

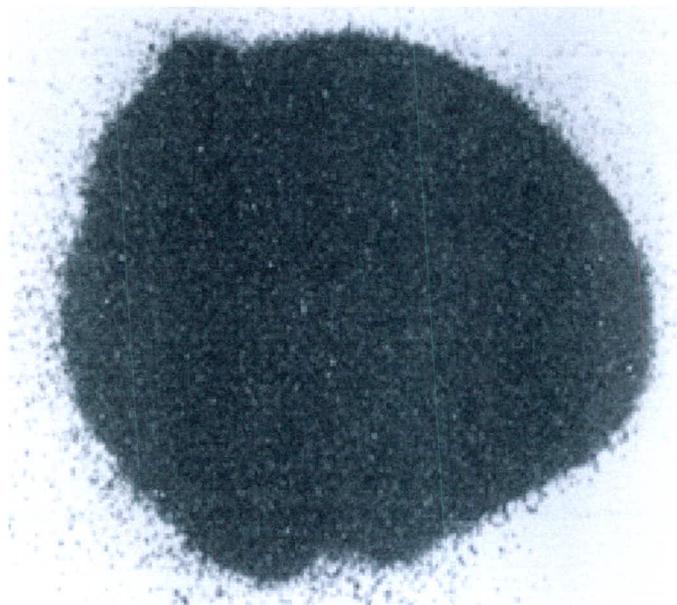
## บทที่ 4

### ผลการดำเนินการและการวิเคราะห์

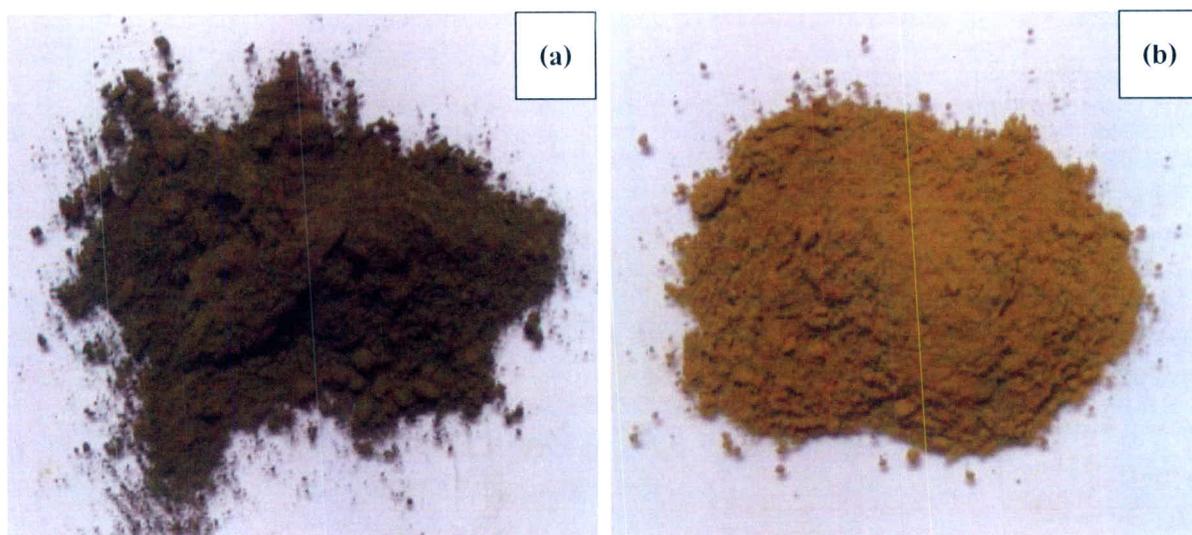
ผลการวิเคราะห์และทดสอบท่อนาโนจากแร่โอลิเมนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ 1. ลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ และ 2. การนำท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม (Photocatalytic activity)

#### 4.1 ลักษณะทางกายภาพ

จากการทดลองพบว่าแร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้นนั้นมีลักษณะรูปร่างเป็นเม็ดเล็ก ๆ สีดำ (ดังรูปที่ 4.1) ส่วนแร่โอลิเมนที่บดที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ ยังคงมีสีดำดังรูปที่ 4.2a ในขณะที่ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีสีน้ำตาลดังรูปที่ 4.2b ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่อะตอมของเหล็ก (Fe) ถูกละลายหรือชะล้างไปในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย NaOH และกระบวนการล้างด้วยกรด HCl และน้ำกลั่น ตามลำดับ [15]



รูปที่ 4.1 แร่โอลิเมนที่วัตถุดิบตั้งต้น



รูปที่ 4.2 a) แร่โอลิเมนที่ล้างด้วย NaOH 5 รอบก่อนสังเคราะห์ b) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

#### 4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนและตัวอย่างที่เตรียมได้

องค์ประกอบทางเคมีของแร่โอลิเมนและตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF แสดงให้เห็นดังตารางที่ 4.1 ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้น ปริมาณของสิ่งเจือปน อาทิ เช่น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , และ  $\text{MnO}$  จะลดลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ของแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้นกับการใช้แร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วย NaOH จำนวน 5 รอบพบว่า ปริมาณ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ของตัวอย่างที่ใช้แร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณลดลงมากกว่าแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้น คือลดลงจาก 27.80 เหลือ 14.13 %wt และปริมาณของ  $\text{TiO}_2$  ของตัวอย่างที่ใช้แร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้น คือเพิ่มขึ้นจาก 65.40 เป็น 72.04 %wt เนื่องมาจากสิ่งเจือปนถูกกำจัดไประหว่างกระบวนการล้างและกระบวนการสังเคราะห์ [102] การที่มี  $\text{Fe}^{3+}$  ในเนื้อพื้นของท่อนานำไปสู่การเกิดนัยสำคัญในเรื่องการตอบสนองทางแสงไปสู่บริเวณของคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (visible spectrum) เนื่องมาจากเกิดการลดลงของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (band gap energy) [104-106]

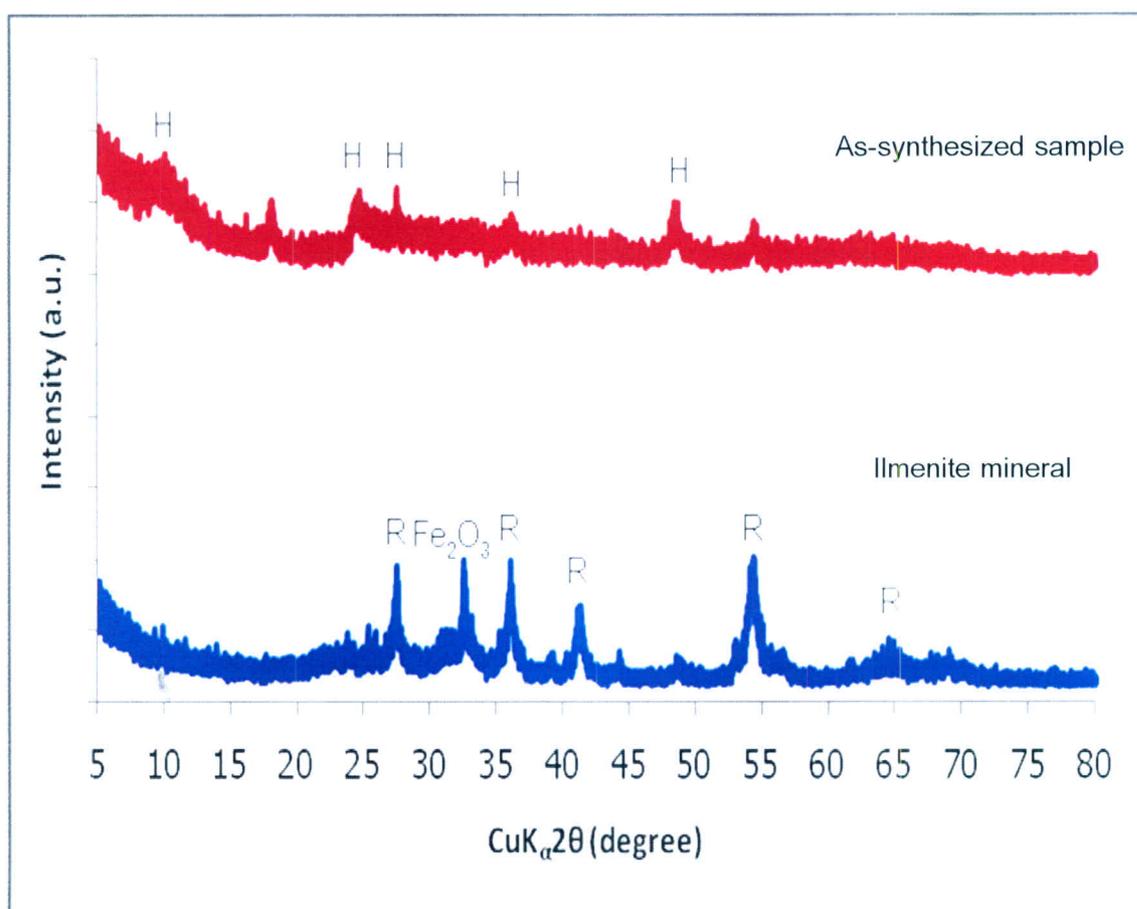
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่อิลเมไนท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

Oxide	Ilmenite (%wt)	As-synthesized (Previous work)	As-synthesized (This study)
TiO <sub>2</sub>	65.40	70.58	72.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.80	21.17	14.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	0.43	0.41
SiO <sub>2</sub>	1.28	0.46	0.33
MnO <sub>2</sub>	2.49	0.86	2.81
ZrO <sub>2</sub>	0.07	0.37	0.05
MgO	0.23	0.11	0.13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	0.20	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.05	0.02
SO <sub>3</sub>	0.04	0.03	0.05
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.05	0.02
ZnO	0.07	0.07	0.03
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.11	0.18
CaO	0.15	0.26	0.24
SnO <sub>2</sub>	0.05	0.15	0.14
Cl	0.04	0.02	0.03
F	< 0.01	5.08	8.92

#### 4.1.2 โครงร่างผลึกของแร่อิลเมไนท์และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

ผลการศึกษาทดสอบหาโครงสร้างผลึกของแร่อิลเมไนท์และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.2 โดยพบว่าแร่อิลเมไนท์สารตั้งต้นปรากฏโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) ขณะที่โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่เตรียมแสดงให้เห็นถึงชั้นของไททานเนต ( $H_2Ti_xO_{2x+1}$ ) ส่วนใหญ่จะเป็น trititanate ( $H_2Ti_3O_7$ ) แสดงให้เห็นถึงการหลงเหลืออยู่ของอะตอมไฮโดรเจนในตัวอย่างท่อนานาโนที่เตรียมได้ [11,15,16,100] แต่ยังไม่ปรากฏฟิสิกของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ปะปนอยู่ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการล้างตัวอย่างด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้นหลายๆ รอบทำให้เกิดการหลงเหลืออยู่ของ  $Na^+$  ซึ่งกระบวนการเกิดของท่อนานาไททานเนตนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีแบบอ่อนๆ จากนั้นโครงสร้างผลึกของไททานเนตนั้นเกิดการแตกสลายของพันธะ Ti-O ทำให้รูปร่างโครงสร้างของ ไททานเนตเกิดความไม่แน่นอนหรือที่เรียกว่า

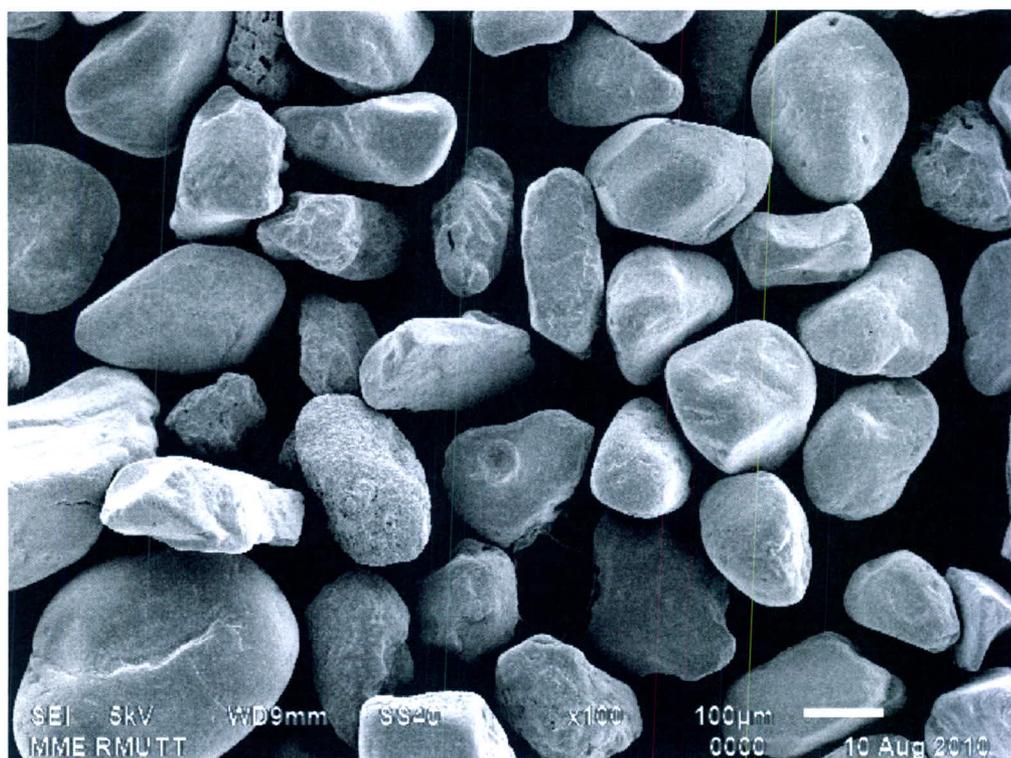
“อสัณฐาน” (amorphous) แล้วจึงเกิดการสร้างพันธะชั้นใหม่เป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเกิดท่อนาโนไททานตานั้นจะเกิดขึ้นหลังจากการล้างด้วยกรดและน้ำ [41] โดยการเกิดท่อนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ อันที่จริงท่อนาโนนั้นประกอบด้วยชั้นของไททานตซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของโซเดียม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากก่อนเกิดขึ้นในรูปของ  $H_2Ti_3O_7$  และ  $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$  ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง 2 กรณี [95] ซึ่งกรดที่นำมาล้างนั้นมีบทบาทสำคัญต่อการหลงเหลือของไอออนโซเดียม ยิ่งใช้กรดที่มีค่าความเป็นกรดสูง จำนวนไอออนโซเดียมที่หลงเหลือก็จะลดน้อยลงไปตามลำดับ



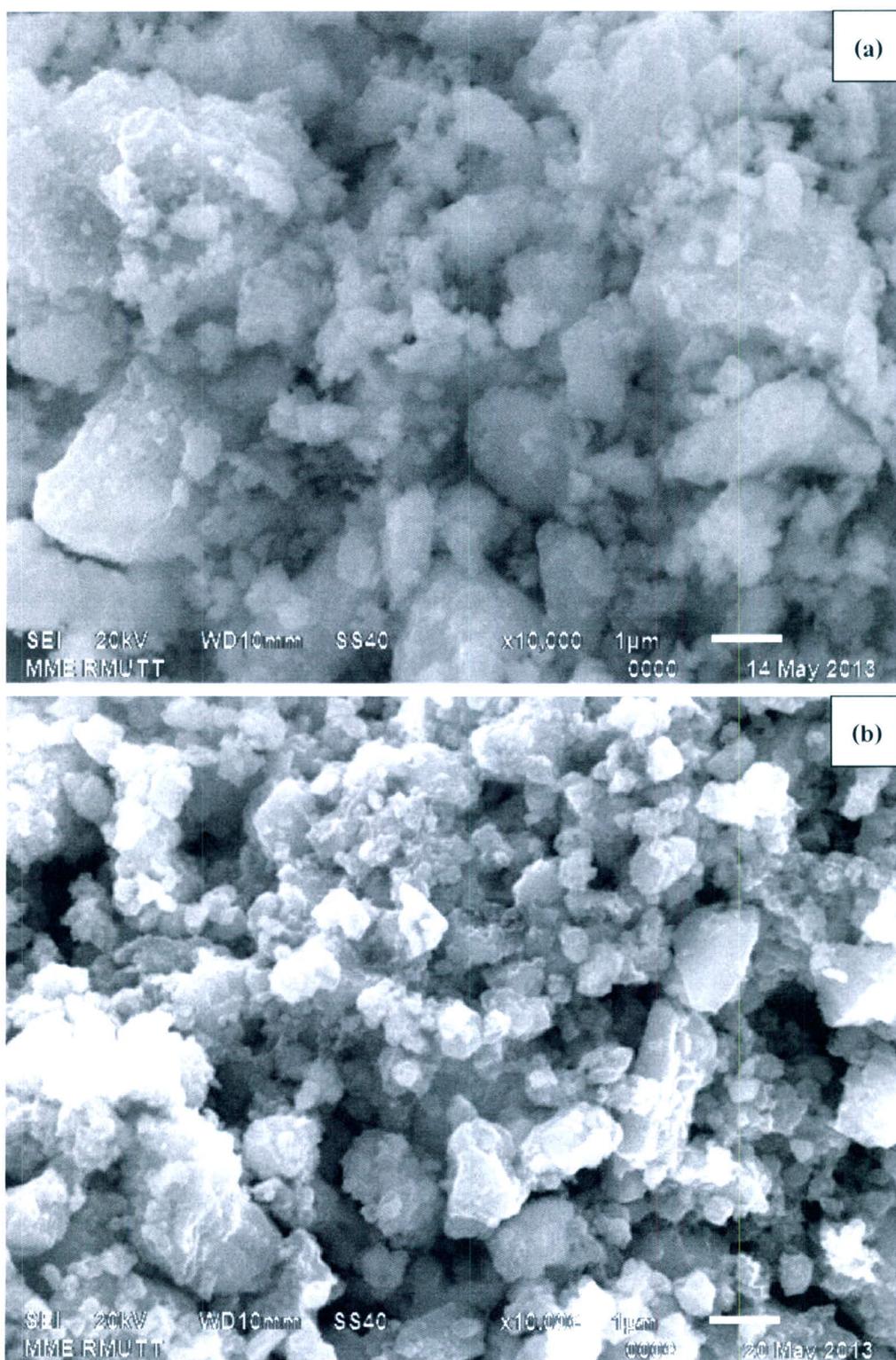
รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของแร่อิลเมไนต์และตัวอย่างที่เตรียมได้ (H = hydrogen titanate และ R = rutile  $TiO_2$ )

#### 4.1.3 โครงสร้างทางจุลภาคของแร่โอลิเมนที่และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

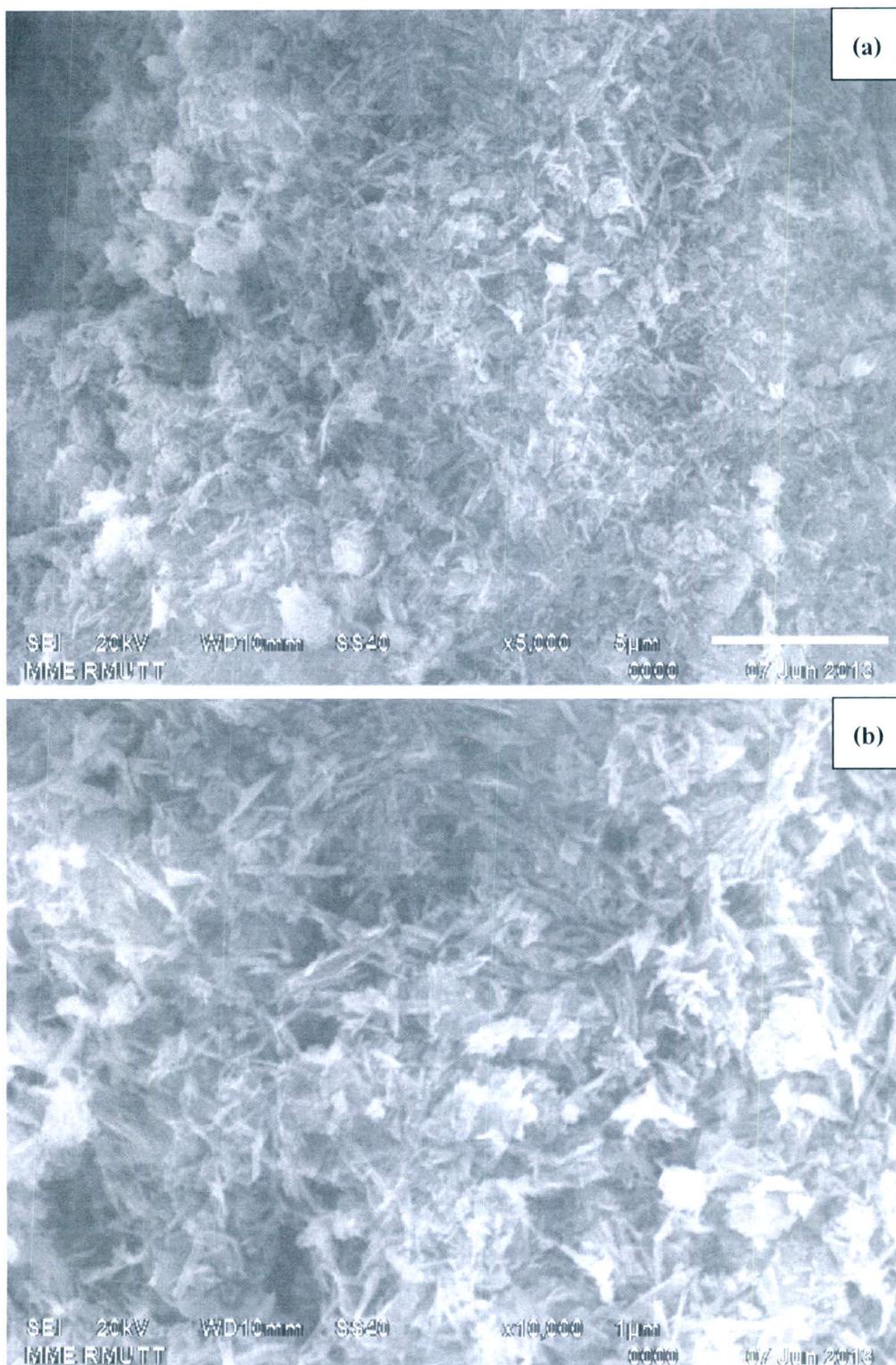
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้น, แร่โอลิเมนที่ผ่านการบดและแร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.4-4.6 ซึ่งพบว่าแร่โอลิเมนที่สารตั้งต้นมีรูปร่างเป็นเม็ดเล็กๆ มีขนาดตั้งแต่ 150-200  $\mu\text{m}$  ดังรูปที่ 4.4 ส่วนแร่โอลิเมนที่ผ่านการบดแต่ยังไม่ถูกล้างด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคของแร่จะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาด 1-10  $\mu\text{m}$  (รูปที่ 4.5a) แต่หลังจากผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบแล้วอนุภาคของแร่เกิดการกระจายตัวมากขึ้นและมีขนาดอนุภาคเล็กลงมีขนาด 1-5  $\mu\text{m}$  (รูปที่ 4.5b) ส่วนตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างคล้ายแท่งสั้นดังภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 4.6 เพื่อยืนยันว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนาโนจริง จึงทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และภาพที่ยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนาโนแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.7



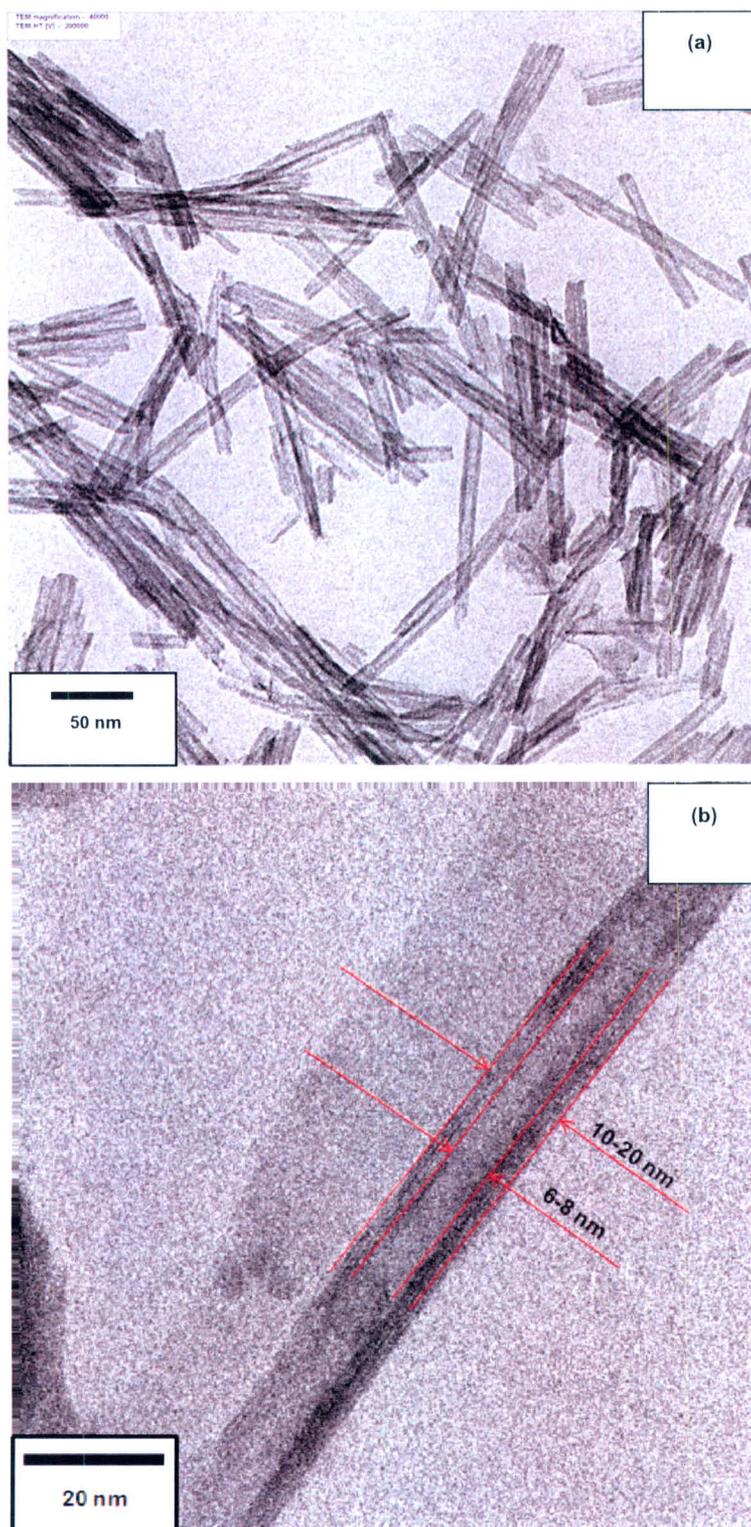
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของแร่โอลิเมนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของ (a) แร่เหล็กเมโนท์บดแต่ไม่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH (b) แร่เหล็กเมโนท์บดแต่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ (a) ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

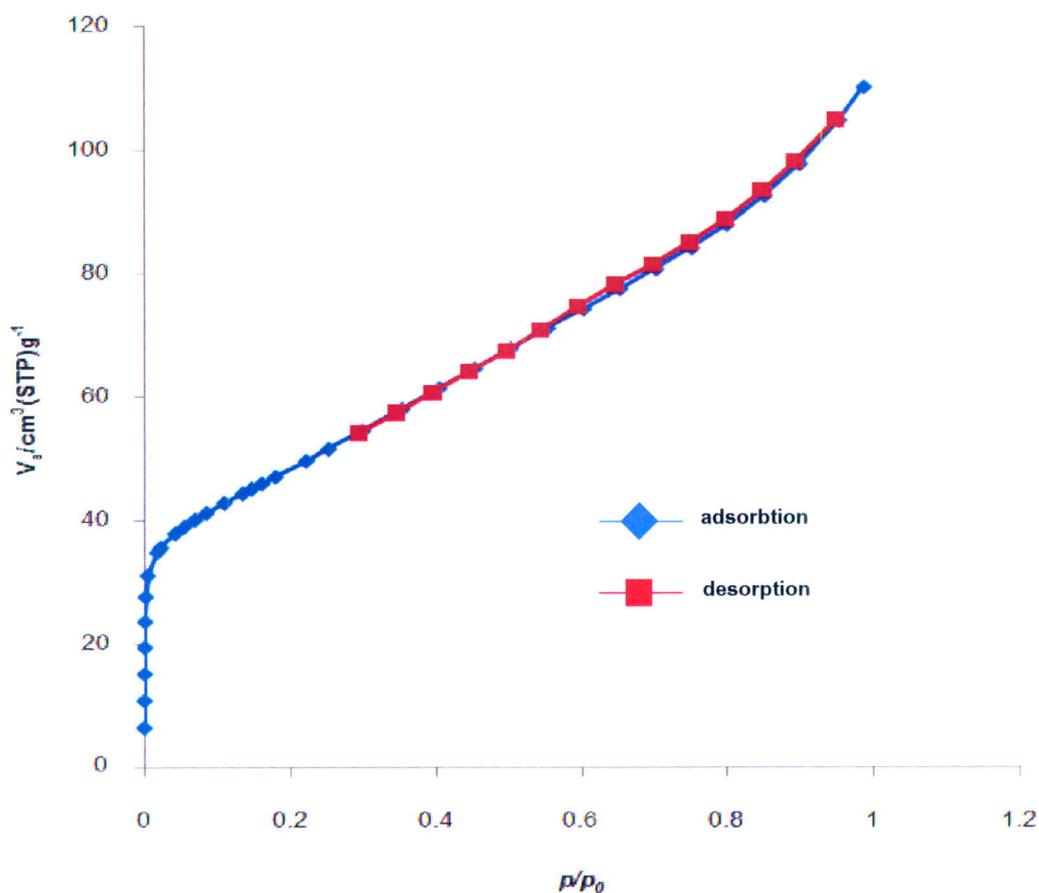


รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ (a) ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 285,000 เท่า

จากภาพถ่าย TEM จะสังเกตเห็นได้ว่าท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะเป็นแท่งกลวง ซึ่งแตกต่างกับเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากแร่ลูโคซีนจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ S. Pavasupree และคณะ [100] และ เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากแร่โอลิเมนไทท์จากงานวิจัยของ A. Simpraditpan และคณะ [102,103] ซึ่งเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นตันไม่กลวง ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นท่อนาโนแบบผนังหลายชั้นคล้ายคลึงกับท่อนาโนที่ถูกค้นพบเป็นครั้งแรก โดย T. Kasuga และคณะ [6,41] ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm ตามลำดับและมีความยาวประมาณ 100-500 nm

#### 4.1.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่โอลิเมนไทท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

ไอโซเทอร์มการดูดซับ-คายซับของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 โดยที่สารตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นมีขนาดของรูพรุนอยู่ที่ประมาณ 4-5 นาโนเมตร โดยมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และปริมาตรของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 168.79 ตร.ม./กรัม และ 0.988 ลบ.ซม./กรัม ตามลำดับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างท่อนาโนที่วัดออกมาได้นั้นมีค่ามากกว่าสารตั้งต้น (แร่โอลิเมนไทท์) หลายเท่ามากกว่าเส้นใยนาโน 3 เท่า (~49 ตร.ม./กรัม) [100-103] เนื่องจากโครงสร้างที่มีรูปร่างแบบท่อนาโน [6,11,15-16,41,100] ในขณะที่วัสดุนาโน  $\text{TiO}_2$  เซิงพาณิชย์ (P-25) นั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม./กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งด้วยเหตุนี้จึงทำให้ท่อนาโนไททานเนตนี้น่าจะนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้ดี เช่น วัสดุกึ่งตัวนำในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา อุปกรณ์ตรวจสอบก๊าซ และอื่นๆ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการวิจัยและพัฒนาท่อนาโนไททานเนตเพื่อใช้เป็นวัสดุประยุกต์ในงานด้านอื่นๆ โดยการนำวัสดุตั้งต้นที่มีราคาถูกและสามารถหาซื้อได้ง่ายในประเทศ



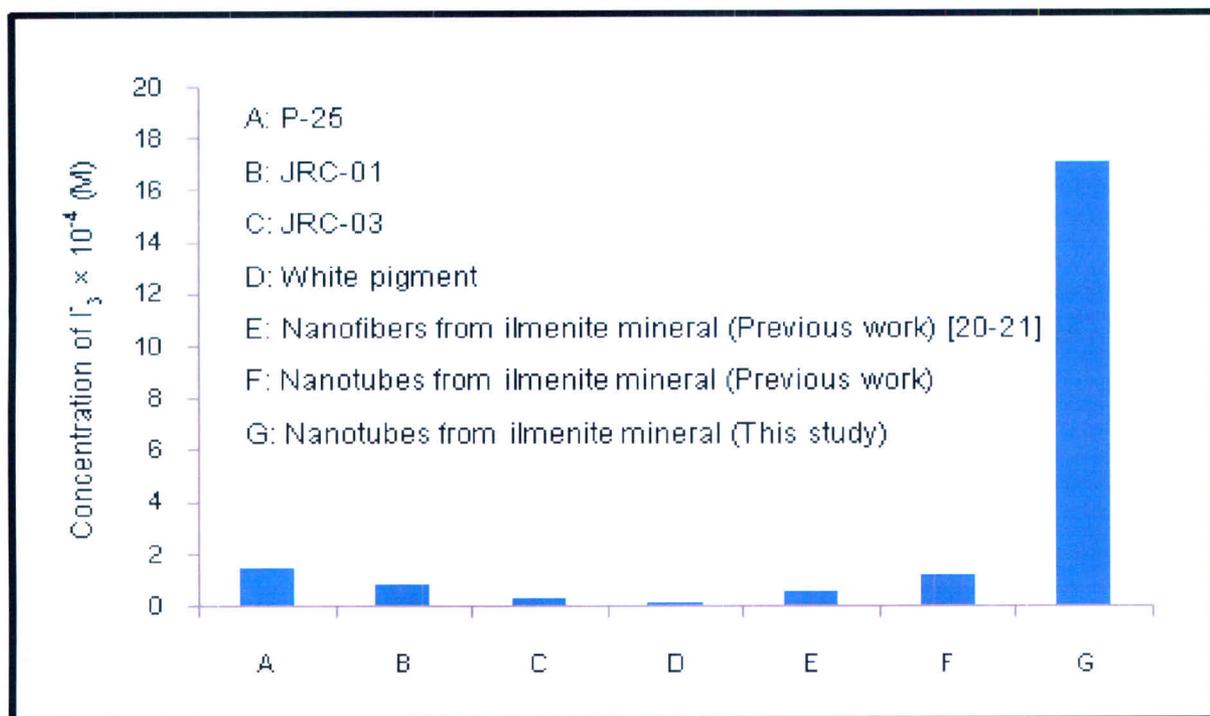
รูปที่ 4.8 รูปแบบไอโซเทอร์มของท่อนาโนเตรียมที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (BET- specific surface area)

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
Ilmenite mineral	~ 0
Nanofibers titanate (previous work) [102-103]	49
Nanotubes titanate (previous work)	96
Nanotubes titanate (this study)	170
Commercial nano TiO <sub>2</sub> (P-25)	50

## 4.2 สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของท่อนาโนที่เตรียมได้กับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้า และวัสดุนาโน TiO<sub>2</sub> เิงพาณิชย์

จากการทดลองในส่วนของการวัดค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เรอิลเมไนท์บดที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH, เส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้า และ TiO<sub>2</sub> เิงพาณิชย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนนั่นก็คือ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) ซึ่งค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างทั้งหมดจะถูกคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ I<sub>3</sub><sup>-</sup> ในสารละลาย KI ที่มีความเข้มข้น 0.2 M ปริมาตร 10 ml หลังจากผ่านการให้แสง UV เป็นเวลา 1 ชั่วโมงพบว่าตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เรอิลเมไนท์บดที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ให้ค่าความเข้มข้นของ I<sub>3</sub><sup>-</sup> สูงที่สุดคือมีค่าประมาณ  $17.15 \times 10^{-4}$  M ส่วนเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้า และ TiO<sub>2</sub> เิงพาณิชย์ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) วัดค่าความเข้มข้นของ I<sub>3</sub><sup>-</sup> ได้ประมาณ  $0.6 \times 10^{-4}$ ,  $1.27 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $0.87 \times 10^{-4}$ ,  $0.33 \times 10^{-4}$  และ  $0.19 \times 10^{-4}$  M ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO<sub>2</sub> เิงพาณิชย์หลายเท่าตัว ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากประการแรกเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวของตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ เพราะว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงอาจเป็นปัจจัยสำคัญในปฏิกิริยาการสลายตัวหรือการกระตุ้นปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงทำให้สามารถดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์ได้มากซึ่งจะช่วยส่งเสริมในเรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยา [104] ประการที่ 2 การที่ตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่สูงเนื่องมาจากการที่ตัวอย่างมีขนาดระดับนาโนซึ่งขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงเพราะอัตราการรวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole) บางที่ขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค อนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กทำให้เกิดการปรับปรุงที่ดีในเรื่องอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวและกลุ่มตัวอย่างจึงมีอิทธิพลต่ออัตราการรวมตัวกันใหม่ของปริมาตรและพื้นผิวของอิเล็กตรอนกับโฮล [104] ประการที่ 3 ปริมาณไอออนของ Fe<sup>3+</sup> ที่มีอยู่ในตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในบริเวณช่วงคลื่นแสงยูวีถึงช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (UV-visible light region) [104-105] และ Fe<sup>3+</sup> ต้องอยู่ในปริมาณที่เหมาะสมจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดี [104-107] คาดว่าหลังจากที่เรอิลเมไนท์บดที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ก่อนที่จะผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นทำให้ตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มี Fe อยู่ในปริมาณที่เหมาะสมเนื่องจาก Fe บางส่วนถูกจัดออกไปในระหว่างขั้นตอนการล้างด้วย สารละลาย NaOH [20] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ M. Zhou และคณะ [104] และงานวิจัยของ H. Meng [105]



รูปที่ 4.9 ค่าความเข้มข้นของ  $Ti_3^+$  ของท่อนาโนที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้า และวัสดุนาโน  $TiO_2$  เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment)