

## บทที่ 2

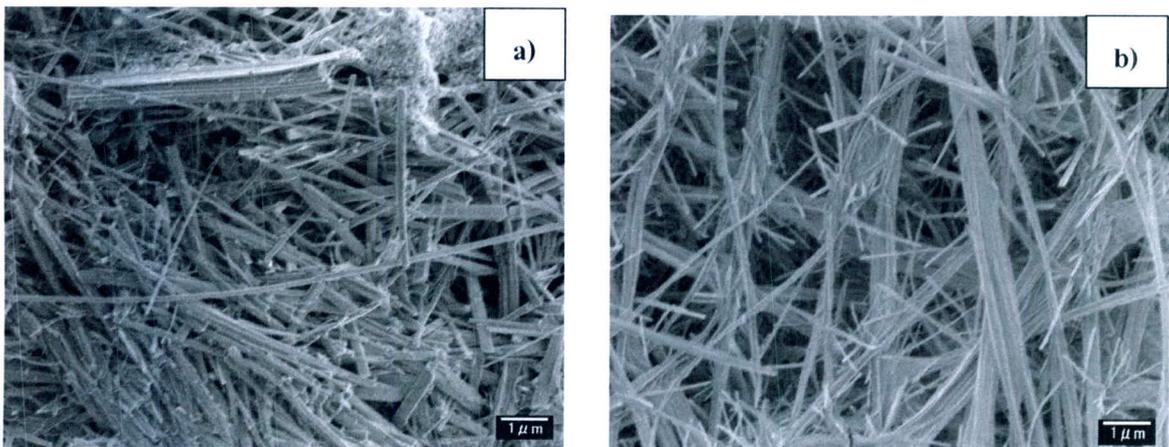
### งานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันการสังเคราะห์หรือการเตรียมไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) สามารถทำได้หลากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีนั้นมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป

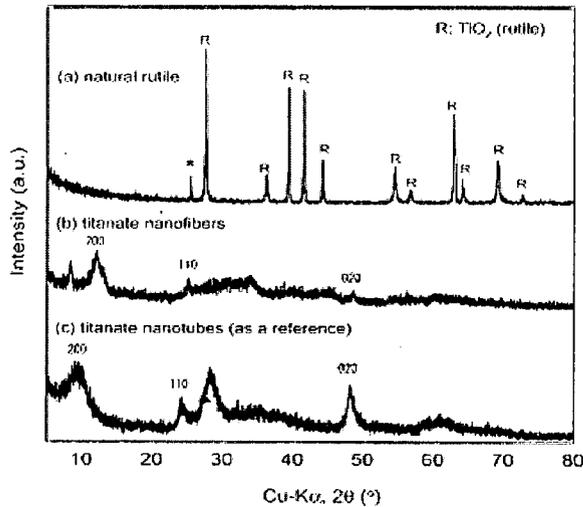
2.1.1 Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing [15]

Suzuki และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททานตโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ในการสังเคราะห์และวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้คือแร่รูไทล์จากประเทศออสเตรเลีย ซึ่งใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 50 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่ปราศจากการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 120 ชั่วโมงภายใต้สภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก

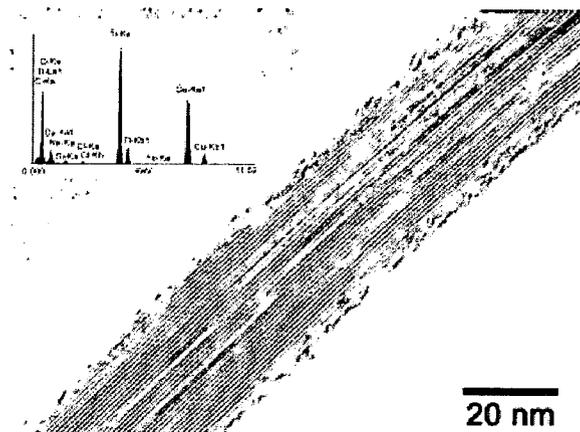


รูปที่ 2.1 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (a) ที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$ , 50 ชั่วโมงในสภาวะปราศจากการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (b) ที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$ , 120 ชั่วโมงในสภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก [15]

พบว่าเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะปราศจากการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็กและเวลาในการสังเคราะห์ที่สั้นเส้นใยจะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและจะพบอนุภาคบางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาปะปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ สำหรับการใช่สภาวะการกวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็กและเวลาในการสังเคราะห์ที่ยาวนานเส้นใยนาโนที่จะมีความเป็นเส้นตรงสูงมาก และไม่พบผลิตภัณฑ์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและจะได้เส้นใยนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-50 nm และมีความยาว 10-500  $\mu\text{m}$



รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (a) แร่รูไทล์วัตถุดิบตั้งต้น (b) เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 °C, 120 ชั่วโมง ในสภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก (c) ท่อนาโนไททานเดทที่ใช้เป็นตัวอ้างอิง [15]



รูปที่ 2.3 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 150 °C, 120 ชั่วโมงในสภาวะที่กวนด้วยตัวกวนชนิดแม่เหล็ก [15]

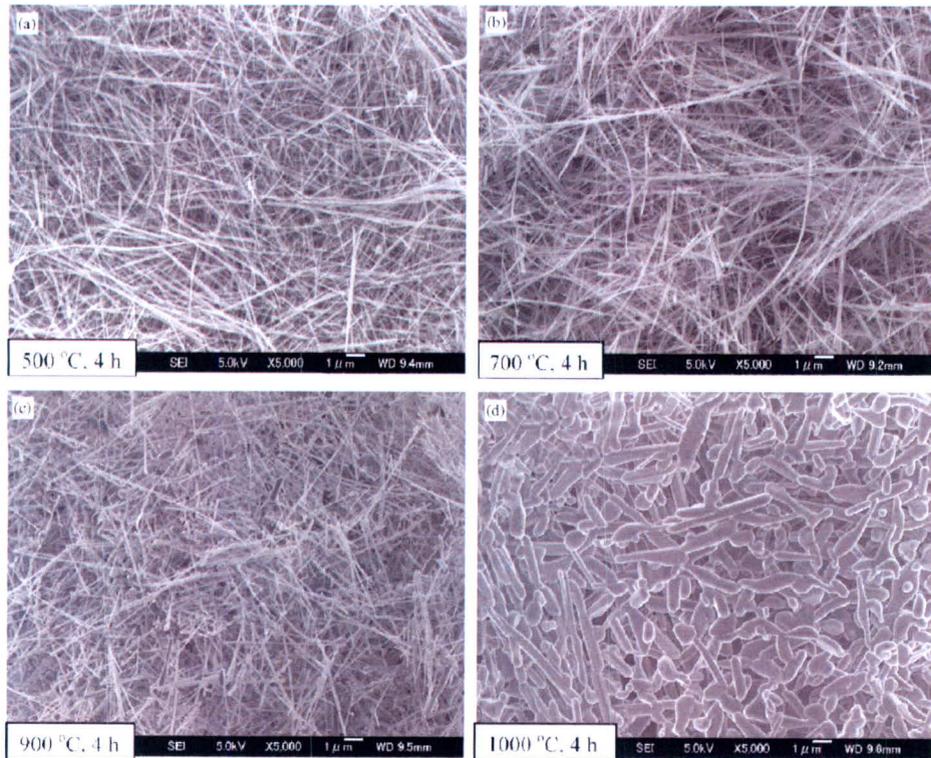
เส้นใยนาโนที่ได้จากงานวิจัยนี้ ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยสารประกอบโดยการแลกเปลี่ยนโปรตรอนของชั้นไททาเนต (Na,H)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, และยังพบว่าว่าการปรับปรุงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลตามด้วยกระบวนการล้าง เป็นขั้นตอนในการทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์คือจะช่วยลดสิ่งที่ไม่เจือปนเช่น ไอออนของเหล็กถึงแม้ว่าสิ่งเจือปนบางอย่าง (เช่น SiO<sub>2</sub>) จะยังคงหลงเหลืออยู่ซึ่งบางทีอาจจะส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน

### 2.1.2 Synthesis of titanate, TiO<sub>2</sub> (B), and anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers from natural rutile sand [16]

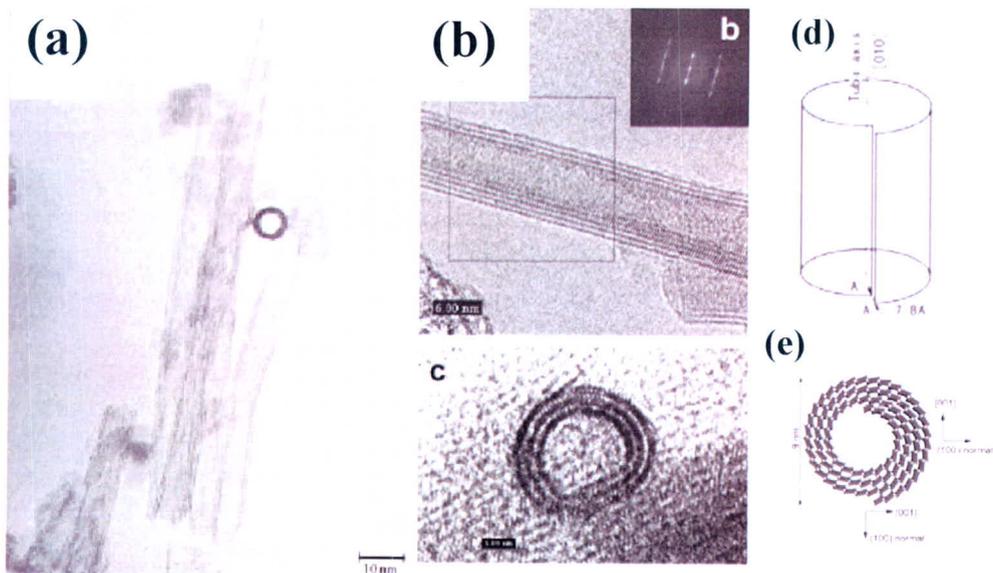
S. Pavasupree และคณะ ได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตจะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล ( 150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง) โดยใช้วัสดุแร่รูไทล์เป็นสารตั้งต้น เส้นใยนาโนของไททาเนตไดออกไซด์จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-100 nm และยาว 10-100 μm และนำมาเผาให้ความร้อนที่ 400-700 °C เป็นเวลา 14 ชั่วโมง แล้วใช้เครื่อง XRD, SEM, TEM, SAED, HRTEM BET และ Surface area ในการทดสอบคุณสมบัติของเส้นใยนาโนไททาเนต โดยวิธีนี้เป็นการสังเคราะห์ได้โครงสร้างนาโนของไททาเนตไดออกไซด์แบบ 1 มิติโดยใช้วัสดุราคาถูก จากรูปที่ 2.3 เป็นลักษณะของเส้นใยนาโนที่ใช้เครื่อง SEM ในการวิเคราะห์

การสังเคราะห์ One dimensional (1-D) เช่น ท่อนาโน (Nanotubes) อนุภาคแท่งนาโน (Nano rods) และลวดนาโน (Nano wires) ซึ่งได้รับความสนใจในการพิจารณาถึงสมบัติและประโยชน์การนำไปใช้ [1-4] โดยเป็นโลหะออกไซด์ผสม เช่น TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> และ ZnO [1-4, 34,38] วัสดุที่มีส่วนประกอบของ ไททาเนตไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) สามารถนำไปใช้เป็นแผ่นโซลาเซลล์ ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เป็นสารกึ่งตัวนำ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ Sensor gas [5, 21-22, 28, 39-40] ท่อนาโนและลวดนาโนที่ได้จากไททาเนตไดออกไซด์สามารถสร้างโดยการนำผงไททาเนตไดออกไซด์ผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ [6, 11-13, 15-17, 41-46]

ด้านราคาของไททาเนตไดออกไซด์ซึ่งมีราคาสูง [11, 12-13] สามารถใช้แร่รูไทล์จากธรรมชาติ มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [15] โดยราคาของแร่รูไทล์ที่ใช้มีราคาต่ำ <US\$1/ kg และราคาของผงรูไทล์และอนาเทสจะมีราคาเป็น 1/50 และ 1/100 เท่าของราคาผงนาโนปกติ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นเส้นใยนาโนของ Titanate ดังรูปที่ 2.4 [15] ส่วนวิธีการสังเคราะห์แบบใช้การแลกเปลี่ยนไอออนจะสามารถผลิตเส้นใยนาโนไททาเนต อนุภาคนาโนและอนาเทส และอนุภาคนาโนและผงนาโนได้ [17] ในการศึกษาครั้งนี้จะใช้แร่รูไทล์ มาผ่านกระบวนการ Heat treatments และไฮโดรเทอร์มอล จะได้เส้นใยนาโน TiO<sub>2</sub> และเส้นใยนาโนอนาเทส

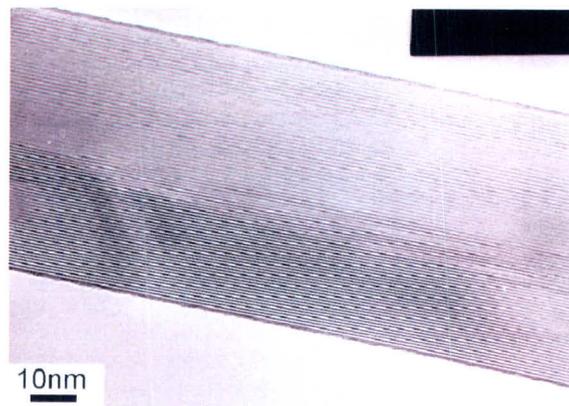


รูปที่ 2.4 เส้นใยนาโนที่ได้จากเครื่อง SEM ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500, 700, 900 และ 1000 °C [16]



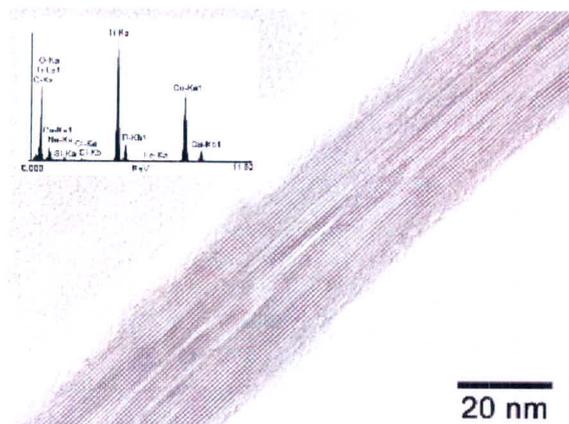
รูปที่ 2.5 ลักษณะของท่อนาโน [6, 41]

ดังรูปที่ 2.5 Dr. Kasuga ได้ค้นพบวิธีการเตรียมท่อนาโนจาก  $\text{TiO}_2$  เป็นคนแรกของโลก (a) รูปท่อนาโนได้จาก  $\text{TiO}_2$  โดยใช้เครื่อง TEM ตรวจสอบ [6, 41] (b) ภาพที่ได้จากเครื่อง HRTEM ที่แสดงโครงสร้างของท่อนาโน ซึ่งมีผนังหลายชั้น แต่ละชั้นมีช่องขนาด 0.78 nm. (c) ภาพถ่ายตัดขวางของท่อนาโน ซึ่งมีลักษณะม้วนเป็นวงกลม (d) แสดงลักษณะการพันรอบเส้นอ้างอิงจาก ผนังของท่อนาโน และ (e) โครงสร้างของท่อนาโน Trititanate โดยผลึกจะแสดงตำแหน่งของอะตอม ซึ่งขึ้นอยู่กับชั้นของ  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



รูปที่ 2.6 ลักษณะเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์เป็นเวลา 120 ชั่วโมง [15]

รูปที่ 2.6 ภาพจากเครื่อง TEM ที่แสดงลักษณะของเส้นใยนาโนจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 120 ชั่วโมง [15]

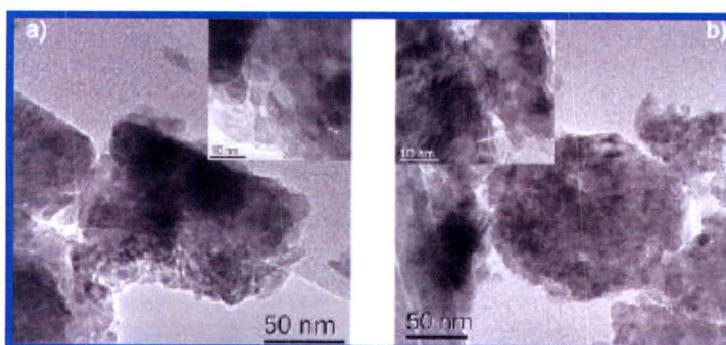


รูปที่ 2.7 ลักษณะเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Magnetic stirring กวนผสม [15]

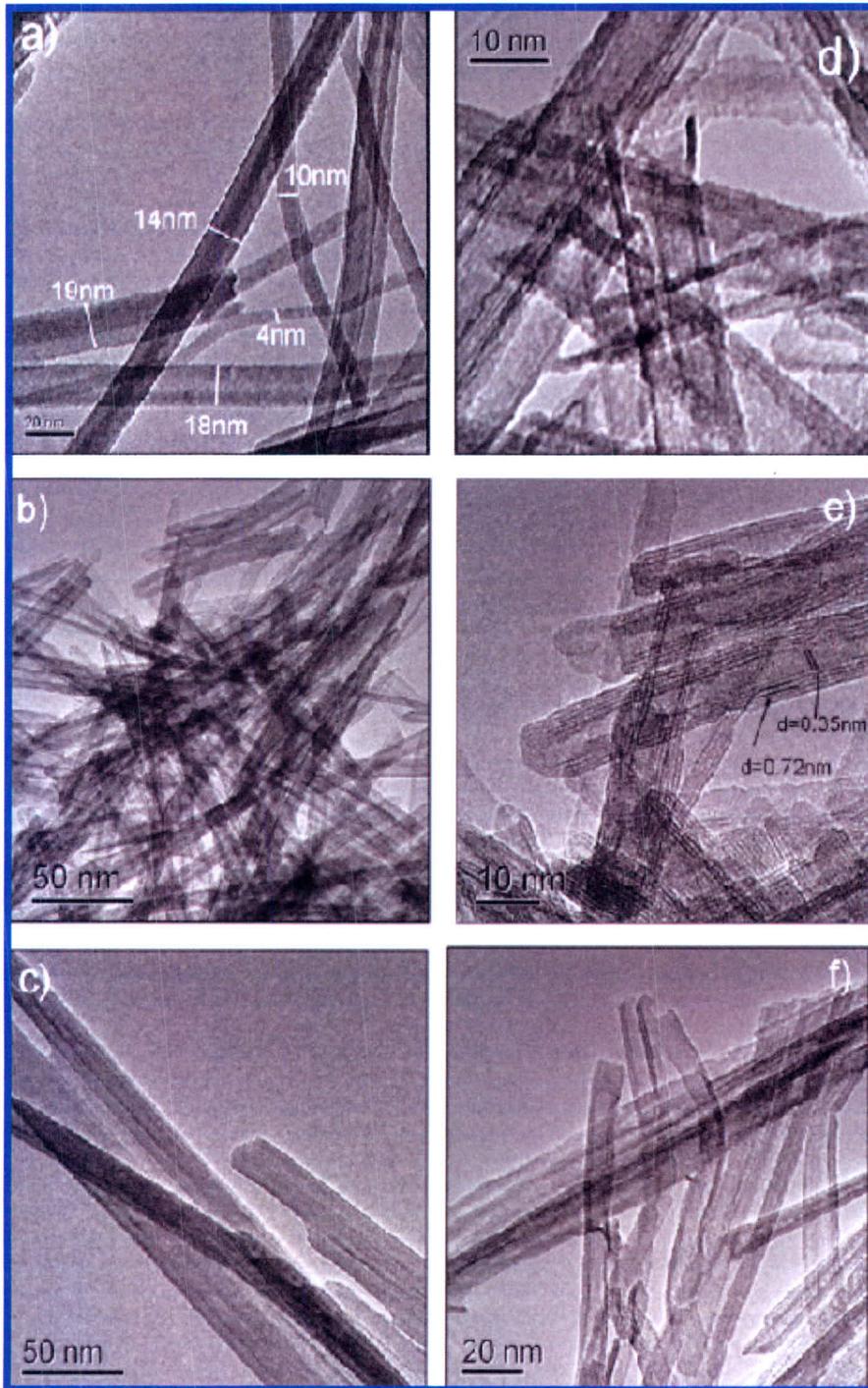
รูปที่ 2.7 ภาพที่ได้จากเครื่อง TEM โดยรูปแบบนี้จะเริ่มตั้งแต่เม็ดของแร่ไทล์ จนถึง การสังเคราะห์เส้นใยนาโน Titanate ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Magnetic stirring กวนผสมสาร แล้วใช้ท่อนาโน Trititanate มาเปรียบเทียบสมบัติของ สาร [15]

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. [32]

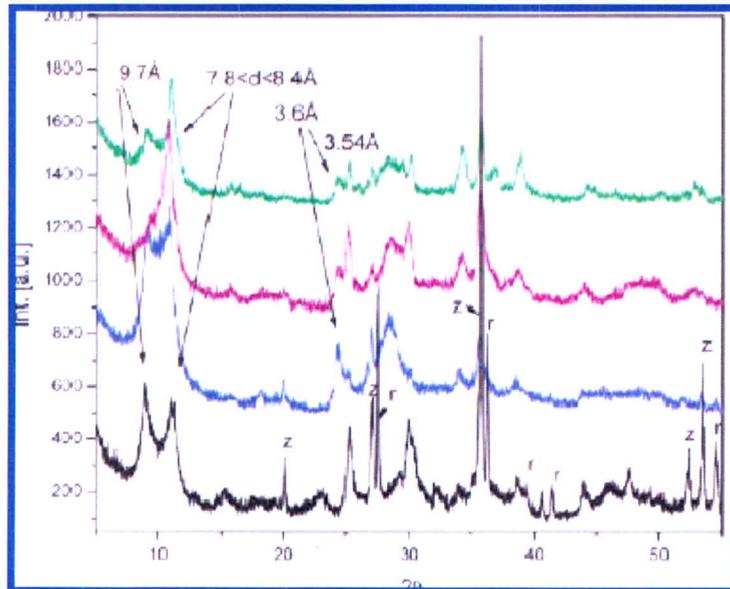
T. Mancic และคณะ ได้ทำการศึกษาเรื่องขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นคือตัวแปร สำหรับการปรับสัณฐานวิทยาจากเส้นใยนาโนเป็นท่อนาโนผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ในงานวิจัยนี้ใช้แร่ไทล์จากประเทศบราซิลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งก่อนการสังเคราะห์จะนำแร่ไปบดที่เวลา 30-90 นาที และนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140 °C เป็นเวลา 70 ชั่วโมง จากผล การศึกษาพบว่าสามารถควบคุมสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติได้จากกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอลโดยการปรับปรุงแร่ไทล์ที่เป็นสารตั้งต้นโดยใช้กระบวนการบดแร่ก่อนที่จะ สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบดสารตั้งต้นที่เวลาน้อย ๆ จะมี รูปร่างแบบเส้นใยนาโนแต่เมื่อเพิ่มเวลาการบดมากขึ้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีรูปร่างแบบท่อนาโนที่มี ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 nm และมีความยาวตั้งแต่ 100 ไปจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร และ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แร่ที่ผ่านการบดเป็นเวลาน้อย ๆ จะให้เปอร์เซ็นต์ของไททานเนียมได ออกไซด์น้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แร่ที่ผ่านการบดเป็นเวลานาน ๆ



ภาพที่ 2.8 ภาพถ่าย TEM ของแร่ไทล์วัตถุตั้งต้นที่ผ่านการบดที่ (a) 60 นาที (b) 90 นาที [32]



รูปที่ 2.9 ภาพถ่าย TEM ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของแร่รูไทล์ที่ผ่านการบดที่ 30 นาที (a, d), 60 นาที (b, e), 90 นาที (c, f) [32]



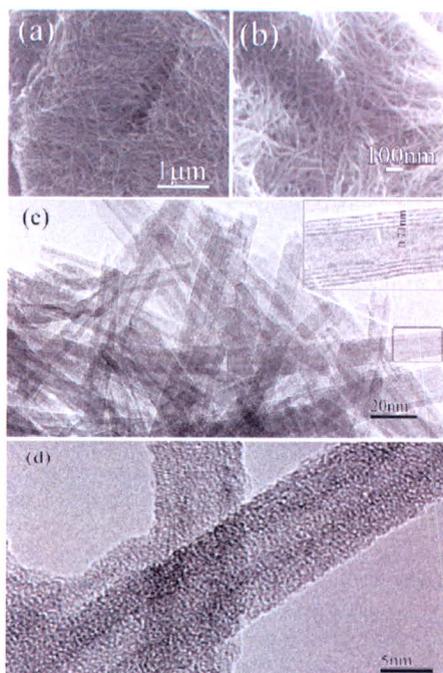
รูปที่ 2.10 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของ แร่รูไทล์ที่ (a) ไม่ผ่านการบด (b) ผ่านการบดที่ 30 นาที (c) ผ่านการบดที่ 60 นาที (d) ผ่านการบดที่ 90 นาที [32]

#### 2.1.4 Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires.

[33]

Poudel และคณะได้ทำการศึกษาเรื่องการก่อรูปร่างของท่อนาโน (nanotube) ไททานเนียมที่มีความเป็นผลึกและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของมันไปสู่ลวดนาโน (nanowires) โดยเขาจะใช้อุณหภูมิขนาดนาโนและไมโครที่มีเฟสอนาเทสเป็นสารตั้งต้น และใช้วิธีการเตรียมผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากการศึกษาพบว่าท่อนาโนที่ได้จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางกลางภายนอกประมาณ 9 nm มีความหนาประมาณ 2.5 nm และมีความยาวประมาณ 600 nm พวกเขาได้สรุปว่าความเป็นผลึก (crystallinity) ของท่อนาโนที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นเป็นผลกระทบจากปริมาณของสารละลาย (filling fraction) ในหม้อความดัน (autoclave) ขณะที่สิ่งเจือปนจะขึ้นอยู่กับกระบวนการปรับด้วยกรดซึ่งการล้างด้วยกรดมีความจำเป็นสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีผลผลิตเป็นท่อนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่พบว่า filling fraction ที่มากกว่า 0.84 และการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 0.5-1.5 M จะทำให้ท่อนาโนที่ได้นั้นจะมีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นผลึกสูง เมื่อใช้อุณหภูมิขนาดไมโครเป็นสารตั้งต้น ในขณะที่ถ้าใช้อุณหภูมิขนาดนาโน filling fraction ที่ใช้จะต้อง

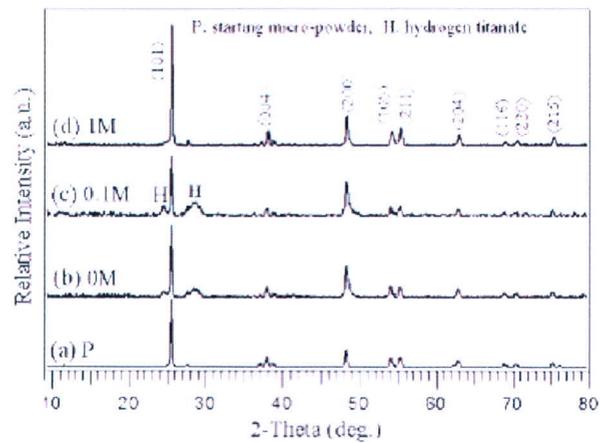
เพิ่มเป็น 0.90 และจากการศึกษาพบว่าฟอสเฟตของท่อนาโนที่เตรียมได้จะเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 700 °C และรูปร่างแบบท่อนาโนจะเปลี่ยนไปเป็นลวดนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 20 nm เมื่ออุณหภูมิในการเผามากกว่า 550 °C



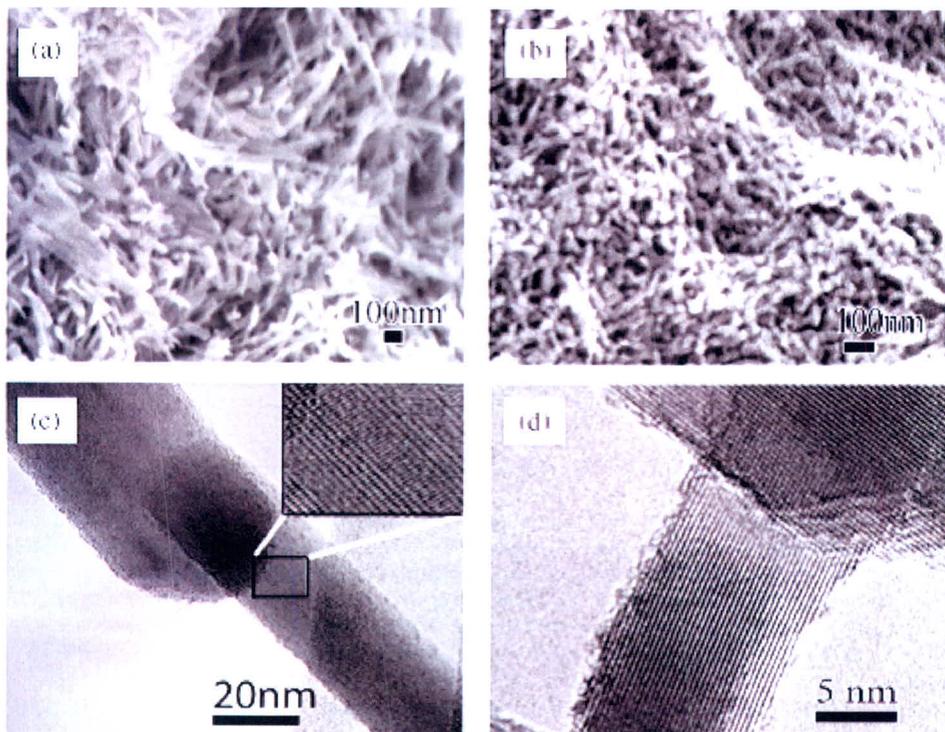
รูปที่ 2.11 ภาพถ่าย SEM และ TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ (a) ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยสังด้วย HCl IM (sample C) (b) ภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยไม่สังด้วย HCl (sample A) (c) ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยสังด้วย HCl IM (sample C) (d) ภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ปริมาตรสารละลายในหม้อความดัน 50% และสังด้วย HCl IM (sample E) [33]

ตารางที่ 2.1 สภาวะการสังเคราะห์, ความเป็นผลึก และสิ่งที่หลงเหลือในผลิตภัณฑ์ของผลิตภัณฑ์ท่อนาโนแต่ละตัวอย่าง [33]

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 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	Excellent	None	None
D	50	0.1	Poor	Present	Present
E	50	1	Poor	Present	None



รูปที่ 2.12 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของ (a) ผง  $\text{TiO}_2$  วัตถุดิบตั้งต้น (b) ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ล้างด้วย HCl 0M (c) ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ล้างด้วย HCl 0.1M (d) ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ล้างด้วย HCl 1M [33]



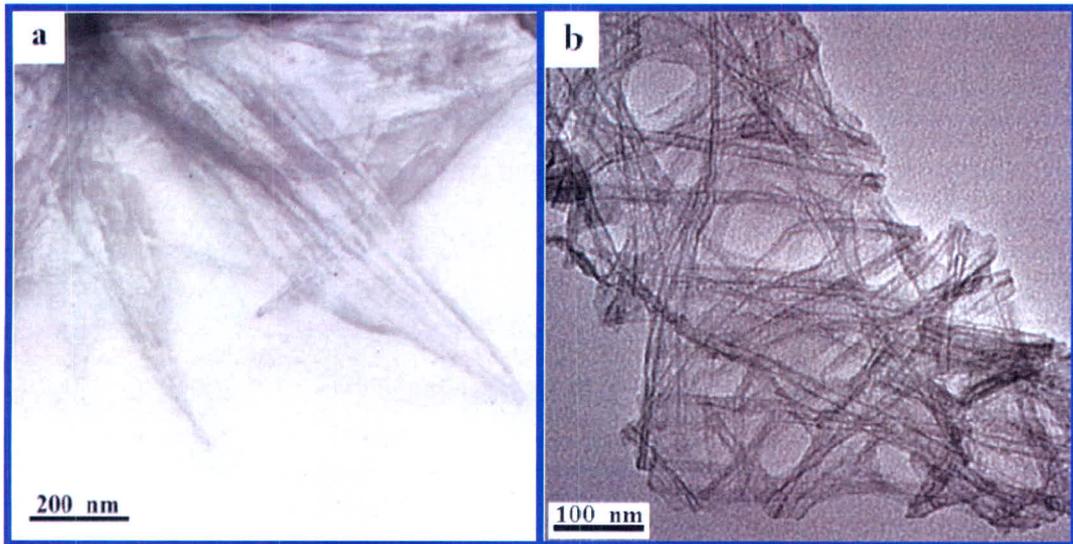
รูปที่ 2.13 ภาพถ่าย SEM (a) และ TEM (c) ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการล้างด้วย HCl 0.1M และผ่านการให้ความร้อนที่  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ ภาพถ่าย SEM (b) และ TEM (d) ของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการล้างด้วย HCl 1M และผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิเดียวกันซึ่งจะเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปเป็นลวดนาโน (nanowires) [33]

### 2.1.5 Heating-sol-gel template process for the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods with rutile and anatase structure [34]

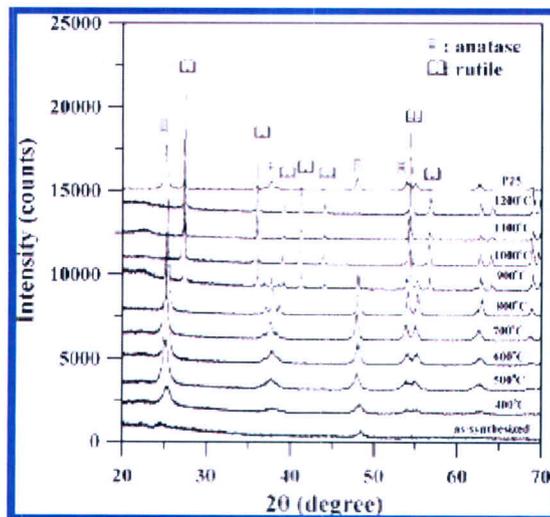
Lei Miao และคณะ ได้ศึกษาเรื่อง Heating-sol-gel template process for the growth of TiO<sub>2</sub> nanorods with rutile and anatase structure ซึ่ง Nanorods TiO<sub>2</sub> ที่เกาะตัวกันอย่างหนาแน่นจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 150-200 nm และมีความยาวอยู่ในระดับไมครอนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Heating-sol-gel ลักษณะของ Nanorods จะเกิดโครงสร้างผลึกนาโนหลายๆ ผลึกที่เกาะตัวกันที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm ที่อยู่ในรูปหลายเหลี่ยม จากเทคนิคการแพร่กระจายของรังสีเอ็กซ์จะบอกการเป็นเฟสอานาเทสของ Nanorods ที่มีรูปร่างที่แน่นอนและมีความเป็นผลึกสูงเพิ่มเติมในกระบวนการ Heating sol-gel template เป็นกระบวนการใหม่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้เกิดเป็น Nanorods oxide ที่มีปริมาณมาก รูปทรงที่ดีและการเกิดผลึกที่เหมาะสม

### 2.1.6 Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment. [10]

Tsai และ Teng ได้ศึกษาการเตรียมท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วตามด้วยการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) โดยจะใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ในช่วง 110-150 °C ซึ่งพบว่าผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมินี้จะทำให้อนุภาค (particle) เปลี่ยนไปเป็นแผ่นบาง (sheet) และท่อ (tube) และจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก อานาเทสไปเป็นรูไทล์ท่อนาโนที่ได้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 130 °C ซึ่งจากงานวิจัยอื่น ๆ พบว่าการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ Ti-O-Ti ในอนุภาคนาโนและนำไปสู่การก่อพันธะเป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ซึ่งการแตกออกของพันธะนำไปสู่การก่อรูปร่างของแผ่นบางไททาเนียมไดออกไซด์เนื่องมาจากเกิดสภาพทางไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการผลักประจุบนโซเดียม แผ่นบางจึงเกิดการม้วนเป็นท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพราะเกิดการแลกเปลี่ยนประจุทางไฟฟ้าของแผ่นบางไททาเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 2.14 ภาพถ่าย TEM ของ  $\text{TiO}_2$  ที่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่  $130^\circ\text{C}$  โดยใช้สารละลาย NaOH โดยไม่ผ่านการล้างด้วย HCl (a) และผ่านการล้างด้วย HCl (b) [10]



ภาพที่ 2.15 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของ  $\text{TiO}_2$  P-25 วัสดุนาโนที่สังเคราะห์ได้และผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ [10]

### 2.1.7 Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanowires [35]

การสังเคราะห์ TiO<sub>2</sub> nanowires ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และมีคุณสมบัติในการเรืองแสง ซึ่ง TiO<sub>2</sub> nanowires ที่อยู่ในเฟสอนาเทสสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมีเครื่องทดสอบคุณสมบัติด้วยเครื่อง XRD, TEM และ High resolution electron microscopy ในการวิเคราะห์ TiO<sub>2</sub> nanowires โดยพบว่า มีความเป็นผลึกสูง มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 30-45 nm และมีความยาวในระดับไมครอน ซึ่งมีสีที่แสดงไว้ในกราฟกระตุ้นที่ 413 nm ที่พีดแสดงสีฟ้า-สีเขียวที่พีด 487 nm

### 2.1.8 Titanium oxide nanotubes, Nanofibers and Nanowires [36]

การสังเคราะห์โครงสร้างนาโน Titanate แบบ Low-dimensional เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างผงไททาเนียมไดออกไซด์กับสารละลายต่าง โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ โครงสร้างของวัสดุนาโนจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ โครงสร้างของวัตถุดิบ ความเข้มข้นของสารละลายที่เป็นต่าง อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสามารถควบคุมการเกิดโครงสร้างนาโนได้ ท่อนาโน Titanate จะมีขนาด 10 nm โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่ทำปฏิกิริยากับผงไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสหรือ เฟสรูไทล์กับสารละลาย NaOH ในช่วงอุณหภูมิที่ 100-160 °C เส้นใยนาโนเกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์ออสันฐานหรือ TiOSO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ในสารละลาย NaOH ที่อุณหภูมิ 100-160 °C Pentatitanate nanoribbons จะมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวสูง ใน Autoclave จะเกิดผลึกหรือไททาเนียมไดออกไซด์ออสันฐานในสารละลาย NaOH ในอุณหภูมิ 180 °C ขึ้นไป Octatitanate nanowires จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-10 nm โดยเตรียมได้จากอนุภาค ไททาเนียมไดออกไซด์ในสารละลาย KOH โครงสร้างนาโนเหล่านี้จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), HRTEM, SAED, EDS และ IR

### 2.1.9 Synthesis of high surface area titania powders via basic hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide. [37]

Khalil และ Zaki ได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ โดยทำการทดลองในตัวทำละลายที่แตกต่างกันคือ ไอโซโพรพานอลและนอร์มอลเฮพเทน โดยมีแอมโมเนียและน้ำร่วมทำปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของโมลที่แตกต่างกัน ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเมื่อ

ทำการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าได้ไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งอยู่ในรูปผลึกอนาเทส และจากการศึกษาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าขนาดของผงมีค่าประมาณ 10-100 nm ซึ่งผงไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีค่าพื้นผิวจำเพาะสูง (67-73  $\text{m}^2/\text{g}$ ) มีค่ามากกว่าไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ ( $\sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ )

2.1.10 Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method [31]

Jaturong และคณะ ได้ศึกษาเรื่อง Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. ซึ่งผลึกนาโน Mesoporous  $\text{TiO}_2$  เป็นการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ Titania butoxide เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ แล้วนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพด้วย XRD, SEM, TEM ซึ่ง  $\text{TiO}_2$  ที่มีโครงสร้างของเฟส Anatase มีขนาดประมาณ 8 nm อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ Titania ให้มีพื้นที่ผิวที่มีขนาดกระจายออกไปทุกๆ โดยเฉลี่ยขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะ 215  $\text{m}^2/\text{g}$  ความไวของปฏิกิริยาเชิงแสงจาก  $\text{TiO}_2$  ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการแยกน้ำ  $\text{TiO}_2$  เมื่อนำมาเพิ่มอุณหภูมิที่สูงพอสมควรจะเหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง จากการศึกษาพบว่า  $\text{TiO}_2$  ที่มีโครงสร้างของเฟส Anatase สามารถถูกกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีที่สุด จึงเกิดแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณที่มาก และอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำ

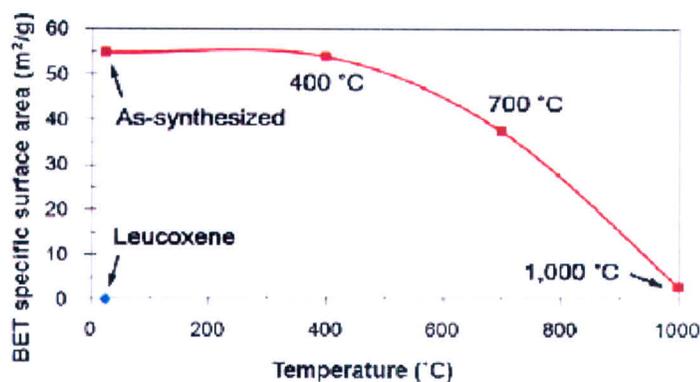
2.1.11 Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanotubes and its photocatalytic activity for  $\text{H}_2$  evolution [48]

ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้มาจากการเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดร-เทอร์มอลในสารละลาย 10 M NaOH โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีประโยชน์เกี่ยวกับการค้า การวิเคราะห์ใช้หลักการดูดซับหรือการดึงออกของแก๊สไฮโดรเจนแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (SEM) วิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION (TEM) และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) จากการตรวจสอบพบว่า โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนตมีขนาดระหว่าง 10-20 nm ในการ Post-heat-treatment จะส่งผลโครงสร้างของเฟส รูปแบบ พื้นที่ผิวจำเพาะ และการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จะเริ่มเป็นเฟสบรูคไทท์ ( $\text{TiO}_2$  (B)) จะเกิดที่ Post-heat-treatment ที่ 300 °C เมื่อเพิ่ม Post-heat-treatment จนถึง 400 °C ท่อนาโนจะเริ่มมีการเปลี่ยนอนุภาคนาโนเป็นเฟสอนาเทส ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็น Bi-crystalline ผสมรวมกันระหว่างท่อนาโนที่เป็นเฟส  $\text{TiO}_2$  (B) และอนุภาค

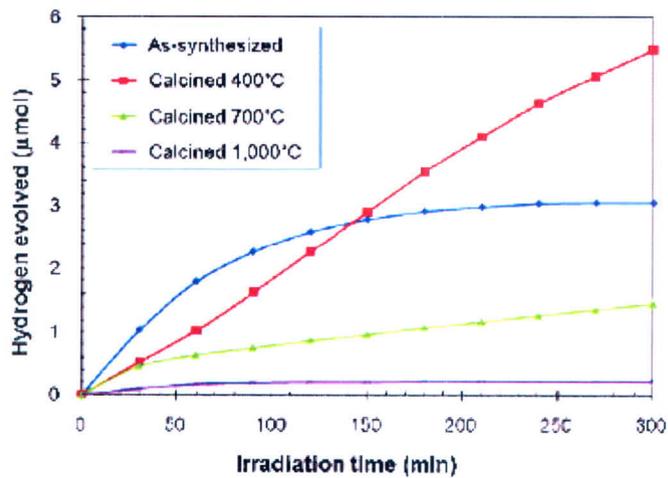
นาโนที่เป็นเฟสอานาเทสแล้วจะเปลี่ยนไปเป็นเฟสรูไทล์ เมื่อเพิ่ม Post-heat-treatment ที่สูงๆ โดยอุณหภูมิที่ 700 °C ขึ้นไป การเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากตัวอย่างที่เตรียมไว้จะประเมินค่าจากการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งผลจากการทดลองพบว่า การเกิดแก๊สไฮโดรเจนจะใช้ท่อนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อจะได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด

2.1.12 Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucosene Mineral in Photovoltaic Applications. [100]

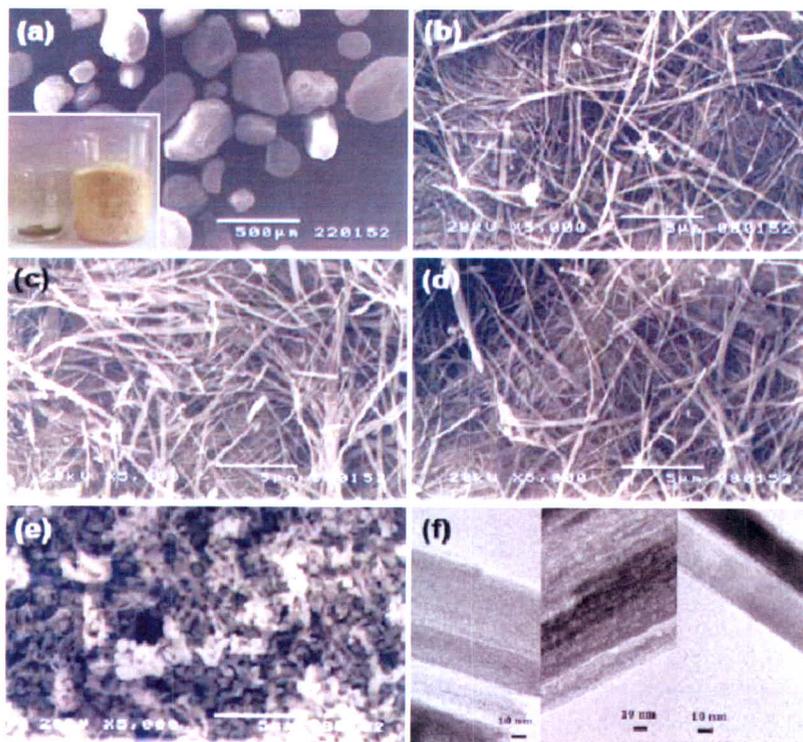
Sorapong Pavasupree และคณะ ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสร้างและการนำไปใช้ประโยชน์ของเส้นใยนาโนไททานเนียมจากแร่ลูโคซีนในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ในงานวิจัยนี้พวกเขาได้เตรียมเส้นใยนาโนโดยใช้แร่ลูโคซีนเป็นวัตถุดิบตั้งต้นและเตรียมโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งตัวแปรที่สำคัญในงานนี้คือ อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ ซึ่งจากการทดลองพวกเขาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นผลึกและมีความเป็นเชิงเส้นตรงสูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นจากวัตถุดิบตั้งต้นหลายเท่าตัวและเมื่อนำเส้นใยนาโนที่ได้ไปผ่านการปรับปรุงทางความร้อนพบว่าเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนที่ 400 °C จะให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงในการผลิตไฮโดรเจนสูงที่สุดแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการปรับปรุงโดยความร้อนสูงขึ้นไปจะทำให้สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาลดลงทั้งนี้เกิดจากการที่พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงนั่นเอง และเมื่อนำเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนไปผสมกับนาโน TiO<sub>2</sub> เชิงพาณิชย์ (P-25) แล้วนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสงพบว่าให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสงเพิ่มขึ้น



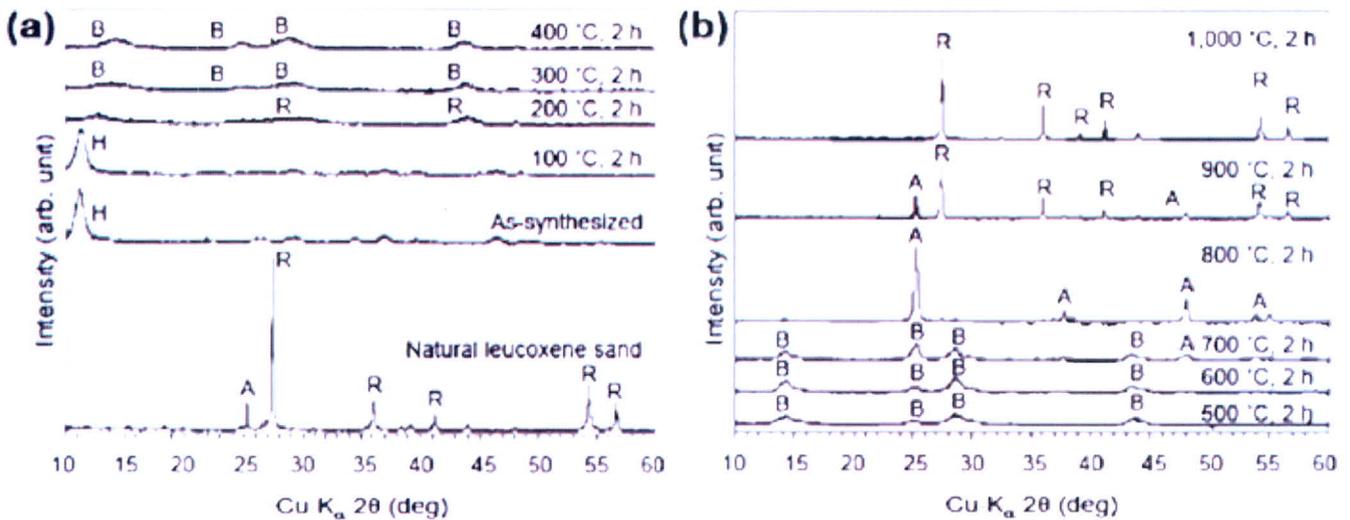
รูปที่ 2.16 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific surface area) ของแร่ลูโคซีนวัตถุดิบตั้งต้น, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 400, 700, และ 1000 °C [100]



รูปที่ 2.17 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสำหรับการผลิตไฮโดรเจนของเส้นใยนาโนและเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ [100]



รูปที่ 2.18 (a-c) ภาพถ่าย SEM ของ (a) แร่ถั่วโคชินวัตถุดิบตั้งต้น (b) เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ (c) 400°C (d) 700°C และ (e) 1000°C (f) ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ 400°C และ 700°C (จากซ้ายไปขวา) [100]



รูปที่ 2.19 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของ (a) แร่ลูโคซีน, เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 100-400 °C (b) เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่อุณหภูมิ 500-1000 °C เมื่อ A = anatase  $\text{TiO}_2$ , B =  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , H = hydrogen titanate, และ R = rutile  $\text{TiO}_2$  [100]

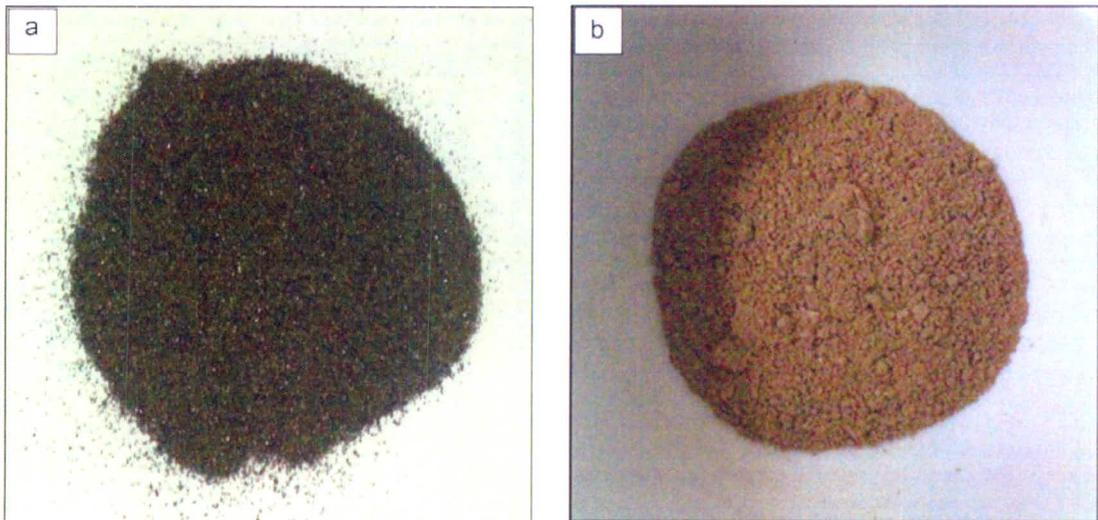
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสงที่สร้างขึ้นจากเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้, เส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ 400, 700, และ 1000 °C และ  $\text{TiO}_2$  เซิงพาณิชย์ P-25 ที่เป็นตัวอ้างอิงและวัสดุประกอบแต่ระหว่าง  $\text{TiO}_2$  เซิงพาณิชย์ P-25 กับเส้นใยนาโนที่ผ่านการปรับปรุงโดยความร้อนที่ 400 °C

Sample	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
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

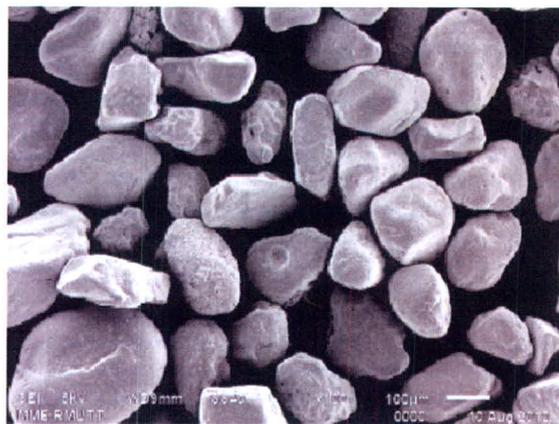
### 2.1.13 Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral [102]

Athapon Simpraditpan และคณะ ได้ทำการศึกษาเรื่องการเตรียมเส้นใยนาโนจากแร่โอลิเมนไทต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ในการศึกษาที่พวกเขาได้ใช้แร่โอลิเมนไทต์จากธรรมชาติเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมีตัวแปรที่สำคัญคือ

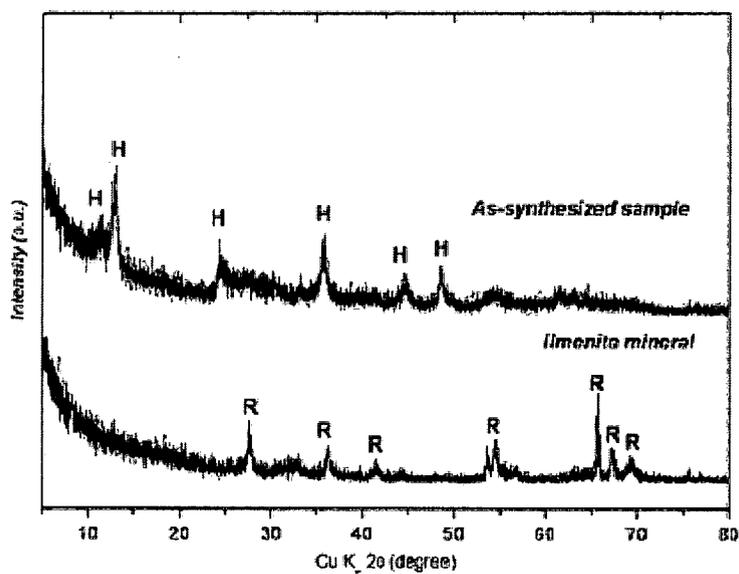
อุณหภูมิ, เวลาในการสังเคราะห์, และความเข้มข้นของสารละลาย ซึ่งจากผลการทดลองพวกเขาพบว่า หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเส้นใยนาโนที่มีความเป็นเชิงเส้นตรงและมีความเป็นผลึกสูง ในโครงสร้างผลึกปรากฏชั้นของไฮโดรเจนไททาเนต ( $H_2Ti_xO_{2x+1}$ ) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวเมื่อเทียบกับแร่โอลิเมนที่ที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้น และจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการตอบสนองการดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่น 300-500 nm ซึ่งมีสาเหตุมาจากองค์ประกอบของเหล็กที่มีอยู่ในแร่โอลิเมนที่ โดยธรรมชาติ



รูปที่ 2.20 ภาพถ่ายของ (a) แร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้น (b) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ [102]



รูปที่ 2.21 ภาพถ่าย SEM ของแร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้น [102]



รูปที่ 2.22 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของแร่ทิตานไมท์ที่วัดหาคูบิตั้งต้น และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ เมื่อ H = hydrogen titanate, และ R = rutile  $\text{TiO}_2$  [102]

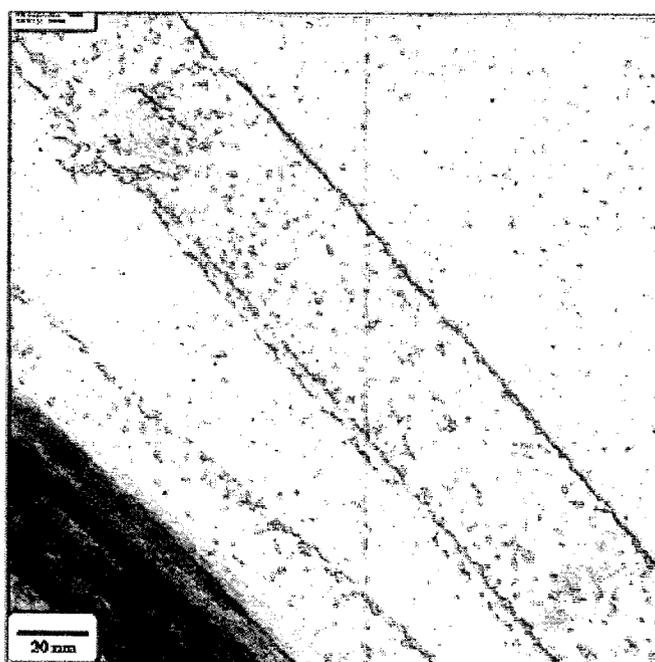
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ทิตานไมท์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้

Oxide	Ilmenite	As-synthesized
$\text{TiO}_2$	66.99	76.21
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	24.01	21.80
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.38	0.12
$\text{SiO}_2$	2.11	0.30
MnO	0.82	0.68
$\text{ThO}_2$	0.64	0.01
$\text{ZrO}_2$	0.62	0.12
MgO	0.27	0.09
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.26	<0.01
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.25	<0.01
$\text{SO}_3$	0.15	0.05
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.09	-
ZnO	<0.01	<0.01
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.24	0.15
CaO	0.16	0.08



รูปที่ 2.23 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย (a) 10000 เท่า (b) 20000 เท่า

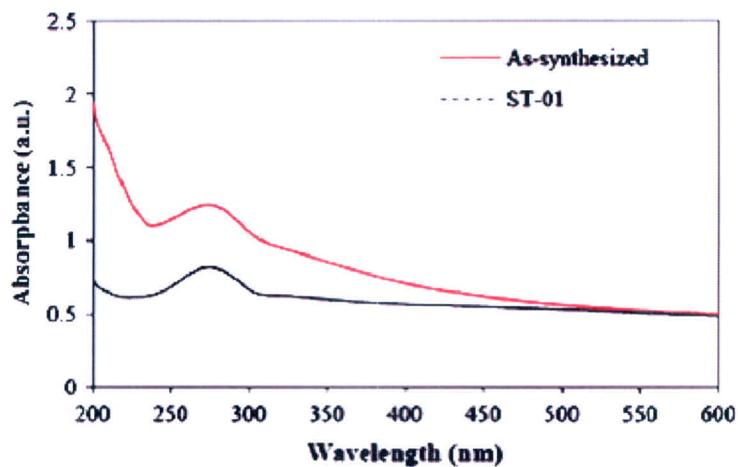
[102]



รูปที่ 2.24 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยาย 100000 เท่า [102]

ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET specific surface area) ของแร่อิลเมนไนท์และเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้

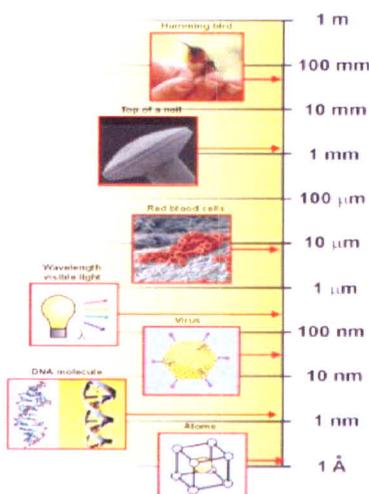
Samples	Bet surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Starting ilmenite mineral	0
As-synthesized	~49



รูปที่ 2.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้และ  $\text{TiO}_2$  เจิงพาคิชซ์ ST-01 [102]

## 2.2 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)

นาโนเทคโนโลยีหมายถึง เทคโนโลยีที่มีการประยุกต์และเกี่ยวข้องกับกระบวนการสร้าง การสังเคราะห์วัสดุและอุปกรณ์ การจัดการเครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ซึ่งมีขนาดเล็กมากในระดับ อะตอมหรือ โมเลกุล (ประมาณ 1.0-100 nm) รวมถึงการออกแบบหรือการใช้เครื่องมือสร้างวัสดุที่อยู่ในระดับที่เล็กมากหรือการจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำและ ถูกต้อง ทำให้โครงสร้างของวัสดุหรือสารมีสมบัติพิเศษขึ้นทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ ซึ่งทำให้มีประโยชน์ต่อผู้ใช้สอยและเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้อีกด้วย [50]



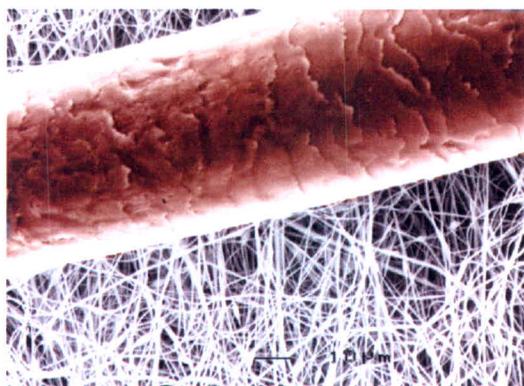
รูปที่ 2.26 การเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ [51]

ขนาดวัสดุนาโน (Nanomaterials) จะมีขนาดตั้งแต่ 0.1-100 nm ดังแสดงการเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ ในรูปที่ 2.26 วัสดุนาโนที่มีขนาดเล็ก สามารถนำไฟฟ้า ความร้อน และแสงได้ดีกว่าวัสดุเดิม นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงเคมี และการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ข้อได้เปรียบของวัสดุนาโนเกิดจากการเชื่อมของเกรนจำนวนมากอย่างต่อเนื่อง ทำให้วัสดุนาโนมีความยืดหยุ่น จึงไม่เกิดการแตกหักง่าย ในกรณีของเซรามิกซึ่งเป็นวัสดุนาโนผสมและการเชื่อมต่อเป็นคลัสเตอร์ที่แข็งแรงของอนุภาคขนาดเล็ก ทำให้เกิดการซ้อนทับของกลุ่มเมฆอิเล็กตรอน ซึ่งเหนี่ยวนำปรากฏการณ์ควอนตัม ทำให้การนำไฟฟ้าและแสงดีขึ้น การพยายามที่จะสร้างและพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับสิ่งที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร นั่นคือนาโนเทคโนโลยีจะหมายถึงวิทยาศาสตร์ประยุกต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับสิ่งที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร [35] ได้แก่

- 1) การพัฒนาวิจัย และเทคโนโลยีที่ระดับของอะตอม โมเลกุลหรือไมโครโมเลกุล อยู่ในระดับขนาดประมาณ 1-100 nm
- 2) การสร้างและใช้โครงสร้าง เครื่องมือ และระบบที่มีคุณสมบัติและหน้าที่ใหม่ เนื่องจากมันมีขนาดเล็กมาก
- 3) ความสามารถในการควบคุมหรือจัดการเปลี่ยนแปลงได้ในระดับของอะตอม

### 2.3 วัสดุนาโน (Nanomaterials) [52]

วัสดุนาโนเป็นวัสดุนาโนเป็นได้ทั้ง โลหะ เซรามิก พอลิเมอร์ และคอมโพสิต ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นมาโดยการตัดแปลงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในช่วงขนาด 1-100 nm ซึ่งเล็กกว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นผมประมาณ 1 แสนเท่าดังแสดงในรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 ขนาดของวัสดุนาโนเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นผม [53]

คุณสมบัติทางแม่เหล็กจะแตกต่างจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในระดับที่เราคุ้นเคย วัสดุนาโนประกอบด้วย เส้นใยนาโน (Nanofibers) อนุภาคนาโน (Nanoparticles) วัสดุประกอบแตงนาโน (Nanocomposites) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes) หมดควอนตัม (Quantum dots) ฟิล์มบางนาโน (Nanofilms) โดยมีรายละเอียดดังนี้

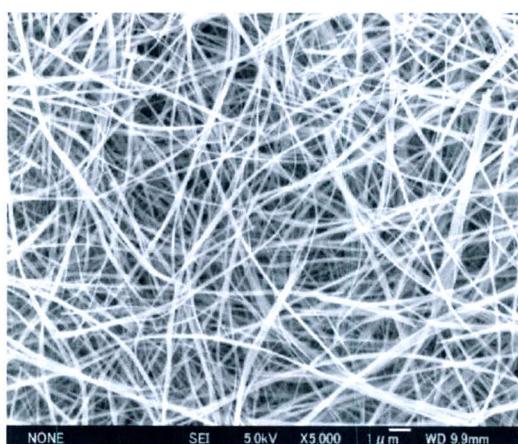
#### 2.3.1 เส้นใยนาโน (Nanofiber) [54]

เส้นใยนาโนคือ เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่มีส่วนประกอบจากเส้นใยนาโน

โดยเส้นใยนาโนจะมีจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าสูงมาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวสัมผัสได้ง่าย การออกฤทธิ์ทางชีวภาพ มีโครงสร้างคล้ายคลึงเส้นใยชีวภาพ สามารถทำอวัยวะเทียม เนื้อเยื่อเทียม สามารถใช้ทำวัสดุเสริมแรง วัสดุฟรอนต์ที่เกิดจากเส้นใยนาโนสามารถใช้ในระบบนำส่งยาได้ดี การสังเคราะห์เส้นใยนาโนสามารถทำได้โดยวิธี Polymerization, sol-gel Electrospinning และไฮโดรเทอร์มอล ดังรูปที่ 2.28 ตัวอย่างเส้นใยนาโนที่ได้จากแร่รูไทล์

#### ประโยชน์ของเส้นใยนาโน

1. ในผ้าที่มีส่วนประกอบของเส้นใยนาโนจะยับได้ยากเพราะอนุภาคของเส้นใยนาโนจะไปแทรกอยู่ระหว่างช่องว่างของเส้นใยผ้าทำให้เนื้อผ้าไม่หดเข้าเกิดรอยยับ
2. เมื่อผสมลงในอุปกรณ์จะทำให้อุปกรณ์มีความแข็งแรง ทนทาน เช่น ไม้กอล์ฟ เป็นต้น
3. ใช้ผลิตเป็นตัวกรองแบบพิเศษสำหรับกรองอากาศและของเหลว
4. เส้นใยนาโนที่ผลิตจากไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับแสงแดดได้เร็วขึ้น เพราะมีพื้นผิวหน้าสัมผัสมาก ช่วยในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและลดกลิ่นอับได้ดี



รูปที่ 2.28 เส้นใยนาโนจากแร่รูไทล์ [16]

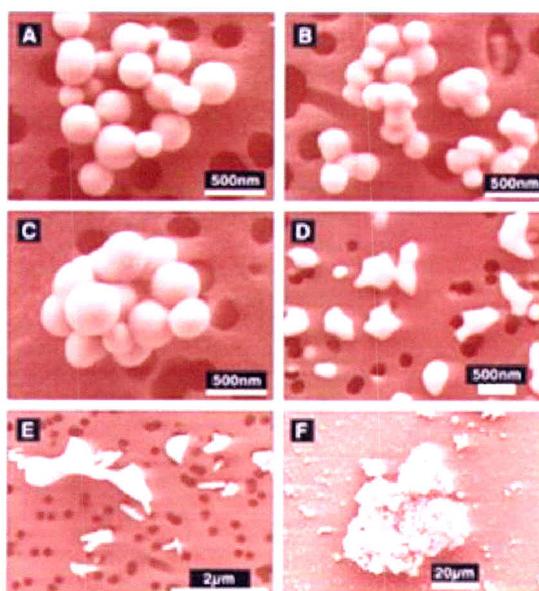
#### 2.3.2 อนุภาคนาโน (Nanoparticles) [55]

อนุภาคนาโนเป็นเม็ดลิปิขนาดเล็กจิ๋ว (อินทรีย์สารประเภทไขมัน) ซึ่งเท่ากับ  $10^{-9}$  m วิธีที่สามารถบอกลักษณะของอนุภาคนาโนได้ดีที่สุดคือ การเปรียบเทียบกับไลโปโซมและอิมัลชันไลโปโซมและนาโนโซม (อนุภาคนาโน) นั้นมีขนาดที่สามารถเปรียบเทียบกันได้ เนื่องจากทั้งสองมีเส้นผ่าศูนย์กลางราว 20-1000 nm อย่างไรก็ตามไลโปโซมประกอบด้วยเยื่อหนึ่งชั้นหรือ

มากกว่าแต่อนุภาคนาโนมีเยื่อหุ้มเพียงแค่ชั้นเดียว ภายในไลโปโซมบรรจุด้วยน้ำจึงเป็นตัวนำสารเก็บกักความชื้นได้ดีในขณะที่ภายในอนุภาคนาโนบรรจุด้วยน้ำมัน ซึ่งรูปที่ 2.29 แสดงตัวอย่างอนุภาคนาโนของซีเลเนียม

### ประโยชน์ของอนุภาคนาโน

1. เป็นตัวนำสารเก็บกักน้ำมันหรืออินทรีย์สารในอุดมคติได้ดี แกนกลางของอนุภาคนาโนสามารถบรรจุน้ำมันสำหรับเครื่องสำอางได้อย่างหลากหลาย (รวมทั้งสารสกัดจากพาราเรีย มิริฟีกาด้วย) และสารที่ละลายในน้ำมัน (อย่างเช่น วิตามินเอ วิตามินอี สารป้องกันรังสียูวี และน้ำหอม)
2. เพิ่มความเสถียรทางเคมีของสารประกอบเหล่านี้ไม่ให้เกิดการออกซิเดชันกับ ออกซิเจนในอากาศได้ด้วยการจัดเก็บไว้ในอนุภาคนาโนเหล่านี้
3. มีปริมาณพื้นที่ผิวของอนุภาคมากสามารถนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเคมีและการใช้เป็นตัวกรองแบบพิเศษ เช่น ใช้ทองคำนาโนในการลดเวลาในการหมักไวน์
4. อนุภาคนาโนของเงินมีฤทธิ์ฆ่าเชื้อโรคนำไปใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ เครื่องนุ่งห่ม และฟอกอากาศได้
5. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เช่น อนุภาคนาโนของไททานเนียมไดออกไซด์ โดยเมื่อ تابนผิวจะปล่อยให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้แต่ไม่ยอมให้รังสี UVA และ UVB ผ่านไปได้



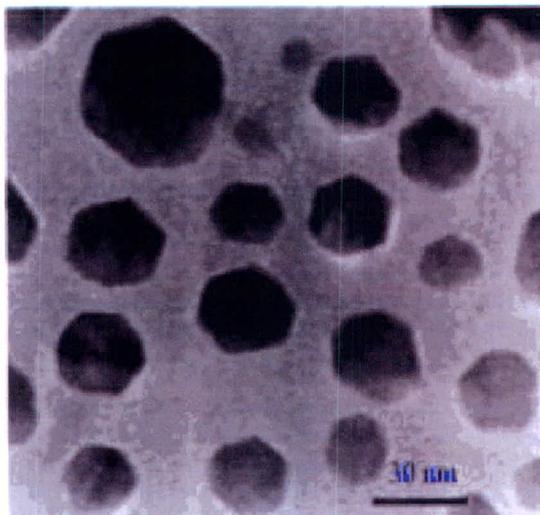
รูปที่ 2.29 อนุภาคนาโนของซีเลเนียม (Nanoparticles) [56]

### 2.3.3 วัสดุประกอบแตงนาโน (Nanocomposites) [57]

วัสดุประกอบแตงนาโน เป็นวัสดุประกอบแตงชนิดหนึ่งที่มีการนำหลักการใด หลักการหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยีมาใช้ โดยอาจเป็นการนำเอาวัสดุนาโนที่มีขนาดอยู่ใน ระดับนาโนเมตรมาใช้เป็นวัสดุภาคระจาย หรืออาจเป็นการเติมวัสดุอื่นๆ ลงไปในวัสดุภาครต่อเนื่องที่มีสมบัติในระดับนาโนเมตร อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปพบว่าวัสดุประกอบแตงนาโนนั้นมีสมบัติ พิเศษหรือแตกต่างไปจากวัสดุประกอบแตงปกติที่เคยมีมา เช่น มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า หรือแม้แต่มิ ีรูปลักษณะที่แตกต่างออกไปจากวัสดุประกอบแตง ซึ่งมีองค์ประกอบแบบเดียวกันแต่ไม่มีส่วนที่มี ลักษณะเป็นนาโนเทคโนโลยี วัสดุประกอบแตงอาจมีโครงสร้างเป็นชั้นที่เรียงกันอย่างแนบสนิท และเป็นระเบียบ หรือหากยังสังเกตในระดับที่เล็กลงไปถึงระดับนาโนเมตร เราจะพบว่ามีอนุภาค ขนาดเล็กระดับนาโนเมตรซึ่งเป็นวัสดุภาคระจายจะแทรกตัวอยู่ในเนื้อแมทริกซ์ของ พอลิเมอร์ซึ่งถือว่าเป็นวัสดุภาครต่อเนื่องนั้น โดยทั่วไปจะมีลักษณะเหมือนตาข่ายที่เชื่อมโยงไปมาทั้งนี้ ประเด็นที่ต้องพิจารณาคือความสามารถในการเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างวัสดุภาคร ะจายกับวัสดุภาครต่อเนื่อง โดยได้แสดงตัวอย่างวัสดุประกอบแตงนาโนที่ได้จาก Silicaxerogel (Nanocomposite) ดังรูปที่ 2.30

#### ประโยชน์ของวัสดุประกอบแตงนาโน

1. ควบคุมอัตราการซึมผ่านของแก๊สและไอน้ำภายในบรรจุภัณฑ์ของอาหาร
2. ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ในขวดเบียร์และน้ำอัดลม
3. ป้องกันการสูญเสียอากาศภายในยางรถยนต์และลูกบอลอัดลม
4. เพิ่มมูลค่าทางธรรมชาติ
5. ป้องกันการติดไฟและการทนความร้อนของแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์และยานยนต์



รูปที่ 2.30 วัสดุประกอบแตงนาโนที่ได้จาก Silica xerogel (Nanocomposite) [58]

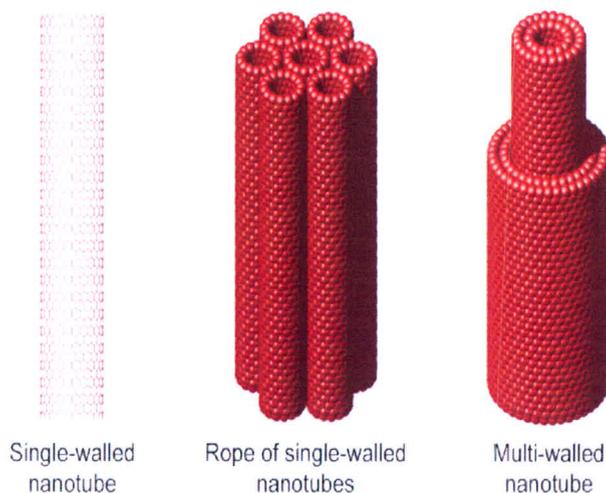
#### 2.3.4 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) [59, 60-61]

ท่อนาโนคาร์บอนมีโครงสร้างเป็นทรงกระบอก (Cylindrical shape) ดังแสดงในรูปที่ 2.31 โดยมีขนาดระดับนาโนเมตรมีความยาวประมาณ 1 ล้านเท่าของความกว้างของมัน ท่อนาโนคาร์บอนมีด้วยกัน 2 ชนิด คือชนิดที่มีผนังซ้อนกัน 2-50 ชั้นเรียกว่า Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) และชนิดที่มีผนังเดียวเรียกว่า Single-walled carbon nanotube (SWCNT) โดยลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนจะมีพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ยาวเพียง 0.14 นาโนเมตร จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแข็งแรงกว่าเพชรและกราฟต์ มีความยืดหยุ่นสูงนอกจากนี้ ท่อนาโนคาร์บอนยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง โดยนำไฟฟ้าได้ดีมากตามแนวยาวของท่อแต่เป็นฉนวนของท่อและทนต่ออุณหภูมิสูงได้ถึง 2800 °C ภายใต้สุญญากาศและ 750 °C ภายใต้สภาวะปกติ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อในภาวะสุญญากาศได้

#### ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอน

1. นำมาใช้ในอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ผลิตรจอภาพของโน้ตบุ๊ก พีดีเอ และเกมส์
2. ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัด (Probe) หรือใช้เป็นปีเปตขนาดเล็กมากสำหรับปลดปล่อยสารหรือโมเลกุล (Ultrasml pipatte) เข้าสู่เซลล์เป้าหมายได้
3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านไบโอดีเซลล์ เพื่อประโยชน์ในการวิจัยด้านการแพทย์

#### 4. ใช้เป็นสารเสริมแรงให้วัสดุมีความแข็งแรงกว่าปกติ



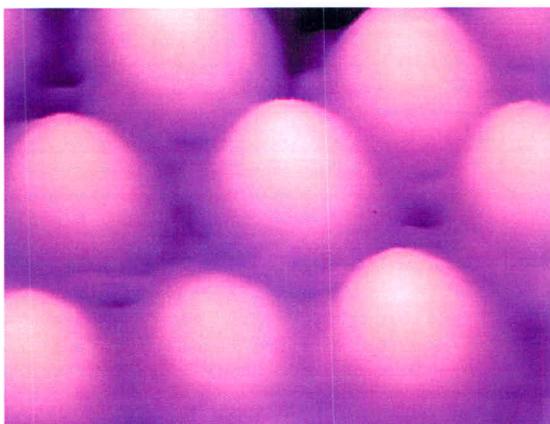
รูปที่ 2.31 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) [62]

#### 2.3.5 อนุภาคนาโนควอนตัม (Quantum dots) [59]

อนุภาคนาโนควอนตัม (Quantum dots) เป็นกลุ่มก้อนของสารกึ่งตัวนำ เช่น CdSe CdTe InP และอื่นๆ ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวของอนุภาคนาโนควอนตัมคือ คุณสมบัติเชิงแสง เนื่องจากอนุภาคนาโนควอนตัมจะมีสีที่แตกต่างกันไปตามขนาดและส่วนประกอบของอนุภาค อนุภาคนาโนควอนตัมสามารถดูดซับแสงและปลดปล่อยแสงออกมาได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งได้แสดงตัวอย่างของอนุภาคนาโนควอนตัมดังรูปที่ 2.32 อนุภาคนาโนควอนตัมที่ได้จากแคลเซียมเซเลไนด์กับซิงค์ซัลไฟด์

#### ประโยชน์ของอนุภาคนาโนควอนตัม

1. สามารถนำมาใช้แทนสีย้อมฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent dyes) ที่ใช้ในการติดฉลาก และย้อมสีเซลล์สิ่งมีชีวิตได้เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถพัฒนาต่อยอดขึ้นไปเป็นวิธีการรักษาโรคมะเร็งแบบใหม่ได้ในอนาคต
2. สามารถใช้อนุภาคนาโนควอนตัมเป็นไดโอดเปล่งแสงแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor LEDs) หรือนำไปใช้แทนแสงเลเซอร์ในอุปกรณ์โทรคมนาคมแบบไฟเบอร์ออปติก
3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น นาโนคอมพิวเตอร์แบบควอนตัมได้



รูปที่ 2.32 หมุดควอนตัมที่ได้จากแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับซิงค์ซัลไฟด์ [63]

### 2.3.6 ฟิล์มบางนาโน (Nanofilms) [64]

ลักษณะของฟิล์มบางนาโนได้แสดงตัวอย่างไว้ดังรูปที่ 2.33 ฟิล์มบางนาโนจากหยดน้ำ โดยฟิล์มบางนาโนมีคุณสมบัติพิเศษ ได้แก่ สร้างชั้นวัสดุที่มีความบางน้อยกว่า 100 nm บนผิวให้มีสมบัติตามที่ต้องการ เทคนิคที่ใช้มีหลายวิธี เช่น การตกสะสมไอทางกายภาพ (Physical vapor deposition, PVD) การตกสะสมไอทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) และการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) ซึ่งการตกสะสมไอทางกายภาพ และการสปัตเตอร์ริงเป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางภายใต้สุญญากาศ ส่วนการตกสะสมไอทางเคมี ไอหรือแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนผิวสับสเตรท (Substrate) ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสับสเตรท และอุณหภูมิของผนังภายใน ความดันรวม และความดันย่อยของไอ อัตราการไหลของไอ และตัวกระตุ้นภายนอกเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่แสงและพลาสมา การใช้ประโยชน์จากสมบัติใหม่ๆ ในระดับนาโนวัสดุที่ใช้เคลือบมีหลากหลายชนิด เช่น พอลิเมอร์ โลหะ เซรามิก และสารกึ่งตัวนำ ใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย

#### ประโยชน์ของฟิล์มบางนาโน

1. เซิงออปติก ได้แก่ การจับแสง การกั้นแสง และกั้นแสงอัลตราไวโอเลต ความทึบแสง และโปร่งแสง การเรืองแสง ความสามารถในการป้องกันแสงสะท้อน
2. เซิงกล ได้แก่ การป้องกันรอยขีดข่วน รอยถลอก เพิ่มความแข็งแรง ช่วยหล่อลื่น และเป็นชิ้นส่วนของระบบอิเล็กทรอนิกส์เชิงกลขนาดไมโคร (Microelectronic mechanical system) ที่เรียกล่อว่าระบบเมมส์ (MEMS)

3. เซมิคอนดักเตอร์ นำไฟฟ้า เช่น Si กักเก็บพลังงานหรือไฟฟ้า เป็นฉนวนไฟฟ้า จอภาพ เซลล์แสงอาทิตย์แบบโคงงอได้ และอิเล็กทรอนิกส์ เช่น อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO)
4. เซมิคอนดักเตอร์ ได้แก่ ความสามารถในการกั้นน้ำ กั้นหมอก การป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเคมี กั้นการแพร่ผ่าน และกั้นเชื้อโรค
5. เซมิคอนดักเตอร์ ได้แก่ การป้องกันการสั่นสะเทือนของอะตอม และการกั้นความร้อน
6. เซมิคอนดักเตอร์ ได้แก่ ใช้ในการเก็บข้อมูล เช่น สปินทรอนิกส์ เป็นต้น

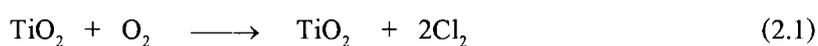


รูปที่ 2.33 ฟิล์มบางนาโนจากหยดน้ำ (Nanofilms) [65]

## 2.4 ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )

ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเก่าแก่ชนิดหนึ่งเท่ากับโลกของเรา และเป็นหนึ่งใน 50 ชนิดของสารที่ผลิตมากที่สุดในโลก [59] ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) อยู่ในรูปของผลึกที่สำคัญ 3 รูปคือ บรูคไคท์ (Brookite) รูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) ไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติแต่ได้มาจากอิลเมนไนท์ (Ilmenite) ซึ่งเป็นแร่สีดำชนิดหนึ่งเป็นพวกไอรอนไททานเนต (Iron titanate,  $\text{FeTiO}_3$ ) หรือแร่วิวโคซีน (Leucocoxene) สารประกอบประเภท ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน [65-66] ซึ่งโดยทั่วไปแล้วไททาเนียมไดออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพสมบูรณ์ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากออกไซด์ของโลหะอัลคาไลด์อื่นๆ เช่น โซเดียมและโพแทสเซียมรวมอยู่ด้วย จะทำให้วัสดุผสม ที่ได้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เกิดขึ้นจากตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อมีออกไซด์ชนิดอื่นปะปนอยู่ด้วย ลักษณะโดยทั่วไปมีสีขาวทึบแสง เกิดเองตามธรรมชาติมี 2 รูปแบบใหญ่ๆ ได้แก่ รูไทล์และอนาเทส โดยรูไทล์มีดัชนีหักเหความหนาแน่นสูงกว่าอนาเทส ทั้ง 2 รูปแบบ มีไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ผสมอยู่กับสารปนเปื้อน จากการศึกษาที่ผ่านมาได้ศึกษาการนำผลึกมาใช้ใน

การทดลองโฟโตคะโกลิซิสเพียง 2 รูป คือ รูไทล์ และอนาเทส ซึ่งรูไทล์ไม่เหมาะสมที่จะมาเป็นตัวคะตะลิสเพราะเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลสูงและมีความสามารถในการดูดติดผิวต่ำกว่าอนาเทส ในปัจจุบันจึงนิยมใช้อนาเทสมากกว่าแบบอื่น ไททานเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.2 eV จึงจำเป็นต้องใช้แสง UV เป็นแหล่งพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งแสงที่ใช้ต้องมีความยาวคลื่นให้พลังงานมากกว่าพลังงานแถบช่องว่าง ได้แก่ แสงที่มีความยาวคลื่น 400 nm หรือน้อยกว่า [67] ต้องผ่านกระบวนการทางเคมีจึงจะนำสารปนเปื้อนออกได้เหลือไว้แต่ไททานเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยในปัจจุบันสามารถเตรียม  $\text{TiO}_2$  ได้จากกรรมวิธีที่เรียกว่า กรรมวิธีคลอไรด์ (Chloride process) โดยการนำแร่โอลิเมนไนต์ไปทำปฏิกิริยากับคลอรีนภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จะได้  $\text{TiO}_4$  นำ  $\text{TiO}_4$  ไปกลั่นเพื่อให้บริสุทธิ์จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,000 °C จะได้  $\text{TiO}_2$  ดังสมการที่ 2.1



อนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่มีระดับในระดับนาโนเมตรจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface of volume) สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งจะทำให้อนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์มีจำนวนอะตอมอยู่บริเวณผิวหน้าสูงมากส่งผลในปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าได้ง่ายกว่า  $\text{TiO}_2$  ปกติและเป็นการส่งเสริมการแยกตัวระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ให้ออกจากกันได้ดีขึ้น โดยที่ค่าศักย์รีดอกซ์ซึ่งเป็นตัวกำหนดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโดยแสงของ  $\text{TiO}_2$  จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลงนอกจากนี้ในบางกรณียังพบว่าอนุภาคนาโนของ  $\text{TiO}_2$  ที่ผ่านการดัดแปลงองค์ประกอบหรือโครงสร้างอนุภาคสามารถเร่งปฏิกิริยาได้จากการกระตุ้นด้วยแสงแดดแทนที่จะต้องใช้แสง UV ซึ่งจะทำการนำอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ไปใช้งานมีความสะดวกมากขึ้น [28]

#### 2.4.1 ไททานเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพ

ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่มีสีขาว เกล็ดยรมาก ไม่ว่องไวต่อผลิตภัณฑ์ต่างๆ ไม่เป็นพิษและไม่เหลืองคล้ำมีสมบัติการไหลดี ไม่มีกลิ่นและมีความสามารถในการดูดซับถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มสารที่ปลอดภัย สารชนิดนี้พบได้ในหลายผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่ สีทาบ้านไปจนถึงเครื่องสำอาง

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพต่างๆ ไปของไททานเนียมไดออกไซด์ [67]

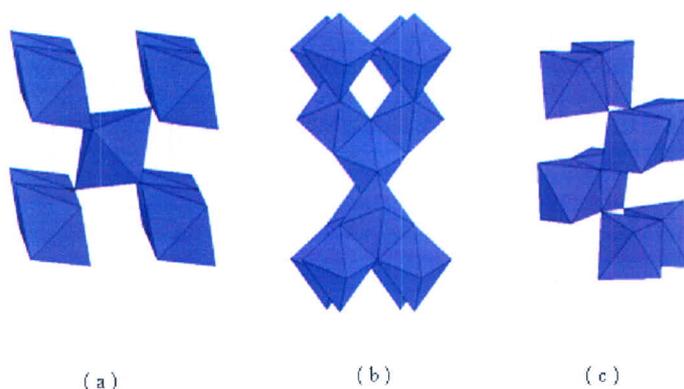
ชื่อ	Titanium dioxide	
สูตรโมเลกุล	TiO <sub>2</sub>	
น้ำหนักโมเลกุล	79.9 amu	
ลักษณะและสี	ของแข็งสีขาว	
จุดเดือด	2500 °C	
จุดหลอมเหลว	1830 °C	
สมบัติเฉพาะของเฟส	รูไทล์	อนาเทส
ดัชนีหักเห (Refractive index)	1.903	2.49
ความหนาแน่น (gcm <sup>-3</sup> )	1.903	3.84



รูปที่ 2.34 ผงของไททานเนียมไดออกไซด์ [68]

รูปที่ 2.34 แสดงผงของไททานเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาว โดยไททานเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสรูไทล์และอนาเทสจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระกอนอล (Tetragonal) ซึ่งประกอบด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดริล (TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup>) ในแต่ละออกตะฮีดริลนั้นจะประกอบด้วย Ti<sup>4+</sup> อยู่ตรงกลางและจะถูกล้อมรอบโดย O<sup>2-</sup> แต่การเชื่อมต่อกันแต่ละออกตะฮีดริลในแต่ละ 2 เฟสนั้นจะแตกต่างกันออกไป ในกรณีของเฟสรูไทล์นั้นจะเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบและมุมของออกตะฮีดริลในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดริลจะถูกเชื่อมต่อกันให้เกิดเป็นเส้นตรง (Linear chain) และแต่ละเฟสนั้นจะถูกเชื่อมต่อกันโดยใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน ส่วนในกรณีของเฟสอนาเทสนั้น การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดริลจะเกี่ยวข้องกับการใช้

ขอบเขตร่วมกันเท่านั้น [6] การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกไซด์รีดของรูไทล์ อนุภาค และบรูคไคท์ ดังแสดงในรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกไซด์รีด

(a) เฟสรูไทล์ (b) เฟสอนุภาค (c) เฟสบรูคไคท์ [69]

#### 2.4.2 สมบัติเฉพาะตัวของไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) [66]

##### 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysts)

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติในการถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysts) เมื่อได้รับแสง UV ที่มีความยาวคลื่นประมาณ 400 nm โดยกลไกในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นจากการที่  $e^-$  ของไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่ได้รับพลังงานจากแสงจะมีพลังงานสูงขึ้นและย้ายจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าและโฮล ( $h^+$ ) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับสารต่างๆที่สัมผัสกับอนุภาคไททาเนียม ได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากคุณสมบัติของปฏิกิริยามีความสามารถในการกำจัดทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ในน้ำ อากาศและสิ่งมีชีวิตจึงนำมาผลิตเป็นเสื้อผ้านาโนเคลือบอนุภาค  $\text{TiO}_2$  เมื่อกำจัดเชื้อโรคและกลิ่นอับ

##### 2) ค่าความหนืด

อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แพร่กระจายสู่พอลิเมอร์หลอมเหลวนั้นสามารถเปรียบเทียบได้ว่าเป็นสารแขวนลอยโดยความหนืดของสารแขวนลอยขึ้นอยู่กับหลากหลายปัจจัย เช่น ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว ปริมาตรบางส่วน ปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{TiO}_2$  และพอลิเมอร์ รูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาค เป็นต้น ความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตาม Volumic fraction จนกระทั่งถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ว่าวัสดุจะไม่สามารถไหลได้อีก ความเข้มข้นของ

filler สูงทำให้อนุภาคเข้าใกล้กันและกันมากขึ้น ความเป็นไปได้ที่จะเกิดการชนกันสูงขึ้นภายใต้การเฉือนและทำให้เกิดการไหลไปรวมกัน สำหรับ Volumic fraction ที่สูงมาก ๆ กลุ่มของการรวมตัวจะเริ่มสัมผัสกันและกันมากขึ้นเพื่อสร้างโครงสร้างตาข่าย 3 มิติขึ้น ค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และวัสดุจะไม่ไหลได้อีก (มีพฤติกรรมเป็นของแข็ง)

### 3) ความทึบแสงและความขาว (Opacity and whiteness)

ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ให้เกิดการกระจายตัวของแสงที่มองเห็นออกไป โดยการกระจายของแสงนี้เป็นไปได้เพราะว่าผงสีขาวของ  $TiO_2$  สามารถทำให้แสงเลี้ยวเบนออกไปได้โดยเมื่อแสงผ่านระหว่างหรือใกล้อนุภาคของผงสีขาวบางส่วนก็อาจจะดูดซับเอาไว้ แสงส่วนที่เหลือก็จะหักเหสะท้อนกระจายออกไป จากความสัมพันธ์ของค่าความแข็งของสีวัดได้โดยการแพร่กระจายของ  $TiO_2$  ไปสู่เม็ดสีเข้มข้นตามอัตราส่วนที่กำหนด โดยพบว่าตัวอย่างที่เติม  $TiO_2$  จะมีประสิทธิภาพในการกระจายตัวแข็งที่สุด

### 4) ความทึบแสงและความแข็งแรงของสี

ความทึบแสงและความแข็งแรงของสีที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้เวลาในการกระจายมากขึ้น โดยการรวมตัวกันของผงสีก็จะค่อยๆลดลงด้วย วิธีการใช้วัดการแพร่กระจายจะเป็นความสัมพันธ์แบบตรงกับคุณสมบัติที่ต้องการตัวอย่างเช่น การรวมตัวกันของอนุภาคหลายๆขนาดที่เกาะกลุ่มกันสามารถวัดได้โดยการใช้ Screenpack test ความทึบแสงและความแข็งของสีจะเป็นของคุณภาพการแพร่กระจาย

### 5) การแพร่กระจายของ $TiO_2$

ค่าของไททานเนียมไดออกไซด์จะดีที่สุดที่จะนำไปใช้ต่อเมื่อมีการแพร่กระจายที่ดีของอนุภาคของผงสีมีกติดกัน ในระหว่างการผลิตและจัดเก็บ ผลก็คือจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น มีหลากหลายเทคนิคที่สามารถใช้เพื่อลดเกาะตัวกันเหล่านี้เพื่อให้ได้ขนาดที่ได้รับความนิยมได้ราคาเหมาะสม

### 6) ความสามารถในการทนทานต่อสภาวะแวดล้อม

ปฏิกิริยาทางแสงตามธรรมชาติของ  $TiO_2$  อาจมีสาเหตุจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เป็นสารอินทรีย์เมื่อสัมผัสกับแสงอาทิตย์และสภาพแวดล้อม ผลที่ตามมาก็คือสูญเสียความแข็งแรงทางกายภาพ และการสูญเสียชั้นพื้นผิวที่เป็นสีขาวไป (เกิดการสูญเสียของ  $TiO_2$  และเรซินที่แยกตัวออกมาซึ่งสามารถถูกลบออกจากผิวหน้าได้)

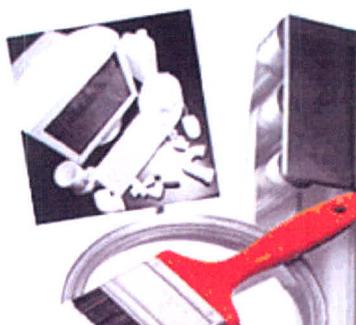
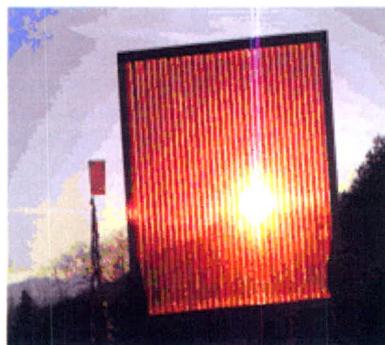
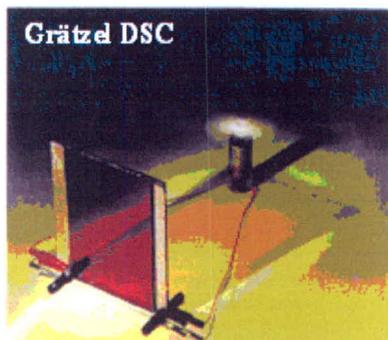
การปรับปรุงความสามารถในการทนต่อสภาพแวดล้อมของชิ้นส่วนพลาสติกที่ใช้ในงานภายนอกทำได้โดยการเคลือบด้วยสารอินทรีย์อย่างอลูมิเนียมหรือซิลิกอนผิวของ  $TiO_2$  ซึ่งเป็น

ตัวกันระหว่าง  $TiO_2$  และเรซินให้เกิดการเสื่อมสภาพทางเคมีของแสงให้น้อยที่สุด และ  $TiO_2$  ประเภทที่เคลือบผิวนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง

การประยุกต์ใช้งานที่สำคัญที่สุดของ ไททาเนียมไดออกไซด์ในอุตสาหกรรม คือ การใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบผงเพื่อใช้เป็นเม็ดสีสำหรับสร้างความขาวและความทึบแสงให้กับผลิตภัณฑ์หลายประเภท เช่น สีหรือสารเคลือบต่างๆ พลาสติก หมึกพิมพ์ เส้นใย อาหาร เครื่องสำอาง ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่ใช้ผลิตเป็นเม็ดสีขาวมากที่สุด ไททาเนียมไดออกไซด์มีความขาวมาก และมีดัชนีหักเหสูงมากรองจากเพชร ดัชนีหักเหแสงนี้เป็นตัวกำหนดความทึบแสงของสารที่มีเม็ดสีนี้อยู่ด้วย ค่าดัชนีหักเหที่สูงของไททาเนียมไดออกไซด์จึงไม่จำเป็นต้องมีเม็ดสีจำนวนมากเพื่อทำให้เกิดสีขาวที่บอบนวลที่ต้องการ ค่าดัชนีการหักเหที่สูงและสีขาวของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้มันเป็นตัวทึบแสงที่มีประสิทธิภาพสูง ไททาเนียมไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวทำให้ทึบแสงสำหรับสารเคลือบผิวแก้วและเครื่องปั้นดินเผา เครื่องสำอาง ครีมกันแดด กระจก และสี ข้อดีอีกประการของสารนี้คือ ความทนทานต่อการขีดของสีเมื่อสัมผัสกับแสงอัลตราไวโอเล็ต

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) เป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ดังรูปที่ 2.36 เป็นผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้

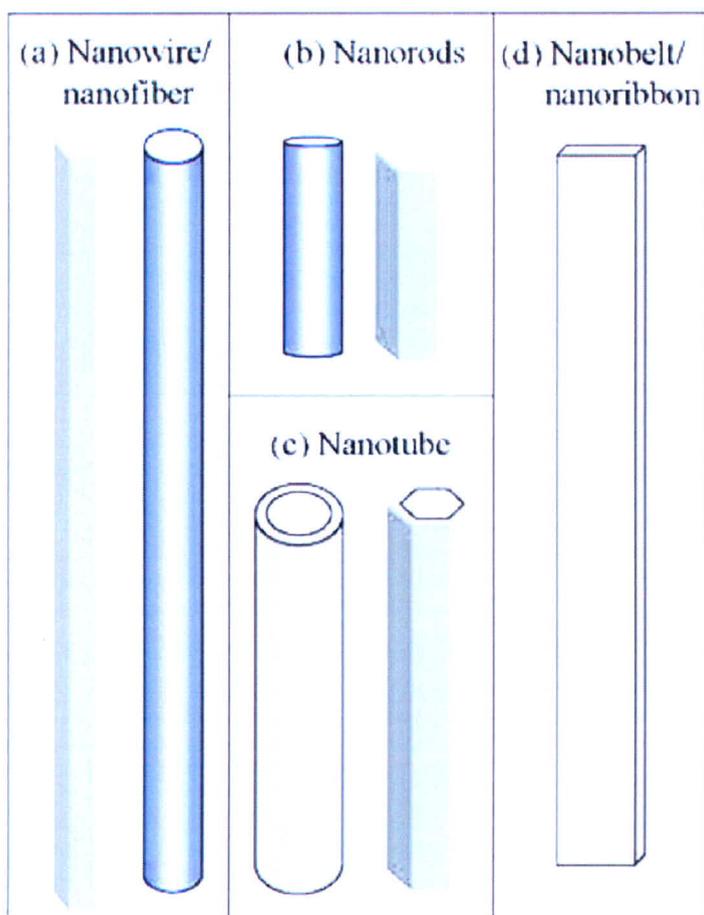
1. ใช้เป็นครีมรักษาผิวเพราะไททาเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติฆ่าเชื้อแบคทีเรีย
2. ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์
3. ใช้เป็นสีทาบ้าน
4. ทำเสื่อนาโนปลอดเชื้อและกลิ่น
5. ใช้เป็นครีมกันแดด
6. ใช้ทำเป็นส่วนประกอบของไม้กอล์ฟ



รูปที่ 2.36 การนำไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ ของไททานเนียมไดออกไซด์ [70-73]

## 2.5 1D Nanostructured [14]

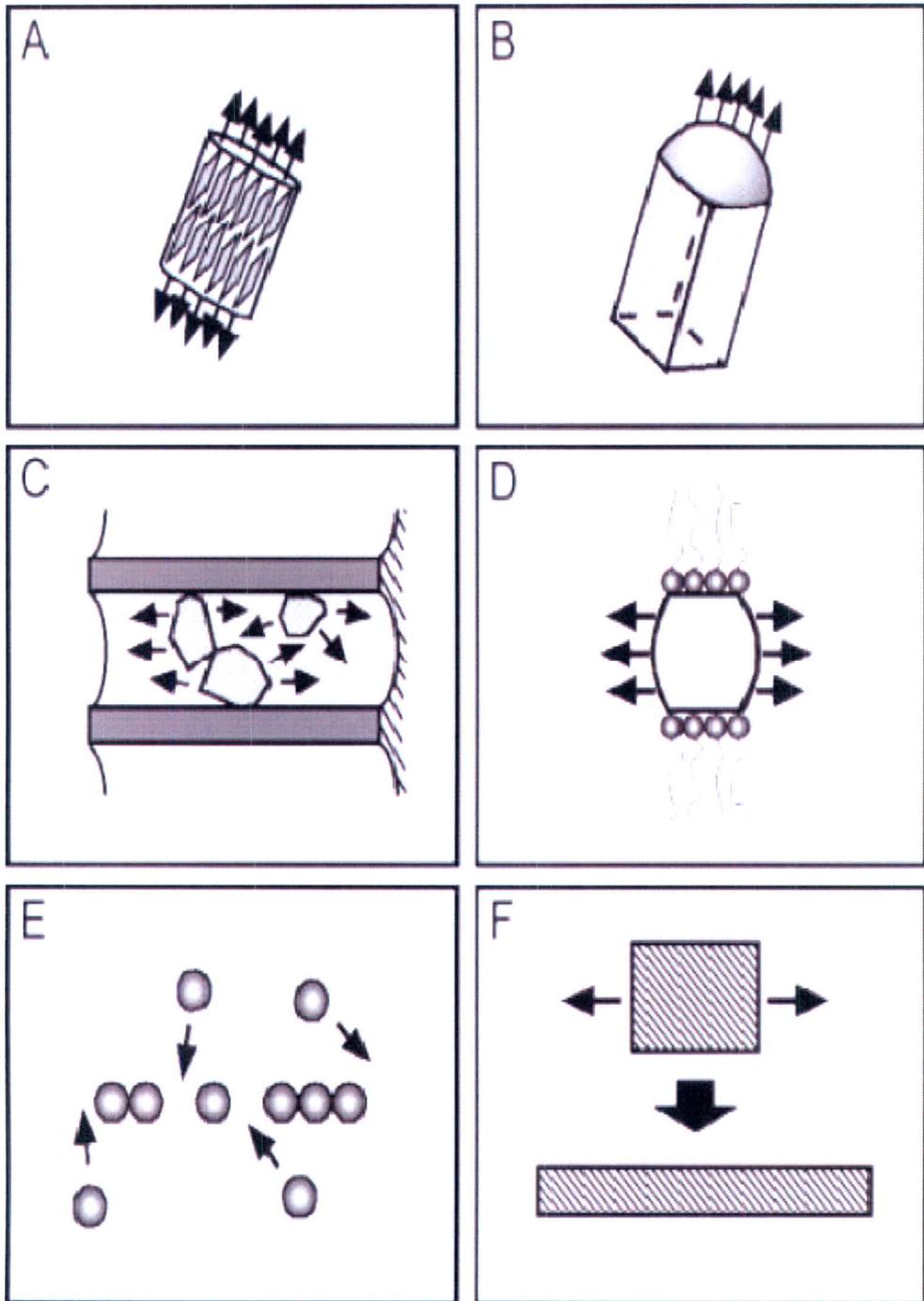
### 2.5.1 One-dimensional nanostructured materials.



รูปที่ 2.37 Typical morphologies of one-dimensional nanostructures: nanowires, Nanorods, Nanotube and Nanobelts [14]

ในปัจจุบันได้กล่าวถึงโครงสร้างของนาโนในลักษณะต่างๆ เช่น Nanowire, Nano-fiber, Nanobelt และ Nanoribbon โดยลวดนาโนมีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นตรงมีทิศทางการเติบโตอย่างจำเพาะทางด้านข้างและเติบโตในแนวตั้ง Nanorod จะมีลักษณะโครงสร้างและการเติบโตเหมือนลวดนาโนแต่จะมีความยาวที่สั้นกว่า ท่อนาโนมีโครงสร้างแบบ 1 มิติ ซึ่งจะมีช่วงกลวงภายในมีลักษณะเหมือนท่อ Nanobelt/nanoribbon มีโครงสร้าง 1 มิติ โดยด้านข้างแบนเหลี่ยมดังรูปที่ 2.37

2.5.2 การสังเคราะห์ One-dimensional nanostructured materials [74]



รูปที่ 2.38 แผนภาพวิธีการเกิด โครงสร้างแบบ 1 มิติ 6 วิธี [74]

จากรูปที่ 2.38 มีรายละเอียดดังนี้

- A) กำหนดธาตุที่มีเลขอะตอมเหมือนกันทำให้เกิดการตกผลึกของแข็ง
- B) กระบวนการไอน้ำ-ของเหลว-ของแข็ง ซึ่งจะใช้หยดของแข็งเล็กๆในการเก็บกัก
- C) การควบคุมการเกิดโดยใช้แผ่นเจาะเป็นแม่แบบ
- D) การควบคุมการเกิดโดยใช้สารเคมี
- E) การเกิดเข้าตามช่องว่างของโครงสร้างนาโน 0 มิติ
- F) การลดขนาดโครงสร้าง 1 มิติ

1-D nanostructured ของโลหะออกไซด์ที่ได้จากวิธีการทำจากแผนภาพรูปที่ 2.37 สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.39 ดังนี้

รูปที่ 2.39 (a) [75] เป็นท่อนาโนของอนาเทสที่ได้จากการสลายตัวของ $TiCl_4$  กับขั้วบวกของ alumina membrane (AAM)

รูปที่ 2.39 (b) [76] ท่ออนาเทสของไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีผนังนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์โดยใช้แผ่นแม่แบบ (Template) และ Catalyst-free metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)

รูปที่ 2.39 (c) [77] ท่อนาโนของ Protonated titanate ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกมากกว่า 10-15 nm และยาว 20-400 nm เมื่อนำมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างแร่รูไทล์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ((NaOH) และเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ในสภาวะบรรยากาศของอาร์กอน (Argon) จะได้เป็นท่อนาโนของอนาเทสที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่ออยู่ระหว่าง 10-15 nm

รูปที่ 2.39 (d) [54] เป็นเส้นใยนาโนไททานต (ยาว 10-500  $\mu m$  และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-50 nm) ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้แร่รูไทล์เป็นสารตั้งต้น

รูปที่ 2.39 (e) [78] ท่อนาโนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลระหว่าง Vanadium (V) alkoxide ได้ Primary alkyl amines

รูปที่ 2.39 (f) [79] ท่อนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยโดยได้จากการสังเคราะห์ระหว่าง  $\text{SnO}_2$  และสารผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำที่อุณหภูมิ  $150\text{ }^\circ\text{C}$

รูปที่ 2.39 (g) [80] ลวดนาโนของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $20\text{ nm}$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Boron oxide assisted catalytic growth

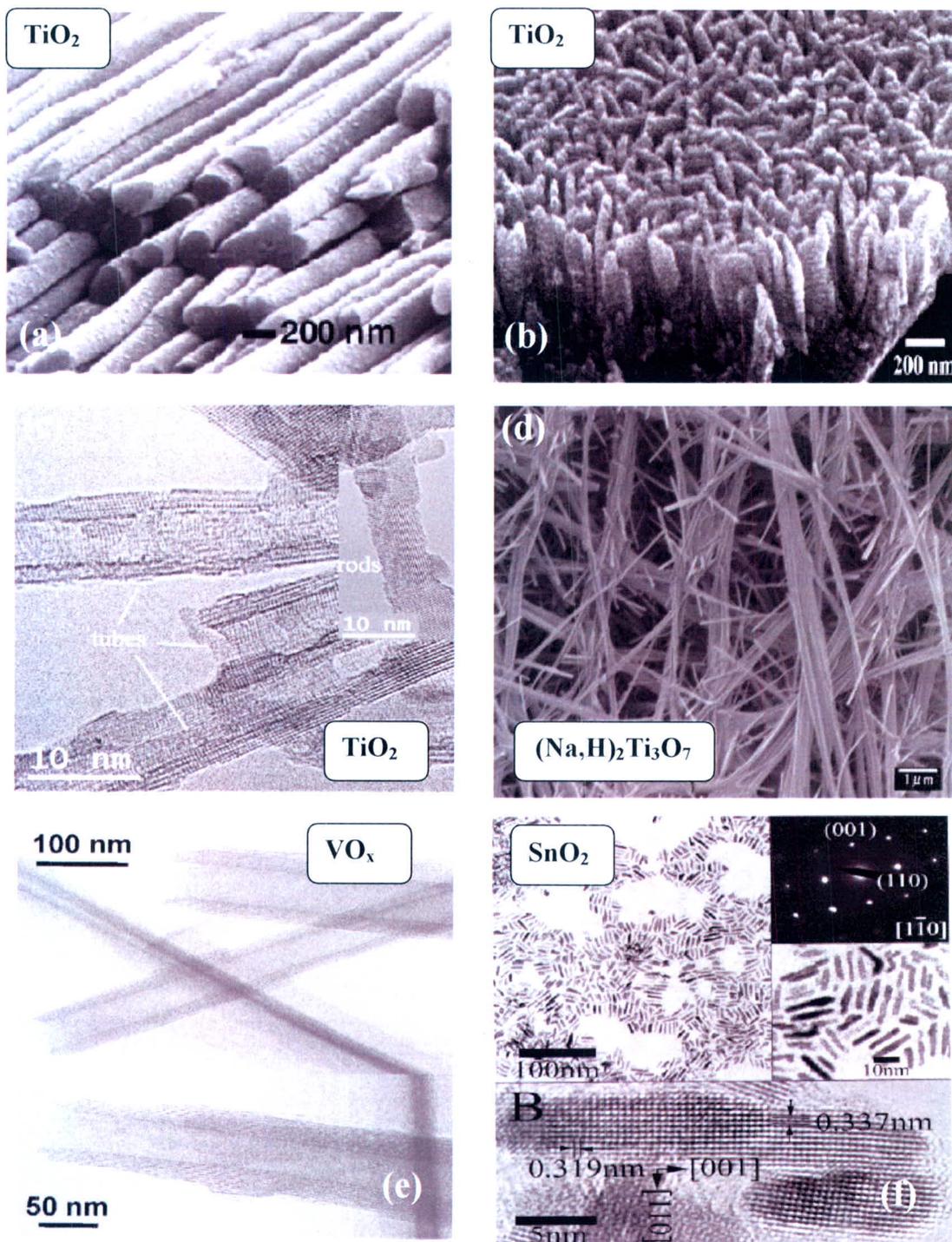
รูปที่ 2.39 (h) [81] ลวดนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $50\text{ nm}$  และยาว  $30\text{ nm}$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ของโลหะออกไซด์ (ประกอบด้วย  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  และ  $\text{PbO}$ )

รูปที่ 2.39 (i) [82] แสดงลักษณะของท่อนาโนที่ได้จากผลึกของทังสเตนออกไซด์ซึ่งมีความยาวมากมีคุณสมบัติให้แสงสว่างที่อุณหภูมิห้อง

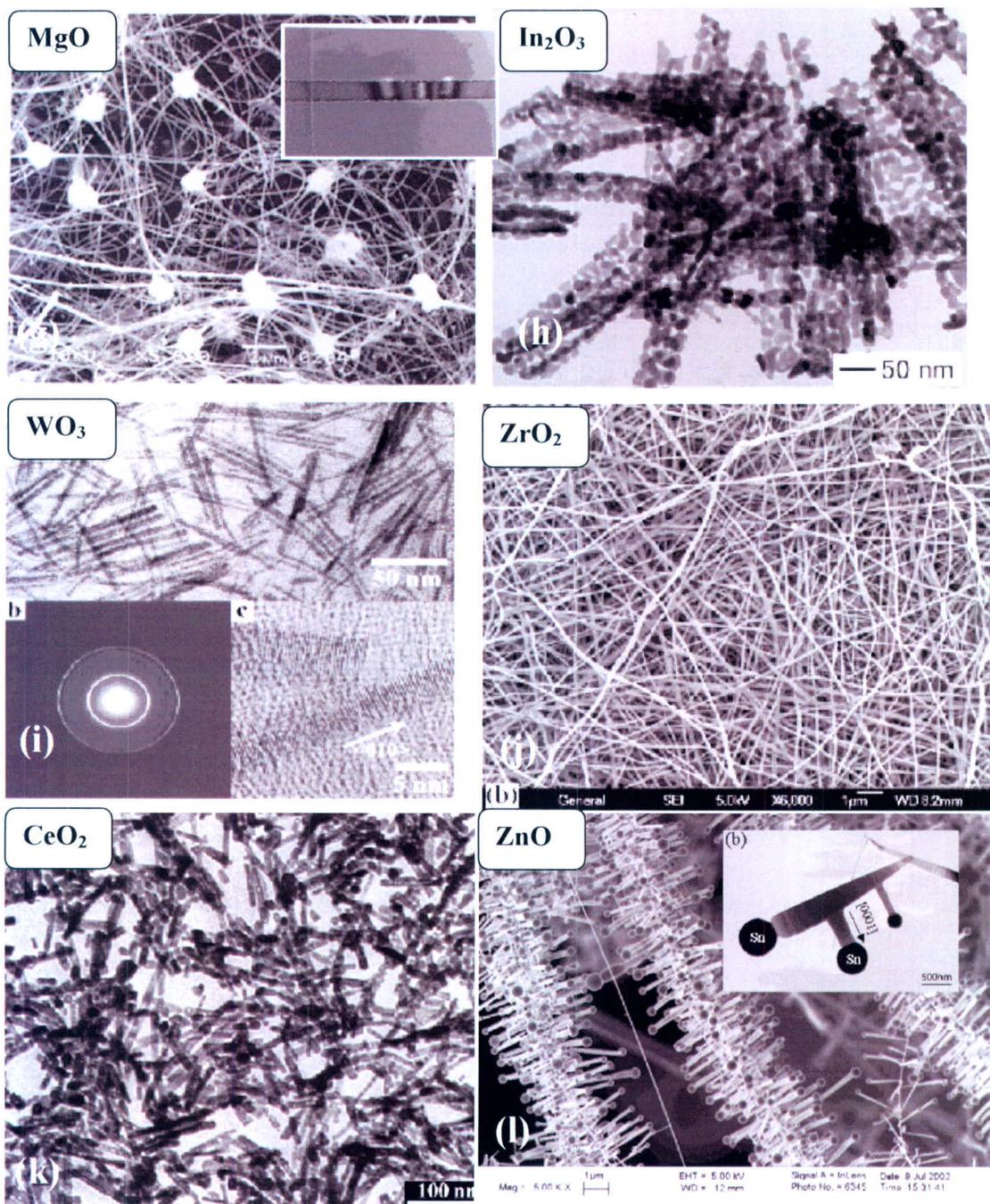
รูปที่ 2.39 (j) [83] เส้นใยที่ประกอบขึ้นจาก PVA/Zirconium oxychloride ที่ผ่านกระบวนการโซล-เจล และเทคนิค Electrospinning และนำเส้นใยต้นแบบไปเผาจะได้เส้นใยนาโน  $\text{ZnO}_2$  ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $50\text{-}200\text{ nm}$

รูปที่ 2.39 (k) [84] ไอออนบวกของ Surfactant acetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) ที่เจริญเติบโตโดยตรงและผลึกของท่อนาโน  $\text{CeO}_2$

รูปที่ 2.39 (l) [85] ลวดนาโนและริบบอนนาโนของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ที่ได้จากกระบวนการระเหยของสารผสมระหว่าง  $\text{ZnO}$  และ  $\text{SnO}_2$  ที่อุณหภูมิ  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  จากกระบวนการไอ-ของเหลว-ของแข็งและอนุภาคของ Sn



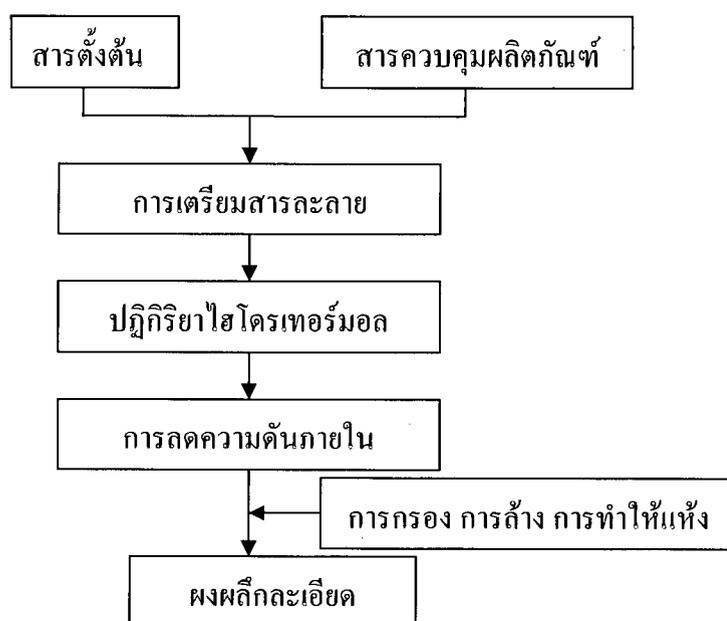
รูปที่ 2.39 ภาพที่ได้จากโครงสร้าง 1-Dimensional โดยใช้เครื่อง TEM และ SEM [54, 75-85]



รูปที่ 2.39 (ต่อ) ภาพที่ได้จากโครงสร้าง 1-Dimensional โดยใช้เครื่อง TEM และ SEM [54, 75-85]

## 2.6 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis)

การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงในภาชนะภายใต้ความดัน [86] เป็น การสังเคราะห์ทางเคมีของผลึก หรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการ อื่นๆ เช่น โซล-เจล หรือการตกตะกอนร่วมโดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยาดัง แสดงในรูป 2.40 อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 100 °C จนถึง อุณหภูมิวิกฤต ที่ 374 °C และความดันสูง ถึง 15 MPa สภาพะจำเพาะที่ใช้ในการรักษาเฟสของสารละลายให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวล เพื่อให้เกิด การเปลี่ยนเฟส ผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟส ที่เสถียรได้ที่ความดันปกติ [69] กลไกของกระบวนการเกิดอนุภาคเซรามิกออกไซด์อธิบายได้เป็น กระบวนการละลายและการตกตะกอน หรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายใน (in-situ) กลไกของ การละลายและการตกตะกอนเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์ ไฮดรอกไซด์หรือ องค์กรประกอบของออกไซด์สามารถละลายเข้าสู่สารละลายเกิดเป็นสารละลายอิมิตัว เกิดเป็นปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้น และตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ แรงกระตุ้นที่ทำให้ เกิดปฏิกิริยามาจากความแตกต่างของการละลายได้ระหว่างเฟสออกไซด์และสารตั้งต้นที่ละลายได้ น้อยที่สุดหรือสารอินทรีย์มีเดียท



รูปที่ 2.40 แผนผังการสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [86]

ในหลายกรณีสารตั้งต้นแขวนลอยไม่สามารถละลายได้เพียงพอในน้ำ จึงต้องเติมมิเนอราไลเซอร์ (Mineralizer) เช่น เบสหรือกรด อนุภาคเซรามิกเกิดโดยผ่านกลไกการเปลี่ยนแปลงภายในที่อนุภาคแขวนลอยเกิดพอลิมอร์ฟิก (Polymorphic) หรือการเปลี่ยนแปลงเฟสทางเคมี [87] ในบางกรณีกลไกอาจเกิดทั้งสองกรณีขึ้นกับสภาวะการสังเคราะห์ [88-89] กระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอลของผงอนุภาคเซรามิกมีข้อได้เปรียบ 2 ประการคือ สามารถกำจัดหรือลดให้น้อยลงของขั้นตอนการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิสูง และการใช้สารตั้งต้นราคาไม่แพง โดยเฉพาะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ผงอนุภาคอิเล็กตรอนของเซรามิกของแบเรียมไททานเต (BaTiO<sub>3</sub>) เลดเซอร์โคเนตไททานเต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเต (PLZT) บิสทโทไซด์ียมไททานเต (BNT) บิสทโทแลนทานัมไซด์ียมไททานเต (BLNT) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) และทินไดออกไซด์ (SnO<sub>3</sub>)

ข้อได้เปรียบของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถสรุปได้ดังนี้ [90]

1. กระบวนการนี้ใช้สารตั้งต้นที่มีราคาไม่แพง ได้แก่ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ คลอไรด์ แอซีเตต และไนเตรตหรืออาจจะแอลกอฮอล์ ในบางกรณี
2. สารตั้งต้นที่ระเหยที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสามารถควบคุมแน่นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อรักษาปริมาณสัมพัทธ์ (Stoichiometry) ของปฏิกิริยาเกิดเป็นผงเพอร์โรอิเล็กทริกหลายองค์ประกอบ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้
3. กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C ในกรณีที่เทฟลอนเป็นภาชนะบรรจุสารภายในจะใช้อุณหภูมิไม่เกิน 250 °C ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของเทฟลอนการใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนี้ภายใต้ความดันจะพอเพียงพอที่สลายตัวสารตั้งต้นที่เสถียรและป้องกันการรวมตัวกันของสารผลิตภัณฑ์ซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ในปฏิกิริยาโซลิดสเตท (Solid-state)
4. กระบวนการนี้สามารถผลิตอนุภาคสารละลายของแข็ง (Solid solution) ที่ควบคุมการกระจายของขนาดสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน เช่นการสังเคราะห์ผงเซรามิกเพอโรสปไกต์ (ABO<sub>3</sub>) ที่เจือด้วยโลหะหลายชนิด ได้ขนาดไมโครเมตรหรือนาโนเมตร โดยควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียส และการเติบโต
5. ผงเซรามิกที่ผลิตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ต้องผ่านขั้นตอนพรีเซนเตอริงหรือการเผาแคลไซต์ กระบวนการนี้มีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงและองค์ประกอบที่แน่นอน เพราะ PbO ระเหยที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C และระเหยได้มากขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์และซินเตอร์ตามปกติ

6. การสังเคราะห์กระทำภายในระบบปิดซึ่งสารเคมี สามารถนำกลับมาใช้ได้ จึงเป็นกระบวนการที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม

7. กระบวนการนี้สามารถขยายกำลังผลิตสู่ระบบอุตสาหกรรม ในราคาที่ต้นทุนต่ำ ผงเซรามิกมีคุณภาพและความบริสุทธิ์สูงเหมือนเดิม

ข้อดีของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่

1. เครื่องมือราคาค่อนข้างแพง
2. มีข้อควรระวังเกี่ยวกับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง
3. การสึกกร่อนของเครื่องมือที่เกิดจากกรดหรือเบสที่เป็นมิเนอร์ราลไลเซอร์



รูปที่ 2.41 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [91-94]