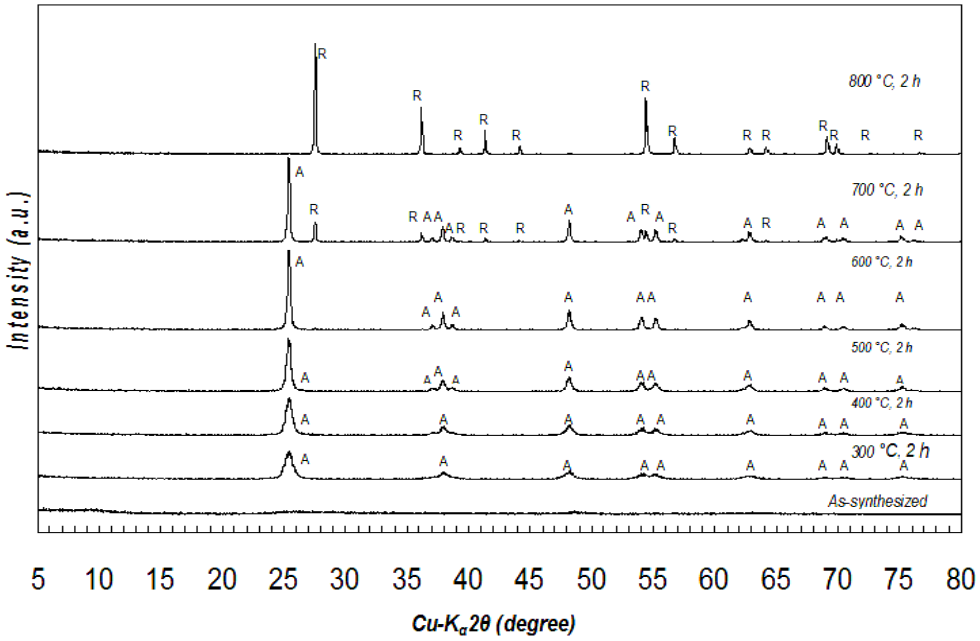
บทที่ 4
ผลการดำเนินการและการวิเคราะห์

ผลการวิเคราะห์และทดสอบแผ่นบางนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือ 1. ลักษณะทางกายภาพของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้และที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-800 ºC 2. การนำแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้และที่ผ่านการให้ความร้อนที่ไปใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม (Photocatalytic activity) และ 3. ปริมาณตัวอย่างแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้

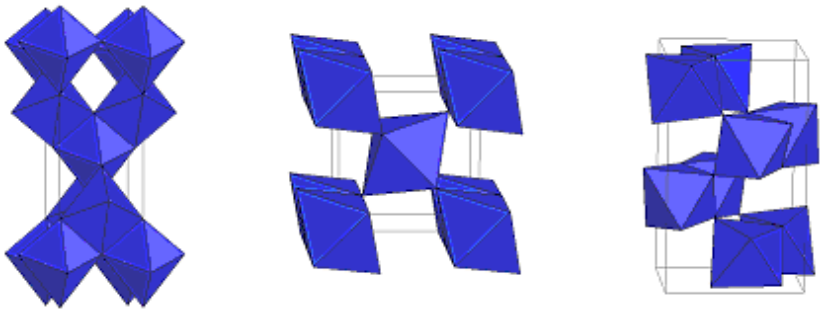
4.1 ลักษณะทางกายภาพ

4.1.1 โครงสร้างผลึก

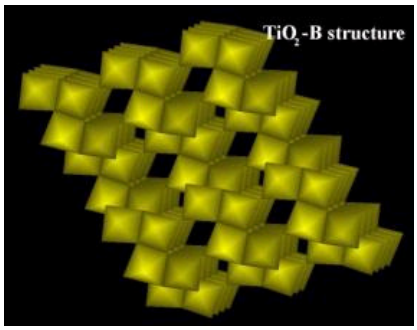
ผลการศึกษาทดสอบหาโครงสร้างผลึกของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้และแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-800 ºC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.1 แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้นี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะมอร์ฟัส (Amorphous) เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-800 ºC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงจากแบบอะมอร์ฟัสเป็นแบบอนาเทสและรูไทล์ ตามลำดับ (โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์โดยทั่วไป มีด้วยกัน 4 แบบ คือ อนาเทส (Tetragonal) บรุ๊คไคท์ (Orthorhombic) รูไทล์ (Tetragonal) และไททาเนียมไดออกไซด์ (B) (Monoclinic) แสดงดังรูปที่ 4.2) ที่อุณหภูมิการให้ความร้อน 300-600 ºC แผ่นบางนาโนมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากแบบอะมอร์ฟัสเป็นแบบอะนาเทส และมีความเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความเข้มของพีคที่สูงขึ้นและฐานของพีคที่แคบลง เมื่อแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 ºC โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสบางส่วนจะเปลี่ยนแปลงเป็นแบบรูไทล์และเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์อย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนคือ 800 ºC



รูปที่ 4.1 ผลวิเคราะห์ XRD ของแผ่นบางนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์และที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-800 ºC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



(a) (b) (c)

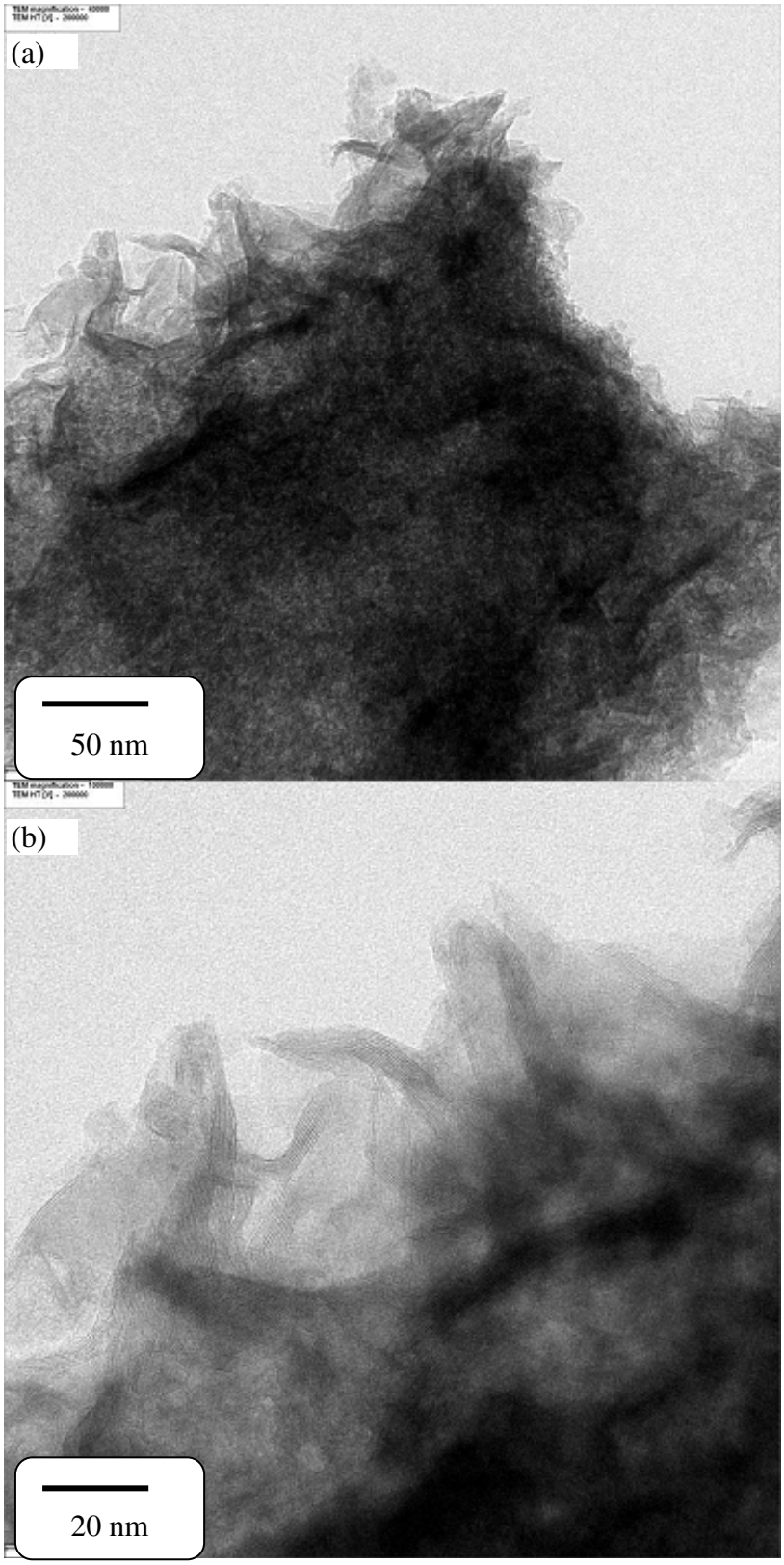


(d)

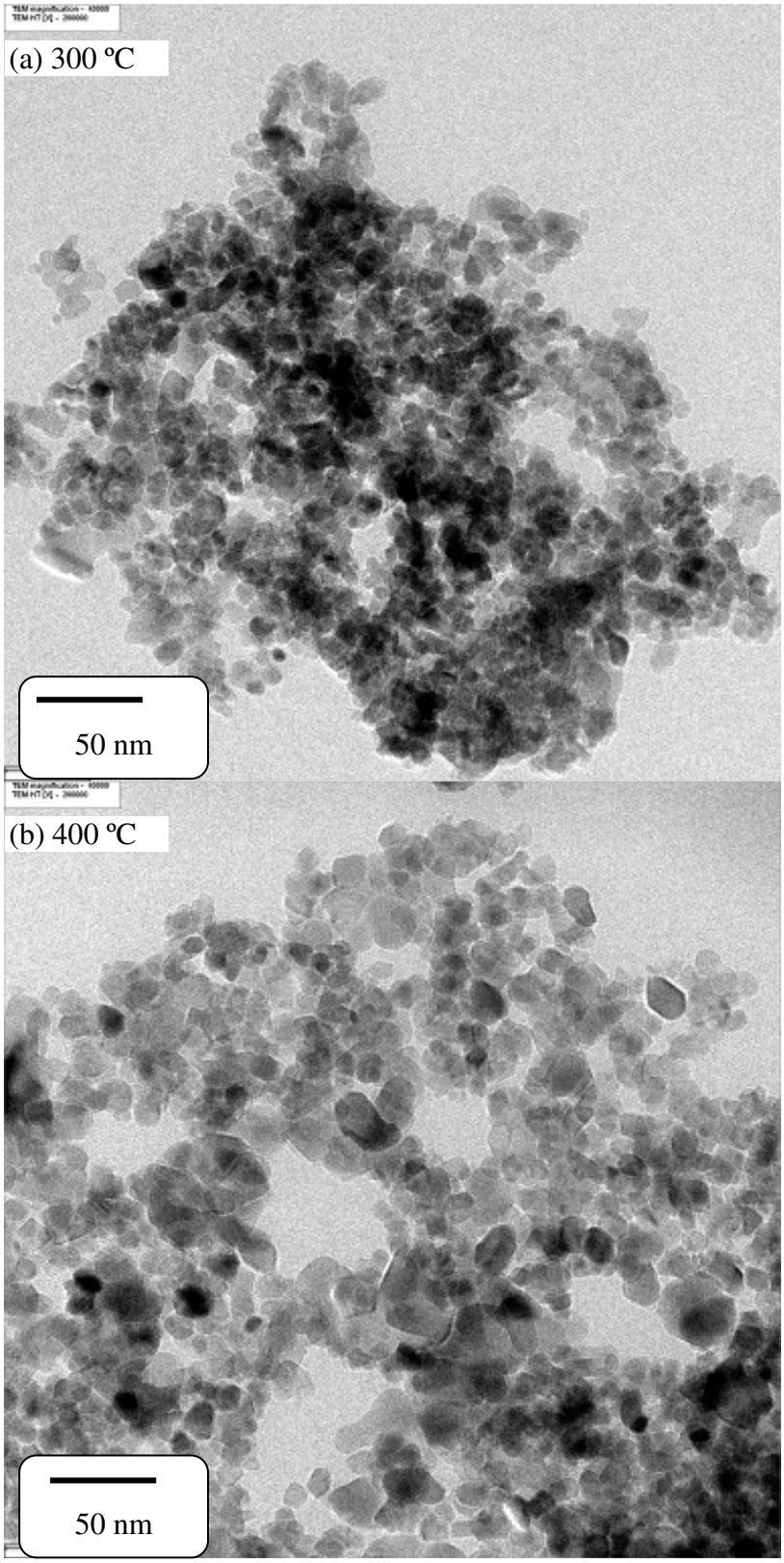
รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ [27, 54]
a) อนาเทส, b) รูไทล์, c) บรุ๊คไคท์ และ (d) TiO_2 (B)

4.1.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

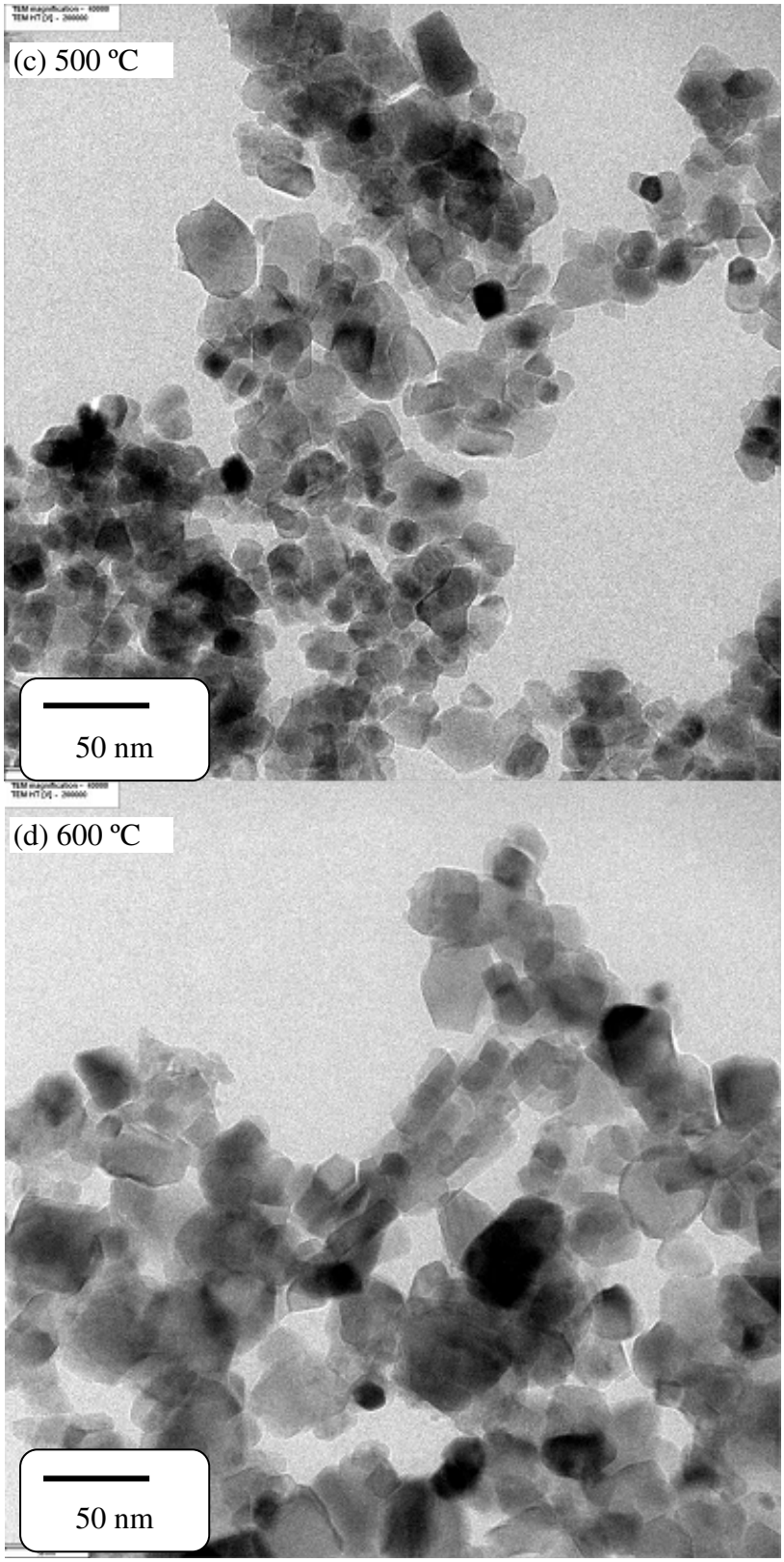
ในส่วนของโครงสร้างทางจุลภาคพบว่า วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะ เป็นแผ่นบางนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนอยู่ที่ประมาณ 3 nm และ 0.275 cm^3/g ตามลำดับ และมีลักษณะเป็นแผ่นม้วน บิดงอ และจับรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 เมื่อนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-800 ºC แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (a) และเมื่ออุณหภูมิการให้ความร้อนสูงขึ้น ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b)-(f) ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเติบโตของผลึก TiO_2 [54]



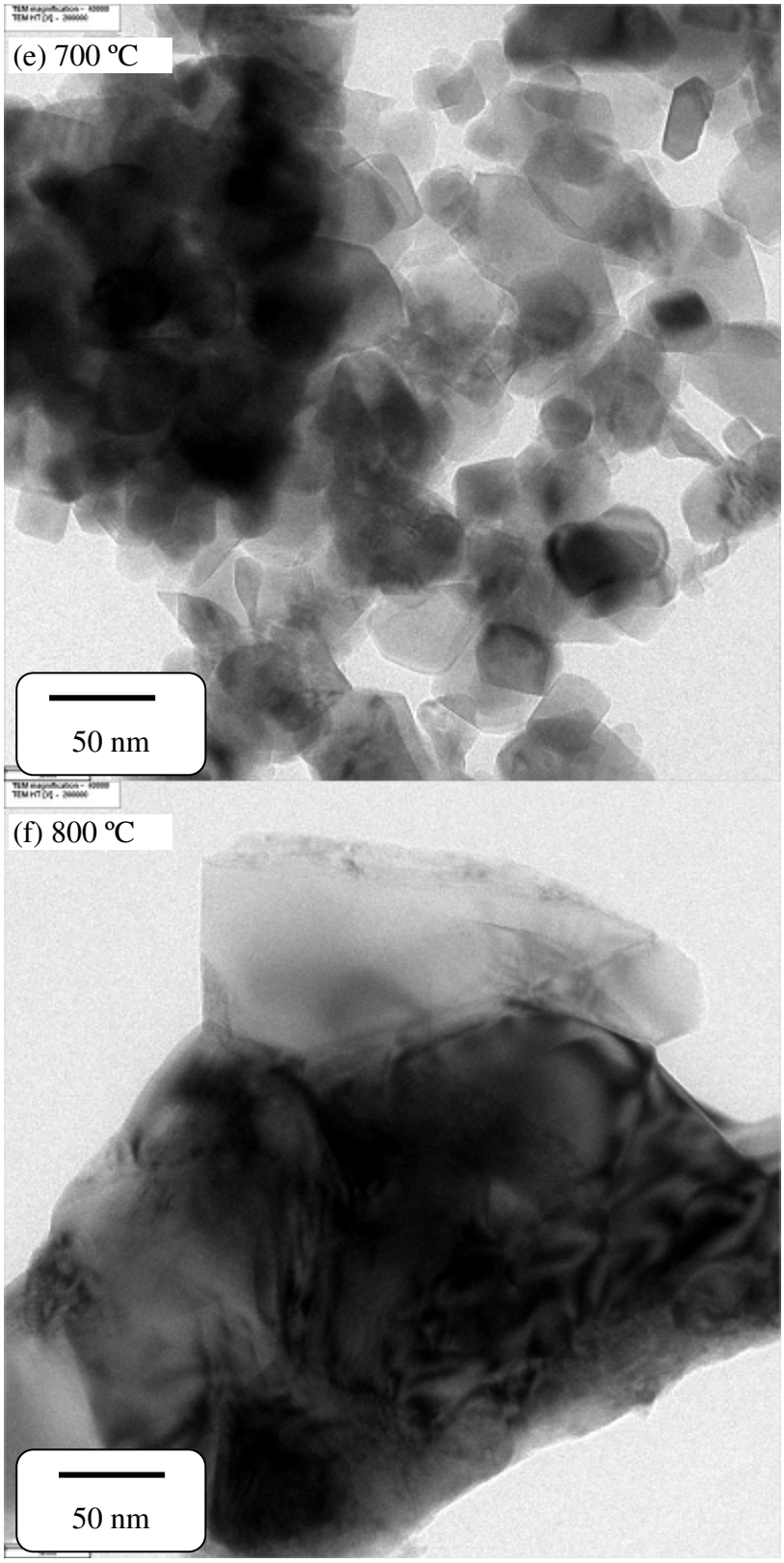
รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย TEM ของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้
a) กำลังขยาย 40,000 เท่า และ b) กำลังขยาย 130,000 เท่า



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย TEM ของแผ่นบางนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) 300 ºC, (b) 400 ºC, (c) 500 ºC, (d) 600 ºC, (e) 700 ºC และ (f) 800 ºC



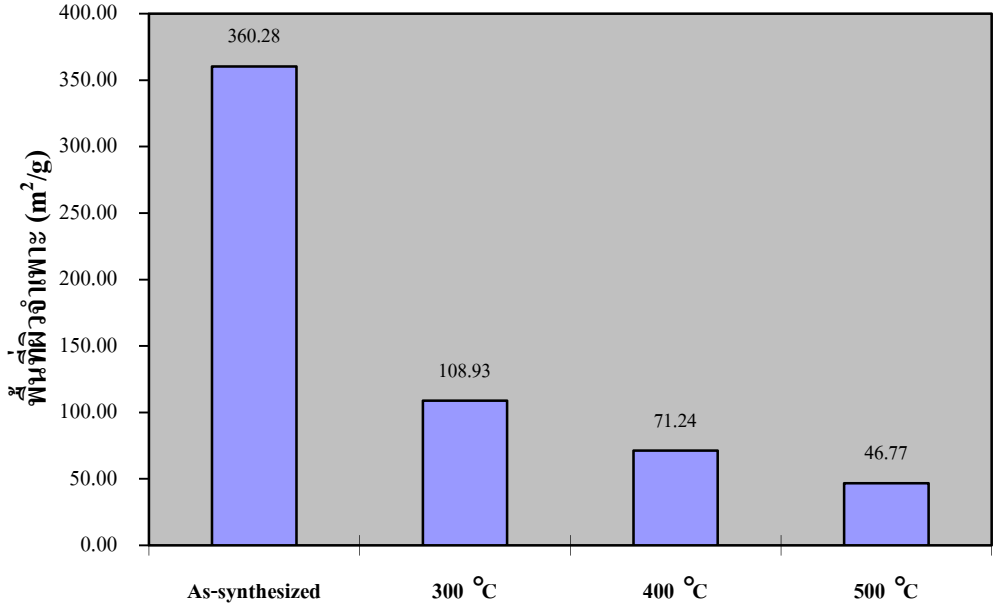
รูปที่ 4.4 (ต่อ) ภาพถ่าย TEM ของแผ่นบางนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) 300 ºC, (b) 400 ºC, (c) 500 ºC, (d) 600 ºC, (e) 700 ºC และ (f) 800 ºC



รูปที่ 4.4 (ต่อ) ภาพถ่าย TEM ของแผ่นบางนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) 300 ºC, (b) 400 ºC, (c) 500 ºC, (d) 600 ºC, (e) 700 ºC และ (f) 800 ºC

4.1.3 พื้นที่ผิวจำเพาะ

ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้กับแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-500 ºC แสดงดังรูปที่ 4.5 จากรูปพบว่าแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุด (BET surface area) คือ 360.28 m^2/g เมื่อเปรียบเทียบกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 ºC คือ 108.93, 71.24 และ 46.77 m^2/g ตามลำดับ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงสามารถอธิบายได้จากลักษณะทางกายภาพของ แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างและขนาด กล่าวคือ แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างจากแผ่นบางเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กๆ และมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนที่สูงขึ้น ซึ่งทำให้พื้นที่ผิว-จำเพาะน้อยลง [54]



รูปที่ 4.5 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้กับแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300-500 ºC

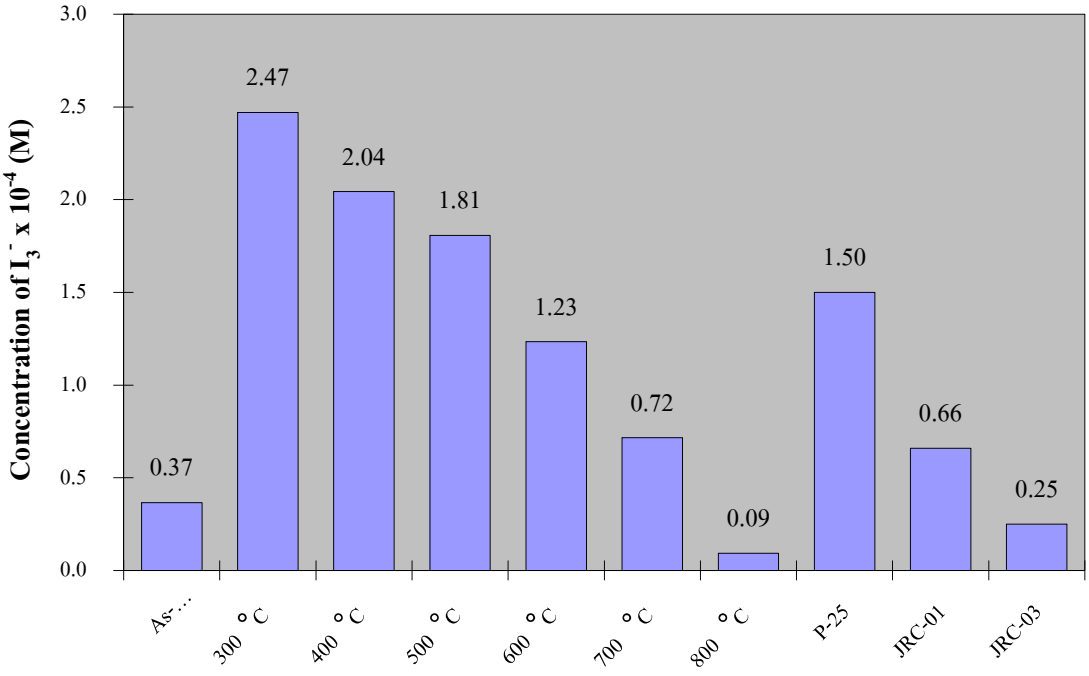
4.2 การกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม

ในการทดลองการกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสง (Photocatalytic activity) การวัดค่าการกระตุ้นปฏิกิริยาแบบใช้แสงจะวัดจากค่าความเข้มข้นของ I_3^- ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาโฟโต้ออกซิเดชันของ I^- เป็น I_2 ในสภาวะที่มี I^- มากเกินพอ ดังสมการที่ (1) และ (2)

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad (1)$$

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^- \quad (2)$$

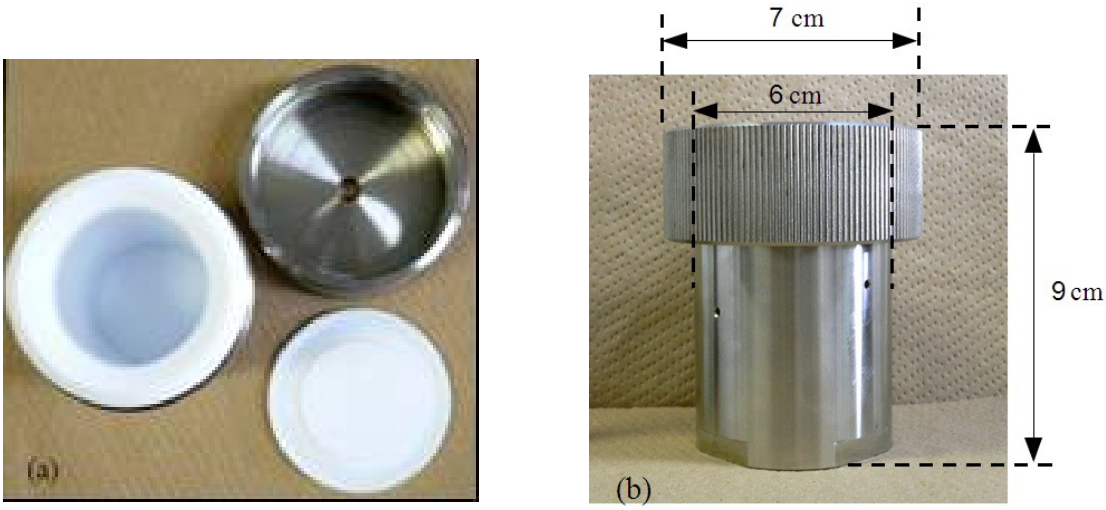
กราฟแสดงความเข้มข้นของ I_3^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงอุลตร้าไวโอเลต จากการใช้แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้กับแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนมาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วมแสดงดังรูปที่ 4.6 จากรูปพบว่า เมื่อใช้แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม ค่าความเข้มข้นของ I_3^- มีค่าน้อยกว่าการใช้แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ที่ผ่านการให้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยายกเว้นที่อุณหภูมิการให้ความร้อน 800 ºC ที่อุณหภูมิการให้ความร้อน 300 ºC จะให้ค่าความเข้มข้นของ I_3^- สูงสุด และมีค่าสูงกว่านาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25, JRC-01 และ JRC-03) เนื่องจากการที่มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูพรุนนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง [16, 32-34] และเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการให้ความร้อนสูงขึ้น ค่าความเข้มข้นของ I_3^- มีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผลของค่าความเข้มข้นของ I_3^- ที่ลดลงนี้สามารถอธิบายได้จากการขนาดของวัตถุนาโนทรงกลมที่มีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสต่อการเกิดปฏิกิริยาแบบใช้แสงน้อยลง



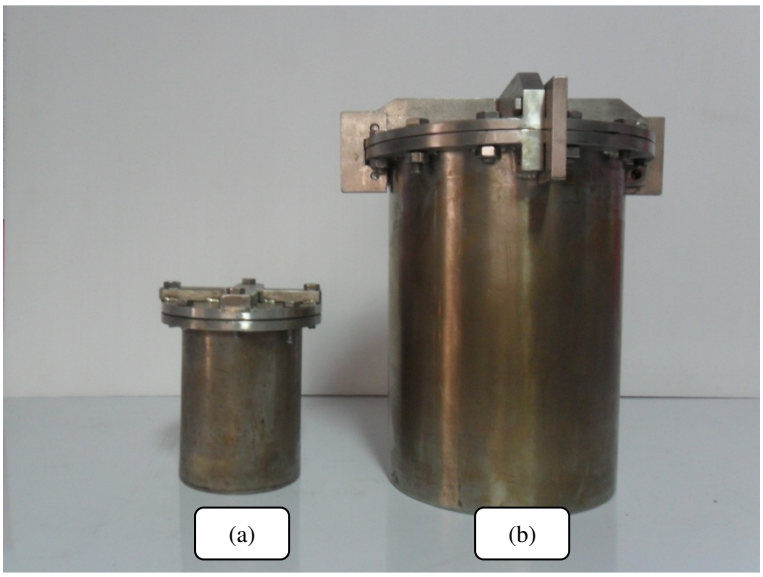
รูปที่ 4.6 กราฟเปรียบเทียบปริมาณค่าความเข้มข้นของ I_3^- กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงอุลตร้าไวโอเลต เมื่อใช้แผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้กับแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการให้ความร้อนประมาณ 2 ชั่วโมง มาเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม

4.3 ปริมาณตัวอย่างแผ่นบางนาโนที่สังเคราะห์ได้

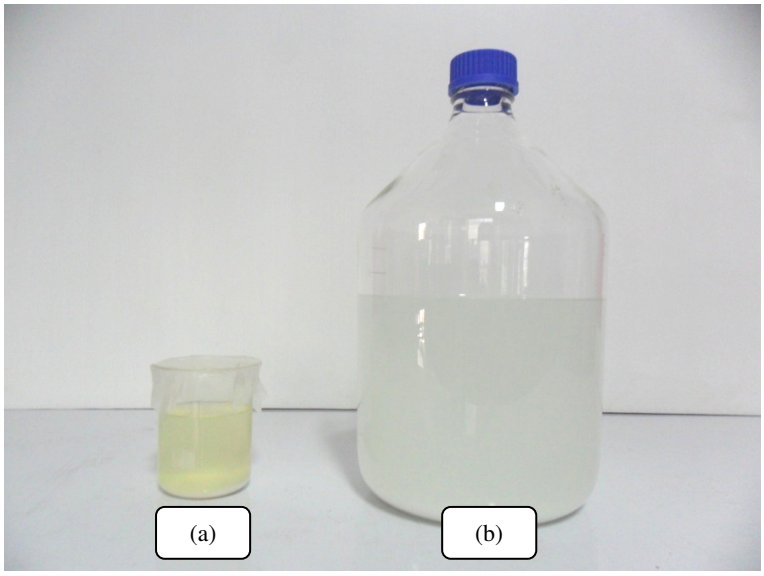
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบและสร้างชุดถังปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 3.1 เพื่อใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน โดยทำการปรับปรุงและพัฒนาจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [17-25, 31] ซึ่งมีขนาดปริมาตรประมาณ 80 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังรูปที่ 4.7 จากการสังเคราะห์แผ่นบางนาโนด้วยถังปฏิกรณ์ทั้ง 2 ขนาดที่สร้างขึ้นเอง คือ ขนาดเล็กมีปริมาตรประมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และขนาดใหญ่มีปริมาตรประมาณ 4,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังรูปที่ 4.8 หลังจากการเตรียมโดยวิธีนี้พบว่า เมื่อใช้ถังปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ในการสังเคราะห์ ทำให้ได้ปริมาณสารละลายที่สังเคราะห์ได้มีปริมาตรประมาณ 4,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีปริมาตรของสารละลาย เพิ่มขึ้นมากกว่างานวิจัยก่อนหน้า [17-25, 31] นี้ประมาณ 40-50 เท่า ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.7 (a) รูปด้านบน และ (b) รูปด้านข้างของถังปฏิกรณ์ซึ่งมีปริมาตรประมาณ 80 ลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบขนาดของถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แผ่นบางนาโน
(a): ขนาดเล็กปริมาตรประมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ
(b): ขนาดใหญ่ปริมาตรประมาณ 4,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบปริมาณสารละลายที่สังเคราะห์ได้จากถังปฏิกรณ์ขนาดต่างๆ
(a): ขนาดเล็กปริมาตรประมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ
(b): ขนาดใหญ่ปริมาตรประมาณ 4,000 ลูกบาศก์เซนติเมตร