ้น ซึ่งเมื่ออิเล็กตรอน และโฮลแยกกันได้นานขึ้นจะส่งผลให้กระบวนการ ย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในสิ่งแวดล้อม เกิดได้มากขึ้น ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วย แสงมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

สรุปผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

วัสดุนาโนคอมโพสิต TiO_2/ZnO ถูกเตรียมโดยวิธีรีเวิร์สไมเซลล์ ไมโครอิมัลชันโดยใช้อัตราส่วนโดย โมลของ $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ ที่แตกต่างกัน คือ 1:0 1:1 และ 4:1 จากการศึกษาโครงสร้างผลึกพบว่า ตัวอย่างทั้งสามก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของแข็ง ที่สมบูรณ์เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C อนุภาค ที่เตรียมได้มีรูปร่างและขนาดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีและเงื่อนไขในการแคลไซน์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง $16.3\text{-}34.3\text{ nm}$ ทั้งนี้ ผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าวัสดุนาโนคอมโพสิต T4Z1 ที่เตรียมได้ซึ่งมี TiO_2 โครงสร้างผสมแบบอะนาเทสและรูไทล์ และ ZnO สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วย แสงได้ดีกว่าการใช้ TiO_2 อย่างเดียว

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความ อนุเคราะห์ในการวิเคราะห์สมบัติของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิค XRD ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย และมหาวิทยาลัยมหาสารคามที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. กันยาพร ไชยวงศ์. การใช้กระบวนการ แสงอาทิตย์ – โฟโตแคตาติค สำหรับปฏิกรณ์ แบบชั้นบันไดในการบำบัดสารเมทิลีนบลูใน น้ำเสีย. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมพลังงาน. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่; 2547.
2. Liao DL, Badour CA, Liao BQ. Preparation of nanosized TiO_2/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange. J

- Photochem Photobio Chem 2008;194:11–19.
3. Yu X, Wu Q, Jiang S, Guo Y. Nanoscale ZnS/TiO₂ composites: Preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity. *Mater Char* 2006; 57:333–341.
 4. Li X, He G, Xiao G, Liu H, Wang M. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions. *J Colloid Interf Sci* 2009;333:465–473.
 5. Moradi S, Aberoomand-Azar P, Raeis-Farshid S, Abedini-Khorrami S, Givianrad MH. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. *J Saudi Chem Soc* 2012;(in press).
 6. Martín-Ramos JD, Díaz-Hernández JL, Cambeses A, Scarrow JH, López-Galindo A. Pathways for Quantitative Analysis by X-Ray Diffraction, An Introduction to the Study of Mineralogy. Rijeka: In Tech; 2012. p. 74.
 7. Hong SS, Lee MS, Park SS, Lee GD. Synthesis of nanosize TiO₂/SiO₂ particle in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol. *Catal Today* 2003;87:99-105.
 8. Lee MS, Lee GD, Ju CS, Hong SS. Preparations of nanosized TiO₂ in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *Sol Energ Mater Sol Cell* 2005;88: 389–401.
 9. Grätzel M, Rotzinger FP. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). *Chem Phys Lett* 1985;118(5):474–477.
 10. Hirai T, Asada Y. Preparation of ZnO nanoparticles in a reverse micellar system and their photoluminescence properties. *J Colloid Interf Sci* 2005;284(1):184–189.