



การเตรียมโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ในระดับนาโนด้วยวิธีโซล-เจล

Preparation of nanostructured crystalline titanium dioxide (TiO_2) by Sol-Gel technique

ชนิษฐา คำวิลัยศักดิ์* และ พุทธิพร เทียมสินสังวณ

Khanitta Kamwilaisak* and Puttiporn Thiamsinsangwon

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002

Received November 2012

Accepted April 2013

บทคัดย่อ

จุดมุ่งหมายของโครงการงานนี้ได้ศึกษาการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกอนาเทสด้วยวิธีโซลเจล โดยใช้สารไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำที่อัตราส่วนโดยปริมาตรต่างๆ ของ $\text{TiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ ที่ 1:4, 1:6 และ 1:8 โดยปราศจากการเติมสารละลายร่วมปฏิกิริยา และศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาในช่วงระหว่าง 100°C ถึง 500°C ต่อลักษณะการเกิดผลึกและอนุภาคที่เกิดขึ้น การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน (XRD) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA) โดยใช้ก๊าซ N_2 (BET) พบว่าที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ $\text{TiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ ที่ 1:8 อุณหภูมิการเผาที่ 500°C เป็นสภาวะที่ดีที่สุด กล่าวคือสามารถเตรียมโครงสร้างผลึกในระดับนาโน อนาเทสไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดผลึกในช่วง 10-15 นาโนเมตร และมีค่า $\text{SSA} 62.47 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ถึง 24.73% วิธีโซลเจลนี้สามารถใช้เตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ในระดับห้องปฏิบัติการได้และมีคุณสมบัติดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 เกือบการค่า

คำสำคัญ : โซลเจล กระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ไททาเนียมไดออกไซด์

Abstract

The aim of this work is to synthesize anatase titanium dioxide via sol-gel technique. Titanium tetrachloride (TiCl_4) was directly hydrolyzed with water in various volume ratios (1:4 1:6 and 1:8) without co-reactant. The calcination was performed at the temperature in range of 100 - 500°C . The X-ray diffraction (XRD) analysis, *transmission electron microscopy* (TEM) technique and BET specific surface area analysis were used to obtained samples. It was found that the best condition was at the $\text{TiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ volume ratio of 1:8 and calcined temperature of 500°C . At this condition nanostructured anatase with ca 10-15 nm and $\text{SSA } 62.47 \text{ m}^2/\text{g}$ was successfully synthesized. The synthesized TiO_2 had SSA higher than that of TiO_2 P25 by 24.73%. This result revealed that the sol-gel method is effective for the laboratory scale preparation of TiO_2 with a better property as compared to the commercial TiO_2 P25.

Keywords : Sol-Gel, Photocatalysis, TiO_2

*Corresponding author. Tel.: +66-0436-2240; fax: +66-0436-2240-11

Email address: khanitta_k@hotmail.com.

1. บทนำ

ไททาเนียมหรือไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความสนใจ ในการนำมาประยุกต์สำหรับการแก้ไขปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์นี้มีความเสถียรต่อสารเคมี ความเป็นพิษต่ำและมีราคาไม่แพงมาก [1-3] นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์อีกหลายอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานรูปอื่นโดยเปลี่ยนเป็นพลังงานเคมีในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม (Photocatalysis) [4] ในธรรมชาติพบว่ามีโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ รูไทล์ (Rutile), อนาเทส (Anatase) และ บรูคไคท์ (Brookite) [5] จากการศึกษาการสังเคราะห์คุณสมบัติ และ คุณสมบัติสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วม ของโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์พบว่าแบบอนาเทส (Anatase) มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสงร่วมดีกว่าแบบรูไทล์ (Rutile) [6]

ในการสังเคราะห์ให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้โดยวิธีทางเคมี เช่น Hydrothermal Precipitation และโซลเจล (Sol-Gel) [4] สารที่เตรียมจากวิธี Hydrothermal จะได้ผงละเอียด มีความบริสุทธิ์สูงโดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลไซน์แต่ต้องควบคุม pH อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาในเครื่อง Hydrothermal แต่เครื่องควบคุมอัตราการกวนของระบบนี้มีราคาแพง ส่วนวิธี Precipitation เป็นวิธีทำได้ง่ายและมีราคาไม่แพง แต่มีข้อเสียคือวิธีการทำให้แห้งและการแคลไซน์นั้นอนุภาคเกาะกันเป็นก้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับกระบวนการโซลเจล เป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจ สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เนื่องจากวิธีนี้สามารถควบคุมโครงสร้าง และองค์ประกอบ ในระดับโมเลกุล อีกทั้งยังสามารถที่จะเตรียมสารได้ในขั้นตอนเดียว [7] ซึ่งสารที่เตรียมได้จากกระบวนการนี้จะให้ผลดีคล้ายกับการเตรียมด้วยวิธี Hydrothermal แต่วิธีนี้จะมีราคาถูก นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และสามารถทำได้ทั้งอุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศซึ่งทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการ ไปจนถึงระดับอุตสาหกรรม [8] งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีผู้ศึกษาการเตรียม ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคโซลเจล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่เตรียมจากสารประกอบอัลคอรอกไซด์ เช่น titanium (IV) isopropoxide, TIP

($\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$), [9] titanium n-tetrabutoxide [10] และ titanium (IV) n-butoxide ($\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$) [11] นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมได้จาก TiCl_4 โดยใช้น้ำ [12] หรือน้ำและสารละลายกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก [13] เป็นสารตั้งต้น โดยพบว่าสัดส่วนของน้ำมีผลต่อลักษณะโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น ดังเช่นจากงานวิจัยของ Adamo et al. [12] ได้เตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ TiCl_4 และน้ำเป็นสารตั้งต้น โดยไม่มีการเติมสารละลายกรด เนื่องจากเมื่อ TiCl_4 ทำปฏิกิริยากับน้ำจะเกิดเป็นสารไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าอัตราส่วนของ TiCl_4 กับน้ำ มีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าศึกษาผลของอุณหภูมิที่เผามีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ [14] โดยพบว่าในช่วงอุณหภูมิที่เผา 100-500°C จะได้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอนาเทส ซึ่งมีรายงานว่ามีความเหมาะสมเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสง

ในโครงการนี้มีวัตถุประสงค์การเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิคโซลเจลที่สามารถเตรียมสารได้ง่ายและมีราคาไม่แพง โดยศึกษาผลของสัดส่วนของ TiCl_4 กับน้ำที่อัตราส่วนโดยปริมาตรที่ 1:4 1:6 และ 1:8 ผลของอุณหภูมิการเผาที่ 100-500°C ต่อลักษณะโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าที่ผ่านมามีผู้ศึกษาผลของสัดส่วนของ TiCl_4 กับน้ำต่อลักษณะโครงสร้างผลึกที่ได้ แต่ในงานวิจัยนี้มีขั้นตอนในช่วงการก่อตัวของเจลที่แตกต่างจากงานที่ผ่านมา โดยจะใช้การเติมสารละลาย NH_4OH ไปจับสารละลายกรดไฮดรอกลอริก ซึ่งทางผู้วิจัยต้องการที่จะปรับปรุงกระบวนการให้มีความง่าย มีค่าใช้จ่ายในการเตรียมสารไม่สูง และสามารถเตรียมสารได้ในห้องปฏิบัติการที่ไม่มีอุปกรณ์ที่ซับซ้อน

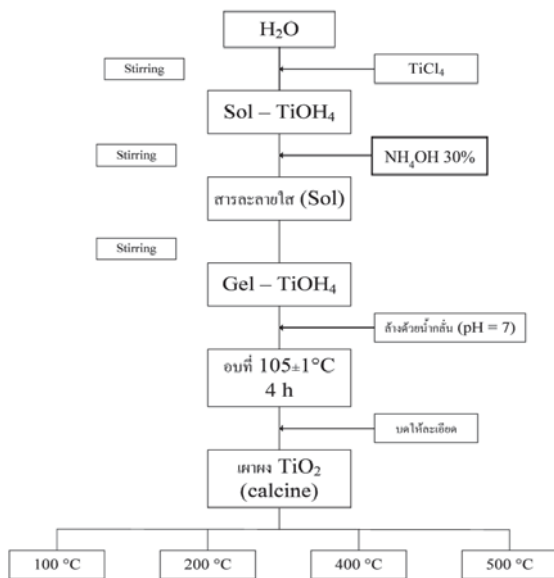
2. วิธีการการวิจัย

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

สารไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) 98% (Merck Schuchardt OHG), แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) 30%, น้ำกลั่น, เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer), เครื่อง centrifuge, ตู้อบสาร, เตาเผา (Yamato muffle Furnace FP31)

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

ขั้นตอนการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 กระบวนการโซลเจล

2.2.1 การเตรียมสารละลาย $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ หรือ โซล (sol)

ขั้นแรกนำน้ำกลั่น 40 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ควบคุมให้น้ำมีอุณหภูมิ $4 \pm 1^\circ\text{C}$ โดยแช่บีกเกอร์ในถังน้ำแข็ง และกวนด้วยความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กหยดสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) 98% ปริมาตร 10 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4) ใส่ในน้ำกลั่น อย่างช้าๆ 0.20 มิลลิลิตร/นาที และควบคุมอุณหภูมิในขณะที่หยดสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ให้คงที่ที่ อุณหภูมิ $4 \pm 1^\circ\text{C}$ เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์กับน้ำเกิดเป็นสารละลายไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ และกรดไฮโดรคลอริก ได้อย่างสมบูรณ์โดยทำการทดลองเตรียมสารละลาย $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (sol) ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรที่ 1:6 และ 1:8 ตามลำดับ โดยเพิ่มปริมาณของน้ำกลั่นเป็น 60 และ 80 มิลลิลิตร แต่ให้ปริมาตรของสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์คงที่ที่ 10 มิลลิลิตร

2.2.2 การเตรียมเจล $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (gel)

นำสารละลาย $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (sol) จากหัวข้อ 2.2.1 ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรที่ 1:4, 1:6 และ 1:8 มาเพื่อทำให้เป็นเจล (gel) โดยการหยดสารละลาย NH_4OH 30% อย่างช้า เข้าไปในสารละลาย $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (sol) โดยควบคุมอุณหภูมิของระบบ

ที่ $10 \pm 1^\circ\text{C}$ และกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กจนกระทั่งสารละลาย $\text{Ti}(\text{OH})_4$ เปลี่ยนจากของเหลวใสเป็นเจลของแข็งสีขาว

2.2.3 การเผาเพื่อให้ได้ผงไททาเนียมไดออกไซด์

นำเจลที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดเกลือ NH_4Cl จนค่า pH ของเจลมีสภาพเป็นกลาง แล้วนำไปอบเพื่อไล่น้ำออกที่อุณหภูมิ $105 \pm 1^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 100°C , 200°C , 400°C และ 500°C ตามลำดับ

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกและกายภาพและของไททาเนียมไดออกไซด์

นำผงไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาไปตรวจวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกและอนุภาคโดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ด้วยเครื่อง Philips รุ่น PW1830/40 และการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น Jem-2010 (Jeol) นอกจากนี้ได้ทำการตรวจวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ด้วยวิธี BET โดยเครื่อง Micromeritics รุ่น Tristar 3000 นอกจากนี้นำผลการทดลอง ในส่วนของ XRD มาคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้สมการของ Scherer

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [4, 14]$$

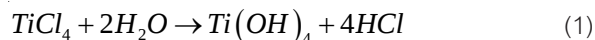
เมื่อ L คือ ขนาดของผลึก, k คือ ค่าคงที่ที่มีค่าเท่ากับ 0.9, λ คือ ค่าความยาวคลื่น (0.154), β คือ ค่า full width at half maximum (FWHM) และ θ คือค่ามุมที่เกิดพีคสูงสุด

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1 ผลของอัตราส่วนโดยปริมาตรของ $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของสารละลายโซลและเจล

ผลของสัดส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นคือ $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่มีผลต่อลักษณะของสารละลายที่ได้ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็น 1:4, 1:6 และ 1:8 โดยพบว่าได้สารละลายใส ไม่มีสี โดยในกระบวนการนี้ มีการควบคุมอุณหภูมิของระบบที่ $4 \pm 1^\circ\text{C}$ ซึ่งเมื่อมีการหยดสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) 98% ในน้ำกลั่นทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารไททาเนียมเตตระคลอไรด์กับน้ำเกิดเป็นสารละลายไททาเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ และกรดไฮโดรคลอริก

(ดังสมการ 1) [15] ได้อย่างสมบูรณ์มีลักษณะใส ไม่มีสีทั้งสามตัวอย่าง



เมื่อนำสารละลาย $\text{Ti}(\text{OH})_4$ และ HCl ที่ได้มาเติมสารละลาย 30% NH_4OH เพื่อไปจับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกได้เป็นเกลือ NH_4Cl สารละลายจะมีสภาพเป็นกลาง และก่อตัวเป็นเจล $\text{Ti}(\text{OH})_4$ และเมื่อนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น เพื่อกำจัดเกลือ NH_4Cl ที่เกิดขึ้น โดยใช้การเหวี่ยงแยก จนกระทั่งระบบมีสภาพเป็นกลางนั้นคือไม่มีเกลือเหลืออยู่ในระบบ ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงลักษณะเจลของทั้งสามตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีลักษณะทางกายภาพคล้ายคลึง ไม่เห็นความแตกต่างจากการสังเกต

ตารางที่ 1 อัตราส่วนโดยปริมาตร $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ ที่มีต่อลักษณะของสารละลาย

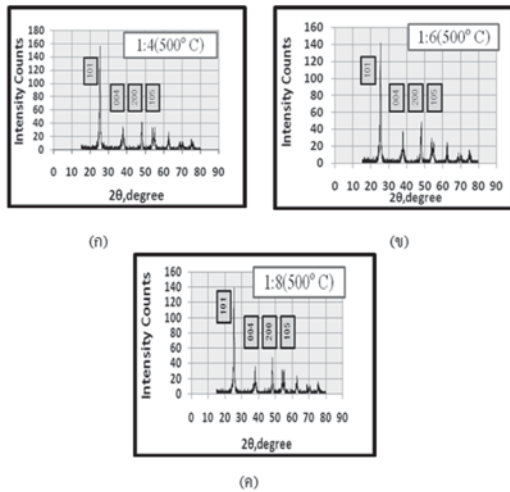
อัตราส่วน โดยปริมาตร	ลักษณะ ทางกายภาพ ของสารละลาย	ลักษณะ ทางกายภาพ ของเจล
$\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$		
1:4	สารละลายใส	เนื้อเนียนสีขาว
1:6	สารละลายใส	เนื้อเนียนสีขาว
1:8	สารละลายใส	เนื้อเนียนสีขาว

3.2 ผลอัตราส่วนโดยปริมาตรของ $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ และอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน (XRD)

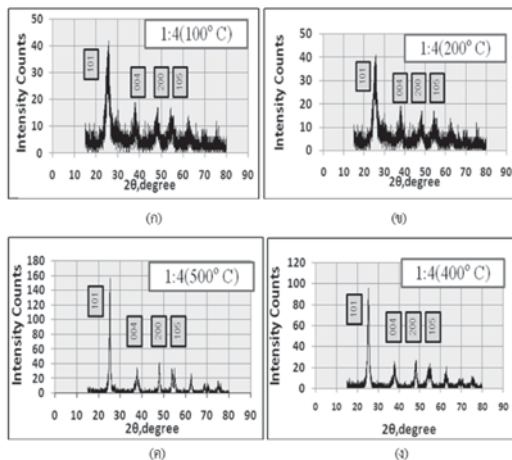
ผลของอัตราส่วนโดยปริมาตรของ $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ ที่ 1:4, 1:6 และ 1:8 ที่อุณหภูมิการเผาที่ 500°C ต่อลักษณะโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกชัน (XRD) แสดงในรูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง Intensity กับมุม 2θ พบพีกที่มีขนาด intensity ที่มุม 2θ ที่ 25.29, 38.11, 49.13, 54.12, 55.14 และ 63.14 โดยเมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างผลึกเปรียบเทียบกับงานของ Su และคณะ [11] และงานของ Kaleji และคณะ [14] พบว่าโครงสร้างเป็นแบบอนาเทส ในทุกพีก โดยที่มุม 2θ 25.29, 38.11, 49.13 และ 54.12 มีระนาบผลึกที่ (101) (004) (200) และ (105) ตามลำดับ [10] สามารถอธิบายได้ว่าที่อัตราส่วนโดยปริมาตรต่ำกว่า 0.1 (ที่อัตราส่วน 1:10) จะนำมาซึ่งความเข้มข้นของ Cl^- สูงๆ ทำให้มีการแตกตัวของ TiCl_4 ได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามที่

ปริมาณความเข้มข้นของ Cl^- สูงๆ และจะส่งผลให้มีการก่อตัวของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ [12] แต่ผลการทดลองในงานวิจัยนี้มีความแตกต่างอาจเนื่องจากในขั้นตอนการหยด TiCl_4 ลงในน้ำกลั่นจะใช้เวลานาน โดยจะควบคุมอุณหภูมิในขณะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วย ซึ่งเมื่อเวลาของเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นมีผลต่อปริมาณการเกิดโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ที่น้อยลง [13]

ในรูปที่ 3 เป็นผลของอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์โดยเครื่อง XRD โดยอุณหภูมิการเผาที่ $100-500^\circ\text{C}$ ที่อัตราส่วน $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:4 เนื่องจากพบว่าเฟสอนาเทสจะเปลี่ยนไปเป็นเฟสรูไทล์ที่อุณหภูมิการเผาสูงกว่า 500°C [11] ดังนั้นในการทดลองนี้จึงทำการทดลองในช่วง อุณหภูมิการเผาที่ $100-500^\circ\text{C}$ โดยพบเมื่อโดยอุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นลักษณะเส้นกราฟมีความราบเรียบชัดเจนมากขึ้นมีปริมาณ noise น้อยลง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เฟสที่เป็นแบบอสัณฐานจะก่อตัวและเปลี่ยนเป็นโครงสร้างอนาเทสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะสลายตัวไป [11] จึงส่งผลให้ลักษณะเส้นกราฟมีปริมาณ noise น้อยลง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนต่อขนาดผลึก โดยนำค่า Intensity สูงสุด ที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.29^\circ$ มาคำนวณหาขนาดของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้สมการของ Scherer และนำค่าขนาดผลึกที่ได้ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4 พบว่าขนาดผลึกมีขนาดอยู่ในช่วง 12-16 nm โดยขนาดผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ $\text{TiCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ ลดลง นั่นคือมีปริมาณน้ำในระบบเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณน้ำในสารตั้งต้นเป็นการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้เกิดสมบูรณ์ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนโดยปริมาตรของ TiCl_4 กับน้ำ มีผลต่อขนาดของโครงสร้างผลึกและการเกาะตัวกันของอนุภาค ซึ่งมีผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วยด้วยการลดลงของอนุภาคส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสูงและเป็นผลให้มีประสิทธิภาพสูงซึ่งสอดคล้องกับงานของ Sahni และคณะ [10] ซึ่งเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ โดยศึกษาผลของปริมาณน้ำในสารละลายที่ต่างกันคือกรดไฮโดรคลอริกและ acetylacetone โดยมี titanium *n*-tetrabutoxide เป็นสารตั้งต้น ได้ขนาดผลึก 7-25 nm ซึ่งขนาดผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น

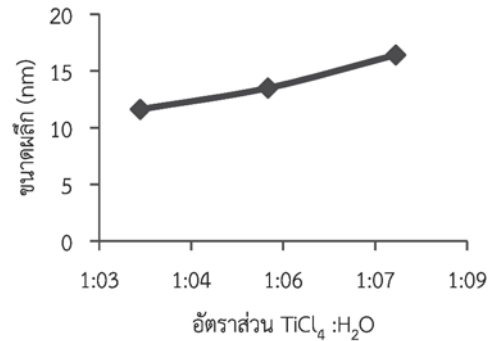


รูปที่ 2 ลักษณะโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4 อุณหภูมิการเผา 100°C (ก), 200°C (ข) และ 500°C (ค) อุณหภูมิการเผาที่ 500°C

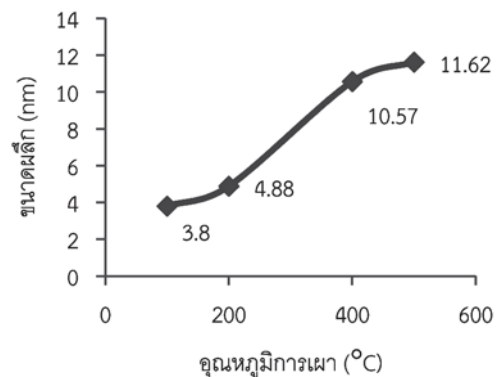


รูปที่ 3 ลักษณะโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4 อุณหภูมิการเผาที่ 100°C (ก), 200°C (ข), 500°C (ค), 400°C (ง)

ผลของอุณหภูมิการเผาต่อขนาดผลึก แสดงในรูปที่ 5 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดผลึก 5-12 nm โดยที่อุณหภูมิ 500°C มีขนาดใหญ่ที่สุดที่ 12 nm แสดงให้เห็นว่าความร้อนมีผลต่อลักษณะโครงสร้างและขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงอุณหภูมิของไททาเนียมไดออกไซด์ จะมีการหลอมรวมเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่ใหญ่ขึ้น [11]



รูปที่ 4 ขนาดผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4, 1:6 และ 1:8 อุณหภูมิการเผา 500°C คำนวณจากสมการของ Scherer



รูปที่ 5 ขนาดผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4 อุณหภูมิการเผา 100- 500°C คำนวณจากสมการของ Scherer

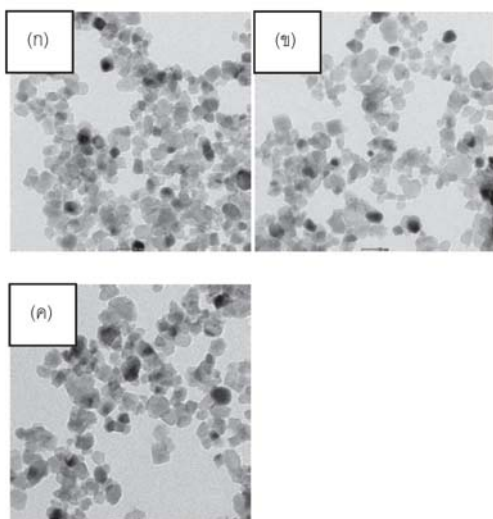
3.3 การตรวจลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

การพิจารณาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค TEM แสดงในรูปที่ 6 เป็นการศึกษาลักษณะโครงสร้างของอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเจลที่อัตราส่วนต่างๆ นอกจากนี้ได้มีการพล็อตค่า EDX แสดงลักษณะโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์ในทั้งสามอัตราส่วน (ข้อมูลไม่ได้แสดงในบทความนี้) ในรูปที่ 6 พบว่าอนุภาคมีการกระจายตัวสม่ำเสมอมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ประมาณ 10-15 nm ซึ่งมีค่าสูงกว่ากับค่าที่ได้จากการคำนวณจากกราฟ XRD ลักษณะรูปทรงของอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)

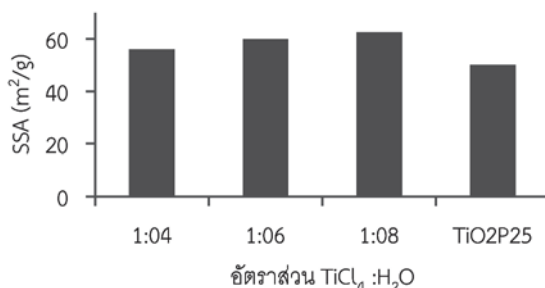
ที่เป็นลักษณะของโครงสร้าง อนุภาค[5] เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนต่างๆ ไม่สามารถแสดงความแตกต่างทั้งสามอัตราส่วนได้

3.4 ผลของอัตราส่วนโดยปริมาตรของ คอขนาดรูพรุนของอนุภาค (Specific surface area (BET))

จากรูปที่ 7 เป็นกราฟขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาค (specific surface area (SSA)) โดยใช้ก๊าซ N_2 ใช้สมการ BET พบว่าค่า SSA ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร ที่ 1:8 มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ $62.49 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยที่ 1:4 มีค่าเท่ากับ $50.73 \text{ m}^2/\text{g}$ แม้ว่าค่า SSA จะมีค่าสูงเพิ่มขึ้นแต่ไม่มีค่าสูงมากนัก โดยจากงานของ Addamo et al. [12] ได้อธิบายว่าค่า SSA จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผามากกว่าผลของปริมาณน้ำในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับค่า SSA ของไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ซึ่งเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ทางการค้า พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ในห้องปฏิบัติการนี้ค่า SSA สูงกว่าถึง 24.73% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่า SSA สูงๆ จะทำให้มีพื้นที่ในการเข้าทำปฏิกิริยาสูง ทำให้มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาสูงเช่นกัน สามารถนำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสดงร่วมในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ [14]



รูปที่ 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน TEM ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4(ก), 1:6 (ข) และ 1:8 (ค) อุณหภูมิการเผาที่ 500°C



รูปที่ 7 ขนาดรูพรุนของอนุภาค (Specific surface area (BET)) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:4, 1:6 และ 1:8 อุณหภูมิการเผา 500°C และไททาเนียมไดออกไซด์ P25

4. สรุป

จากการศึกษาสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจลเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงร่วม พบว่าอัตราส่วนของน้ำมีผลต่อลักษณะโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกที่ได้ โดยพบว่าสภาวะการเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอนุภาค (101) และมีโครงสร้างผลึกขนาดประมาณ 10-15 nm คือที่ อัตราส่วนโดยปริมาตรที่ 1:8 อุณหภูมิการเผาที่ 500°C มีค่า SSA เท่ากับ $62.49 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสูงกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 ถึง 24.73% วิธีโซลเจลนี้สามารถใช้เตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ในระดับห้องปฏิบัติการได้ อีกทั้งยังไม่ต้องเติมสารละลายกรดหรือด่าง ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้มีคุณสมบัติดีกว่าไททาเนียมไดออกไซด์ P25 เกรดการค้า

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง XRD และ TEM งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 จากศูนย์วิจัยด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและสารอันตรายและศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย มหาวิทยาลัยขอนแก่น และกลุ่มวิจัยวิศวกรรมฟาร์มและเทคโนโลยีการควบคุมอัตโนมัติ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Davison BH, Drescher SR, Tuskan GA, Davis MF, Nghiem NP. Variation of S/G Ratio and Lignin Content in a Populus Family Influences the Release of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis. In: McMillan JD, Adney WS, Mielenz JR, Klasson KT, editors. Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals: Humana Press; 2006. p. 427-35.
- [2] Kamwilaisak K, Wright PC. Investigating Laccase and Titanium Dioxide for Lignin Degradation Energy & Fuels. 2012; 26(4): 2400-6.
- [3] Treesubpun P, Khamnue W, Kamwilaisak K. The Decolourisation of Direct Dye in Aqueous Solution by Photocatalyst Ladkrabang Engineering Journal 2011; 28(3):6.
- [4] Hasegawa I, Inoue Y, Muranaka Y, Yasukawa T, Mae K. Selective Production of Organic Acids and Depolymerization of Lignin by Hydrothermal Oxidation with Diluted Hydrogen Peroxide. Energy & Fuels. 2011; 25(2): 791-6.
- [5] Maijala P, Mattinen M-L, Nousiainen P, Kontro J, Asikkala J, Sipilä J, et al. Action of fungal laccases on lignin model compounds in organic solvents. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2012; 76(0): 59-67.
- [6] Beltran A, Gracia L, Andres J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. The Journal of Physical Chemistry B. 2006; 110(46): 23417-23.
- [7] Ward DA, Ko EI. Preparing catalytic materials by the Sol-Gel method. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1995; 34(2): 421-33.
- [8] Konstantinou IK, Albanis TA. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. Applied Catalysis B: Environmental. 2003; 42(4): 319-35.
- [9] Šegota S, Ćurković L, Ljubas D, Svetličić V, Houra IF, Tomašić N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. Ceramics International. 2011; 37(4): 1153-60.
- [10] Sahni S, Reddy SB, Murty BS. Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. Materials Science and Engineering: A. 2007; 452-453(0): 758-62.
- [11] Su C, Hong BY, Tseng CM. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. Catalysis Today. 2004; 96(3): 119-26.
- [12] Addamo M, Augugliaro V, Di Paola A, Garcia-Lopez E, Loddo V, Marci G, et al. Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005; 265(1-3): 23-31.
- [13] Di Paola A, Bellardita M, Ceccato R, Palmisano L, Parrino F. Highly Active Photocatalytic TiO₂ Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Water. The Journal of Physical Chemistry C. 2009; 113(34): 15166-74.
- [14] Kaleji BK, Sarraf-Mamoory R. Nanocrystalline sol-gel TiO₂-SnO₂ coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance. Materials Research Bulletin. 2012; 47(2): 362-9.
- [15] Zhang Q-H, Gao L, Guo J-K. Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution. Nanostructured Materials. 1999; (8): 1293-300.

