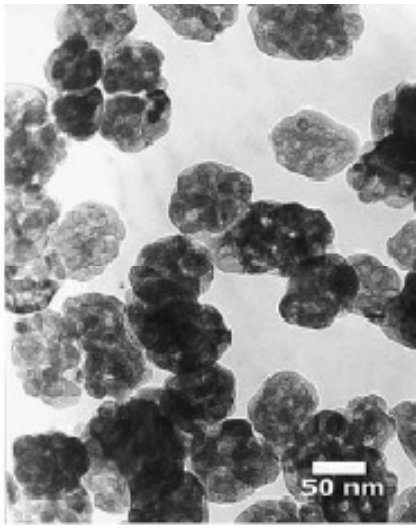
บทที่ 2
งานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันการสังเคราะห์หรือการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สามารถทำได้หลากหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีนั้นมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป

2.1.1 Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions [1]

Kolen'Ko และคณะ ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนไททาเนียมไดออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์มีรูพรุนจากสารละลายกรดของไททานิวออกซาเลต ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งผงผลึกนาโนอนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างและอนุภาค 13-15 nm โดยใช้สารละลาย $H_2TiO(C_2O_4)$ (0.28 และ 0.07 M) ผลของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีต่อลักษณะการสร้างตัว องค์ประกอบของเฟส ขนาดอนุภาค โครงสร้าง และคุณสมบัติของสารซึ่งภายใต้สภาวะของปฏิกิริยา ไฮโดรลิซิสที่อุณหภูมิสูง ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย 0.28 M จะเกิดไททาเนียม-ไดออกไซด์ที่มีรูพรุน ซึ่งมีอนุภาคประมาณ 60-100 nm และมีขนาดของรูพรุนมีค่าประมาณ 7-27 nm โดยที่กลไกการสร้างตัวของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนได้พิจารณาการเกิดผลึกซ้ำและการเกาะตัวกันของเกรนในตอนเริ่มต้น จากการทดลองพบว่า อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีผลกับองค์ประกอบของเฟส พื้นที่ผิว และขนาดของอนุภาค



รูปที่ 2.1 อนุภาคนาโนที่ได้จาก กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [1]

2.1.2 The effect the preparation condition of TiO_2 colloids on their surface structure [2]

Zaban และคณะ ได้ศึกษาเรื่องผลของการสังเคราะห์คอลลอยด์ไททาเนียม-ไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยได้ศึกษาอิทธิพลของการใช้กรดไนตริกและกรดแอซิติกระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งมีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกคอลลอยด์รวมทั้งการศึกษาเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแบบดาร์คฟิลด์ (Dark-field TEM) โครงสร้างพื้นผิวที่แตกต่างกัน มีผลต่อประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์กระตุ้นด้วยสี จากผลการศึกษาโครงสร้างพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณอนาเทส 92.6% และบรุ๊คไคท์ 7.4% เมื่อใช้กรดแอซีติกพบว่าปริมาณอนาเทส 93.2% และ บรุ๊คไคท์ 6.8% ค่าเฉลี่ยของอนุภาคไม่แตกต่างกันมากมีค่าประมาณ 12-13 nm

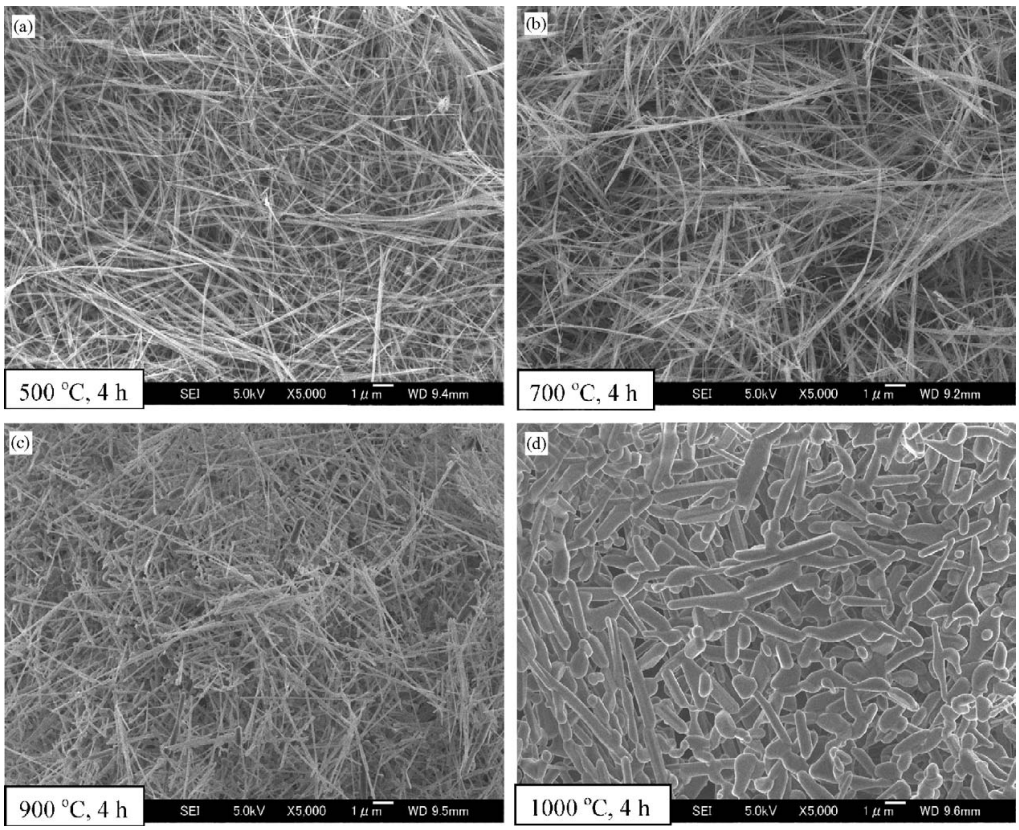
2.1.3 Synthesis of titanate, TiO_2 (B), and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand [25]

S. Pavasupree และคณะได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์เส้นใยนาโนไททาเนตจะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (150 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง) โดยใช้วัสดุแร่รูไทล์เป็นสารตั้งต้น เส้นใยนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-100 nm และยาว 10-100 μm และนำมาเผาให้ความร้อนที่ 400-700 °C เป็นเวลา 14 ชั่วโมง แล้วใช้เครื่อง XRD, SEM, TEM, SAED, HRTEM BET และ Surface area ในการทดสอบคุณสมบัติของเส้นใยนาโนไทเทเนียม โดยวิธีนี้เป็นการ

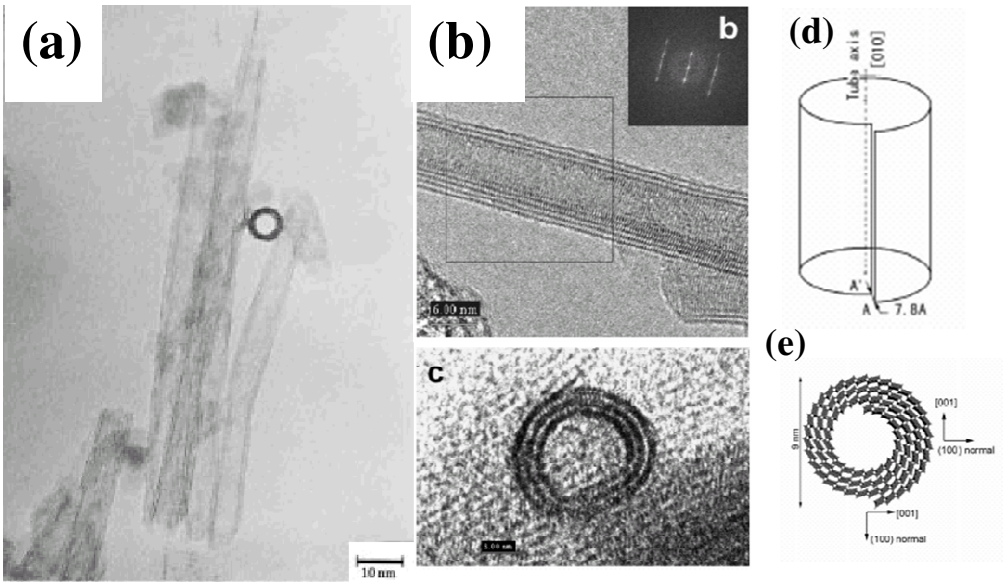
สังเคราะห์ได้โครงสร้างนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบ 1 มิติโดยใช้วัสดุราคาถูก จากรูปที่ 2.2 เป็นลักษณะของเส้นใยนาโนที่ใช้เครื่อง SEM ในการวิเคราะห์

การสังเคราะห์ One dimentional (1-D) เช่น ท่อนาโน (Nanotubes) อนุภาคแท่งนาโน (Nano rods) และลวดนาโน (Nano wires) ซึ่งได้รับความสนใจในการพิจารณาถึงสมบัติและประโยชน์การนำไปใช้ [3-6] โดยเป็นโลหะออกไซด์ผสม เช่น TiO_2, SnO_2, VO_2 และ ZnO [3-10] วัสดุที่มีส่วนประกอบของ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สามารถนำไปใช้เป็นแผ่นโซลาเซลล์ ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย เป็นสารกึ่งตัวนำ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ Sensor gas [11-16] ท่อนาโนและลวดนาโนที่ได้จากไททาเนียมไดออกไซด์สามารถสร้างโดยการนำผงไททาเนียมไดออกไซด์ผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ [17-29]

ด้านราคาของไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีราคาสูง [20, 23-24] สามารถใช้แร่รูไทล์จากธรรมชาติ มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [21] โดยราคาของแร่รูไทล์ที่ใช้มีราคาต่ำ <US$1/ kg และราคาของผงรูไทล์และอนาเทสจะมีราคาเป็น 1/50 และ 1/100 เท่าของราคาผงนาโนปกติ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นเส้นใยนาโนของ Titanate [รูปที่ 2.2] [21] ส่วนวิธีการสังเคราะห์แบบใช้การแลกเปลี่ยนไอออนจะสามารถผลิตเส้นใยนาโนไททาเนียม อนุภาคนาโนและอนาเทส และอนุภาคนาโนและผงนาโนได้ [22] ในการศึกษาครั้งนี้จะใช้แร่รูไทล์ มาผ่านกระบวนการ Heat treatments และไฮโดรเทอร์มอล จะได้เส้นใยนาโน TiO_2 และเส้นใยนาโนอนาเทส

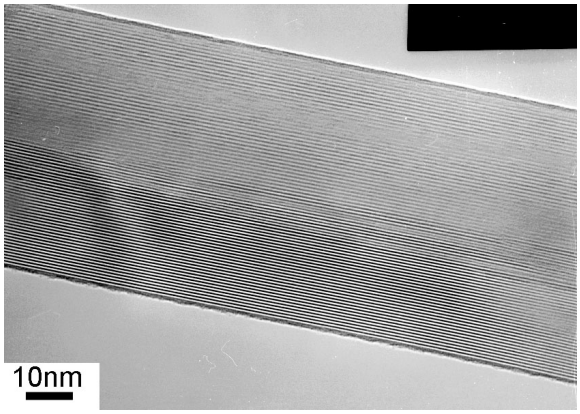


รูปที่ 2.2 เส้นใยนาโนที่ได้จากเครื่อง SEM ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500, 700, 900 และ 1000 °C [25]



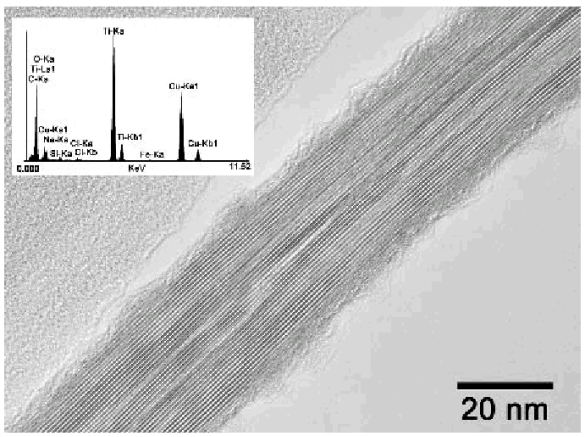
รูปที่ 2.3 ลักษณะเส้นใยนาโน [17-18]

ดังรูปที่ 2.3 Dr. Kasuga ได้ค้นพบวิธีการเตรียมท่อนาโนจาก TiO_2 เป็นคนแรกของโลก (a) รูปท่อนาโนได้จาก TiO_2 โดยใช้เครื่อง TEM ตรวจสอบ [17-18] (b) ภาพที่ได้จากเครื่อง HRTEM ที่แสดงโครงสร้างของท่อนาโน ซึ่งมีผนังหลายชั้น แต่ละชั้นมีช่องขนาด 0.78 mm. (c) ภาพถ่ายตัดขวางของท่อนาโน ซึ่งมีลักษณะม้วนเป็นวงกลม (d) แสดงลักษณะการพันรอบเส้นอ้างอิงจาก ผนังของท่อนาโน และ (e) โครงสร้างของท่อนาโน Trititanate โดยผลึกจะแสดงตำแหน่งของอะตอม ซึ่งขึ้นอยู่กับชั้นของ $H_2Ti_3O_7$



รูปที่ 2.4 ลักษณะเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์เป็นเวลา 120 ชั่วโมง [21]

รูปที่ 2.4 ภาพจากเครื่อง TEM ที่แสดงลักษณะของเส้นใยนาโนจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 120 ชั่วโมง [21]



รูปที่ 2.5 ลักษณะเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Magnetic stirring กวนผสม [21]

รูปที่ 2.5 ภาพที่ได้จากเครื่อง TEM โดยรูปแบบนี้จะเริ่มตั้งแต่เม็ดของแร่รูไทล์ จนถึงการสังเคราะห์เส้นใยนาโน Titanate ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Magnetic stirring กวนผสมสาร แล้วใช้ท่อนาโน Trititanate มาเปรียบเทียบสมบัติของสาร [21]

2.1.4 Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [5]

Michael Huang และคณะได้ศึกษาเรื่อง Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers วัสดุ Nanowires ที่เป็นสารกึ่งตัวนำ เมื่อได้รับความร้อนจากแสงอัลตราไวโอเลตที่อุณหภูมิห้อง โดย Nanowire จะทำปฏิกิริยาเข้ากับสารประกอบจาก Zine oxide ที่เกิดขึ้นในสภาวะแก๊สที่มีการควบแน่น ซึ่ง Nanowire ที่เป็นกึ่งตัวนำไฟฟ้าจะมีความกว้างของ Band-gap จะแสดงให้เห็นคุณสมบัติที่เป็นแสงเลเซอร์ โดยธรรมชาติมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-150 nm มีความยาวประมาณ 10 μm ภายในเกิดการกระตุ้นด้วยแสงที่ผิวหนังของ Nanowire จะมีแสงเลเซอร์ที่เปล่งออกมาจะมีความยาว 385 nm และมีความกว้างในการเปล่งแสงที่ 0.3 nm โดยในการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้และมีโครงสร้างแบบ 1 มิติ Nanowire ที่มีความยาวคลื่นต่ำสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้อย่างมากมายในการประกอบคอมพิวเตอร์และการเก็บข้อมูลในการวิเคราะห์ระดับไมครอน

2.1.5 Reports naonbelts of semiconducting oxides [6]

Zheng Wei Pan และคณะได้ศึกษาเรื่อง Reports nanobelts of semiconducting oxides โครงสร้างนาโนที่มีลักษณะคล้าย Belt หรือ Ribbon จะเรียกว่า Nanobelts เกิดจากการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำประเภทออกไซด์ของ Zinc, Tin, Indium, Cadmium และ Gallium ด้วยการทำ Evaporating ซึ่งเป็นผงโลหะออกไซด์เกิดจากการให้อุณหภูมิที่สูง โดยการสังเคราะห์ออกไซด์ Nanobelts ให้ได้ความบริสุทธิ์สูง โครงสร้างที่แน่นอนและเกิดผลึกเชิงเดี่ยว ซึ่งเกิดการ Dislocation ที่มีพื้นที่หน้าตัดมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมมุมฉากที่มีความกว้างประมาณ 30-300 nm มีความหนา 5-10 nm และมีความยาวที่น้อยกว่ามิลลิเมตร โดยมีลักษณะอยู่ในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำประเภทออกไซด์

2.1.6 Heating-sol-gel template process for the growth of TiO_2 nanorods with rutile and anatase structure [7]

Lei Miao และคณะได้ศึกษาเรื่อง Heating-sol-gel template process for the growth of TiO_2 nanorods with rutile and anatase structure ซึ่ง Nanorods TiO_2 ที่เกาะตัวกันอย่างหนาแน่นจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 150-200 nm และมีความยาวอยู่ในระดับไมครอนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Heating-sol-gel ลักษณะของ Nanorods จะเกิดโครงสร้างผลึกนาโนหลายๆ ผลึกที่เกาะตัวกันที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm ที่อยู่ในรูปหลายเหลี่ยม จากเทคนิคการแพร่กระจายของรังสีเอ็กซ์จะบอกการเป็นเฟสอนาเทสของ Nanorods ที่มีรูปร่างที่แน่นอนและมีความเป็นผลึกสูง เพิ่มเติมในกระบวนการ Heating sol-gel template เป็นกระบวนการใหม่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้เกิดเป็น Nanorods oxide ที่มีปริมาณมาก รูปทรงที่ดีและการเกิดผลึกที่เหมาะสม

2.1.7 Large-scale, Solution phase growth of single-crystalline SnO_2 nanorods [9]

ในเอกสารนี้จะรายงานถึงเวลาที่เกิดผลึกเชิงเดี่ยวของ Nanorods แบบ 1 มิติ โดยเปรียบเทียบขนาดกับ Nanowire ที่มีขนาดเล็กที่สุด ซึ่งในโมเลกุล (มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3.4 nm) โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ (Nanorods, Nanowire และ Nanotubes) จะเกิดการตอบสนองที่ไวต่อ Virustemplate และ Biomolecular ซึ่งจะแสดงออกมาในรูปของเฟสที่เกิดขึ้นมา นอกจากนี้โครงสร้างนาโนของโลหะออกไซด์ที่สามารถปรับคุณสมบัติของไฟฟ้า แสง แม่เหล็ก และเคมีได้ Band-gap เป็นสารกึ่งตัวนำของ SnO_2 (E_g= 3.6 V) ได้มีการประยุกต์ใช้ในด้านเทคนิค เช่น การทำ Sensor gas, ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง, Transistors และ Solar cells การสังเคราะห์โครงสร้างแบบ 1 มิติของ SnO_2จะทำในกระบวนการ Thermal evaporation, Laser ablation, Solution-phase growth และ Template-based method

2.1.8 Hydrothermal synthesis and photpluminescence of TiO_2 naonwires [26]

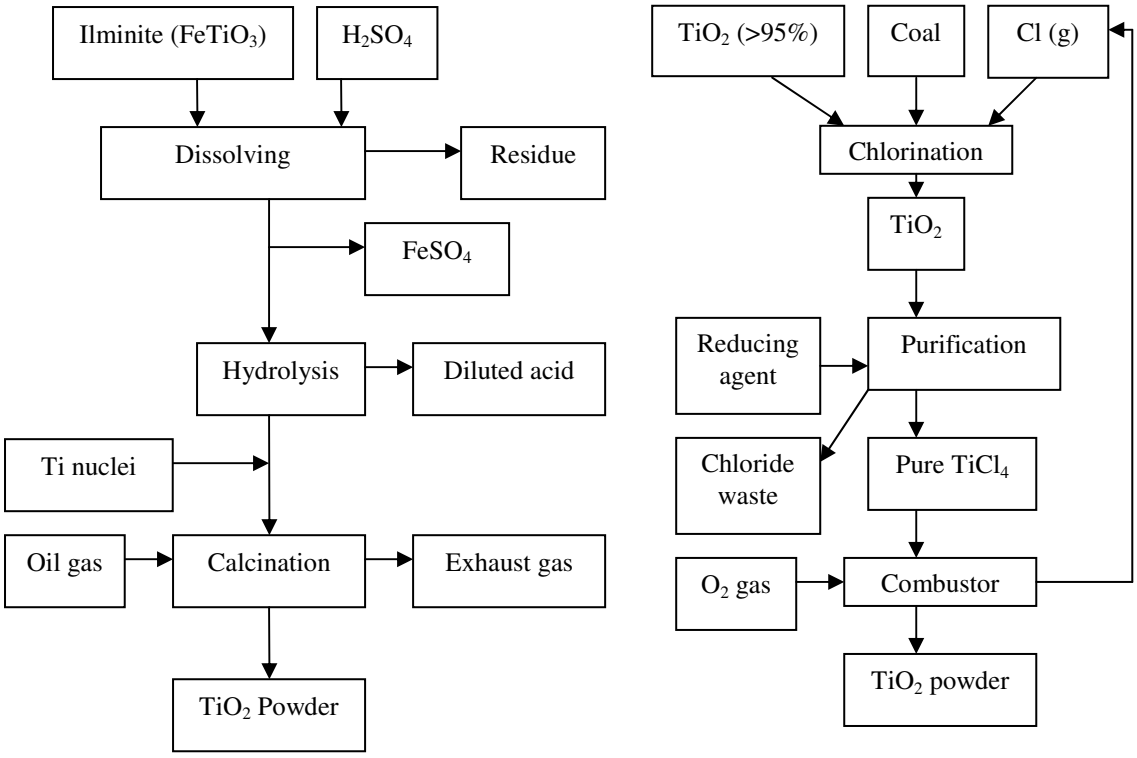
การสังเคราะห์ TiO_2 nanowires ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และมีคุณสมบัติในการเรืองแสง ซึ่ง TiO_2 nanowires ที่อยู่ในเฟสอนาเทสสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมีเครื่องทดสอบคุณสมบัติด้วยเครื่อง XRD, TEM และ High resolution electron microscopy ในการวิเคราะห์ TiO_2 nanowires โดยพบว่า มีความเป็นผลึกสูง มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 30-45 nm และมีความยาวในระดับไมครอน ซึ่งมีสีที่แสดงไว้ในการกระตุ้นที่ 413 nm ที่พีคแสดงสีฟ้า- สีเขียวที่พีค 487 nm

2.1.9 Titanium oxide nanotubes, Nanofibers and Nanowires [27]

การสังเคราะห์โครงสร้างนาโน Titanate แบบ Low-dimensional เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างผงไททาเนียมไดออกไซด์กับสารละลายด่าง โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ โครงสร้างของวัสดุนาโนจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ โครงสร้างของวัตถุดิบ ความเข้มข้นของสารละลายที่เป็นด่าง อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสามารถควบคุมการเกิดโครงสร้างนาโนได้ ท่อนาโน Titanate จะมีขนาด 10 nm โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่ทำปฏิกิริยากับผงไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสหรือเฟสรูไทล์กับสารละลาย NaOH ในช่วงอุณหภูมิที่ 100-160 ºC เส้นใยนาโนเกิดจากการเชื่อมต่อของโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์อสัณฐานหรือ $TiOSO_2$ ที่สังเคราะห์ในสารละลาย NaOH ที่อุณหภูมิ 100-160 ºC Pentatitanate nanoribbons จะมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวสูง ใน Autoclave จะเกิดผลึกหรือไททาเนียมไดออกไซด์อสัณฐานในสารละลาย NaOH ในอุณหภูมิ 180 ºC ขึ้นไป Octatitanate nanowires จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-10 nm โดยเตรียมได้จากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในสารละลาย KOH โครงสร้างนาโนเหล่านี้จะนำไปใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD), HRTEM, SAED, EDS และ IR

2.1.10Direct synthesis of an anatase-TiO_2 nanofiber/nanoparticle powder [30]

Yoshikazu Suzuki และคณะ ได้ศึกษาเรื่อง Direct synthesis of an anatase-TiO_2 nanofiber/nanoparticle powder ปัจจุบันการสังเคราะห์เส้นใยนาโนมีหลายวิธีมาก ในความเป็นจริงแล้ว ในอุตสาหกรรมการผลิตไททาเนียมไดออกไซด์ ในปัจจุบันนี้มีพียงแค่ 2 วิธีเท่านั้นที่ถูกที่สุดในโลกคือ Sulfate process และ Chloride process ดังรูปที่ 2.6 แต่ทั้ง 2 วิธีนี้มีข้อเสียคือ ต้นทุนจากเครื่องมือวัตถุดิบมีราคาสูง วิธีการเตรียมหรือสังเคราะห์มีความยุ่งยากและหลายขั้นตอน แถมยังเกิดมลภาวะให้กับสิ่งแวดล้อม



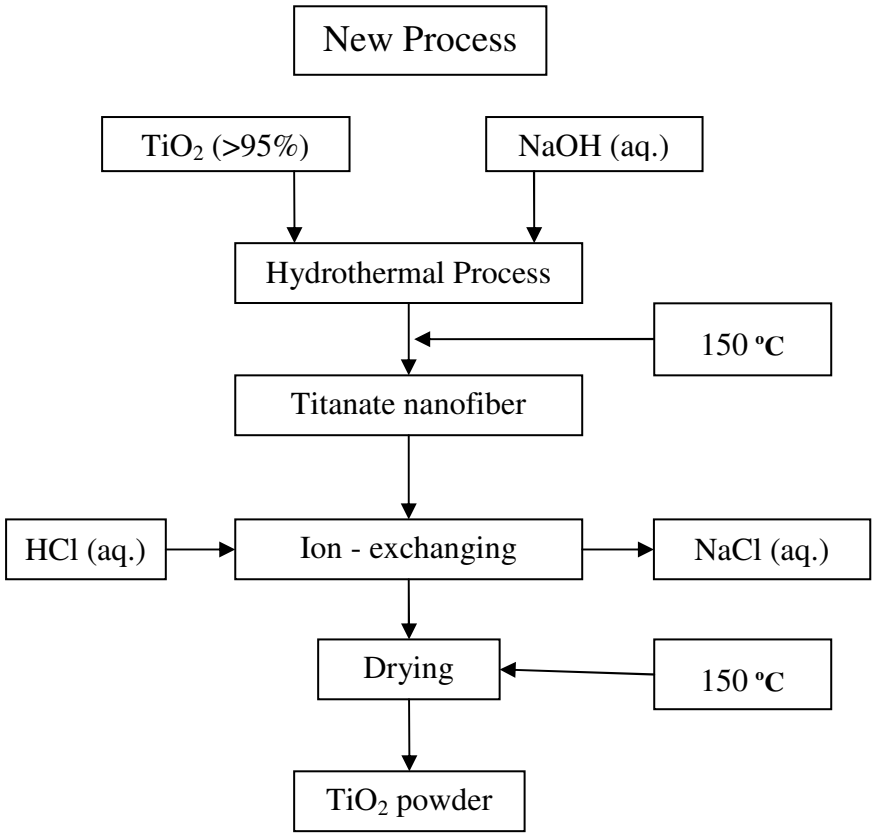
(a) (b)

รูปที่ 2.6 กระบวนการผลิตวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์แบบ Sulfate process และ Chloride process [30]

(a): Sulfate Process (b): Chloride Process

จากการพัฒนาการสังเคราะห์นาโน TiO_2 ของ Sorapang Pavasupree และคณะ ได้คิดกระบวนการขึ้นมาใหม่จากกระบวนการเดิม คือ Sulfate process และ Chloride process โดยเป็นการสังเคราะห์เส้นใยนาโน TiO_2 โดยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล ที่แสดงดังรูปที่ 2.7 วิธีการดังกล่าวจะมีข้อเด่นที่แตกต่างจากวิธีต่าง ๆ ก็คือ

- ต้นทุน เครื่องมือ วัสดุและสารเคมี มีราคาถูก หาซื้อได้ง่ายในประเทศ
- วิธีการสังเคราะห์ง่าย และสะดวก ไม่ยุ่งยาก
- ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำมาก (ประมาณ 100-150 ºC) เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์แบบอื่น
- ไม่เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม
- มีโอกาสที่จะขยายขนาดการผลิตเป็นหลักกิโลกรัมได้



รูปที่ 2.7 กระบวนการผลิตวัสดุนาโนไททาเนียมไดออกไซด์การแบบไฮโดรเทอร์มอล ที่ใช้วัสดุราคาถูก และเป็นวิธีที่ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม [30]

2.1.11 Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method [32]

Jaturong และคณะ ได้ศึกษาเรื่อง Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. ซึ่งผลึกนาโน Mesoporous TiO_2 เป็นการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ Titania butoxide เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ แล้วนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพด้วย XRD, SEM, TEM ซึ่ง TiO_2 ที่มีโครงสร้างของเฟส Anatase มีขนาดประมาณ 8 nm อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ Titania ให้มีพื้นที่ผิวที่มีขนกระจายออกมาไปทั่วๆ โดยเฉลี่ยขนาดพื้นที่ผิว-จำเพาะ 215 m^2/g ความไวของปฏิกิริยาเชิงแสงจาก TiO_2 ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยปฏิกิริยาการแยกน้ำ TiO_2 เมื่อนำมาเพิ่มอุณหภูมิที่สูงพอสมควรจะเหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสง จาก

การศึกษาพบว่า TiO_2 ที่มีโครงสร้างของเฟส Anatase สามารถถูกกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีที่สุด จึงเกิดแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณที่มาก และอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำ

2.1.12 Synthesis of TiO_2 nanotubes and its photocatalytic activity for H_2 evolution [33]

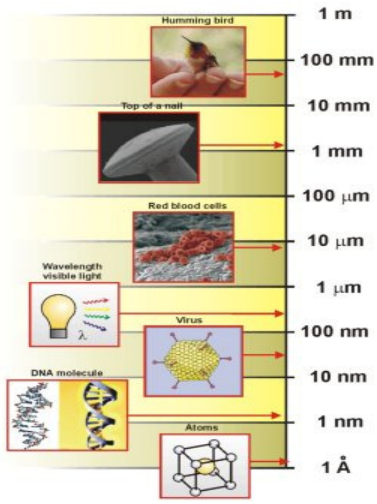
ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้มาจากการเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลาย 10 M NaOH โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีประโยชน์เกี่ยวกับการค้า การวิเคราะห์ใช้หลักการดูดซับหรือการดึงออกของแก๊สไนโตรเจนแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิง (SEM) วิเคราะห์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (TEM) และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) จากการตรวจสอบพบว่า โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนตมีขนาดระหว่าง 10-20 nm ในการ Post-heat-treatment จะส่งผลโครงสร้างของเฟส รูปแบบ พื้นที่ผิวจำเพาะ และการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จะเริ่มเป็นเฟสบรุ๊คไทล์ (TiO_2 (B)) จะเกิดที่ Post-heat-treatment ที่ 300 ºC เมื่อเพิ่ม Post-heat-treatment จนถึง 400 °C ท่อนาโนจะเริ่มมีการเปลี่ยนอนุภาคนาโนเป็นเฟสอนาเทส ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดเป็น Bi-crystalline ผสมรวมกันระหว่างท่อนาโนที่เป็นเฟส TiO_2 (B) และอนุภาคนาโนที่เป็นเฟสอนาเทสแล้วจะเปลี่ยนไปเป็นเฟสรูไทล์ เมื่อเพิ่ม Post-heat-treatment ที่สูงๆ โดยอุณหภูมิที่ 700 °C ขึ้นไป การเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงจากตัวอย่างที่เตรียมไว้จะประเมินค่าจากการเกิดแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งผลจากการทดลองพบว่า การเกิดแก๊สไฮโดรเจนจะใช้ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อจะได้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนมากที่สุด

2.1.13 Low temperature hydrothermal synthesis of monodispersed flower-like titanate nanosheets [34]

โครงสร้างของไททาเนตที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้เกิดจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งโครงสร้างนี้จะเกิดขึ้นที่ผิวหน้าหรือเทมเพลต การวิเคราะห์ข้อมูลของไททาเนตจะใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวภายใต้สภาวะไนโตรเจนเหลว เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของดอกไม้ 250-450 nm และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) 350.7 m^2/g ในการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C จะทำให้แผ่นนาโนไททาเนตเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นอนาเทสไททาเนียมไดออกไซด์ ไททาเนตที่มีลักษณะคล้ายดอกไม้จะมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการแยกน้ำออกโดยมีค่าเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสูงกว่าผงอนาเทสที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั่วโลก

2.2 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology)

นาโนเทคโนโลยีหมายถึง เทคโนโลยีที่มีการประยุกต์และเกี่ยวข้องกับกระบวนการสร้าง การสังเคราะห์วัสดุและอุปกรณ์ การจัดการเครื่องจักรหรือผลิตภัณฑ์ซึ่งมีขนาดเล็กมากในระดับอะตอมหรือโมเลกุล (ประมาณ 1.0-100 nm) รวมถึงการออกแบบหรือการใช้เครื่องมือสร้างวัสดุที่อยู่ในระดับที่เล็กมากหรือการจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำและถูกต้อง ทำให้โครงสร้างของวัสดุหรือสสารมีสมบัติพิเศษขึ้นทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ ซึ่งทำให้มีประโยชน์ต่อผู้ใช้สอยและเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้อีกด้วย [35]



รูปที่ 2.8 การเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ [36]

ขนาดวัสดุนาโน (Nanomaterials) จะมีขนาดตั้งแต่ 0.1-100 nm ดังแสดงการเปรียบเทียบขนาดของสิ่งต่างๆ ในรูปที่ 2.8 วัสดุนาโนที่มีขนาดเล็ก สามารถนำไฟฟ้า ความร้อน และแสงได้ดีกว่าวัสดุเดิม นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงเคมี และการเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น ข้อได้เปรียบของวัสดุนาโนเกิดจากการเชื่อมของเกรนจำนวนมากอย่างต่อเนื่อง ทำให้วัสดุนาโนมีความยืดหยุ่น จึงไม่เกิดการแตกหักง่าย ในกรณีของเซรามิกซึ่งเป็นวัสดุนาโนผสมและการเชื่อมต่อเป็นคลัสเตอร์ที่แข็งแรงของอนุภาคขนาดเล็ก ทำให้เกิดการซ้อนทับของกลุ่มเมฆอิเล็กตรอน ซึ่งเหนี่ยวนำปรากฏการณ์ควอนตัม ทำให้การนำไฟฟ้าและแสงดีขึ้น การพยายามที่จะสร้างและพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับสิ่งที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร นั่นคือนาโนเทคโนโลยีจะหมายถึงวิทยาศาสตร์ประยุกต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับสิ่งที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร [7] ได้แก่

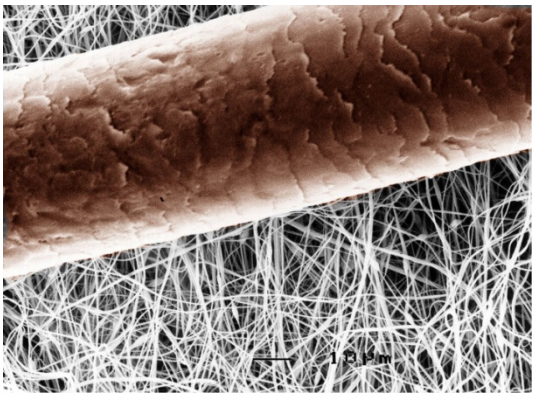
1) การพัฒนาวิจัย และเทคโนโลยีที่ระดับของอะตอม โมเลกุลหรือไมโครโมเลกุล อยู่ในระดับขนาดประมาณ 1-100 nm

2) การสร้างและใช้โครงสร้าง เครื่องมือ และระบบที่มีคุณสมบัติและหน้าที่ใหม่ เนื่องจากมันมีขนาดเล็กมาก

3) ความสามารถในการควบคุมหรือจัดการเปลี่ยนแปลงได้ในระดับของอะตอม

2.3 วัสดุนาโน (Nanomaterials) [37]

วัสดุนาโนเป็นวัสดุนาโนเป็นได้ทั้ง โลหะ เซรามิก พอลิเมอร์ และคอมโพสิต ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นมาโดยการดัดแปลงการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในช่วงขนาด 1-100 nm ซึ่งเล็กกว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นผมประมาน 1 แสนเท่าดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ขนาดของวัสดุนาโนเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นผม [38]

คุณสมบัติทางแม่เหล็กจะแตกต่างจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในระดับที่เราคุ้นเคย วัสดุนาโนประกอบด้วย เส้นใยนาโน (Nanofibers) อนุภาคนาโน (Nanoparticles) วัสดุประกอบแต่งนาโน (Nanocomposites) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes) หมุดควอนตัม (Quantom dots) ฟิล์มบางนาโน (Nanofilms) โดยมีรายละเอียดดังนี้

2.3.1 เส้นใยนาโน (Nanofiber) [39]

เส้นใยนาโนคือ เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่มีส่วนประกอบจากเส้นใยนาโน

โดยเส้นใยนาโนจะมีจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้าสูงมาก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวสัมผัสได้ง่าย การออกฤทธิ์ทางชีวภาพ มีโครงสร้างคล้ายคลึงเส้นใยชีวภาพ สามารถทำอวัยวะเทียม เนื้อเยื่อเทียม สามารถใช้ทำวัสดุเสริมแรง รูพรุนที่เกิดจากเส้นใยนาโนสามารถใช้ในระบบนำส่งยาได้ดี การสังเคราะห์เส้นใยนาโนสามารถทำได้โดยใช้วิธี Polymerization, sol-gel Electrospinning และไฮโดรเทอร์มอล ดังรูปที่ 2.10 ตัวอย่างเส้นใยนาโนที่ได้จากแร่รูไทล์

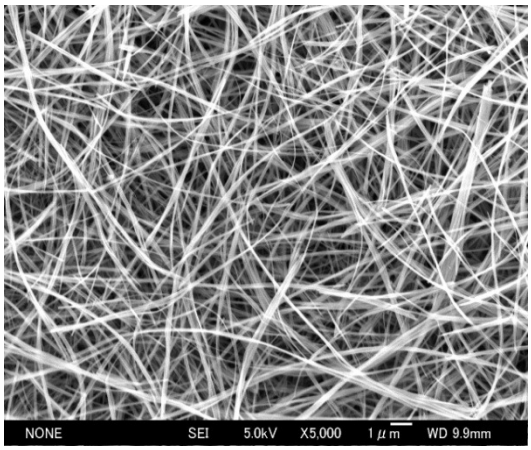
ประโยชน์ของเส้นใยนาโน

1. ในผ้าที่มีส่วนประกอบของเส้นใยนาโนจะยับได้ยากเพราะอนุภาคของเส้นใยนาโนจะไปแทรกอยู่ระหว่างช่องว่างของเส้นใยผ้าทำให้เนื้อผ้าไม่หดเข้าเกิดรอยยับ

2. เมื่อผสมลงในอุปกรณ์จะทำให้อุปกรณ์มีความแข็งแรง ทนทาน เช่น ไม้กอล์ฟ เป็นต้น

3. ใช้ผลิตเป็นตัวกรองแบบพิเศษสำหรับกรองอากาศและของเหลว

4. เส้นใยนาโนที่ผลิตจากไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับแสงแดดได้เร็วขึ้น เพราะมีพื้นผิวหน้าสัมผัสมาก ช่วยในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียและลดกลิ่นอับได้ดี



รูปที่ 2.10 เส้นใยนาโนจากแร่รูไทล์ [25]

2.3.2 อนุภาคนาโน (Nanoparticles) [41]

อนุภาคนาโนเป็นเม็ดลิปิดขนาดเล็กจิ๋ว (อินทรีย์สารประเภทไขมัน) ซึ่งเท่ากับ 10^{-9} m วิธีที่สามารถบอกลักษณะของอนุภาคนาโนได้ดีที่สุดคือ การเปรียบเทียบกับไลโพโซมและอิมัลชันไลโพโซมและนาโนโซม (อนุภาคนาโน) นั้นมีขนาดที่สามารถเปรียบเทียบกันได้ เนื่องจากทั้งสองมีเส้นผ่าศูนย์กลางราว 20-1000 nm อย่างไรก็ตามไลโพโซมประกอบด้วยเยื่อบุหนึ่งชั้นหรือ

มากกว่าแต่อนุภาคนาโนมีเยื่อบุเพียงแค่ชั้นเดียว ภายในไลโพโซมบรรจุด้วยน้ำจึงเป็นตัวนำสารเก็บกักความชื้นได้ดีในขณะที่ภายในอนุภาคนาโนบรรจุด้วยน้ำมัน ซึ่งรูปที่ 2.11 แสดงตัวอย่างอนุภาคนาโนของซีเลเนียม

ประโยชน์ของอนุภาคนาโน

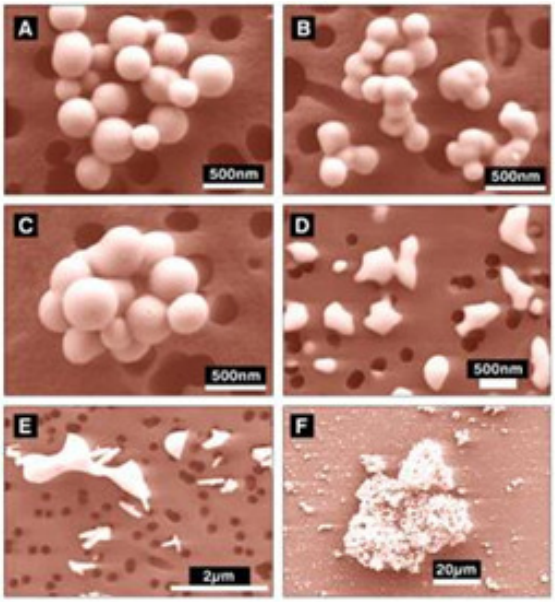
1. เป็นตัวนำสารเก็บกักน้ำมันหรืออินทรีย์สารในอุดมคติได้ดี แกนกลางของอนุภาคนาโนสามารถบรรจุน้ำมันสำหรับเครื่องสำอางได้อย่างหลากหลาย (รวมทั้งสารสกัดจากพูราเรีย มิริฟีกา ด้วย) และสารที่ละลายในน้ำมัน (อย่างเช่น วิตามินเอ วิตามินอี สารป้องกันรังสียูวี และน้ำหอม)

2. เพิ่มความเสถียรทางเคมีของสารประกอบเหล่านี้ไม่ให้มีการออกซิเดชันกับ ออกซิเจนในอากาศได้ด้วยการจัดเก็บไว้ในอนุภาคนาโนเหล่านี้

3. มีปริมาณพื้นที่ผิวของอนุภาคมากสามารถนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเคมีและการใช้เป็นตัวกรองแบบพิเศษ เช่น ใช้ทองคำนาโนในการลดเวลาในการหมักไวน์

4. อนุภาคนาโนของเงินมีฤทธิ์ฆ่าเชื้อโรคนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านการแพทย์ เครื่องนุ่งห่ม และฟอกอากาศได้

5. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เช่น อนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยเมื่อทาบนผิวจะปล่อยให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้แต่ไม่ยอมให้รังสี UVA และ UVB ผ่านไปได้



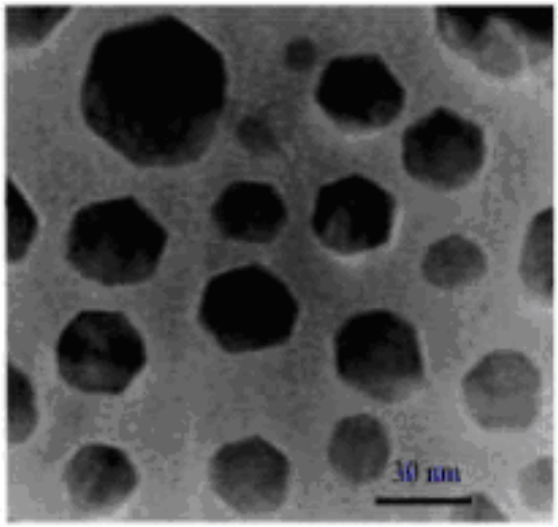
รูปที่ 2.11 อนุภาคนาโนของซีเลเนียม (Nanoparticles) [42]

2.3.3 วัสดุประกอบแต่งนาโน (Nanocomposites) [43]

วัสดุประกอบแต่งนาโน เป็นวัสดุประกอบแต่งชนิดหนึ่งที่มีการนำหลักการใดหลักการหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยีมาใช้ โดยอาจเป็นการนำเอาวัสดุนาโนที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรมาใช้เป็นวัฏภาคกระจาย หรืออาจเป็นการเติมวัสดุอื่นๆ ลงไปในวัฏภาคต่อเนื่องที่มีสมบัติในระดับนาโนเมตร อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปพบว่าวัสดุประกอบแต่งนาโนนั้นมีสมบัติพิเศษหรือแตกต่างไปจากวัสดุประกอบแต่งปกติที่เคยมีมา เช่น มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า หรือแม้แต่มีรูปลักษณ์ที่แตกต่างออกไปจากวัสดุประกอบแต่ง ซึ่งมีองค์ประกอบแบบเดียวกันแต่ไม่มีส่วนที่มีลักษณะเป็นนาโนเทคโนโลยี วัสดุประกอบแต่งอาจมีโครงสร้างเป็นชั้นที่เรียงกันอย่างแนบสนิทและเป็นระเบียบ หรือหากยิ่งสังเกตในระดับที่เล็กลงไปถึงระดับนาโนเมตร เราจะพบว่ามีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรซึ่งเป็นวัฏภาคการกระจายจะแทรกตัวอยู่ในเนื้อแมททริกซ์ของพอลิเมอร์ซึ่งถือว่าเป็นวัฏภาคต่อเนื่องนั้นโดยทั่วไปจะมีลักษณะเหมือนตาข่ายที่เชื่อมโยงไปมาทั้งนี้ประเด็นที่ต้องพิจารณาคือความสามารถในการเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างวัฏภาคการกระจายกับวัฏภาคต่อเนื่องโดยได้แสดงตัวอย่างวัสดุประกอบแต่งนาโนที่ได้จาก Silicaxerogel (Nanocomposite) ดังรูปที่ 2.12

ประโยชน์ของวัสดุประกอบแต่งนาโน

1. ควบคุมอัตราการซึมผ่านของแก๊สและไอน้ำภายในบรรจุภัณฑ์ของอาหาร
2. ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในขวดเบียร์และน้ำอัดลม
3. ป้องกันการสูญเสียอากาศภายในยางรถยนต์และลูกบอลอัดลม
4. เพิ่มมูลค่ายางธรรมชาติ
5. ป้องกันการติดไฟและการทนความร้อนของแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์และยานยนต์



รูปที่ 2.12 วัสดุประกอบแต่งนาโนที่ได้จาก Silica xerogel (Nanocomposite) [44]

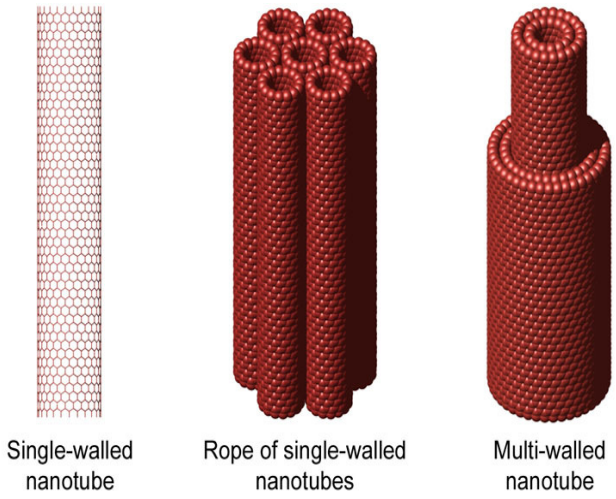
2.3.4 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) [40, 45-46]

ท่อนาโนคาร์บอนมีโครงสร้างเป็นทรงกระบอก (Cylindrical shape) ดังแสดงในรูปที่ 2.13 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 จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแข็งแรงกว่าเพชรและกราไฟต์ มีความยืดหยุ่นสูงนอกจากนี้ท่อนาโนคาร์บอนยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง โดยนำไฟฟ้าได้ดีมากตามแนวยาวของท่อแต่เป็นฉนวนของท่อและทนต่ออุณหภูมิสูงได้ถึง 2800 °C ภายใต้สุญญากาศและ 750 °C ภายใต้สภาวะปกติ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อในภาวะสุญญากาศได้

ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอน

1. นำมาใช้ในอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ผลิตจอภาพของโน้ตบุ้ค พีดีเอ และเกมส์
2. ใช้เป็นอุปกรตรวจวัด (Probe) หรือใช้เป็นปิเปตขนาดเล็กมากสำหรับปลดปล่อยสารหรือโมเลกุล (Ultrasmall pipatte) เข้าสู่เซลล์เป้าหมายได้
3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานด้านไบโอดีเซลล์ เพื่อประโยชน์ในการวิจัยด้านการแพทย์

4. ใช้เป็นสารเสริมแรงให้วัสดุมีความแข็งแรงกว่าปกติ



รูปที่ 2.13 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes) [47]

2.3.5 หมุดควอนตัม (Quantum dots) [40]

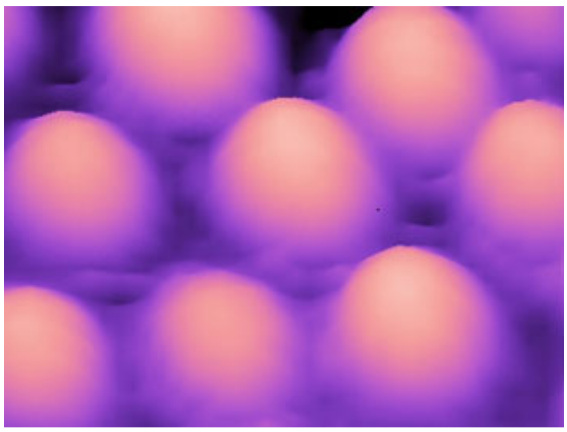
หมุดควอนตัม (Quantum dots) เป็นกลุ่มก้อนของสารกึ่งตัวนำ เช่น CdSe CdTe InP และอื่นๆ ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวของหมุดควอนตัมคือ คุณสมบัติเชิงแสง เนื่องจากหมุดควอนตัมจะมีสีสันที่แตกต่างกันไปตามขนาดและส่วนประกอบของอนุภาค หมุดควอนตัมสามารถดูดซับแสงและปลดปล่อยแสงออกมาได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งได้แสดงตัวอย่างของหมุดควอนตัมดังรูปที่ 2.14 หมุดควอนตัมที่ได้จากแคดเมียมเซเลไนด์กับซิงค์ซัลเฟต

ประโยชน์ของหมุดควอนตัม

1. สามารถนำมาใช้แทนสีย้อมฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent dyes) ที่ใช้ในการติดฉลากและย้อมสีเซลล์สิ่งมีชีวิตได้เป็นอย่างดี ซึ่งสามารถพัฒนาต่อยอดขึ้นไปเป็นวิธีการรักษาโรคมะเร็งแบบใหม่ได้ในอนาคต

2. สามารถใช้หมุดควอนตัมเป็นไดโอดเปล่งแสงแบบสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor LEDs) หรือนำไปใช้แทนแสงเลเซอร์ในอุปกรโทรคมนาคมแบบไฟเบอร์ออพติก

3. สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นชิ้นส่วนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น นาโน-คอมพิวเตอร์แบบควอนตัมได้



รูปที่ 2.14 หมุดควอนตัมที่ได้จากแคดเมียมเซเลไนด์กับซิงค์ซัลเฟต [48]

2.3.6 ฟิล์มบางนาโน (Namofilms) [49]

ลักษณะของฟิล์มบางนาโนได้แสดงตัวอย่างไว้ดังรูปที่ 2.15 ฟิล์มบางนาโนจากหยดน้ำ โดยฟิล์มบางนาโนมีคุณสมบัติพิเศษ ได้แก่ สร้างชั้นวัสดุที่มีความบางน้อยกว่า 100 nm บนผิวให้มีสมบัติตามที่ต้องการ เทคนิคที่ใช้มีหลายวิธี เช่น การตกสะสมไอทางกายภาพ (Physical vapor deposition, PVD) การตกสะสมไอทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) และการสปัตเตอริง (Sputtering) ซึ่งการตกสะสมไอทางกายภาพ และการสปัตเตอริงเป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางภายใต้สุญญากาศ ส่วนการตกสะสมไอทางเคมี ไอหรือแก๊สเกิดปฏิกิริยาบนผิวสับสเตรท (Substrate) ซึ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสับสเตรท และอุณหภูมิของผนังภายใน ความดันรวม และความดันย่อยของไอ อัตราการไหลของไอ และตัวกระตุ้นภายนอกเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้แก่แสงและพลาสมา การใช้ประโยชน์จากสมบัติใหม่ๆ ในระดับนาโน วัสดุที่ใช้เคลือบมีหลากหลายชนิด เช่น พอลิเมอร์ โลหะ เซรามิก และสารกึ่งตัวนำ ใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย

ประโยชน์ของฟิล์มบางนาโน

1. เชิงออปติก ได้แก่ การจับแสง การกันแสง และกันแสงอัลตราไวโอเลต ความทึบแสงและโปร่งแสง การเรืองแสง ความสามารถในการป้องกันแสงสะท้อน

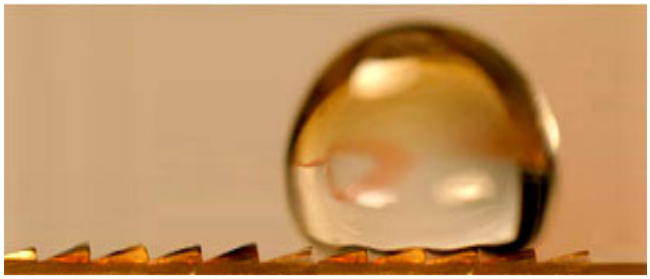
2. เชิงกล ได้แก่ การป้องกันรอยขีดข่วน รอยถลอก เพิ่มความแข็งแรง ช่วยหล่อลื่น และเป็นชิ้นส่วนของระบบอิเล็กทรอนิกส์เชิงกลขนาดไมโคร (Microelectronic mechanical system) ที่เรียกย่อว่าระบบเมมส์ (MEMS)

3. เชิงอิเล็กทรอนิกส์ นำไฟฟ้า เช่น Si กักเก็บพลังงานหรือไฟฟ้า เป็นฉนวนไฟฟ้า จอภาพเซลล์แสงอาทิตย์แบบโค้งงอได้ และอิเล็กโทรด เช่น อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO)

4. เชิงเคมี ได้แก่ ความสามารถในการกันน้ำ กันหมอก การป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเคมี กันการแพร่ผ่าน และกันเชื้อโรค

5. เชิงอุณหภูมิ ได้แก่ การป้องกันการสั่นสะเทือนของอะตอม และการกันความร้อน

6. เชิงแม่เหล็ก ได้แก่ ใช้ในการเก็บข้อมูล เช่น สปินทรอนิกส์ เป็นต้น



รูปที่ 2.15 ฟิล์มบางนาโนจากหยดน้ำ (Namofilms) [50]

2.4 ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเก่าแก่ชนิดหนึ่งเท่าๆกับโลกของเรา และเป็นหนึ่งใน 50 ชนิดของสารที่ผลิตมากที่สุดในโลก [40] ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) อยู่ในรูปของผลึกที่สำคัญ 3 รูปคือ บรุ๊คไคท์ (Brookite) รูไทล์ (Rutile) และอนาเทส (Anatase) ไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในธรรมชาติแต่ได้มาจากอิลเมไนท์ (Ilmenite) ซึ่งเป็นแร่สีดำชนิดหนึ่งเป็นพวกไอรอนไททาเนต (Iron titanate, $FeTiO_3$) หรือแร่ลูโคซีน (Leucoxene) สารประกอบประเภทไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน [50-51] ซึ่งโดยลำพังแล้วไททาเนียมไดออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพสมบูรณ์ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่หากออกไซด์ของโลหะอัลคาไลด์อื่นๆ เช่น โซเดียมและโพแทสเซียมร่วมอยู่ด้วย จะทำให้วัสดุผสมที่ได้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (Active site) เกิดขึ้นจากตำหนิ (Defect) ในโครงสร้างของสารประกอบไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อมีออกไซด์ชนิดอื่นปะปนอยู่ด้วย ลักษณะโดยทั่วไปมีสีขาวทึบแสง เกิดเองตามธรรมชาติมี 2 รูปแบบใหญ่ๆ ได้แก่ รูไทล์และอนาเทส โดยรูไทล์มีดัชนีหักเหความหนาแน่นสูงกว่าอนาเทส ทั้ง 2 รูปแบบ มีไททาเนียม-ไดออกไซด์บริสุทธิ์ผสมอยู่กับสารปนเปื้อน จากการศึกษาที่ผ่านมาได้ศึกษาการนำผลึกมาใช้ใน

การทดลองโฟโตคะไลซิสเพียง 2 รูป คือ รูไทล์ และอนาเทส ซึ่งรูไทล์ไม่เหมาะสมที่จะมาเป็นตัวคะตะลิสเพราะเกิดการรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลสูงและมีความสามารถในการดูดติดผิวต่ำกว่าอนาเทส ในปัจจุบันจึงนิยมใช้อนาเทสมากกว่าแบบอื่น ไททาเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.2 eV จึงจำเป็นต้องใช้แสง UV เป็นแหล่งพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนกับโฮล ซึ่งแสงที่ใช้ต้องมีความยาวคลื่นให้พลังงานมากกว่าพลังงานแถบช่องว่าง ได้แก่ แสงที่มีความยาวคลื่น 400 nm หรือน้อยกว่า [52] ต้องผ่านกระบวนการทางเคมีจึงจะนำสารปนเปื้อนออกได้เหลือไว้แต่ไททาเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยในปัจจุบันสามารถเตรียม TiO_2 ได้จากกรรมวิธีที่เรียกว่า กรรมวิธีคลอไรด์ (Chloride process)โดยการนำแร่อิลเมไนต์ไปทำปฏิกิริยากับคลอรีนภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จะได้ TiO_4 นำ TiO_4 ไปกลั่นเพื่อให้บริสุทธิ์จากนั้นนำไปเผากับออกซิเจนต่อที่อุณหภูมิ 1,000 °C จะได้ TiO_2 ดังสมการที่ 2.1

$$TiO_2 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2 \qquad (2.1)$$

อนุภาค TiO_2 ที่มีระดับในระดับนาโนเมตรจะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface of volume) สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งจะทำให้อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีจำนวนอะตอมอยู่บริเวณผิวหน้าสูงมากส่งผลในปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวหน้าได้ง่ายกว่า TiO_2 ปกติและเป็นการส่งเสริมการแยกตัวระหว่างอิเล็กตรอนกับโฮลของอนุภาค TiO_2ให้ออกจากกันได้ดีขึ้น โดยที่ค่าศักย์รีดอกซ์ซึ่งเป็นตัวกำหนดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโดยแสงของ TiO_2 จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคเล็กลงนอกจากนี้ในบางกรณียังพบว่าอนุภาคนาโนของ TiO_2 ที่ผ่านการดัดแปลงองค์ประกอบหรือโครงสร้างอนุภาคสามารถเร่งปฏิกิริยาได้จากการกระตุ้นด้วยแสงแดดแทนที่จะต้องใช้แสง UV ซึ่งจะทำให้การนำอนุภาคนาโน TiO_2 ไปใช้งานมีความสะดวกมากขึ้น [16]

2.4.1 ไททาเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพ

ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่มีสีขาว เสถียรมาก ไม่ว่องไวต่อผลิตภัณฑ์ต่างๆ ไม่เป็นพิษและไม่เหลืองคล้ำมีสมบัติการไหลดี ไม่มีกลิ่นและมีความสามารถในการดูดซับถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มสารที่ปลอดภัย สารชนิดนี้พบได้ในหลายผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่ สีทาบ้านไปจนถึงเครื่องสำอาง

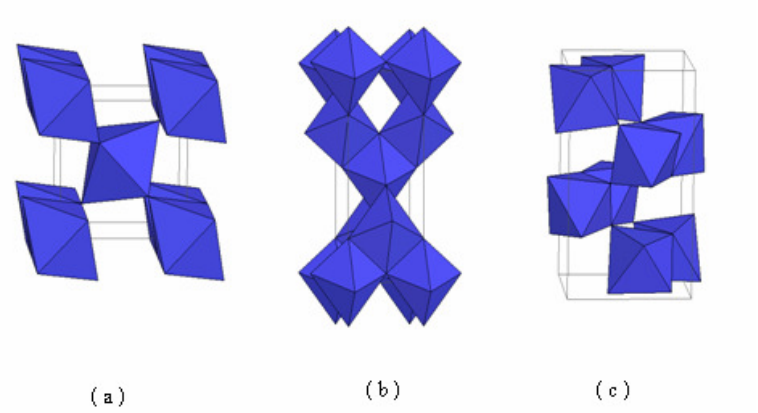
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพทั่วๆ ไปของไททาเนียมไดออกไซด์ [52]

ชื่อ	**Titanium dioxide**	
สูตรโมเลกุล	TiO_2	
น้ำหนักโมเลกุล	79.9 amu	
ลักษณะและสี	ของแข็งสีขาว	
จุดเดือด	2500 °C	
จุดหลอมเหลว	1830 °C	
สมบัติเฉพาะของเฟส	รูไทล์	อนาเทส
ดัชนีหักเห (Refractive index)	1.903	2.49
ความหนาแน่น (gcm^{-3})	1.903	3.84

รูปที่ 2.16 ผงของไททาเนียมไดออกไซด์ [53]

รูปที่ 2.16 แสดงผงของไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาว โดยไททาเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในเฟสรูไทล์และอนาเทสจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระกอนอล (Tetragonal) ซึ่งประกอบด้วยแต่ละหน่วยของออกตะฮีดรัล (TiO_6^{2-}) ในแต่ละออกตะฮีดรัลนั้นจะประกอบด้วย Ti^{4+} อยู่ตรงกลางและจะถูกล้อมรอบโดย O^{2-} แต่การเชื่อมต่อกันแต่ละออกตะฮีดรัลในแต่ละ 2 เฟสนั้นจะแตกต่างกันออกไป ในกรณีของเฟสรูไทล์นั้นจะเกี่ยวข้องกับการใช้ขอบและมุมของออกตะฮีดรัลในการเชื่อมต่อ โดยด้านที่อยู่ตรงข้ามกันของออกตะฮีดรัลจะถูกเชื่อมต่อกันให้เกิดเป็นเส้นตรง (Linear chain) และแต่ละเฟสนั้นจะถูกเชื่อมต่อกันโดยใช้ออกซิเจนที่อยู่ตรงมุมร่วมกัน ส่วนในกรณีของเฟสอนาเทสนั้น การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรัลจะเกี่ยวของกับการใช้

ขอบเขตร่วมกันเท่านั้น [17] การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกตะฮีดรัลของรูไทล์ อนาเทส และบรุ๊ค-ไคท์ ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การเชื่อมต่อกันของแต่ละออกฮีดรัล
(a) เฟสรูไทล์ (b) เฟสอนาเทส (c) เฟสบรุ๊คไคท์ [54]

2.4.2 สมบัติเฉพาะตัวของไททาเนียมไดออกไซด์(TiO_2) [51]

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyts)

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติในการถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyts) เมื่อได้รับแสง UV ที่มีความยาวคลื่นประมาน 400 nm โดยกลไกในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะเกิดขึ้นจากการที่ e^- ของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ได้รับพลังงานจากแสงจะมีพลังงานสูงขึ้นและย้ายจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าและโฮล (h^+) ที่อยู่ในแถบวาเลนซ์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับสารต่างๆที่สัมผัสกับอนุภาคไททาเนียมได้อย่างมีประสิทธิภาพ จากคุณสมบัติของปฏิกิริยามีความสามารถในการจำกัดทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ในน้ำ อากาศและสิ่งมีชีวิตจึงนำมาผลิตเป็นเสื้อผ้านาโนเคลือบอนุภาค TiO_2 เมื่อกำจัดเชื้อโรคและกลิ่นอับ

2) ค่าความหนืด

อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แพร่กระจายสู่พอลิเมอร์หลอมเหลวนั้นสามารถเปรียบเทียบได้ว่าเป็นสารแขวนลอยโดยความหนืดของสารแขวนลอยขึ้นอยู่กับหลากหลายปัจจัย เช่น ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว ปริมาตรบางส่วน ปฏิกิริยาระหว่าง TiO_2 และพอลิเมอร์ รูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาค เป็นต้น ความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตาม Volumic fraction จนกระทั่งถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่วัสดุจะไม่สามารถไหลได้อีก ความเข้มข้นของ

filler สูงทำให้อนุภาคเข้าใกล้กันและกันมากขึ้น ความเป็นไปได้ที่จะเกิดการชนกันสูงขึ้นภายใต้การเฉือนและทำให้เกิดการไหลไปรวมกัน สำหรับ Volumic fraction ที่สูงมากๆกลุ่มของการรวมตัวจะเริ่มสัมผัสกันและกันมากขึ้นเพื่อสร้างโครงสร้างตาข่าย 3 มิติขึ้น ค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และวัสดุจะไม่ไหลได้อีก (มีพฤติกรรมเป็นของแข็ง)

3) ความทึบแสงและความขาว (Opacity and whiteness)

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ให้เกิดการกระจายตัวของแสงที่มองเห็นออกไป โดยการกระจายของแสงนี้เป็นไปได้เพราะว่าผงสีขาวของ TiO_2 สามารถทำให้แสงเลี้ยวเบนออกไปได้โดยเมื่อแสงผ่านระหว่างหรือใกล้อนุภาคของผงสีบางส่วนก็อาจจะดูดซับเอาไว้ แสงส่วนที่เหลือก็จะหักเหสะท้อนกระจายออกไป จากความสัมพันธ์ของค่าความแข็งของสีวัดได้โดยการแพร่กระจายของ TiO_2 ไปสู่เม็ดสีเข้มข้นตามอัตราส่วนที่กำหนด โดยพบว่าตัวอย่างที่เติม TiO_2 จะมีประสิทธิภาพในการกระจายตัวแข็งที่สุด

4) ความทึบแสงและความแข็งแรงของสี

ความทึบแสงและความแข็งแรงของสีที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้เวลาในการกระจายมากขึ้นโดยการรวมตัวกันของผงสีก็จะค่อยๆลดลงด้วย วิธีการใช้วัดการแพร่กระจายจะเป็นความสัมพันธ์แบบตรงกับคุณสมบัติที่ต้องการตัวอย่างเช่น การรวมตัวกันของอนุภาคหลายๆขนาดที่เกาะกลุ่มกันสามารถวัดได้โดยการใช้ Screenpack test ความทึบแสงและความแข็งของสีจะเป็นของคุณภาพการแพร่กระจาย

5) การแพร่กระจายของ TiO_2

ค่าของไททาเนียมไดออกไซด์จะดีที่สุดที่จะนำไปใช้ต่อเมื่อมีการแพร่กระจายที่ดีของอนุภาคของผงสีมักติดกันในระหว่างการผลิตและจัดเก็บ ผลก็คือจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น มีหลากหลายเทคนิคที่สามารถใช้เพื่อลดเกาะตัวกันเหล่านี้เพื่อให้ได้ขนาดที่ได้รับได้ราคาเหมาะสม

6) ความสามารถในการทนทานต่อสภาวะแวดล้อม

ปฏิกิริยาทางแสงตามธรรมชาติของ TiO_2 อาจมีสาเหตุจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เป็นสารอินทรีย์เมื่อสัมผัสกับแสงอาทิตย์และสภาพแวดล้อม ผลที่ตามมาก็คือสูญเสียความแข็งแรงทางกายภาพ และการสูญเสียชั้นพื้นผิวที่เป็นสีขาวไป (เกิดการสูญเสียของ TiO_2 และเรซินที่แยกตัวออกมาซึ่งสามารถถูกลบออกจากผิวหน้าได้)

การปรับปรุงความสามารถในการทนต่อสภาพแวดล้อมของชิ้นส่วนพลาสติกที่ใช้งานภายนอกทำได้โดยการเคลือบด้วยสารอินทรีย์อย่างอลูมิเนียมหรือซิลิกาบนผิวของ TiO_2 ซึ่งเป็น

ตัวกั้นระหว่าง TiO_2 และเรซินให้เกิดการเสื่อมสภาพทางเคมีของแสงให้น้อยที่สุด และ TiO_2 ประเภทที่เคลือบผิวนี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง

การประยุกต์ใช้งานที่สำคัญที่สุดของไททาเนียมไดออกไซด์ในอุตสาหกรรม คือ การใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ในรูปแบบผงเพื่อใช้เป็นเม็ดสีสำหรับสร้างความขาวและความทึบแสงให้กับผลิตภัณฑ์หลายประเภท เช่น สีหรือสารเคลือบต่างๆ พลาสติก หมึกพิมพ์ เส้นใย อาหาร เครื่องสำอาง ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่ใช้ผลิตเป็นเม็ดสีขาวมากที่สุด ไททาเนียมไดออกไซด์มีความขาวมาก และมีดัชนีหักเหสูงมากรองจากเพชร ดัชนีหักเหแสงนี้เป็นตัวกำหนดความทึบแสงของสารที่มีเม็ดสีนี้อยู่ด้วย ค่าดัชนีหักเหที่สูงของไททาเนียมไดออกไซด์จึงไม่จำเป็นต้องมีเม็ดสีจำนวนมากเพื่อทำให้เกิดสีขาวทึบบนวัตดุที่ต้องการ ค่าดัชนีการหักเหที่สูงและสีขาวของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้มันเป็นตัวทึบแสงที่มีประสิทธิภาพสูงไททาเนียมไดออกไซด์จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวทำให้ทึบแสงสำหรับสารเคลือบผิวแก้วและเครื่องปั้นดินเผา เครื่องสำอาง ครีมกันแดด กระดาษ และสี ข้อดีอีกประการของสารนี้คือ ความทนทานต่อการซีดของสีเมื่อสัมผัสกับแสงอัลตราไวโอเลต

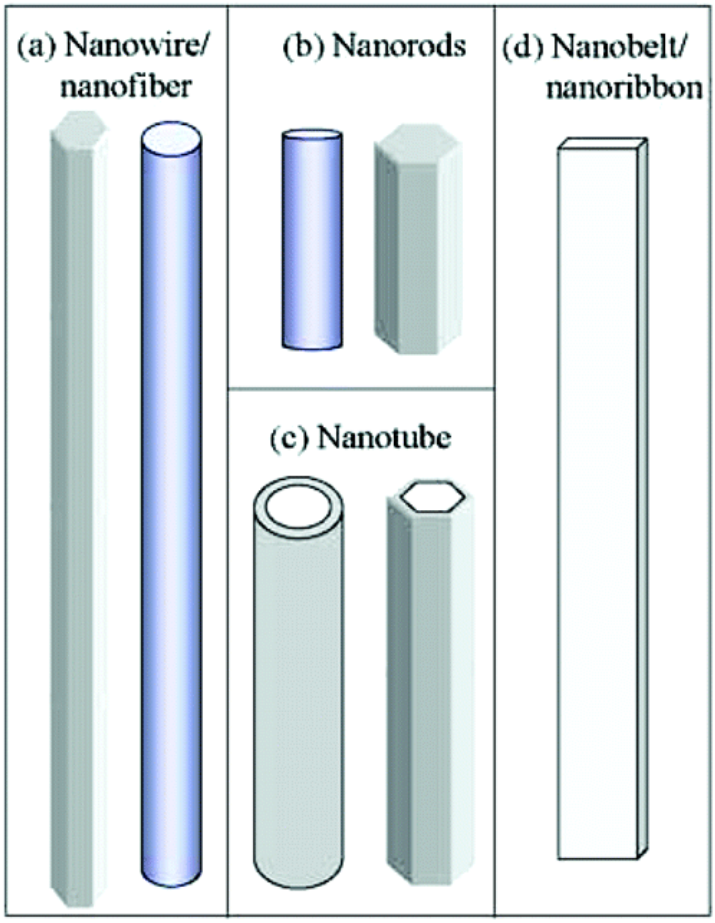
ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ดังรูปที่ 2.18 เป็นผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้

1. ใช้เป็นครีมรักษาสิวเพราะไททาเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติฆ่าเชื้อแบคทีเรีย
2. ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์
3. ใช้เป็นสีทาบ้าน
4. ทำเสื้อนาโนปลอดเชื้อและกลิ่น
5. ใช้เป็นครีมกันแดด
6. ใช้ทำเป็นส่วนประกอบของไม้กอล์ฟ

รูปที่ 2.18 การนำไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ ของไททาเนียมไดออกไซด์ [55-58]

2.5 1D Nanostructured [59]

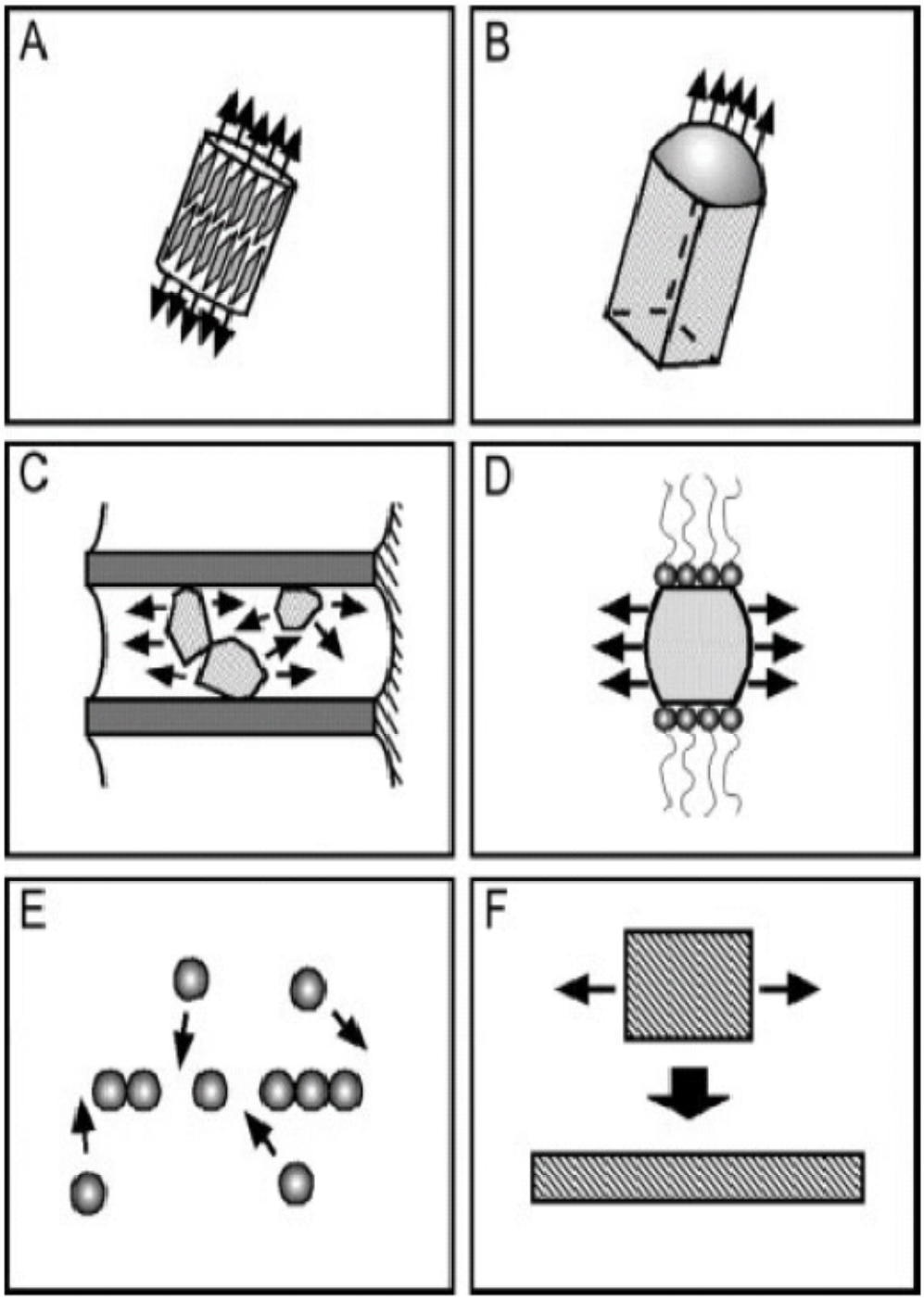
2.5.1 One-dimensional nanostructured materials.



รูปที่ 2.19 Typical morphologies of one-dimensional nanostructures: nanowires, Nanorods, Nanotube and Nanobelts [59]

ในปัจจุบันได้กล่าวถึงโครงสร้างของนาโนในลักษณะต่างๆ เช่น Nanowire, Nano-fiber, Nanobelt และ Nanoribbon โดยลวดนาโนมีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นตรงมีทิศทางในการเติบโตอย่างจำเพาะทางด้านข้างและเติบโตในแนวดิ่ง Nanorod จะมีลักษณะโครงสร้างและการเติบโตเหมือนลวดนาโนแต่จะมีความยาวที่สั้นกว่า ท่อนาโนมีโครงสร้างแบบ 1 มิติ ซึ่งจะมีช่วงกลวงภายในมีลักษณะเหมือนท่อ Nanobelt/nanoribbon มีโครงสร้าง 1 มิติ โดยด้านข้างแนบเหลี่ยมดังรูปที่ 2.19

2.5.2 การสังเคราะห์ One-dimensional nanostructured materials [60]



รูปที่ 2.20 แผนภาพวิธีการเกิดโครงสร้างแบบ 1 มิติ 6 วิธี [60]

จากรูปที่ 2.20 มีรายละเอียดดังนี้

A) กำหนดธาตุที่มีเลขอะตอมเหมือนกันทำให้เกิดการตกผลึกของแข็ง

B) กระบวนการไอน้ำ-ของเหลว-ของแข็ง ซึ่งจะใช้หยดของแข็งเล็กๆในการเก็บกัก

C) การควบคุมการเกิดโดยใช้แผ่นเจาะเป็นแม่แบบ

D) การควบคุมการเกิดโดยใช้สารเคมี

E) การเกิดเข้าตามช่องว่างของโครงสร้างนาโน 0 มิติ

F) การลดขนาดโครงสร้าง 1 มิติ

1-D nanostructured ของโลหะออกไซด์ที่ได้จากวิธีการทำจากแผนภาพรูปที่ 2.19 สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.21 ดังนี้

รูปที่ 2.21 (a) [61] เป็นท่อนาโนของอนาเทสที่ได้จากการสลายตัวของ$TiCl_4$ กับขั้วบวกของ alumina membrane (AAM)

รูปที่ 2.21 (b) [62] ท่ออนาเทสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีผนังนาโนไททาเนียม-ไดออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์โดยใช้แผ่นแม่แบบ (Template) และ Catalyst-free metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)

รูปที่ 2.21 (c) [63] ท่อนาโนของ Protonated titanate ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกมากกว่า 10-15 nm และยาว 20-400 nm เมื่อนำมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่างแร่รูไทล์กับสารละลายโซเดียมไฮดอกไซด์ ((NaOH) และเผาที่อุณหภูมิ 500 °C ในสภาวะบรรยากาศของอาร์กอน (Argon) จะได้เป็นท่อนาโนของอนาเทสที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่ออยู่ระหว่าง 10-15 nm

รูปที่ 2.21 (d) [39] เป็นเส้นใยนาโนไททาเนต (ยาว 10-500 μm และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-50 nm) ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้แร่รูไทล์เป็นสารตั้งต้น

รูปที่ 2.21 (e) [64] ท่อนาโนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลระหว่าง Vanadium (V) alkoxide ได้ Primary alkyl amines

รูปที่ 2.21 (f) [65] ท่อนาโนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยโดยได้จากการสังเคราะห์ระหว่าง SnO_2 และสารผสมระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำที่อุณหภูมิ 150 °C

รูปที่ 2.21 (g) [66] ลวดนาโนของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 nm ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี Boron oxideassisted catalytic growth

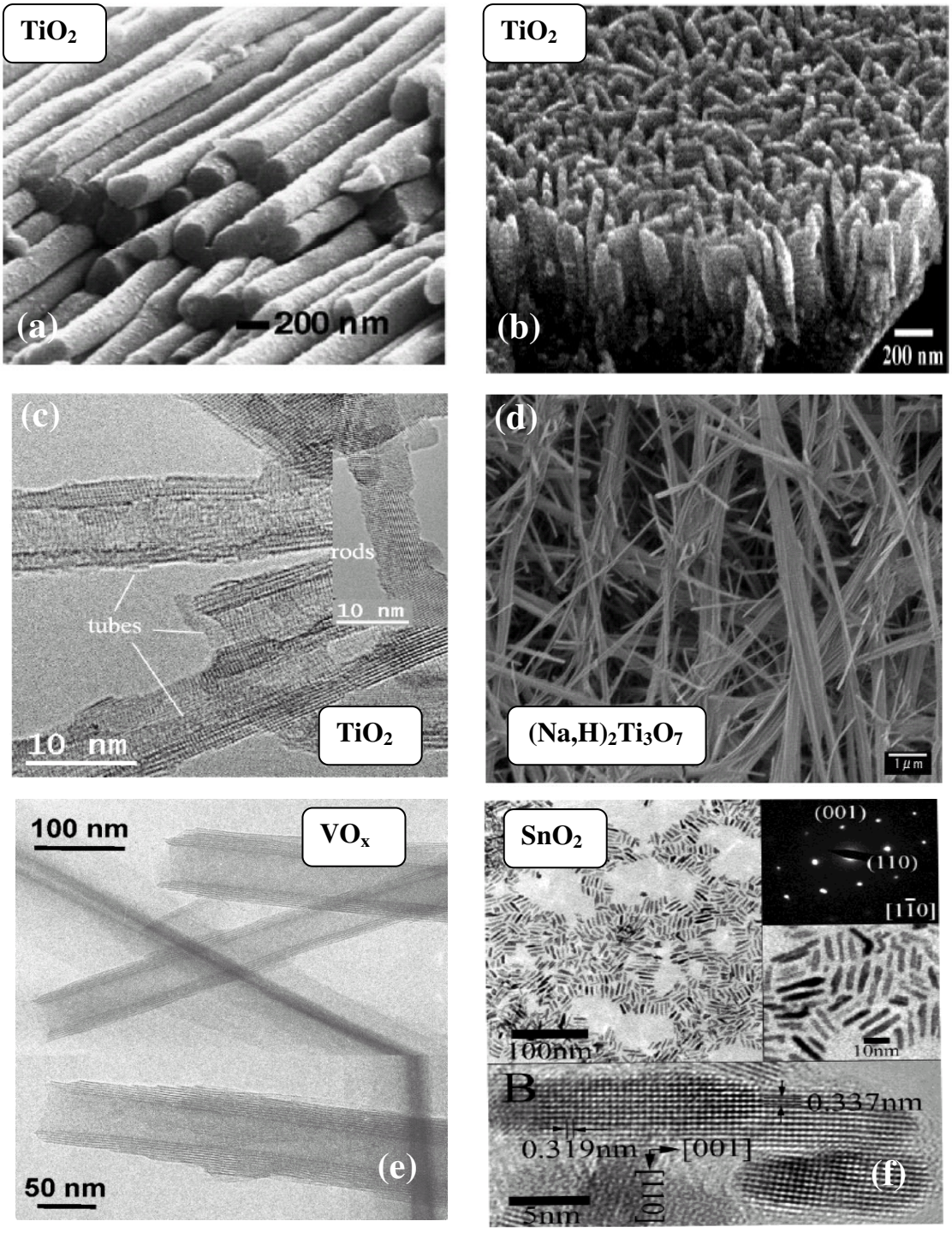
รูปที่ 2.21 (h) [67] ลวดนาโนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 50 nm และยาว 30 nm ที่ได้จากการสังเคราะห์ของโลหะออกไซด์ (ประกอบด้วย TiO_2, SnO_2, In_2O_3 และ PbO)

รูปที่ 2.21 (i) [68] แสดงลักษณะของท่อนนาโนที่ได้จากผลึกของทังสเตนออกไซด์ซึ่งมีความยาวมากมีคุณสมบัติให้แสงสว่างที่อุณหภูมิห้อง

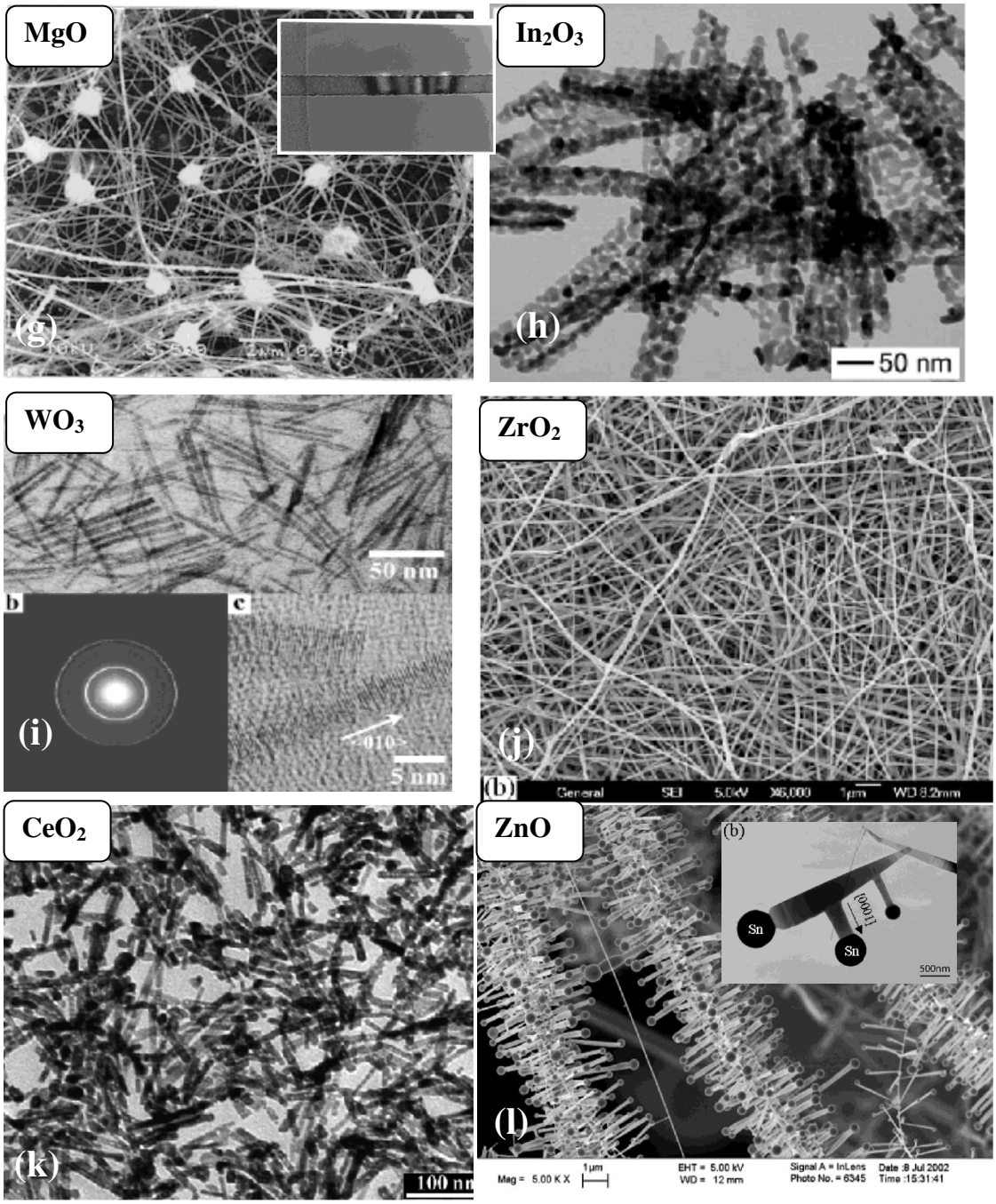
รูปที่ 2.21 (j) [69] เส้นใยที่ประกอบขึ้นจาก PVA/Zirconium oxychloride ที่ผ่านกระบวนการโซล-เจล และเทคนิค Electrospinning และนำเส้นใยต้นแบบไปเผาจะได้เส้นใยนาโน ZnO_2 ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 50-200 nm

รูปที่ 2.21 (k) [70] ไอออนบวกของ Surfactant acetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) ที่เจริญเติบโตโดยตรงและผลึกของท่อนนาโน CeO_2

รูปที่ 2.22 (l) [71] ลวดนาโนและริบบอนนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ได้จากกระบวนการระเหยของสารผสมระหว่าง ZnO และ SnO_2 ที่อุณหภูมิ 1300 °C จากกระบวนการไอ-ของเหลว-ของแข็งและอนุภาคของ Sn



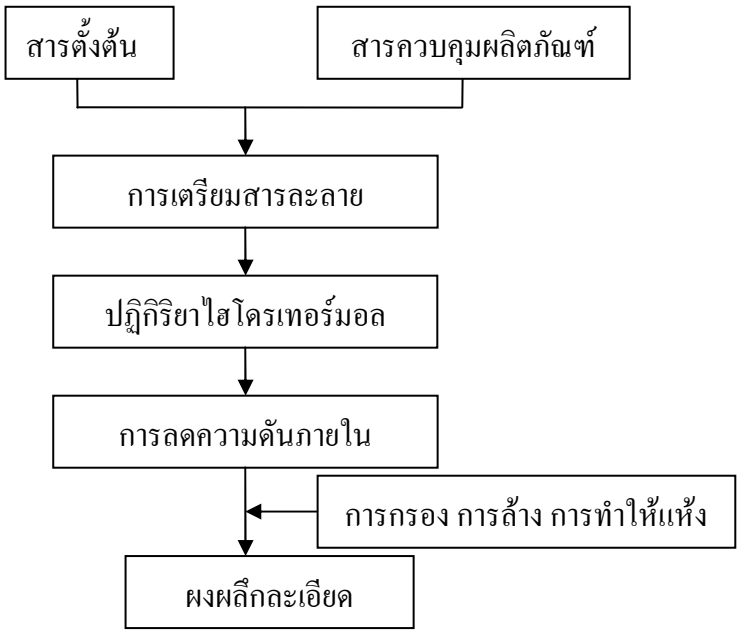
รูปที่ 2.21 ภาพที่ได้จากโครงสร้าง 1-Dimensional โดยใช้เครื่องTEM และ SEM [39, 61-71]



รูปที่ 2.21 (ต่อ) ภาพที่ได้จากโครงสร้าง 1-Dimensional โดยใช้เครื่อง TEM และ SEM [39, 61-71]

2.6 การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis)

การสังเคราะห์วัสดุด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงในภาชนะภายใต้ความดัน [72] เป็นการสังเคราะห์ทางเคมีของผลึก หรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ เช่น โซล-เจล หรือการตกตะกอนร่วมโดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูป 2.22 อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 100 °C จนถึง อุณหภูมิวิกฤต ที่ 374 °C และความดันสูงถึง 15 MPa สภาวะจำเพาะที่ใช้ในการรักษาเฟสของสารละลายให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวล เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟส ผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟสที่เสถียรได้ที่ความดันปกติ [54] กลไกของกระบวนการเกิดอนุภาคเซรามิกออกไซด์อธิบายได้เป็นกระบวนการละลายและการตกตะกอน หรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายใน (in-situ) กลไกของการละลายและการตกตะกอนเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์ ไฮดรอกไซด์หรือองค์ประกอบของออกไซด์สามารถละลายเข้าสู่สารละลายเกิดเป็นสารละลายอิ่มตัว เกิดเป็นปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้น และตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ แรงกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามาจากความแตกต่างของการละลายได้ระหว่างเฟสออกไซด์และสารตั้งต้นที่ละลายได้น้อยที่สุดหรือสารอินเตอร์มิเดียท



รูปที่ 2.22 แผนผังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [72]

ในหลายกรณีสารตั้งต้นแขวนลอยไม่สามารถละลายได้เพียงพอในน้ำจึงต้องเติมมิเนอรา-ไลเซอร์ (Mineralizer) เช่น เบสหรือกรด อนุภาคเซรามิกเกิดโดยผ่านกลไกการเปลี่ยนแปลงภายในที่อนุภาคแขวนลอยเกิดพอลิมอร์ฟิค (Polymorphic) หรือการเปลี่ยนแปลงเฟสทางเคมี [73] ในบางกรณีกลไกอาจเกิด ทั้งสองกรณีขึ้นกับสภาวะการสังเคราะห์ [74-75] กระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอลของผงอนุภาคเซรามิกมีข้อได้เปรียบ 2 ประการคือ สามารถกำจัดหรือลดให้น้อยลงของขั้นตอนการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิสูง และการใช้สารตั้งต้นราคาไม่แพง โดนเฉพาะออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ผงอนุภาคอิเล็กตรอนของเซรามิกของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) บิสมัทโซเดียมไททาเนต (BNT) บิสมัทแลนทานัมโซเดียมไททาเนต (BLNT) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และทินไดออกไซด์ (SnO_2) และทินไดออกไซด์ (SnO_3)

ข้อได้เปรียบของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สามารถสรุปได้ดังนี้ [76]

1. กระบวนการนี้ใช้สารตั้งต้นที่มีราคาไม่แพง ได้แก่ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ คลอไรด์ แอซีเตต และไนเตรตหรืออาจจะแอลคอกด์ ในบางกรณี

2. สารตั้งต้นที่ระเหยที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสามารถควบแน่นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อรักษาปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) ของปฏิกิริยาเกิดเป็นผงเฟร์โรอิเล็ก-ทริกหลายองค์ประกอบ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้

3. กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C ในกรณีที่เทฟลอนเป็นภาชนะบรรจุสารภายในจะใช้อุณหภูมิไม่เกิน 250 °C ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของเทฟลอนการใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนี้ภายใต้ความดันจะพอเพียงที่สลายตัวสารตั้งต้นที่เสถียรและป้องกันการรวมตัวกันของสารผลิตภัณฑ์ซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ในปฏิกิริยาโซลิตสเตท (Solid-state)

4. กระบวนการนี้สามารถผลิตอนุภาคสารละลายของแข็ง (Solid solution) ที่ควบคุมการกระจายของขนาดสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน เช่นการสังเคราะห์ผงเซรา-มิกเพอรอพสไกต์ (ABO_3) ที่เจือด้วยโลหะหลายชนิด ได้ขนาดไมโครเมตรหรือนาโนเมตร โดยควบคุมกระบวนการเกิดนิวเคลียส และการเติบโต

5. ผงเซรามิกที่ผลิตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ต้องผ่านขั้นตอนพรีเซนเตอริงหรือการเผาแคลไซน์กระบวนการนี้มีความสำคัญต่อการสังเคราะห์ผง PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงและองค์ประกอบที่แน่นอน เพราะ PbO ระเหยที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C และระเหยได้มากขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ตามปกติ

6. การสังเคราะห์กระทำภายในระบบปิดซึ่งสารเคมี สามารถนำกลับมาใช้ได้ จึงเป็นกระบวนการที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม

7. กระบวนการนี้สามารถขยายกำลังผลิตสู่ระบบอุตสาหกรรม ในราคาที่ต้นทุนต่ำ ผงเซรา-มิกมีคุณภาพและความบริสุทธิ์สูงเหมือนเดิม

ข้อด้อยของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่

1. เครื่องมือราคาค่อนข้างแพง
2. มีข้อควรระวังเกี่ยวกับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง
3. การสึกกร่อนของเครื่องมือที่เกิดจากกรดหรือเบสที่เป็นมิเนอราลไลเซอร์

รูปที่ 2.23 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [77-80]