

ภาคผนวก ก

ผลงานวิจัยที่กำลังดำเนินการจัดตีพิมพ์

1) ธนกร วิรุพห่มงคล, ณรงค์ชัย โอเจริญ, กุลวดี สังข์สนิท และ สรพงษ์ ภาวสุปรีย์

“การพัฒนาการเตรียมวัสดุท่อนาโนที่มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงจากแร่โอลิเมนไทต์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล”

การประชุมวิชาการช่างงานวิศวกรรมอุตสาหกรรมประจำปี 2556 ณ โรงแรมเอวัน รอยัลครุฑ พัทยา จังหวัดชลบุรีวันที่ 16-18 ตุลาคม พ.ศ. 2556 (accepted)

การประชุมวิชาการร่วมงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ประจำปี พ.ศ. 2556
16-18 ตุลาคม 2556 หาดใหญ่ สงขลา

การพัฒนาการเตรียมวัสดุท่อนาโนที่มีสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูง จากแร่อิลเมนไนท์ของไทยโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Preparation development of high photocatalyst nanotubes from

Thai ilmenite mineral by hydrothermal method

ธนกร วิรุฬห์มงคล¹, ณรงค์ชัย โอเจริญ¹, กุลวดี สังข์สนิท² และ สรพงษ์ ภาวสุปรี^{4*}

^{1, 2, 3, 4}ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

จ. คลองหลวง, อ. ธัญบุรี, จ. ปทุมธานี 12110

Thanakorn Wiruninorgkol¹, Naronchai O Charoen², Kullawadee Sungsanit³, Sorapong Pavasuproc^{4*}

^{1, 2, 3, 4}Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,

Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani 12110, Thailand

Tel.: 0 2549 3480, fax: 0 2549 3483, E-mail: sorapongp@yahoo.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงกระบวนการถลุงแร่อิลเมนไนท์ของไทย ($\text{TiO}_2 \sim 65.40\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 27.80\%$) สำหรับนำไปใช้งานด้านการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง ท่อนาโนได้มาจากการล้างแร่อิลเมนไนท์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ จำนวน 5 ครั้ง ก่อนสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูง 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์คุณสมบัติด้วย เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF), เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลการทดลองพบว่า ปริมาณของ Fe_2O_3 ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้ลดลงจาก 27.80 เหลือ 14.13 wt% โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ปรากฏขึ้นของไททานตในรูปของ $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ท่อนาโนที่เตรียมได้มีความยาวอยู่ในช่วง 100-500 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยประมาณ 6-8 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 10-20 นาโนเมตร และพบว่าค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่านาโนไททาเนียมไดออกไซด์เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ White pigment) หลายเท่าตัว คำหลัก ท่อนาโน, แร่อิลเมนไนท์, ไฮโดรเทอร์มอล, การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง

Abstract

The aims of this research were to development of high photocatalyst nanotubes from Thai ilmenite mineral ($\text{TiO}_2 \sim 65.40\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 27.80\%$) prepared by hydrothermal method. Nanotubes derived from washed ilmenite mineral with 10 M NaOH aqueous solution (five times) before synthesized via simple hydrothermal method at 105 °C for 24 h. The prepared samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The quantities of Fe_2O_3 in the prepared samples decreased from 27.80 to 14.13 wt%. The crystalline structure of the as-synthesized sample demonstrated a layered titanate form, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. The length of the prepared nanotubes ranged from 100-500 nm with an average inner diameter around 6-8 nm and outer diameter around 10-20 nm. Additionally, photocatalytic activities of the prepared samples have been found to be higher than those of commercially grade nanoparticles TiO_2 (P-25, JRC-01, JRC-03, and white pigment).

Keywords: nanotubes, ilmenite, hydrothermal, photocatalytic activity.

การประชุมวิชาการรายงานวิทยากรมรดกทหาร ประจำปี พ.ศ. 2566
16-19 ตุลาคม 2566 ทัพโยธาสานุ

เพื่อ มีขั้นตอนในการผลิตที่ไม่ซับซ้อน มีต้นทุนราคา
วัตถุดิบต่ำ (15-20 บาท/กิโลกรัม) ใช้เครื่องมือที่
ออกแบบง่าย สร้างขึ้นง่าย

1. บทนำ

วัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ที่มี
โครงสร้างแบบ 1 มิติ (One-dimensional nanostructures)
 อาทิ เช่น ลวดนาโน (nanowires), แท่งนาโน
(nanorods), ท่อนาโน (nanotubes) และ เส้นนาโน
(nanofibers) ได้รับความสนใจศึกษาและวิจัยโดย
นักวิทยาศาสตร์และ นักวิจัยเรื่อยมา เนื่องมาจากสมบัติที่
โดดเด่นของวัสดุนี้นี้ เช่น มีความเสถียรของสารเคมี
[1], สามารถเข้ากับร่างกายมนุษย์ได้ [2], เป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยาทางแสงที่ดี [3] TiO₂ เป็นหนึ่งในโลหะออกไซด์
(metal oxides) ที่น่าสนใจที่สุดสำหรับการนำไป
ประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายและแปลกใหม่ ดังเช่น ตัว
ตรวจวัดความชื้น [4], อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง [5],
แบตเตอรี่ลิเทียม [6], ตัวกักเก็บไฮโดรเจน [7] เซลล์
และออปติคัลชนิดสีอ้อมไวแสง [8], วัสดุบำบัดน้ำเสีย,
ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ตัวตรวจวัดก๊าซ [9-11] เป็นต้น
ในการสังเคราะห์วัสดุ TiO₂ ที่มีโครงสร้างต่ำ (Low-
dimensional) นั้นสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี
เช่น วิธีโซล-เจล (Sol-gel), วิธีอิเล็กโทรโพสิชัน (Elec-
trodeposition), วิธีอิเล็กโตรสปินนิ่ง (Electrospinning)
และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น ซึ่งแต่ละ
วิธีนี้ก็มีข้อดีและข้อเสียขึ้นอยู่กับวิธีการนำไปใช้งาน [12,13]
ในกระบวนการที่มักกล่าวมาทั้งหมด กระบวนการไฮโดร-
เทอร์มอล หรือ กระบวนการที่ท่อนนาโนที่อุณหภูมิต่ำเป็น
ครั้งแรกโดย Kasuga และคณะ [14,15] เป็นที่ยอมรับกัน
อย่างกว้างขวางสำหรับการเตรียมวัสดุนาโนโครงสร้างต่ำ
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นเป็นกระบวนการที่
ขั้นตอนในการผลิตที่ง่ายและไม่ซับซ้อน ใช้ต้นทุนในการเตรียม
วัสดุมาต่ำ มีต้นทุนต่ำ ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะกับ
สิ่งแวดล้อม [16-19] แร่ฮีมาไทต์ (FeTiO₃) เป็นแร่ที่
ได้มาจากธรรมชาติที่มีปริมาณของ TiO₂ ต่ำ (โดยปกติ
ประมาณ 50-80 %) จากการวิจัยที่ผ่านมามีสามารถเตรียม
เส้นนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ไฮโดรเทอร์มอลที่ง่ายและ
ไม่ซับซ้อนอยู่ยาคจากแร่ลูโคซีน (leucosene) และแร่ฮีมา-
ไทต์ (Ilmenite) [19,20]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำเสนองานปรับปรุง
กระบวนการเตรียมท่อนนาโนจากแร่ฮีมาไทต์ของไทยเพื่อ
เพิ่มประสิทธิภาพในการใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้
และ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีความปลอดภัย

2. วิธีการทดลอง

2.1 การสังเคราะห์



รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์-
มอล

แร่ฮีมาไทต์จากจังหวัดประจวบคีรีขันธ์ ที่ผ่านการ
บดแล้วปริมาณ 16 กรัม จะถูกล้างด้วยสารละลาย
โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โมลาร์ ปริมาณ
1,000 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นตัวอย่าง
ที่จะถูกนำไปกรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน
(DI water) จนมีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) เป็นกลาง
จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการล้างซ้ำเป็นจำนวน
5 รอบ ทำวิธีการที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้นี้ ขั้นตอนต่อไป
นำตัวอย่างแร่ฮีมาไทต์ที่ผ่านการล้าง 5 รอบ ผสมลงใน
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 โม-
ลาร์ ปริมาณ 1,000 มิลลิลิตร สารละลายจะถูกนำไปกรอง
ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นจากนั้นกรอง
แล้วจึงนำสารละลายไปใส่ในชุดตั้งปฏิกิริยา ที่ทำด้วย
สแตนเลสที่เคลือบด้วยเทฟลอนอยู่ภายใน ตู้รูปที่ 1 และ
นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 105 °C เป็นเวลา
24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยตัว
กวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic bar) หลังจากสังเคราะห์
เสร็จสิ้นแล้วจึงปล่อยให้ตัวตั้งปฏิกิริยาที่เย็นลงที่
อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารออกไปล้างกรดไฮโดรคลอริก

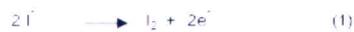
เข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water DI) กระทั่งมีค่าความเป็นกรด ค่าประมาณ 7 หรือเป็นกลาง แล้วจึงนำสารไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะ

ตัวอย่างที่ได้อาจถูกนำมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET Specific surface area) ด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรชัน (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี The Brunauer-Emmett-Teller (BET) ตามลำดับ

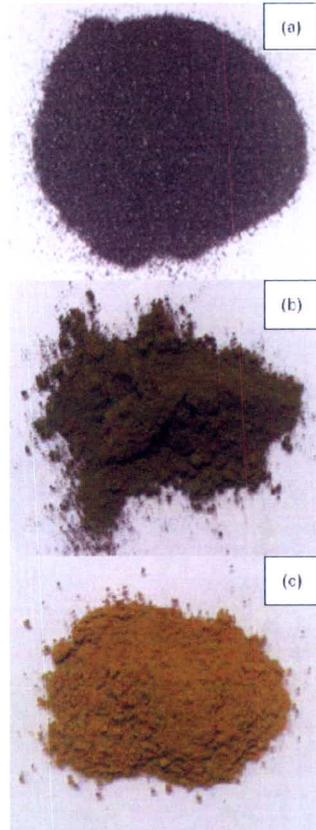
2.3 การวัดสมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง

การวัดค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic activity) การวัดจะวัดจากค่าความเข้มข้นของ I₂⁻ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันของ I⁻ เป็น I₂ ในสถานะที่มี I⁻ มากเกินพอ ดังสมการที่ 1 และ 2



ทำการชั่งวัสดุนาโนที่เตรียมได้ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ในขวดขนาด 15 มิลลิลิตร ที่มีสารละลาย Potassium Iodide (KI) 0.2 โมลาร์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปรวมไว้ในที่ที่อ้อมแสง จากนั้นทำการให้แสง UV ซึ่งมีความยาวคลื่น 365 nm ที่กำลังไฟฟ้า 15 W ภายใต้การกวนด้วยเหตุที่มีห้องเป็นเวลารวม 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการแยกสารละลายด้วยวิธีหมุนเหวี่ยงจากจุดศูนย์กลาง (Centrifuge) แล้วนำมาทำให้เจือจางเป็นจำนวน 10 หรือเพื่อนำไปวัดความเข้มข้นของไอโอดีน ด้วยการดูดซับที่แสงที่มีความยาวคลื่น 288 nm โดยใช้เครื่องมือ UV-visible spectrophotometer (UV-1601 SHIMADZU) นำค่าที่วัดได้จากเครื่อง UV-visible spectrophotometer ไปคำนวณความเข้มข้นของ I₃⁻ (สมการการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง) ของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

3. ผลการทดลอง



รูปที่ 2 (a) แอลกอฮอล์ (b) แอลกอฮอล์ที่เจือจางด้วย NaOH 5 ครอบ ก่อตั้งกระดาษ (c) ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

3.1 องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุนาโนที่เตรียมได้

จากการทดลองพบว่าแอลกอฮอล์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 ครอบ ยังมีสีน้ำตาลที่ 2a ในขณะที่ตัวอย่างที่สังเคราะห์ให้สีน้ำตาลที่รูปที่ 2b ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่อะตอมของเหล็ก (Fe) ถูกละลายหรือชะล้างไปในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย NaOH และกระบวนการล้างด้วยกรด HCl และน้ำกลั่น ตามลำดับ [17]

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของแร่ฮีลไมท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

Oxide	Ilmenite (%wt)	As-synthesized (Previous work)	As-synthesized (This study)
TiO ₂	65.40	70.58	72.04
Fe ₂ O ₃	27.80	21.17	14.13
Al ₂ O ₃	1.33	0.43	0.41
SiO ₂	1.28	0.46	0.33
MnO ₂	2.49	0.86	2.81
ZrO ₂	0.07	0.37	0.06
MgO	0.23	0.11	0.13
Cr ₂ O ₃	0.66	0.20	0.47
P ₂ O ₅	0.19	0.05	0.02
SO ₂	0.04	0.03	0.06
Y ₂ O ₃	0.04	0.05	0.02
ZnO	0.07	0.07	0.03
Nb ₂ O ₅	0.17	0.11	0.18
CaO	0.16	0.26	0.24
SnO ₂	0.06	0.15	0.14
Cl	0.04	0.02	0.03
F	< 0.01	6.08	8.92

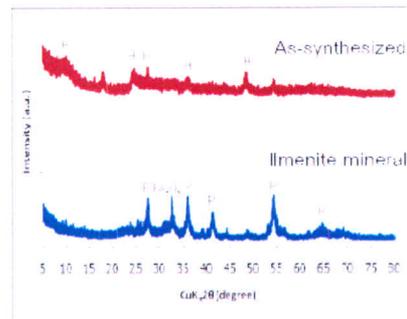
องค์ประกอบทางเคมีของแร่ฮีลไมท์และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากคาร์โบเรทด้วยเครื่อง XRF แสดงให้เห็นดังตารางที่ 1 ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้ปริมาณของสิ่งเจือปน อาทิ เช่น Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, และ MnO จะลดลงซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณ Fe₂O₃ ของแร่ฮีลไมท์ที่วัดได้ตั้งแต่ต้นกับการใช้แร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH จำนวน 5 รอบ พบว่าปริมาณ Fe₂O₃ ของตัวอย่างที่ใช้แร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณลดลงมากกว่าแร่ฮีลไมท์ที่วัดได้ตั้งแต่ต้น คือลดลงจาก 27.80 เหลือ 14.13 %wt และปริมาณของ TiO₂ ของตัวอย่างที่ใช้แร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าแร่ฮีลไมท์ที่วัดได้ตั้งแต่ต้น คือเพิ่มขึ้นจาก 65.40 เป็น 72.04 %wt เนื่องมาจากสิ่งเจือปนถูกกำจัดไประหว่างการกระบวนการล้างและกระบวนการสังเคราะห์ [20]

การบ่งชี้ภาพทางอวกาศของเม็ดผลึกขนาดนาโนเมตร โดยใช้ TEM (16-18 ตุลาคม 2556 พัทยา ธนบุรี)

การที่มี Fe³⁺ ในเนื้อพื้นของก่อนำไปสู่การเกิดเฉื่อยล้าภายในเรื่องการตอบสนองทางแสงไปสู่บริเวณของคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (visible spectrum) เนื่องจากเกิดจากการลดลงของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (band gap energy) [22-24]

3.2 โครงสร้างผลึกของแร่ฮีลไมท์และ ตัวอย่างที่เตรียมได้

โครงสร้างผลึกของแร่ฮีลไมท์และตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงให้เห็นดังรูปที่ 3 แร่ฮีลไมท์ที่วัดได้ตั้งแต่ต้นปรากฏโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) ขณะที่โครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่เตรียมแล้วแสดงให้เห็นถึงชั้นของไททาเนต (H₂Ti₂O₇) ส่วนใหญ่จะเป็น titanate (H₂Ti₂O₇) แสดงให้เห็นถึงการหลงเหลืออยู่ของอะตอมไฮโดรเจนในตัวอย่างก่อนนำที่เตรียมได้ [16-19] แต่ยังไม่ปรากฏผลของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ประปนอยู่ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการล้างตัวอย่างด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้นหลายๆ รอบทำให้เกิดการหลงเหลืออยู่ของ Na⁺



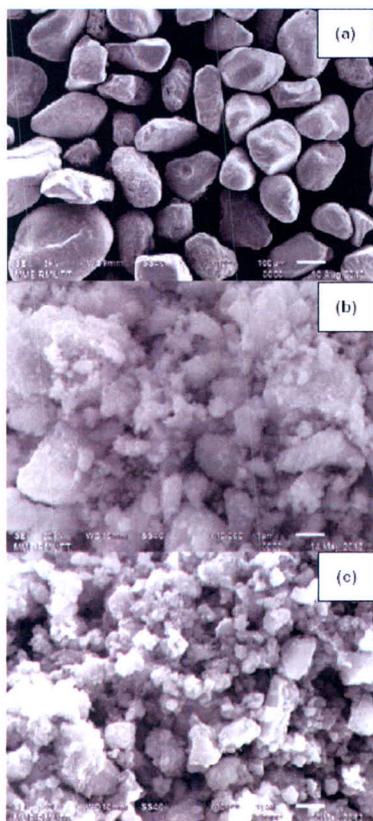
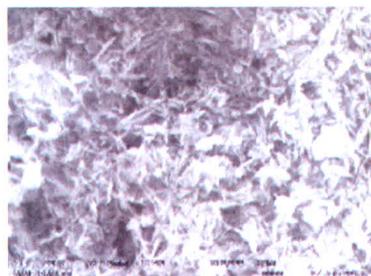
รูปที่ 3 โครงสร้างผลึก (XRD patterns) ของแร่ฮีลไมท์และตัวอย่างที่เตรียมได้ (H = hydrogen titanate และ R = rutile TiO₂)

3.3 โครงสร้างทางจุลภาคของแร่ฮีลไมท์และตัวอย่างที่เตรียมได้

ภาพถ่าย SEM ของแร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการบดและแร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4 ซึ่งพบว่าแร่ฮีลไมท์ที่ผ่านการบดแต่ยังไม่ถูกล้างด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคของแร่จะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาด 1-10 μm (รูปที่ 4a) แต่หลังจากผ่านการล้างด้วย

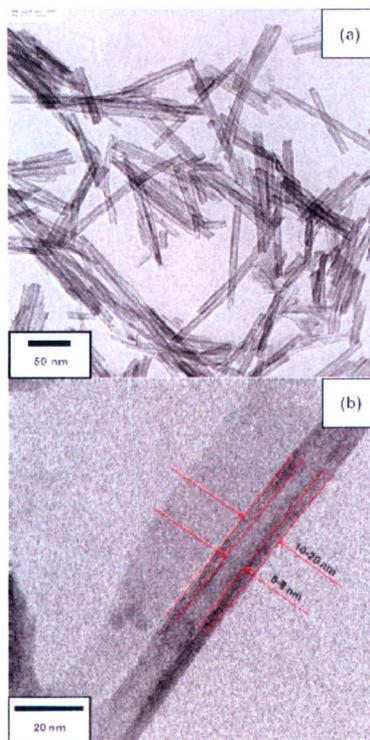
การประมงวิจัยการขยายงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ประจำปี พ.ศ. 2556
16-18 ตุลาคม 2556 พิษณุโลก ๗๗๖๖๖

สารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบแล้วอนุภาคของแร่เกิดการกระจายตัวมากขึ้นและมีขนาดอนุภาคเล็กลงมีขนาด 1-5 μm (รูปที่ 4b) ส่วนตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะรูปร่างคล้ายแท่งสั้นสังเกตภาพภายใต้ SEM ในรูปที่ 5 เพื่อยืนยันว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนานจริง จึงทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM และภาพที่ยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างแบบท่อนานแสดงให้เห็นในรูปที่ ๖



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของ (a) แร้อิลเมไนต์ (b) แร้อิลเมไนต์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH (c) แร้อิลเมไนต์ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH จำนวน 5 รอบ

รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของท่อนานที่เตรียมได้ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 6 ภาพถ่าย TEM ของท่อนานที่เตรียมได้ที่กำลังขยาย (a) 40,000 เท่า (b) 285,000 เท่า

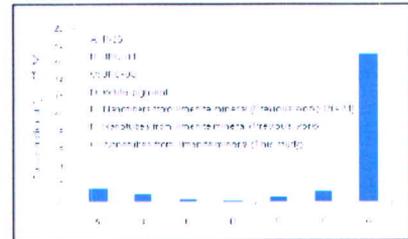
จากภาพถ่าย TEM จะสังเกตเห็นได้ว่าท่อนาโนที่สังเคราะห์ให้ได้มีลักษณะเป็นแท่งกลาง ซึ่งแตกต่างกับเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่พัฒนาโดย S. Pavasupree และคณะ [19] และ เส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่พัฒนาโดย A. Simpraditpan และคณะ [20,21] ซึ่งเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นสั้นไม่ก่อกอง ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นท่อนาโนแบบผนังหลายชั้นคล้ายคลึงกับท่อนาโนที่ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย T. Kasuga และคณะ [14-15] ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 0-8 และ 10-20 nm ตามลำดับและมีความยาวประมาณ 100-500 nm

3.4 พื้นที่ผิวจำเพาะของแร่โอลิเมนที่และตัวอย่างที่เตรียมได้

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (BET-specific surface area)

Samples	BET surface area (m ² /g)
Ilmenite mineral	0
Nanotubes titanare (previous work) [20-21]	40
Nanotubes titanare (previous work)	96
Nanotubes titanare (this study)	170
Commercial nano TiO ₂ (P-25)	50

ตัวอย่างที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่วัดด้วยเทคนิค BET และใช้ปริมาณของรูพรุนที่วัดได้ประมาณ 108.70 ตร.ม/กรัม และ 0.988 ลิตร/กรัม ตามลำดับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างท่อนาโนที่วัดออกมาได้มีพื้นที่ผิวมากกว่าสารสังตั้งต้น (แร่โอลิเมนที่) หลายเท่ามากกว่าเส้นใยนาโน 3 เท่า (-40% ตร.ม/กรัม) [19-21] เนื่องจากโครงสร้างที่ซับซ้อนแบบท่อนาโน [14-16] ในขณะที่วัสดุนาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25) มีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 50 ตร.ม/กรัม ดังแสดงในตารางที่ 2



รูปที่ 7 ความเข้มข้นของ I₂ ของท่อนาโนที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ และ วัสดุนาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01, JRC-03 และ white pigment)

3.5 สมบัติการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของท่อนาโนที่เตรียมได้กับเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ และ วัสดุนาโน TiO₂ เชิงพาณิชย์

รูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้จากการใช้แร่โอลิเมนที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH, เส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ และ TiO₂ เชิงพาณิชย์ที่มีขนาดอนุภาคต่างนาโนเมตรคือ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) ซึ่งทำการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงของตัวอย่างทั้งหมดจะถูกคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ I₂ ในสารละลาย KI ที่มีความเข้มข้น 0.2 M ปริมาตร 10 ml หลังจากผ่านการให้แสง UV เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้ให้ผลการใช้แร่โอลิเมนที่ที่ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ให้ค่าความเข้มข้นของ I₂ สูงที่สุดคือมีค่าประมาณ 1.7.15 × 10⁻⁴ M ส่วนเส้นใยนาโน, ท่อนาโนจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ และ TiO₂ เชิงพาณิชย์ P-25, JRC-01, JRC-03, และผงสีขาว (White pigment) วัดค่าความเข้มข้นของ I₂ ได้ประมาณ 0.6 × 10⁻⁴, 1.27 × 10⁻⁴, 1.5 × 10⁻⁴, 0.87 × 10⁻⁴, 0.33 × 10⁻⁴ และ 0.19 × 10⁻⁴ M ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าท่อนาโนที่เตรียมได้ให้ผลการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่า TiO₂ เชิงพาณิชย์หลายเท่าตัว ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาแรกเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัวของตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้เพราะว่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงอาจเป็นปัจจัยสำคัญในปฏิกิริยาการละลายตัวหรือการกระตุ้นปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงทำให้

การประชุมวิชาการร่วมงานวิศวกรรมวัสดุสหภาพ ประจำปี พ.ศ. 2556
16-19 ตุลาคม 2556 วิทยาลัย ชลบุรี

สามารถดูดซับโมเลกุลสารอินทรีย์ได้มากขึ้นจะช่วยให้ช่วยส่งเสริมในเรื่องของอัตราการเกิดปฏิกิริยา [22] ประการที่ 2 ารที่ช่วยอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มีอัตราการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่สูงเนื่องมาจากการที่ตัวอัญมณีขนาดระดับนาโนซึ่งขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงเพราะอัตราความเร็วร่วมกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole) บางทีขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค อนุภาคที่มีขนาดเล็กเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นทำให้เกิดการปรับปรุงที่ต่อเนื่องอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวและกลุ่มตัวอย่างจึงมีอิทธิพลต่ออัตราการรวมกลับใหม่ของประจุและพื้นผิวของอิเล็กตรอนกับโฮล [22] ประการที่ 3 ปริมาณไอออนของ Fe³⁺ ที่มีอยู่ในตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดกลืนแสงในบริเวณช่วงคลื่นแสงยูวีถึงช่วงคลื่นแสงที่สายตามองเห็น (UV-visible light region) [22,23] และ Fe³⁺ ตั้งอยู่ในปริมาณที่เหมาะสมจึงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดี [22-25] คาดว่าหลังจากที่เรซินเมโนห์ผ่านการล้างด้วยสารละลาย NaOH ดังที่กล่าวมา กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นทำให้ตัวอย่างท่อนาโนที่เตรียมได้มี Fe อยู่ในปริมาณที่เหมาะสมเนื่องจาก Fe บางส่วนถูกกำจัดออกไปในระหว่างขั้นตอนการล้างด้วยสารละลาย NaOH [20] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ M. Zhou และคณะ [22] และงานวิจัยของ H. Meng [23]

5. สรุป

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า

1. สามารถปรับปรุงการเตรียมท่อนาโนจากเรซินเมโนห์ของไทยได้ด้วยการล้างเรซินเมโนห์ด้วยสารละลาย NaOH ที่มีความเข้มข้น 10 M จำนวน 5 รอบก่อนนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ชุดตั้งปฏิกิริยาที่ออกแบบและสร้างโดยฝีมือนักวิจัยไทย
2. วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นท่อนาโนแบบผนังหลายชั้นที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 6-8 และ 10-20 nm และมีความยาวประมาณ 100-500 nm มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้นมากกว่าเรซินเมโนห์ที่วัดคุณสมบัติหลายเท่าตัวและมีค่าสูงกว่านาโน TiO₂เชิงพาณิชย์ถึง 3 เท่า

3. วัสดุท่อนาโนที่เตรียมได้มีค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงสูงกว่านาโน TiO₂เชิงพาณิชย์หลายเท่าตัว

วิธีการที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยากในการเตรียมท่อนาโนจากเรซินเมโนห์ของประเทศไทยรวมถึงปฏิกิริยาที่ปลอดภัยและสร้างโดยนักวิจัยไทยและสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้ท่อนาโนที่เตรียมได้เป็นตัวอย่างกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงให้เป็นอย่างดี

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดินประจำปี พ.ศ. 2556 เรซินเมโนห์จากบริษัทอินทร์สาครจำกัด และ กลุ่มวิจัย Nanotechnology for Textile and Polymer Research Group (NanoTeP) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

เอกสารอ้างอิง

- [1] Testino, A. Bollobono, I.R. Buscaglia, V. Canevali, G. D'Arienzo, M. Polizzi, S. Scotti, K. Mazzoni, F. 2007. Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach Journal of the American Chemical Society, 129: 3564-3575.
- [2] Fujishima, A. Rao, T.N. Tryk, D.A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1: 1-21.
- [3] Nuansng, W. Nininuang, S. Jaremboon, W. Maensiri, S. Seraphin, S. 2006. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. Materials Science and Engineering B, 131: 147-155.
- [4] Wu, R.J. Sun, Y.L. Lin, C.C. Chen, H.W. Chavali, M. 2009. Composite of TiO₂ nanowires and nafion as humidity sensor material. Sensors and Actuators B, 115 198-204.

การประชุมวิชาการของงานวิศวกรรมโลหการ ประจำปี พ.ศ. 2556
16-18 ตุลาคม 2556 มหาวิทยาลัย

- [5] Wu, J.M. Shih, H.C. Wu, W.T. 2006. Formation and photoluminescence of single-crystalline rutile TiO_2 nanowires synthesized by thermal evaporation. *Nanotechnology*, 17: 105–109.
- [6] Armstrong, A.R. Armstrong, G. Canales, J. Garcia, R. Bruce, P.G. 2005. Lithium-ion intercalation into TiO_2 -B nanowires. *Advanced Materials*, 17: 862-865.
- [7] Bavykin, D.V. Lapkin, A.A. Plucinski, P.K. Friedrich, J.M. Walsh, F.C. 2005. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO_2 nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* 109: 19422–19427.
- [8] Uchida, S. Chiba, R. Tomiha, M. Masaki, N. Shirai, M. 2002. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry*, 70: 418–420.
- [9] Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414: 338–344.
- [10] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, S. 2005. Preparation and characterization of mesoporous MO_2 (M = Ti, Ce, Zr, and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method. *Ceramics International*, 31: 959–963.
- [11] Sreethawong, T. Suzuki, Y. Yoshikawa, S. 2005. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nano-crystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. *Journal of Solid State Chemistry* 178: 329–338.
- [12] Asahi, R. Morikawa, T. Ohwaki, T. Aoki, A. Taya, Y. 2001. Titanium Oxides Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped. *Science*, 293: 269-271.
- [13] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Pivsa-Art, S. and Yoshikawa, S. 2005. Preparation and characterization of mesoporous TiO_2 - CeO_2 nanopowders respond to visible wavelength. *Journal of Solid State Chemistry*, 128-134.
- [14] Kasuga, T. Hiramatsu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. 1998. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14: 3100–3163.
- [15] Kasuga, T. Hiramatsu, M. Hoson, A. Sekino, T. Niihara, K. 1999. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 11: 1307–1311.
- [16] Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. 2004. Synthesis and Thermal Analyses of TiO_2 -Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Method. *Journal of Materials Research*, 19: 982–985.
- [17] Suzuki, Y. Pavasupree, S. Yoshikawa, S. Kawahata, R. 2005. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *Journal of Materials Research*, 20: 1063–1070.
- [18] Pavasupree, S. Suzuki, Y. Yoshikawa, S. Kawahata, R. 2005. Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand. *Journal of Solid State Chemistry*, 178: 3110–3116.
- [19] Pavasupree, S. Laosiripojana, N. Chuangchote, S. Sagawa, T. 2011. Fabrication and utilization of titania nanofibers from natural leucosene mineral in photovoltaic applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50: 01BJ10-1–01BJ10-4.
- [20] Simpraditpan, A. Wirunmongkol, T. Pavasupree, S. and Pecharapa, W. 2013. Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral. *Ceramic International*, 39: 2497-2502.
- [21] Simpraditpan, A. Wirunmongkol, T. Pavasupree, S. and Pecharapa, W. 2013. Effect of calcinations on structural and photocatalyst properties of nanofibers prepared from low-cost natural ilmenite mineral by simple hydrothermal method. *Materials Research Bulletin* 48: 3211-

3217.

- [22] Zhou, M. Yu, J. Cheng, B. 2006. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials B*, 137: 1838-1847.
- [23] Meng, H. Wang, B. Liu, S. Jiang, R. Long, H. 2013. Hydrothermal preparation, characterization and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{Fe-TiO}_2$ composite catalysts. *Ceramic International*, 39: 5785-5793.
- [24] Khan, M.A. Woo, S.I. Yeng, O.-B. 2008. Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 5345-5351.
- [25] Smith, York R. Joseph Antony Raj, K. Subramanian (Ravi), V. Viswanathan, B. 2010. Sulfated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 367: 140-147.