วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์: การสังเคราะห์ โครงสร้าง และการประยุกต์ใช้

Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Structures and Applications

ชลดา ธีรการุณวงศ์

ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ อำเภอเมือง จังหวัดนครสวรรค์ 60000

Email: chonlada.dechakiatkrai@gmail.com

บทคัดย่อ

วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและสามารถนำไปใช้งานด้านต่างๆ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ ลิเทียมไอออนแบตเตอรี ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและเซลล์เชื้อเพลิง ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถขึ้นรูปเกิดเป็นวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างแบบต่างๆ เช่น อนุภาคนาโน ท่อนาโน เส้นใยนาโน แผ่นนาโน นาโนริบบอน และลวดนาโน ซึ่งขนาดอนุภาคและโครงสร้างของวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับวิธีและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ การเจือวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยไอออนของโลหะ ออกไซด์ของโลหะ และธาตุกลุ่มอัลคาไลน์เป็นตัวแปรสำคัญที่จะทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น บทความนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อทบทวนเอกสารเรื่องวิธีการสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์และโครงสร้างที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์นั้น พร้อมทั้งการประยุกต์ใช้งานไทเทเนียมไดออกไซด์ในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์

คำสำคัญ: ไทเทเนียมไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง โครงสร้างนาโน

Abstract

Nano-sized titanium dioxide (TiO_2) materials have attracted attentions due to their potential applications in solar cells, lithium ion batteries, photocatalyst, and fuel cells. TiO_2 can be formed in various structures such as nanoparticles, nanotubes, nanofibers, nanosheets, nanoribbons and nanowires. The size and structure of these materials are affected by the synthesis methods and their conditions. In addition, the doping materials such as metal ion, metal oxide and alkaline incorporated with nanosized TiO_2 play an important role in the development of efficient performance of TiO_2 catalyst. This paper aims to review the synthesis method, structures as well as the applications of TiO_2 especially in the field of photodegradation of organic compounds.

Keywords: titanium dioxide; photocatalyst; nanostructure

1. บทนำ

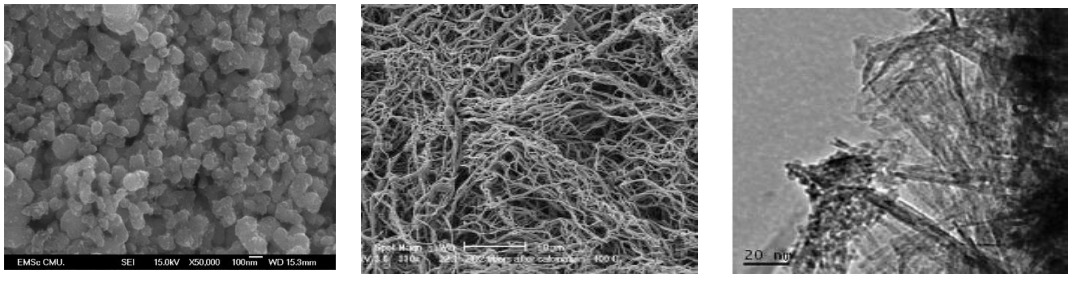
ในปัจจุบัน นาโนเทคโนโลยีได้เข้ามามีความสำคัญทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพิ่มมากขึ้น ได้มีการนำวัสดุนาโนมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การแพทย์ วิศวกรรม เกษตรกรรม เทคโนโลยีชีวภาพ เคมีคลินิก และทางเคมี วัสดุนาโนนี้คือวัสดุที่มีขนาดอนุภาคระหว่าง 1-100 นาโนเมตรที่สังเคราะห์ด้วยเทคโนโลยีนาโนนั่นเอง ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide, TiO_2) เป็นหนึ่งในบรรดาวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้และจัดเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านต่างๆ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารเคลือบในสีทาอาคาร ใช้เคลือบสิ่งทอ เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรีลิเทียมไอออน ส่วนประกอบเซลล์แสงอาทิตย์ [1] ใช้เป็นตัวตรวจจับไอของแก๊สไฮโดรเจน [2] และเป็นวัสดุในการแลกเปลี่ยนไอออน [3] เป็นต้น สาเหตุที่มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.2 eV เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นที่ให้พลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานจะเกิดอิเล็กตรอนกับช่องว่างอิเล็กตรอน (hole) และสร้างอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ทำให้สามารถย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้ จึงมีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการบำบัดน้ำเสียภายใต้แสง จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทสและรูไทล์ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสงมากกว่าบรุคไคต์เนื่องจากมีการรวมตัวกันระหว่างอิเล็กตรอน-ช่องว่างอิเล็กตรอนน้อยกว่าบรุคไคต์และมีความสามารถใน

การดูดติดผิวสูงกว่าบรุคไคต์ นอกจากนี้พบว่าถ้ามีการเจือด้วยออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ประเภทต่างๆจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเนื่องจากตำแหน่งที่ว่องไว (active site) เกิดจากตำหนิในโครงสร้างของสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ [1]

บทความนี้เป็นการนำเสนอโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปัจจุบันสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายรูปแบบ เช่น อนุภาคนาโน (nanoparticles) ท่อนาโน (nanotubes) เส้นใยนาโน (nanofibres) แท่งนาโน (nanorods) นาโนริบบอน (nanoribbons) และลวดนาโน (nanowires) เป็นต้น ซึ่งนับได้ว่าเป็นแฟชันของไทเทเนียมไดออกไซด์ก็ว่าได้ การจะได้มาซึ่งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างต่างๆขึ้นอยู่กับวิธีการและสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีหลากหลายแล้ว ปัจจุบันยังมีการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะอื่นๆเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติหลายๆประการแก่ไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในแต่ละด้านต่อไป

2. การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้โดยเทคนิคต่างๆ เช่น ซอลเจล (sol gel) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) การปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrospining) และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anodic oxidation) เป็นต้น [4] จากขั้นตอนการสังเคราะห์ที่มีหลากหลายวิธีนั้นนำมาซึ่งวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบต่างๆ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์นับเป็นโครงสร้างที่สามัญที่สุดซึ่งสังเคราะห์ได้จากวิธีข้างต้น เช่น การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคซอลเจลโดยใช้ไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารตั้งต้นจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นและไฮโดรไลซิสเกิดเป็นซอลและเจล ตามลำดับ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400°C จะได้อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร [5] แสดงดังรูปที่ 1(a) Madhugiri [6] สังเคราะห์เส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ โดยใช้ $Ti(OC_4H_9^n)_4$ ที่ผสมพอลิเมอร์จำพวกสารลดแรงตึงผิวเป็นสารตั้งต้นเพื่อขึ้นรูปวัสดุผสมให้มีลักษณะเป็นเจล เมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 20 kV วัสดุผสมจะถูกฉีดผ่านเข็มลงบนแผ่นฟอยด์อะลูมิเนียมซึ่งวางห่างจากปลายเข็มเป็นระยะทาง 23 เซนติเมตร จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 130, 400 และ 600°C ตามลำดับ เพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ผสมกับสารตั้งต้นออก ลักษณะของเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 1(b) Bavykin [3] สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยพลาเดียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สภาวะเบส โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมงในเครื่องนึ่งฆ่าเชื้อ (autoclave) จากนั้นนำผงไทเทเนียมไดออกไซด์มาล้างด้วยน้ำจนน้ำล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7 จึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 50°C ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 1(c)



(a) (b) (c)

รูปที่ 1 แสดงวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะ (a) อนุภาค (b) เส้นใย และ (c) ท่อ

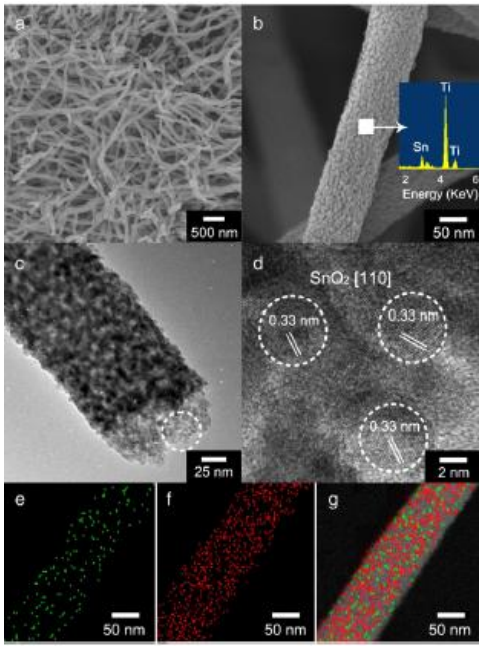
3. การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะอื่น

ปัจจุบันมีการศึกษาเพื่อเพิ่มคุณสมบัติให้แก่วัสดุกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ เช่น การเจือด้วยโลหะทรานซิชัน เช่น เหล็ก ทองคำ ไนโอเบียม แพลตินัม พลาเดียม รูทิเนียม และสังกะสี เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านการดูดกลืนแสง เพราะพบว่าหากเจือธาตุบางชนิดให้กับไทเทเนียมไดออกไซด์ จะสามารถขยายช่วงการดูดกลืนแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ครอบคลุมแสงย่านที่ตามองเห็นซึ่งเป็นย่านที่มีความเข้มสูงที่สุดของแสงอาทิตย์ได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ได้ดีขึ้น อีกทั้งยังทำให้โครงสร้างของวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงสามารถดูดซับสารอินทรีย์ได้เพิ่มขึ้นทำให้สามารถประสิทธิภาพในการย่อยสลายเพิ่มขึ้นตามไปด้วย [7] นอกจากการเจือด้วยโลหะทรานซิชันแล้วยังพบว่าสามารถเจือด้วยอโลหะ เช่น ท่อนาโนคาร์บอนได้อีกด้วย ซึ่งทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถนำไฟฟ้าได้ [5]

Gao [8] ศึกษาการใช้แท่งนาโนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่เจือด้วยแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuell Cell, DMFC) โดยใช้ไทเทเนียมเฟสอะนาเทสเป็นตัวรองรับโลหะแพลตินัมพบว่า แพลตินัมเกิดการกระจายตัวได้ดีและไม่รวมเป็นกลุ่มก้อน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาผสมนี้ไปศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันสำหรับเมทานอลและคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทรมเมตรี พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีความคงตัวสูงและมีความทนทานต่อคาร์บอนมอนอกไซด์สูง (CO tolerance) เนื่องจากกลไกระหว่างหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง (bifunctional mechanism) โดยไทเทเนียมไดออกไซด์จะเป็นตัวเร่งให้แพลตินัมสามารถดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ พื้นที่ผิว ความเป็นรูพรุน และปริมาณของโลหะเจือยังเป็นตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอีกด้วย

ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาย่อยสลายด้วยแสงนั้น ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและความคงตัวสูง ราคาถูก ไม่เป็นพิษ แต่อย่างไรก็ตามไทเทเนียมไดออกไซด์ก็มีข้อด้อย เนื่องจากมีอัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล (electron-hole recombination) สูง อีกทั้งยังมีช่องว่างระหว่างแถบสูง ทำให้เป็นข้อจำกัดในเรื่องประสิทธิภาพ

ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่หันมาศึกษาการเจือไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยโลหะและอโลหะชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาปัจจัยที่

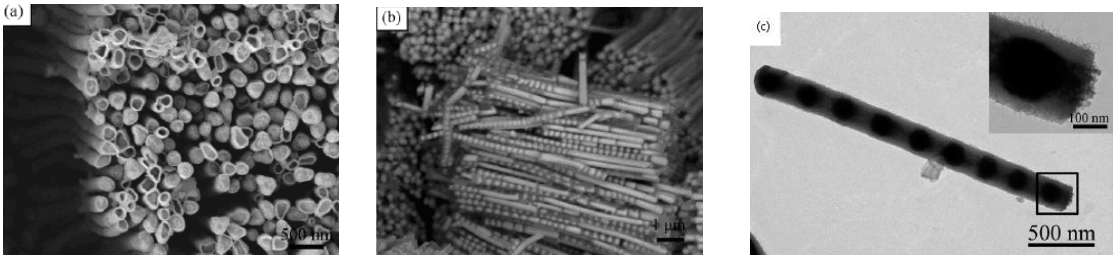


รูปที่ 2 แสดง (a) SEM ของเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยออกไซด์ของดีบุกเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C (b) EDS ของเส้นใยผสม (C) TEM ของเส้นใยผสม (d) HR-TEM ของเส้นใยผสม (e) EDS แสดงธาตุดีบุก f) EDS แสดงธาตุไทเทเนียม และ (g) EDS แสดงธาตุไทเทเนียมและดีบุกปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [9]

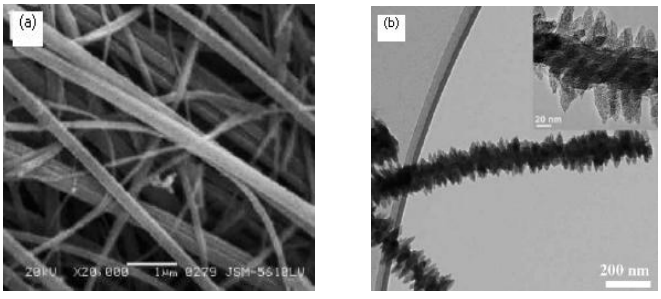
ทำให้อัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง เช่น การเจือเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยออกไซด์ของดีบุกโดยวิธีการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสำหรับย่อยสลายโรดามีนบี (Rhodamine B) ซึ่งเป็นสีย้อมชนิดหนึ่ง จากผลการศึกษาพบว่า การเจือไทเทเนียมด้วยออกไซด์ของดีบุกทำให้ประสิทธิภาพของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากอัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮล ลดลง โครงสร้างของเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมแสดงดังรูปที่ 2 (a)-(g) เมื่อนำเส้นใยที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแบบส่องกราด จะพบว่าบนเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเป็นรูพรุนสูง (รูปที่ 2(a)-(d)) และเมื่อศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ พบว่าเส้นใยผสมประกอบด้วยธาตุดีบุกและไทเทเนียม โดยรูปที่ 2(e) แสดงธาตุดีบุกที่พบบนเส้นใย ส่วนรูปที่ 2(f) แสดงธาตุไทเทเนียมที่ใช้เป็นฐาน และพบธาตุทั้งสองชนิดผสมกันแสดงดังรูปที่ 2(g) [9]

การทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhu [10] ที่ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยเทคนิคอิเล็กโทรดีโพสิต (electrodeposition) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ และสามารถใช้สังเคราะห์โลหะหรือวัสดุกึ่งโลหะที่มีโครงสร้างแบบลวดนาโนและท่อนาโนได้ จากผลการศึกษาพบว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถใช้เป็นฐานเพื่อรองรับโลหะเจือได้ เมื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ พบว่าท่อนาโนผสมจะมีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเจือด้วยออกไซด์ของโลหะหรืออโลหะจะทำให้อัตราการกลับไปรวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลมีค่าลดลง รูปที่ 3 (a) แสดงลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเฉลี่ยประมาณ 250 นาโนเมตร ส่วนรูปที่ 3 (b) แสดงลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลที่มีระยะระหว่างนิกเกิลเท่าๆ กัน และรูปที่ 3 (c) แสดงท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ผสมที่ภายในประกอบด้วยนาโนนิเกิลเชน (nano Ni chain) บรรจุอยู่ภายในผนังของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยความยาวของนิกเกิลขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการดีโพสิต ซึ่งจากการทดลองพบว่าหากใช้เวลาในการดีโพสิต 10 นาที จะได้อนุพันธ์นาโนนิเกิลที่มีความยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร จากการทดลองดังกล่าวสรุปได้ว่าระยะเวลาในการดีโพสิตที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ได้สายโซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้น

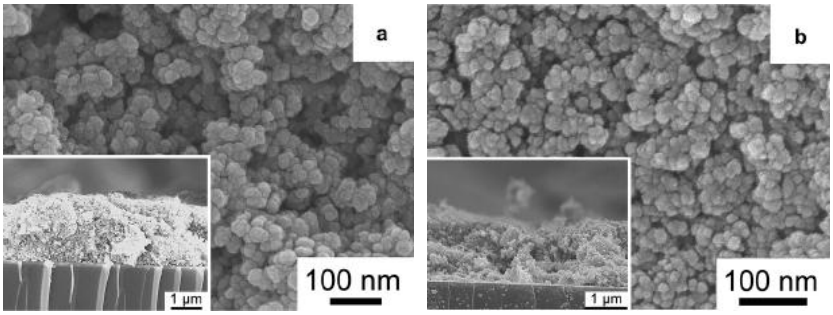
ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงเมื่อนำไปใช้งานจะมีข้อเสียในเรื่องของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวภายหลังผ่านกระบวนการย่อยด้วยแสง อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผงจะมีแนวโน้มที่จะมารวมกันเป็นก้อนในขณะเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะลดปัญหาดังกล่าวด้วยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อยู่ในโครงสร้างอื่นเพื่อให้ง่ายต่อการแยกออก เช่น งานวิจัยของ Yu [11] ที่สังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทสที่มีขนาดอนุภาคในช่วง 10-50 นาโนเมตร แล้วเจือลงบนผิวของแท่งนาโนไททาเนต (titanate nanorods) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ ซึ่งวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าแท่งนาโนไททาเนตเดี่ยว เมื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าแท่งนาโนไททาเนตมีขนาดประมาณ 20-40 นาโนเมตร (รูปที่ 4 (a)) และเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าบนแท่งนาโนไททาเนตประกอบด้วยอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในช่วง 20 นาโนเมตร



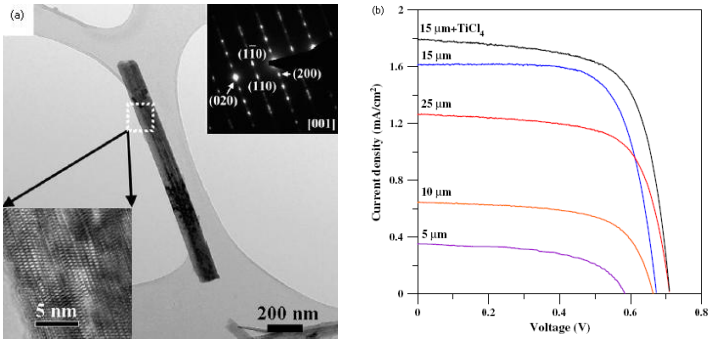
รูปที่ 3 แสดง (a) top view ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (b) Side view ของ nano Ni chains ภายในท่อนาโนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ และ (c) TEM ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ผสม [10]



รูปที่ 4 (a) แสดง SEM ของแท่งนาโนไททาเนต และ (b) แสดง TEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนผิวของแท่งนาโนไททาเนต [11]



รูปที่ 5 (a) แสดง SEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยเงิน และ (b) แสดงอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [12]

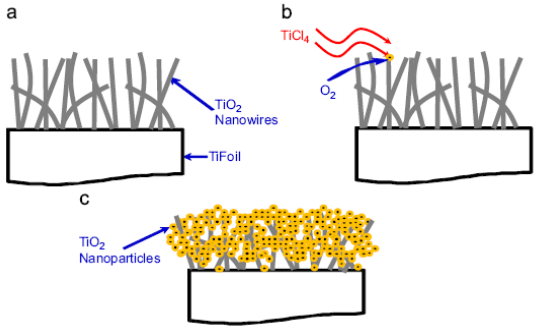


รูปที่ 6 (a) แสดง HRTEM ของนาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บี และ (b) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง I-V

Chuang [12] สังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอนุภาคเงินเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาการแยกน้ำ (water splitting) ในย่านที่ตามองเห็น รูปที่ 5 (a) และ (b) แสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินและอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 10-20 นาโนเมตร

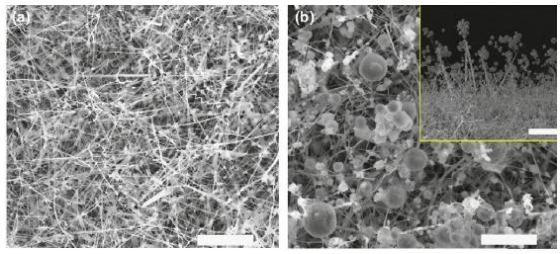
Tsai [13] สังเคราะห์นาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บี (TiO_2–B nanoribbon) ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรโฟรเรติก ดีโพสิต (electrophoretic deposition, EPD) ลงบนวัสดุรองรับ โดยสังเคราะห์ฟิล์มนาโนริบบอนไฮโดรเจนไททาเนตก่อน จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปให้ความร้อนเพื่อกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในชั้นของน้ำ และสุดท้ายจะได้นาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บีจากนั้นนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์แสงอาทิตย์พบว่าประสิทธิภาพของระบบ (solar cell yielded conversion efficiencies) เท่ากับ 0.87% เมื่อใช้พลังงานเริ่มต้น (incident solar energy) เท่ากับ 100 mW/cm^2 ทั้งนี้ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์ม ซึ่งตัวแปรที่เกี่ยวข้องได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น ระยะเวลาในการดีโพสิต และค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ (applied dc field) รูปที่ 6 (a) แสดงลักษณะของนาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บีที่สังเคราะห์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20–50 นาโนเมตร และจากภาพแสดงการเลี้ยวเบนของผลึกแลตทิซ (lattice fringes) ประมาณ 0.65 นาโนเมตรซึ่งตรงกับ interplanar spacing ของนาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บี ส่วนรูป (b) แสดงการนำนาโนริบบอนไทเทเนียมไดออกไซด์-บีไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดในเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 90 ตารางเมตรต่อกรัม จากผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (photocurrent densities) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นในช่วง 5 ถึง 15 ไมครอน เนื่องจากมีปริมาณของสีย้อมชนิด N_3 ที่ดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่อฟิล์มหนา 25 ไมครอน ประสิทธิภาพจะลดลงเนื่องจากเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นฟิล์มจะเริ่มแตกและไม่โปร่งแสง (transparency) ทำให้การอัตราการถ่ายโอนมวลและการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดผ่านสารละลายอิเล็กทรอไลต์ลดลง

Yu [14] สังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์ลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนแผ่น ฟอยล์ไทเทเนียม ส่วนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จะใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นซึ่งจะถูกออกซิไดซ์เป็นอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 7 เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนผสมที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนซึ่งแสดงดังรูปที่ 8 (a) และ (b) พบว่าบนลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ปรากฏผลึกของอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์เพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มพื้นที่ผิวจะทำให้อัตราการดูดซับสารอินทรีย์เพิ่มมากขึ้น



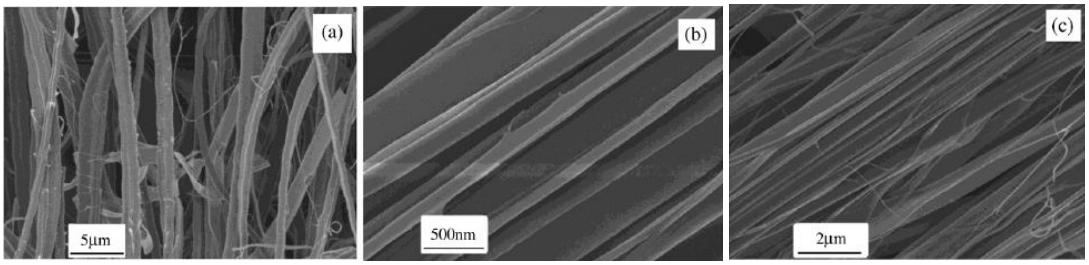
รูปที่ 7 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ (a) ลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์บนฟอยด์ไทเทเนียม (b) การออกซิไดซ์ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ และ (c) อนุภาคนาโน-ไทเทเนียมไดออกไซด์บนลวดนาโนไทเทเนียมได-ออกไซด์

Yu [15] สังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนด้วยเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต พบว่าโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ ส่วนเรื่องการเรียงตัวของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนขึ้นอยู่กับค่า relative humidity (HA) เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่สังเคราะห์ได้ พบว่าวัสดุนาโนดังกล่าวเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบซึ่งมีขนาดของเส้นใยที่ใกล้เคียงกัน (รูปที่ 9 (a) – (b)) ผลที่ได้จากการศึกษานี้สามารถเป็นองค์ความรู้ในการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติที่ดีต่อไปได้

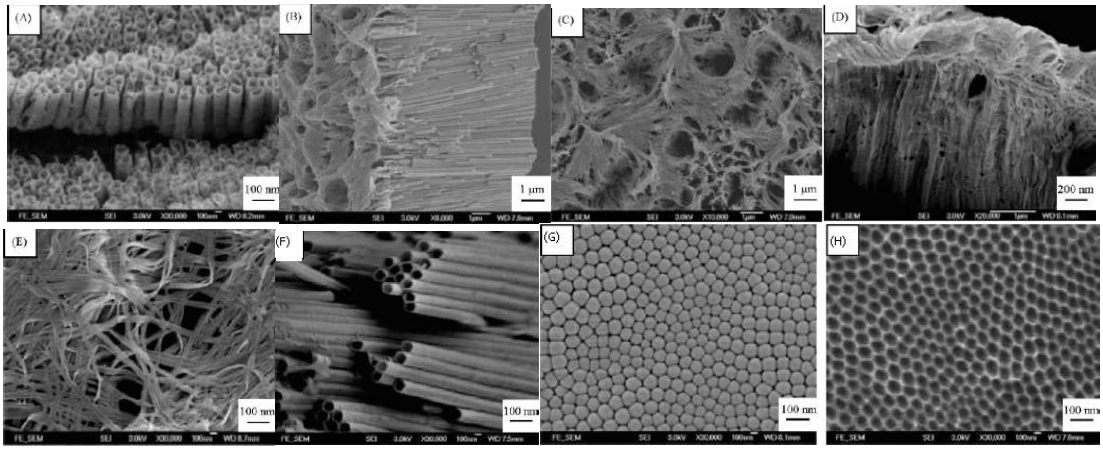


รูปที่ 8 (a) แสดงสัณฐานวิทยาของลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (b) ลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์/อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [15]

ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนคอมเพล็ก (TiO_2 nanocomplex) ประกอบด้วยการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของนาโนริบบอนหรือลวดนาโนบนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการทำอโนไดซ์ (anodization) และพบว่าวัสดุนาโนผสมมีความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าสูงกว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพราะนาโนริบบอนและลวดนาโนสามารถรับแสงได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ให้กระแสไฟฟ้าสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่เจือด้วยท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เพราะท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีความยาวและมีพื้นที่ผิวมากทำให้ภายในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างเพื่อที่จะให้เกิดการถ่ายเทประจุอิเล็กตรอนระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดี ทำให้งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงได้ สัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์คอมเพล็กแสดงดังรูปที่ 10 (a)-(j) [16]



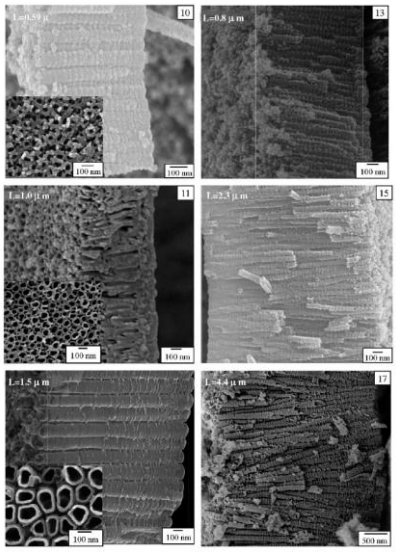
รูปที่ 9 SEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนเมื่อศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ (a) 12.0 kV; (b) 18.0 kV and และ (c) 22.0 kV.



รูปที่ 10 แสดง FESEM ของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่เคลือบบนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) ภาพตัดขวางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (b) ภาพถ่ายจากมุมบนของภาพตัดขวาง (c) และ (d) ภาพจากมุมสูงของ ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่เคลือบบนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (e) และ (f) ภาพจากมุมสูงเมื่อกำจัดนาโนริบบอนออกจากพื้นผิวของ (i) ภาพด้านล่างของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนริบบอนที่เคลือบบนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (j) ภาพจากมุมสูงของเมตริกซ์ไทเทเนียมไดออกไซด์

Mor [17] สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในลักษณะที่เป็นแผ่นฟิล์มบางโดยการดีโพสิตท่อนาโนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ลงบนฟิล์มบางไทเทเนียม และเกิดเป็นท่อนาโนที่แสงผ่านได้ (transparent) แสดงดังรูปที่ 11 เมื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพบว่าท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้สภาวะความเป็นกรด-ด่าง และค่าศักย์ไฟฟ้าสำหรับการทำอะโน-ไดซ์ต่างกัน จะทำให้ ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของรูพรุนต่างกัน จากนั้นนำฟิล์มโปร่งแสงประยุกต์ใช้สำหรับเป็นตัวเคลือบวัสดุเพื่อป้องกันการสะท้อน (anti-reflection coatings) เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง และใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งประสิทธิภาพของท่อนาโนไทเทเนียม-ไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์มและลักษณะของงานที่ใช้

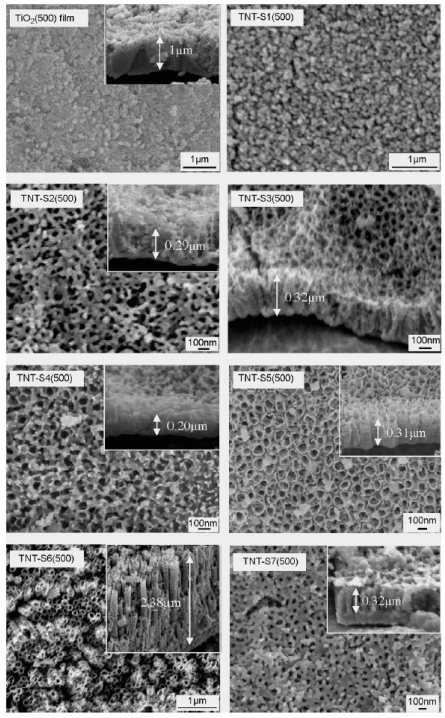
Liang [18] สังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาอะโนไดซ์เมื่อใช้แผ่นฟอยด์ไทเทเนียมเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดและใช้แพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าคาโทด ซึ่งขั้วไฟฟ้าทั้งสองวางห่างกัน 2 เซนติเมตรและจุ่มอยู่ในสารละลายแอมโมเนียม-ฟลูออไรด์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง 1.5 เป็นสารละลายอิเล็กโทร-ไลต์ โดยบรรจุภายใน chamber เมื่อเหนี่ยวนำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะสามารถสังเคราะห์ท่อนาโน-ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฟอยด์ไทเทเนียม-หลังจากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิเท่ากับ 300, 500 และ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปศึกษาอัตราการย่อยสลายสารประกอบ 2,3-ไดคลอโรฟีนอลภายใต้แสง พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความยาว ความหนาของผนัง และลักษณะความเป็นผลึกของท่อนาโน-ไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 11 แสดงสัณฐานวิทยาของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อสังเคราะห์ที่ค่าความเป็นกรด-ด่างต่างๆ

จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนสูง นอกจากนั้นยังพบอีกว่าผนังของท่อนาโนมีความบางและมีความยาวที่พอเหมาะที่จะทำให้ได้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายได้ดี (รูปที่ 12) นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะทำให้ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูงซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสูงมากกว่าที่อุณหภูมิอื่น

นอกจากการสังเคราะห์วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูปร่างต่างๆข้างต้นแล้ว ปัจจุบันยังสามารถสังเคราะห์เส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นเยื่อเลือกผ่านเพื่อใช้บำบัดน้ำเสียโดยไม่ต้องสังเคราะห์บนวัสดุรองรับใดๆ (รูปที่ 13 (a)) ซึ่งเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวสามารถดัดให้โค้งงอได้เพื่อให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ (รูปที่ 13(b)) เมื่อนำไปทดลองใช้เป็นตัวย่อยสลายกรดฮิวมิก ด้วยการกรองผ่านเยื่อเลือกผ่านเปรียบเทียบระหว่างสภาวะมีรังสีอัลตราไวโอเลตและไม่มีรังสีอัลตราไวโอเลต พบว่าภายใต้สภาวะที่มีแสง เยื่อเลือกผ่านไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถย่อยสลายกรดฮิวมิกได้ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวมีพื้นที่ผิวในการดูดซับมีสูงเพราะไม่ใช้วัสดุรองรับ อีกทั้งยังสามารถสร้างอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลได้ในปริมาณที่สูงพอที่จะย่อย



รูปที่ 12 แสดง FESEM ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500°C 1 ชั่วโมง

สลายสารอินทรีย์ได้หมด ในขณะที่ภายใต้สภาวะที่ไม่มีแสง จะสามารถย่อยสลายได้เพียงร้อยละ 57 เท่านั้น ซึ่งงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อย่อยสลายสารมลพิษอินทรีย์ที่ตกค้างในสิ่งแวดล้อมได้ [19]

4. บทสรุป

วัสดุนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่ปัจจุบันมีการนำมาใช้งานอย่างหลากหลาย เนื่องจากเป็นสารที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง มีเสถียรภาพ ไม่เป็นพิษ อีกทั้งเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ยังมีหลายวิธี ซึ่งทำให้วัสดุนาโนไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแตกต่างกัน เช่น อนุภาคนาโน ท่อนาโน แผ่นชีทนาโน เส้นใยนาโน นาโนริบบอน และลวดนาโน เป็นต้น แต่ไม่ว่าวัสดุนาโนจะมีโครงสร้างแบบใดนั้น ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายตัวแปร เช่น ลักษณะเฟส ขนาดอนุภาค พื้นที่ผิว หรือโลหะเจือ เป็นต้น

(a) (b)

รูปที่ 13 แสดงสัณฐานวิทยาของ (a) เยื่อเลือกผ่านเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (b) เยื่อเลือกผ่านที่สามารถโค้งงอได้ [19]

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.วราภรณ์ ฉุยฉาย สาขาวิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ ที่ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ในการเขียนบทความฉบับนี้

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Kiema G. K., Colgan M. J., Brett M. J. 2005. " Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers" **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 85: 321-331.

[2] Walsh F. C., Bavykin D. V., Torrente-Murciano L., Lapkin A. A., Cressey B. A. 2006. "Synthesis of novel composite materials via the deposition of precious metals onto protonated titanate (TiO_2) nanotubes". **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. 6(84): 293-299.

[3] Bavykin D. V., Parmon V. N., Lapkin A. A., Walsh F. C.. 2004. "The effect of hydrothermal condition on the mesoporous structure of TiO_2 nanotube". **J. Mater. Chem**. 14: 3370-3377.

[4] Fu Y., Wei Z. D., Chen S. G., Li L., Feng Y.C., Wang Y. Q., Ma X. L., Liao M. J. Shen P. K., Jiang S. P. 2009. "Synthesis of Pd/TiO_2 nanotubes/Ti for oxygen reduction reaction in acidic solution". **J Power Sources**. 189: 982-987.

[5] Dechakiatkrai C., Chen J., Lynam C., Phanichphant S., Wallace G. G. 2007. "Photocatalytic degradation of methanol using titanium dioxide/single walled carbon nanotube composite", **J. Electrochem. Soc**. 154(5), A407- A411.

[6] Madhugiri S., Sun B., Smirniotis P. G., Ferraris J. P., Balkus Jr. K. J. 2004**.** "Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers". **Microporous and Mesoporous Materials**. 69: 77-83.

[7] Bao S. J., Bao Q. L., Li C. M., Dong Z. L.. 2007. "Novel porous anatase TiO_2 nanorods and their high lithium electroactivity". **Electrochem. Commun**. 9: 1233-1238.

[8] Guo X., Guo A-J, Qiu X-P., Chen L-Q., Zhu W-T.2009. "Excellence dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles supported on novel porous anatase TiO_2 nanorods". **J. Power Sources**. 194: 281-285.

[9] Hwang S. H., Kim C., Jang J. 2011. "SnO_2 nanoparticle embedded TiO_2 nanofibers - Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B". **Catal Comm**. 12: 1037-1041.

[10] Zhu W., Wang G., Hong X., Shen X., Li D., Xie X. 2009. "Metal nanoparticle chains embedded in TiO_2 nanotubes prepared by one-step electrodeposition". **Electrochim Acta** 55: 480-484.

[11] Yu H., Yu J., Cheng B. 2006. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of novel TiO_2 nanoparticle-coated titanate nanorods" **J Mol. Catal A: Chemical** 253: 99–106.

[12] Chuang H-Y., Chen D-H. 2011. "Fabrication and photoelectrochemical study of Ag@TiO_2 nanoparticle thin film electrode". **Int J hydro ener**. 36(16): 9487-9495.

[13] Tsai C-C., Chu Y-Y., Teng H. 2010**.** "A simple electrophoretic deposition method to prepare TiO_2–B nanoribbon thin films for dye-sensitized solar cells"**. Thin Solid Films**. 519: 662-665.

[14] Yu Q., Wang M., Chen H. 2010. "Fabrication of ordered TiO_2 nanoribbon arrays by electrospinning". **Mater Lett**. 64: 428-430.

[15] Yu C., Park J.. 2010. “Thermal annealing synthesis oftitanium-dioxide nanowire–nanoparticle hetero-structures”. **J Solid State Chem**. 183: 2268-2273.

[16] Xie Y., Fu D. 2010. “Photochemical performance and electrochemical capacitance of titania nanocomplexes”. **MRS Bull**. 45: 628-635.

[17] Mor G.K., Varghese O., Paulose M., Shankar K., Grimes C. 2006. “A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotubes arrays: Frabrication, material properties, and solar energy applications”. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 90(14): 2011-2075.

[18] Liang H-c., Li X-z. 2009. “Effects of structure of anodic TiO_2 nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution”. **J Hazard Mater**. 162: 1415-1422.

[19] Zhang X., Du A. J., Lee P., Sun D. D., Leckie J. O. 2008. “TiO_2 nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water”. **J Membr Sci**. 313(1-2): 44-51.