



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ทินไดออกไซด์โครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
Synthesis of Tin Dioxide (SnO_2) Nanostructures Using Natural Fiber as
A Template



DCH
14687
2557

รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 137656
วันเดือนปี..... 13 ก.ค. 2558

b..... 12695919
i.....

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ทินไดออกไซด์โครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ

แหล่งเงิน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 339,400.00 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. วิชญ์ เพชรภา คณะ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

มหาวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบทินออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้เส้นใยจากธรรมชาติ ได้แก่เยื่อเปลือกไข่ รวมทั้งเส้นใยระดับนาโน ได้แก่ท่อคาร์บอนนาโน เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์ โดยใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นสำหรับธาตุ Sn เยื่อเปลือกไข่ไก่จะถูกปรับสภาพพื้นผิวก่อนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ขณะที่ท่อคาร์บอนนาโนจะถูกปรับสภาพพื้นผิวก่อนด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตในบรรยากาศไอโซน โดยทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของสารประกอบทินออกไซด์ อาทิเช่น เวลาในการปรับปรุงสภาพพื้นผิว เวลาในการแช่สารตั้งต้น กำลังของคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ เวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟระหว่างสังเคราะห์ และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ เป็นต้น ทำการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และทำการวิเคราะห์รูปร่าง ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์เชิงพันธะด้วย Fourier Transform Spectroscopy ทำให้ทราบถึงตัวแปรสำคัญต่อการสังเคราะห์ ซึ่งวัสดุที่สังเคราะห์ได้โดยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุในการตรวจวัดแก๊สแอลกอฮอล์

คำสำคัญ : ทินออกไซด์ เส้นใยธรรมชาติ กระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟช่วย

Research Title: Synthesis of Tin Dioxide (SnO₂) Nanostructures Using Natural Fiber
as A Template

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

Faculty: College of Nanotechnology

Abstract

SnO₂ nanostructures were synthesized via microwave-assisted process using natural fibers from egg shell membrane (ESM) and carbon nanotubes (CNTs) as templates. The process used SnCl₄·5H₂O as a starting precursor for Sn source. H₂O₂ treated natural nanofibers from egg shell membrane and UV-ozone treated CNTs effective scaffolds for SnO₂ formation. Effects of crucial process parameters including surface treating time, precursor immersing time, microwave power, irradiation time and calcination temperature on relevant physical properties of synthesized tin oxide compound were extensively investigated. The structural properties, morphologies and relevant chemical bonding of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) so that the important process parameters were notified. Moreover, the synthesized materials can be applied as potential alcohol sensing material.

Keywords: SnO₂, natural fibers, Microwave-assisted process

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ขอขอบคุณ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง สำหรับการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำงานวิจัยตลอดมา

รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	2
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทบทวนวรรณกรรม.....	3
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย.....	3
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง.....	5
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	11
3.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่างๆ.....	11
3.2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ของสารประกอบออกไซด์ SnO ₂	12
3.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	12
3.4 ขั้นตอนการเตรียมสาร.....	16
บทที่ 4 ผลการดำเนินการวิจัย.....	19
4.1 การศึกษาเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่.....	19
4.2 การศึกษาเวลาให้การแช่เยื่อเปลือกไข่ในที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์.....	23
สารประกอบออกไซด์ของ SnO ₂ ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติ	
จากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ	

สารบัญ(ต่อ)

4.3 การศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้นของหินที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์.....	27
สารประกอบออกไซด์ของ SnO ₂ ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติ	
จากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ	
4.4 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งส่งผลต่อการสังเคราะห์.....	29
สารประกอบออกไซด์ของSnO ₂ ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติ	
จากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ	
4.5 การศึกษาผลของกำลังของคลื่นไมโครเวฟที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์.....	32
สารประกอบออกไซด์ของ SnO ₂ โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ	
4.6 ผลการตรวจวัดแก๊ซแอลกอฮอล์ของสารประกอบออกไซด์ของ SnO ₂	35
โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ	
4.7 สาร SnO ₂ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ.....	36
4.8 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้คลื่นไมโครเวฟต่อสารประกอบออกไซด์ของ SnO ₂	38
ที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ	
4.9 การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะของสารประกอบออกไซด์.....	40
ของ SnO ₂ ที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ	
4.10 ผลเบื้องต้นของการตรวจวัดแก๊ซแอลกอฮอล์ของสารประกอบออกไซด์.....	45
ของ SnO ₂ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ	
หรือวัสดุผสม SnO ₂ /CNT	
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	46

สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่	
2.1 โครงสร้างของ ก) SnO ข) SnO ₂	3
2.2 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล.....	4
2.3 แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นที่แตกต่างกันคือ.....	6
a) ความเข้มข้น 0.50 mol กำลังขยายภาพต่ำ c) และ e) เป็นภาพกำลังขยายภาพต่ำ	
ความเข้มข้น 0.25 mol L ⁻¹ และ 0.50 mol L ⁻¹ ตามลำดับ b) d) และ f)	
เป็นภาพกำลังขยายภาพสูง ความเข้มข้น 0.15 mol L ⁻¹ 0.25 mol L ⁻¹	
และ 0.50 mol L ⁻¹ ตามลำดับ	
2.4 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของ LaFeO ₃	7
ที่อุณหภูมิการเผา a) 600 °C b) 700 °C c) 800 °C และ d) 900 °C	
2.5 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงแบบเลือนกราด.....	8
ของ LaFeO ₃ ที่อุณหภูมิ a) 700 °C และ b) 800 °C	
2.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LaFeO ₃ ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรงจากเส้นใยธรรมชาติ.....	8
2.7 กราฟแสดงการตอบสนองการตรวจวัดแก๊ส CO ของ LaFeO ₃ ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรง.....	9
จากเส้นใยธรรมชาติที่ทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 600 700 800 และ 900 °C	
2.8 a) แสดงภาพของเส้นใยธรรมชาติ b) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร.....	10
กำลังขยายต่ำ c) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร กำลังขยายสูง	
d) แสดงอนุภาค NiO ที่ไม่มีเส้นใยธรรมชาติ	
2.9 แสดงขั้นตอนการเกิด NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโครจากเส้นใยธรรมชาติ.....	10
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	13
3.2 ลักษณะของตะกอนที่ได้หลังจากปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	16
3.3 ระบบตรวจวัดแก๊สไอระเหยของแอลกอฮอล์.....	18
4.1 ลักษณะของเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่ โดยการแช่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นเวลา.....	19
(a) 0 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 18 ชั่วโมง (f) 20 ชั่วโมง(g) 24 ชั่วโมง	

สารบัญญภาพ (ต่อ)

4.2 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	23
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้น SnCl ₄ เป็นเวลา	
(a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง	
4.3 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	25
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้น SnCl ₄ เป็นเวลา	
(a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง	
4.4 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	26
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้น SnCl ₄ เป็นเวลา	
(a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง	
4.5 โครงสร้างของ SnO ₂ / ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที.....	28
โดยใช้สารตั้งต้น SnCl ₄ ความเข้มข้น 0.1 M	
4.6 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO ₂ / ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ	29
ที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl ₄ ความเข้มข้น 0.1 M	
4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	30
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl ₄ ความเข้มข้น 0.05 M	
4.8 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	31
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl ₄ ความเข้มข้น 0.05 M	
4.9 การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	32
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl ₄ ความเข้มข้น 0.05 M	
4.10 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	33
กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 2 นาที	
4.11 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	34
กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 2 นาที	
4.12 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO ₂ /ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	35
กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 2 นาที	
4.13 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผสมอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดย.....	36
ใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที	
4.14 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	37
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที	

สารบัญญภาพ (ต่อ)

4.15 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุผสมอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	38
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที	
4.16 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	39
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที	
4.17 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	40
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที	
4.18 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	41
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที	
หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส	
4.19 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	42
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที	
หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส	
4.20 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่.....	44
เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที	
หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส	
4.21 การตอบสนองต่อแก๊สแอลกอฮอล์ของวัสดุผสม SnO ₂ /CNT ที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่.....	45
กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที ก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันธาตุดีบุกซึ่งเป็นสินแร่หลักที่มีอยู่ในประเทศถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายทั้งในทางอุตสาหกรรม และเมื่อนำมาสังเคราะห์เป็นสารประกอบออกไซด์ จะได้สารที่มีสมบัติเด่นหลายประการซึ่งนำไปสู่การประยุกต์ใช้ทางด้านเทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง อาทิเช่น ใช้ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์[1] และอุปกรณ์ด้านไฟฟ้าและแสง (Optoelectronics) [2] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายทางแสง [3-4] ขั้วไฟฟ้าโปร่งใส [5-6] และใช้ทางด้านตัวตรวจวัดแก๊ส [7-10] สารประกอบออกไซด์ของดีบุกแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ทินมอนออกไซด์ (SnO) และ ทินไดออกไซด์ (SnO₂) ซึ่งทินไดออกไซด์จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแถบพลังงานกว้างชนิดเอ็น (Wide-bandgap n- type semiconductor) และมีความเสถียรทางเคมีและกายภาพมากกว่าทินมอนออกไซด์ จึงการถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางดังที่กล่าวมาข้างต้น

วิธีการสังเคราะห์สาร SnO₂ มีวิธีการสังเคราะห์หลายวิธี อาทิเช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล (hydrothermal and solvothermal) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง ต้องมีตัวทำละลายซึ่งเป็นน้ำหรือตัวทำละลายสารอินทรีย์ วิธีการระเหยด้วยความร้อน (thermal evaporation) เป็นการเผาสารตั้งต้นในเตาแบบท่อ วิธีทางโซลเจล (sol-gel process) และ วิธีการตกตะกอน (precipitation) โดยวิธีทางโซลเจลและตกตะกอนเป็นวิธีการที่มีต้นทุนต่ำ เครื่องมือไม่ซับซ้อน สามารถทำในระบบเปิดได้และได้ปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้มากต่อครั้ง นอกจากนั้นการสังเคราะห์สารโดยใช้วิธีการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมหรือใช้สารตั้งต้นจากธรรมชาติในท้องถิ่นเป็นอีกแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์สาร ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ซึ่งจะสามารถทดแทนการนำเข้า ลดต้นทุน และลดปัญหาด้านมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี

ในงานวิจัยครั้งนี้จึงสนใจการสังเคราะห์อนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO₂) โครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ เนื่องจากอนุภาคทินไดออกไซด์มีความเสถียรและมีสมบัติทางไฟฟ้า ทางแสงที่ดี และไวต่อแก๊ส ซึ่งสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับขนาดผลึกและพื้นที่ผิว [11-13] ดังนั้นถ้าวัสดุที่เตรียมได้มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องโดยตรง เช่นเดียวกับอนุภาคทินไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนจึงได้รับความนิยมนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ และตัวตรวจวัดแก๊ส ดังนั้นจึงสนใจที่จะสังเคราะห์สารทินไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างในระดับนาโนที่มีโครงสร้างที่หลากหลาย เช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticle) แท่งนาโน (Nanorod) นาโนไฟเบอร์ (Nanofiber) เป็นต้น โดยใช้เส้นใยจากธรรมชาติ เช่นเส้นใยไหม เส้นใยฝ้าย เป็นแม่แบบในการก่อตัวของโครงสร้างนาโนนี้ ซึ่งจะส่งผลทำให้ได้สมบัติของสาร SnO₂ แตกต่างกันไป ตามความต้องการในการประยุกต์ใช้เฉพาะทาง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ และสังเคราะห์สาร SnO₂ ที่มีโครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลาในการสังเคราะห์ ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของ SnO₂ ที่มีโครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.2.5 เพื่อให้ได้วัสดุโครงสร้างใหม่ที่ทำงานได้หลายหน้าที่ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในด้านพลังงาน ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ และตัวตรวจวัดแก๊ส โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากและใช้วัสดุจากธรรมชาติช่วยในการสังเคราะห์
- 1.2.6 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.3.2 เตรียมระบบการสังเคราะห์ และทำการสังเคราะห์ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.3.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นของ SnO₂ ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางโครงสร้าง และสมบัติทางแสงของ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.3.4 ตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของ SnO₂ โครงสร้างระดับนาโนที่สังเคราะห์โดยใช้เส้นใยธรรมชาติเป็นแม่แบบ
- 1.3.6 ทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนองของ SnO₂ ที่เตรียมได้ต่อแก๊สบางชนิด เช่น ไอแอลกอฮอล์ เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพ

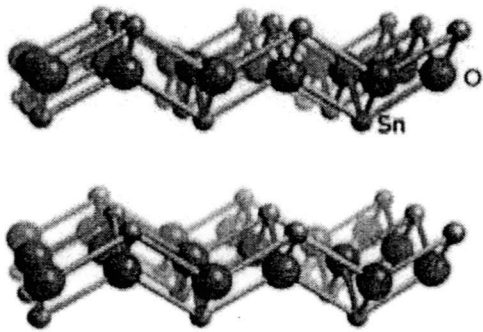
บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

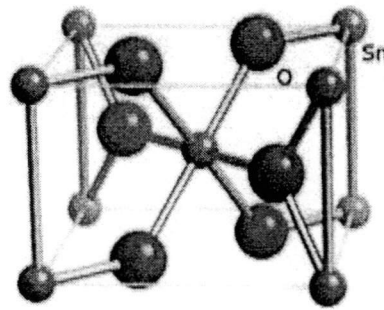
2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

2.1.1 สมบัติของทินไดออกไซด์

ทินออกไซด์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ทินมอนนอกไซด์(SnO)และทินไดออกไซด์(SnO_2) ทินมอนนอกไซด์ มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (รูปที่ 2.1 ก) ลักษณะเป็นผงสีดำและเสถียรที่อุณหภูมิห้อง มีช่วงแถบพลังงานต้องห้าม 2.5 ถึง 3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ทินไดออกไซด์ (SnO_2) มีโครงสร้างแบบแคสซิเทอไรต์หรือ รูไทล์ (รูปที่ 2.1 ข) ลักษณะผงสีขาวหรืออาจสีเทา มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n และมีช่วงแถบพลังงานต้องห้าม 3.8 อิเล็กตรอนโวลต์



(ก)



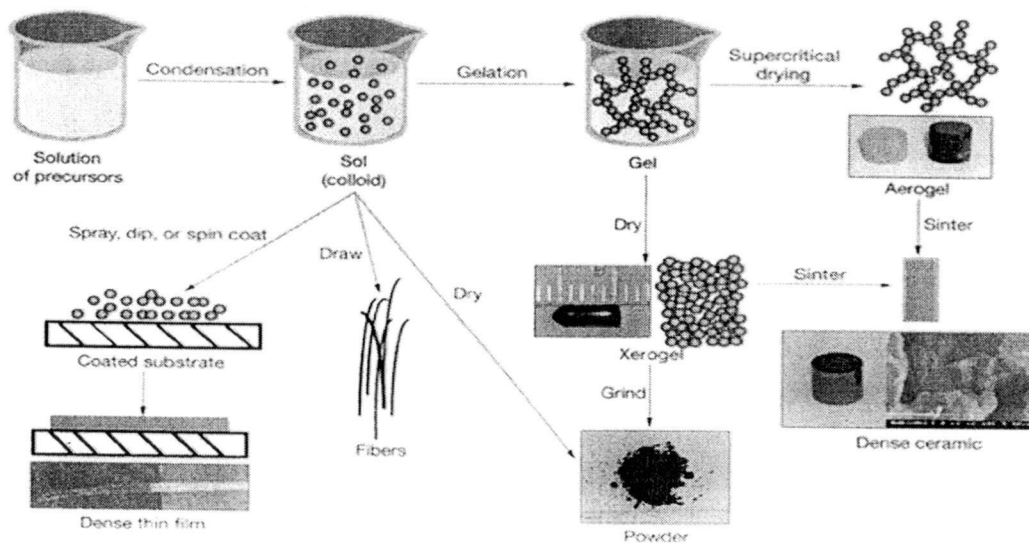
(ข)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ ก) SnO ข) SnO_2

SnO_2 เป็น semiconductive oxide ที่นิยมนำมาใช้เป็น gas sensitive resistor โดยปกติในอากาศ SnO_2 มีการนำไฟฟ้าต่ำแต่จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมี reducing gas เช่น H_2 , CO และโมเลกุลอินทรีย์ จึงใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สที่รั่วไหลออกมาในสิ่งแวดล้อมได้ กลไกของการตรวจวัดมีพื้นฐานมาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานและค่าการนำไฟฟ้าของ SnO_2 เมื่อถูกกับแก๊สต่างๆ ในอากาศแก๊สออกซิเจนถูกดูดซับบนผิวของตัวตรวจวัดทำให้การนำไฟฟ้าลดลง เมื่อสัมผัสกับแก๊สที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์เช่น H_2 รีดิวซ์แก๊สจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนบนผิวทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณของรีดิวซ์แก๊สจึง สะท้อนการเปลี่ยนแปลงปริมาณการนำไฟฟ้าของตัวตรวจวัดแก๊ส

2.1.2 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method)

การเตรียมสารละลายโซลเจลจะเป็นการเตรียมสารที่ต้องการและกวนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารพร้อมทั้งให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้สารแตกตัวและจับตัวกันเป็นสารตัวใหม่ที่ต้องการ ซึ่งวิธีการละลายโซลเจลนี้มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช้ระบบสุญญากาศได้ สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารและใช้ต้นทุนต่ำเมื่อเตรียมสารเรียบร้อยแล้วจะมีเทคนิคที่นำสารที่เตรียมได้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์มบาง อาทิเช่น การหมุนเคลือบ การจุ่มเคลือบ และการพ่นเคลือบ เป็นต้น หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของผงหรืออนุภาคในระดับเล็กที่มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้างได้อีกด้วย ดังแสดงรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีการละลายโซลเจล

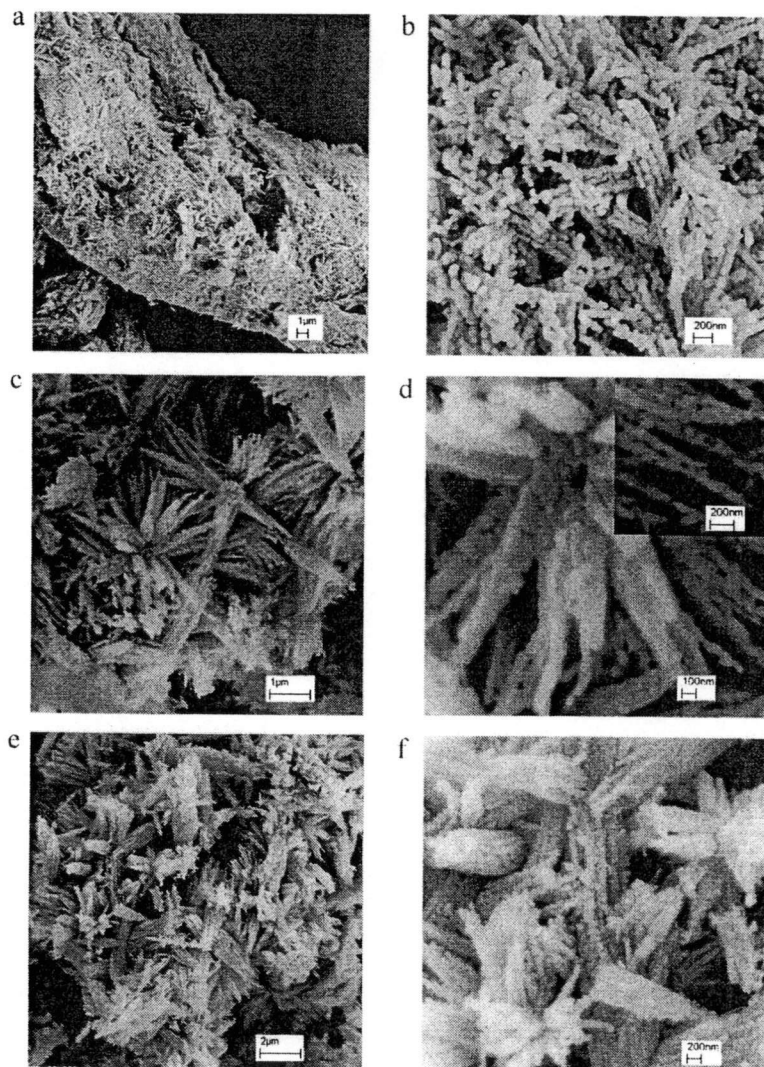
2.1.3 วิธีการเตรียมสารโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วย

เป็นวิธีการทำให้สารที่เราต้องการมีขนาดเล็กกลง โดยใช้คลื่นอัลตราซาวด์ความถี่ต่ำ (Low Frequency Ultrasound) 20-100 KHz ช่วย อาศัยหลักการเกิดปรากฏการณ์ Cavitation เนื่องจากคลื่นประกอบด้วยช่วงอัดและช่วงขยาย ในช่วงขยายเมื่อคลื่นเคลื่อนที่ผ่านตัวทำละลายจะทำให้เกิดฟอง (Bubble) ของตัวทำละลายขนาดเล็กจำนวนมากมาย เมื่อฟองเหล่านี้ได้รับแรงจากคลื่นในช่วงอัดจะทำให้ฟองแตกออกและเกิดเป็น Microjet ซึ่งจะทำให้เกิดการก่อตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กและมีความสม่ำเสมอ และสารที่ได้มีปริมาณมากต่อการเตรียมในแต่ละครั้ง

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยปัจจุบันให้ความสนใจทางด้านสิ่งแวดล้อมเป็นสำคัญ ดังนั้นงานวิจัยหลายงานวิจัยได้นำวัสดุธรรมชาติเข้ามาเป็นองค์ประกอบหนึ่งในการทำงานวิจัยด้านการสังเคราะห์วัสดุให้มีโครงสร้างที่ดีและหลากหลาย ตามวัตถุประสงค์ของการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุได้และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ตัวอย่างเช่น

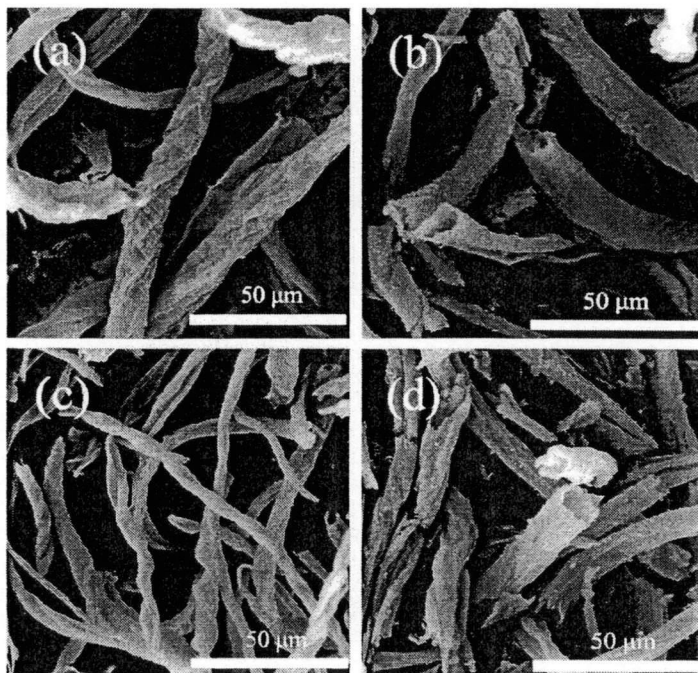
Yunling Zou และคณะ[14] ได้ทำการสังเคราะห์ CuO โครงสร้างนาโนใช้เส้นใยธรรมชาติโดยใช้เทคนิคอัลตราซาวนด์ ใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันคือ 0.15 mol L^{-1} 0.25 mol L^{-1} 0.50 mol L^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน รูปที่ 2.3 a) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.50 mol L^{-1} ที่กำลังขยายภาพต่ำ รูปที่ 2.3 b) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.15 mol L^{-1} ที่กำลังขยายภาพสูง จะพบว่า CuO มีโครงสร้างเป็นแท่ง มีขนาดของผลึก 50-60 nm รูปที่ 2.3 c) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.25 mol L^{-1} โดยใช้กำลังขยายภาพต่ำ พบว่า CuO มีโครงสร้างเป็นดอกไม้ รูปที่ 2.3 d) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.25 mol L^{-1} โดยใช้กำลังขยายภาพสูงระดับ เป็นการขยายภาพ CuO ดอกไม้(รูป 2.3 c) ให้ใหญ่ขึ้น พบว่าจะมีอนุภาค CuO ระดับนาโนขนาด 70-80 nm เกาะติดกันเป็นจมนมีโครงสร้างเป็นดอกไม้ รูปที่ 2.3 e) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.5 mol L^{-1} โดยใช้กำลังขยายภาพต่ำ พบว่า CuO มีโครงสร้างเป็นคล้ายกับฝักข้าวโพด รูปที่ 2.3 f) แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.5 mol L^{-1} โดยใช้กำลังขยายภาพสูง จะพบว่าอนุภาค CuO เกาะกันเป็นโครงสร้างคล้ายกับฝักข้าวโพดที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น มีขนาดผลึก 80-100 nm จากรูปที่ 3 สังเกตได้ว่า เมื่อใช้ความเข้มข้นที่แตกต่างกันก็จะทำให้ CuO มีลักษณะทางโครงสร้างและพื้นผิวที่แตกต่างกันด้วย เมื่อขยายกำลังภาพให้สูงขึ้นก็จะสังเกตเห็น อนุภาค CuO ที่เกาะกันอยู่จนกลายเป็น แท่งดอกไม้ และ กลายฝักข้าวโพด ดังแสดงในรูปที่ 2.3



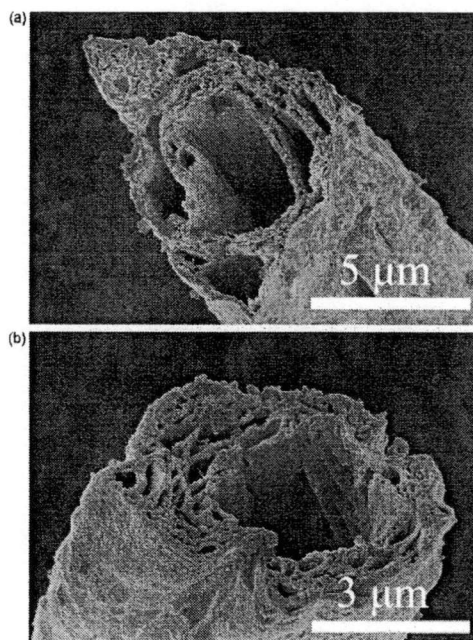
รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะโครงสร้างและพื้นผิวของ CuO ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นที่แตกต่างกันคือ a) ความเข้มข้น 0.50 mol/L กำลังขยายภาพต่ำ c) และ e) เป็นภาพกำลังขยายภาพต่ำ ความเข้มข้น 0.25 mol L⁻¹ และ 0.50 mol L⁻¹ ตามลำดับ b) d) และ f) เป็นภาพกำลังขยายภาพสูง ความเข้มข้น 0.15 mol L⁻¹ 0.25 mol L⁻¹ และ 0.50 mol L⁻¹ ตามลำดับ [14]

Peng Song และคณะ [15] ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติการตรวจวัดแก๊สของ LaFeO₃ ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโครงข่ายจากเส้นใยธรรมชาติและทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 600 700 800 และ 900 °C ดังแสดงในรูปที่ 2.4 a) - d) ตามลำดับ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด ตรวจสอบโครงสร้าง พบว่า LaFeO₃ ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะทางโครงสร้างและพื้นผิวเป็นเส้นใยยาวและเป็นโครงข่ายตรงกลาง และเมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 a) ที่อุณหภูมิ 700 °C และ b) ที่อุณหภูมิ 800 °C สังเกตเห็นอนุภาคนาโนของ LaFeO₃ ที่เกาะตามผนังเส้นใยธรรมชาติและเห็น

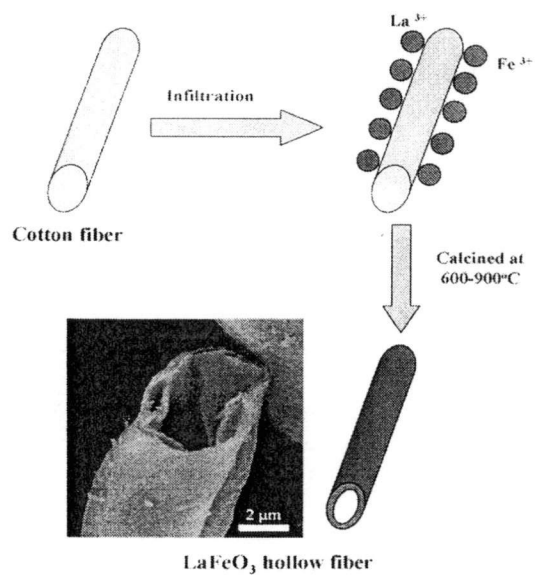
ความเป็นโพรงที่ชัดเจน รูปที่ 2.6 แสดงถึงขั้นตอนการสังเคราะห์ LaFeO_3 ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรงจากเส้นใยธรรมชาติ รูปที่ 2.7 กราฟแสดงการตอบสนองการตรวจวัดแก๊ส CO ของ LaFeO_3 ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรงจากเส้นใยธรรมชาติที่ทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 600 700 800 และ 900 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 800 °C สามารถตอบสนองการตรวจวัดแก๊ส CO ได้ดีที่สุดเนื่องจากมีขนาดของอนุภาค LaFeO_3 ใหญ่ขึ้นและพื้นที่ผิวจำเพาะที่ดีขึ้น



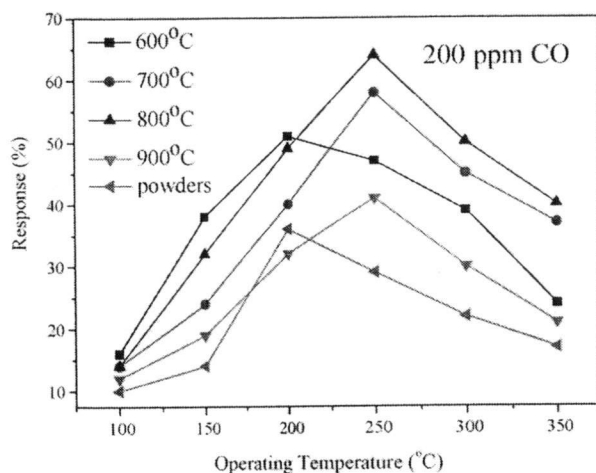
รูปที่ 2.4 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของ LaFeO_3 ที่อุณหภูมิ การเผา a) 600 °C b) 700 °C c) 800 °C และ d) 900 °C [15]



รูปที่ 2.5 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงแบบเลื่อนกราดของ LaFeO_3 ที่อุณหภูมิ a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ และ b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ [15]

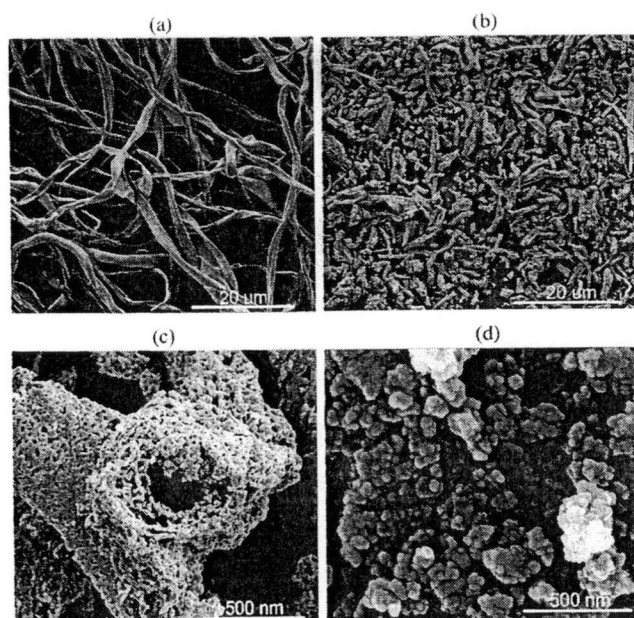


รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์ LaFeO_3 ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรงจากเส้นใยธรรมชาติ [15]

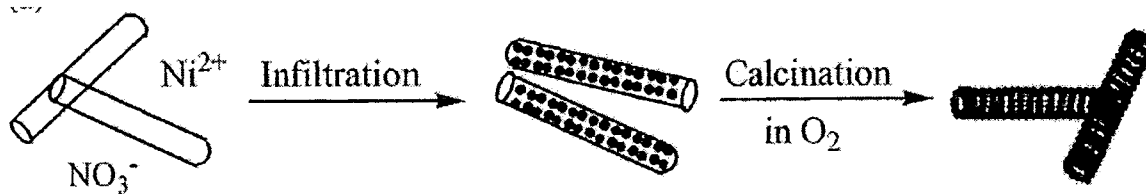


รูปที่ 2.7 กราฟแสดงการตอบสนองการตรวจวัดแก๊ส CO ของ LaFeO_3 ที่มีลักษณะเส้นใยที่เป็นโพรงจากเส้นใยธรรมชาติที่ทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 600 700 800 และ 900 °C [15]

L.J. Xie และคณะ [16] ได้ทำการเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับ ไมโครจากเส้นใยธรรมชาติ จากรูปที่ 2.8 แสดงการวิเคราะห์พื้นผิวของ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร รูปที่ 8 a) แสดงภาพของเส้นใยธรรมชาติ รูปที่ 2.8 b) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโครกำลังขยายต่ำ ระดับ 20 μm พบว่า NiO มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร รูปที่ 2.8 c) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโครกำลังขยายสูง ระดับ 500 nm พบว่า NiO มีลักษณะเป็นท่อมีรูพรุนและที่มีอนุภาคของ NiO ระดับนาโนขนาดประมาณ 13 nm ที่เกาะตามเส้นใยธรรมชาติ รูปที่ 2.8 d) แสดงถึงอนุภาค NiO ที่ไม่มีเส้นใยธรรมชาติพบว่าจะมีขนาดอนุภาคอยู่ประมาณ 65 nm รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการเกิด NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโครจากเส้นใยธรรมชาติ และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 2.8 a) แสดงภาพของเส้นใยธรรมชาติ b) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร กำลังขยายต่ำ c) แสดงภาพ NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโคร กำลังขยายสูง d) แสดงอนุภาค NiO ที่ไม่มีเส้นใยธรรมชาติ [16]



รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการเกิด NiO ที่มีลักษณะเป็นท่อระดับไมโครจากเส้นใยธรรมชาติ [16]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำวัสดุออกไซด์ให้มีโครงสร้างเป็นท่อจากเส้นใยธรรมชาติ ที่ได้นำเสนอนั้น แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้น อุณหภูมิ ที่ส่งผลต่อขนาดและพื้นที่ผิว ทำให้สมบัติของสารเปลี่ยนแปลงไปด้วยและความเป็นไปได้ในการเตรียม SnO_2 โครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติเช่น เส้นใยไหม เส้นใยฝ้ายเป็นแม่แบบ ซึ่งจะป็นรูปแบบการสังเคราะห์สารโครงสร้างระดับนาโนรูปแบบใหม่ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและได้วัสดุโครงสร้างนาโนที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้งานจริง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่าง ๆ

3.1.1 วิธีการโซลเจล

วิธีการโซลเจล (sol-gel method) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมที่อุณหภูมิต่ำและสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตแผ่นฟิล์มบางได้ การศึกษาพัฒนาเทคนิคนี้มีจุดประสงค์หลายอย่างเช่นให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพ ได้ขนาดของอนุภาคและพื้นผิวที่ต้องการและพัฒนาสถานะการเตรียมให้มีต้นทุนต่ำ สารตั้งต้นที่ใช้ทั่วไปอาจเป็นทินอัลคอกไซด์ (Tin alkoxide) และทินเตตระคลอไรด์ (Tin tetrachloride) เนื่องจากสารประกอบทินอัลคอกไซด์ไวต่อความชื้น ความร้อนและแสงมาก กระบวนการเก็บและการเตรียมต้องทำภายใต้สถานะที่แห้งและเฉื่อยทำให้ไม่สะดวกต่อการเก็บและการใช้งาน ทำให้มีค่าใช้จ่ายสูง การใช้ทินเตตระคลอไรด์แทนจะแก้ปัญหานี้ได้ Deng และ Hossenloop เตรียมออกไซด์ผสม (SnO และ SnO_2) โดยใช้ SnCl_4 กับ NH_4OH เมื่อเติม NH_4OH ลงใน SnCl_4 จะเกิดตะกอน $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ซึ่งละลายในเบสได้ $\text{Sn}(\text{OH})_{2-6}$ เมื่อแคลไซน์ได้ผง SnO_2 [17]

3.1.2 วิธีตกตะกอน

วิธีที่ใช้สารตั้งต้นเป็น SnCl_4 หรือ SnCl_2 ทำปฏิกิริยากับ NH_4OH ได้ SnO_2 เป็นจำนวนมากและมีพื้นที่ผิวดำ ไม่สามารถเตรียม SnO_2 ที่มีพื้นที่ผิวที่สูงได้โดยวิธีนี้ ต้องมีการดัดแปลงใช้เบสอื่นๆเช่น ยูเรีย [18-19]

3.1.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล

SnO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมักมีลักษณะเป็นแท่งนาโน (nanorod) ปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นในน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ การเตรียมที่ใช้ CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) เป็นแม่แบบ ทำได้โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก วิธีนี้เรียกว่า template-directed method [20-22] SnO_2 ที่เตรียมได้โดยใช้ CTAB เมื่อละลาย SnCl_4 ในสารละลาย NaOH เกิดเป็น $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ซึ่งมีสมบัติเป็น amphoteric hydroxide เมื่อ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ละลายในสารละลายเบสได้ $\text{Sn}(\text{OH})_{2-6}$ จะดึงดูดกับไอออน CTA^+ จาก CTAB ที่เติมลงไป เกิดคู่ไอออน $\text{CTA}^+-\text{Sn}(\text{OH})_{2-6}$ ในลักษณะโครงสร้างแบบแซนวิช (sandwich like structure) ช่องว่างภายในทำหน้าที่เป็น micro reactor เป็นแหล่งเกิดแท่งนาโน Hu และคณะใช้ PVA (polyvinylalcohol) แทน CTAB และได้อธิบายกลไกการทำหน้าที่ของ PVA ว่าเป็นแม่แบบให้เกิด SnO_2 ในช่องว่างระหว่างชั้นของโมเลกุล PVA ที่ดึงดูดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน เรียกวิธีเตรียมนี้ว่า PVA-assited solvothermal method [23] ต่อมา Cheng และคณะ ได้รายงานการใช้โพลีเมอร์ชนิด polyacrylic acid (PAA) และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ชั้นแรกของปฏิกิริยาโซลโวเทอร์มอลสารเชิงซ้อน $\text{Sn}(\text{OH})_{2-6}$ สลายตัวอย่างรวดเร็วกลายเป็น SnO_2 ซึ่งจะรวมตัว

เป็นก้อนกลมเพื่อลดพื้นที่ผิวให้น้อยที่สุด เกิดอนุภาคนาโน ในสารละลายคอลลอยด์ ขณะเดียวกัน SnO_2 เกิดปฏิกิริยสัมพันธ์กับหมู่ COO^- ใน PAA ทำให้ SnO_2 จำนวนมากมาเกาะกับ PAA กลายเป็น nanocone [24] Xia และคณะได้เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ไม่ใช้แม่แบบได้ SnO_2 ที่มีลักษณะเป็น nanorod เช่นกัน [25]

โดยการสังเคราะห์แต่ละวิธีจะใช้เส้นใยจากวัสดุธรรมชาติ เช่น เส้นใยไหม เส้นใยฝ้ายเป็นแม่แบบในการก่อตัวของผลึก SnO_2 ซึ่งคาดว่า การเตรียมในแต่ละวิธีจะทำให้ได้โครงสร้างระดับนาโนของ SnO_2 ที่แตกต่างกัน

3.2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง ของสารประกอบออกไซด์ SnO_2 ที่เตรียมได้นำสารประกอบออกไซด์ SnO_2 ที่เตรียมได้จากขั้นที่ 1 ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สันฐานวิทยาด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ตลอดจนนำสารประกอบออกไซด์ SnO_2 ที่ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส รวมทั้งศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม เช่น อัตราส่วนระหว่างสารประกอบออกไซด์ SnO_2 เวลาในการเตรียม อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา องค์ประกอบของสารละลายและเส้นใยธรรมชาติที่ใช้เป็นแม่แบบที่มีผลต่อสมบัติของสารประกอบออกไซด์ที่เตรียมขึ้นได้ จากนั้นนำสารประกอบออกไซด์ SnO_2 ที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้งาน ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ SnO_2 ที่เตรียมได้ ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส

สถานที่ทำการทดลอง: การเตรียมวัสดุทุกขั้นตอนทดลองที่ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3.3 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

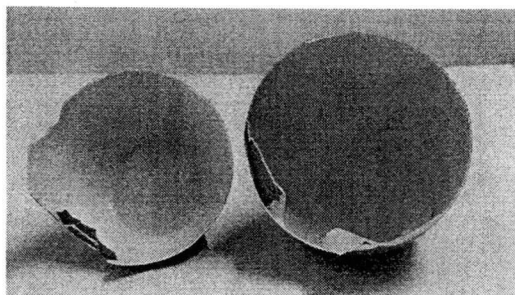
3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- ทินคลอไรด์ (Tin chloride ; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide ; H_2O_2)
- แอมโมเนีย (Ammonia ; NH_3)
- น้ำปอดประจุ (DI water)
- ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)
- กรดฟลูออโรซิลิสิก (Fluorosilicic acid)

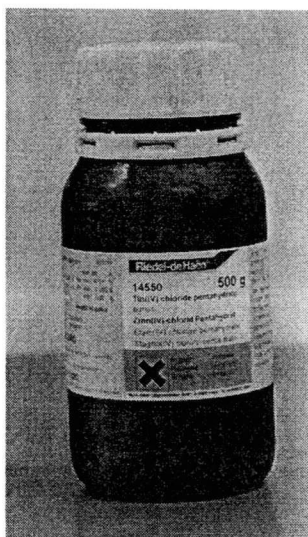
3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
- เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)
- บีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- คูซิเบิล (Crucible)
- เครื่องชั่งสารอย่างละเอียด
- เตาเผาสารอุณหภูมิสูง

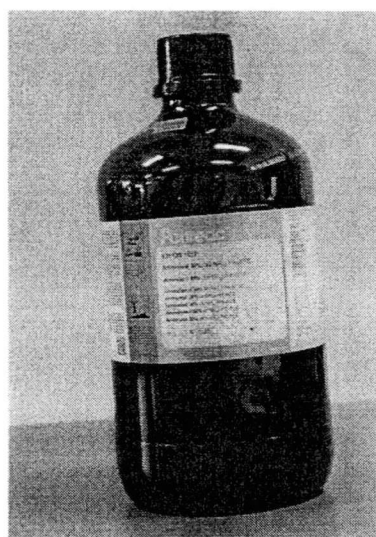
- ตู้อบสาร
- แท่งแก้ว
- ครกบดสาร
- จานเพาะเชื้อ
- ไมโครเวฟ (Microwave)



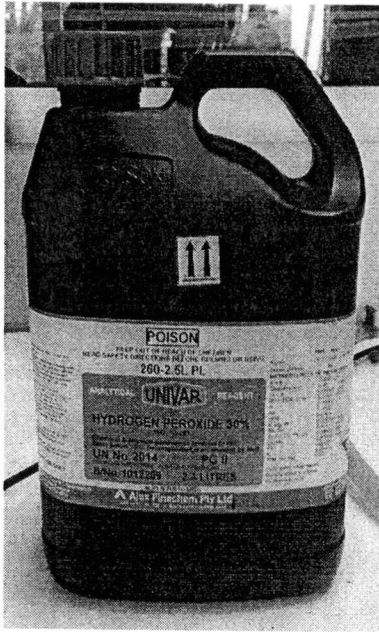
เยื่อเปลือกไข่ (Eggshell membrane: ESM)



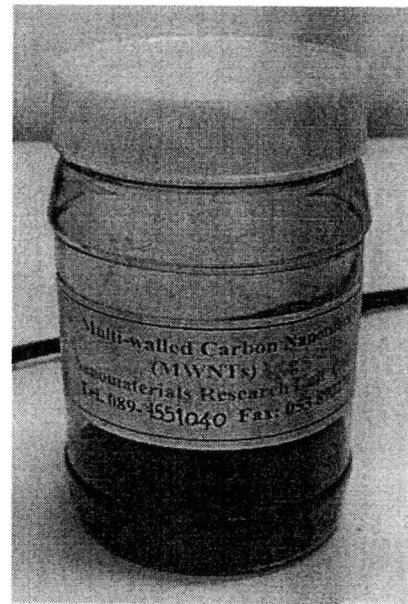
ทินคลอไรด์ (Tin chloride ; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



แอมโมเนีย (Ammonia ; NH_3)



ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide ; H_2O_2)



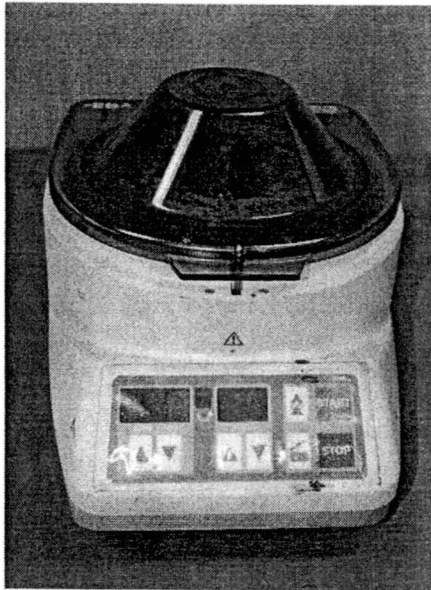
ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes)



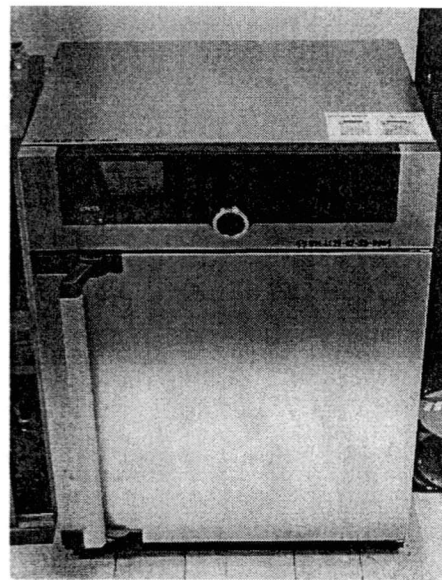
เครื่องชั่งสาร



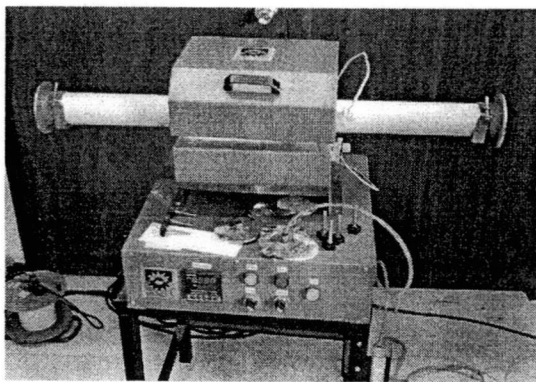
เครื่องกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)



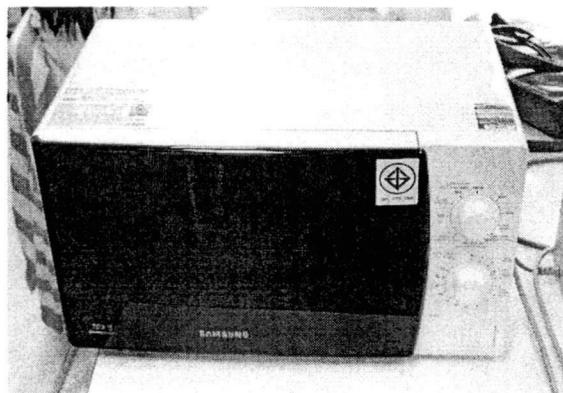
เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)



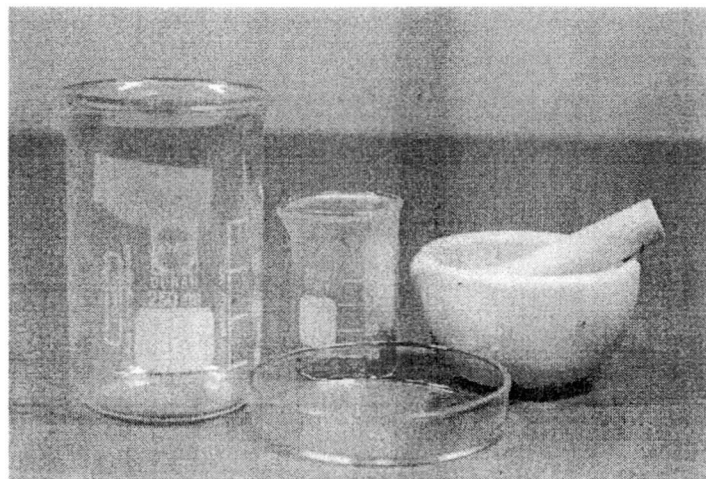
ตู้อบสาร



เตาเผาสารอุณหภูมิสูง



ไมโครเวฟ (Microwave)



เครื่องแก้ว

รูปที่ 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

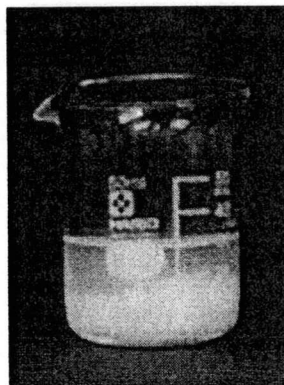
3.4 ขั้นตอนการเตรียมสาร

3.4.1 ขั้นตอนการปรับสภาพผิวท่อนาโนคาร์บอน(CNT)ด้วยวิธีการอบด้วยเครื่องยูวีโอโซน (UV-ozone)

เตรียมท่อนาโนคาร์บอนตามจำนวนที่ทำการคำนวณได้ มาเข้าเครื่องยูวีโอโซน เป็นเวลา 40 นาที จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

3.4.2 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ SnO₂-CNT

- 1) คำนวณปริมาณสาร SnCl₂ ที่ความเข้มข้น 0.05 Molar (M)
- 2) คำนวณปริมาณอัตราส่วนระหว่าง SnO₂ : CNT (2:1) % ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 0.05 โมล
- 3) นำ SnCl₂ ที่ทำได้ มาผสมลงในน้ำปอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer)
- 4) เติมสารละลายแอมโมเนียที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7
- 5) นำสารละลายในข้อ 4) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 6) นำสารละลายในข้อ 5) มาทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยจำนวนรอบ 5000 รอบต่อนาที ทำทั้งหมด 3 รอบ
- 7) นำ CNT ที่เตรียมไว้ มาผสมกับสารละลาย ในข้อ 7) และนำมาทำให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกันโดยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer) พร้อมให้ความร้อนที่ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารมีความหนืด
- 8) นำสารละลายในข้อ 7) มาทำการให้คลื่นไมโครเวฟ 300, 450, 700 วัตต์ เป็นเวลา 4, 6 นาที
- 9) นำสารที่ได้ในข้อ 8) เฝ้าที่อุณหภูมิ 400,700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง
- 10) นำสารประกอบ SnO₂-CNT ที่ได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน



รูปที่ 3.2 ลักษณะของตะกอนที่ได้หลังจากปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.4.3 ขั้นตอนการปรับสภาพผิวเยื่อเปลือกไข่ด้วยวิธีการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide ; H₂O₂)

- 1) นำเปลือกไข่ไก่สดมาทำการลอกเยื่อออก
- 2) นำเยื่อที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จำนวน 3 ครั้ง จากนั้นทิ้งให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
- 3) นำเยื่อที่ได้มาแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เป็นเวลา 0,4,8,12,18,20,24 ชั่วโมง
- 4) นำเยื่อเปลือกไข่ ที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

3.4.4 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบ SnO₂-ESM

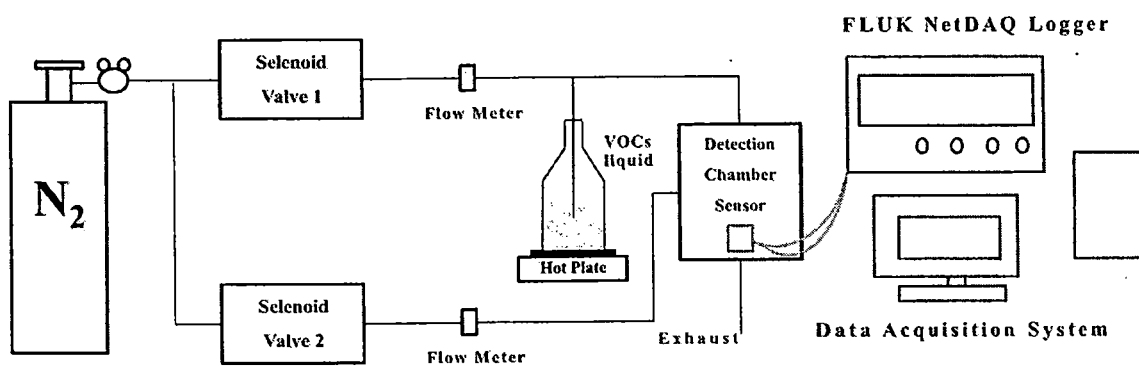
- 1) คำนวณปริมาณสาร SnCl₂ ที่ความเข้มข้น 0.05 M
- 2) นำ SnCl₂ ที่หาได้มาผสมลงในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมunkวน
- 3) เติมสารละลายแอมโมเนียที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7
- 4) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 5) นำสารละลายในข้อ 4) มาทำการหมุนเหวี่ยง ด้วยจำนวนรอบ 5000 รอบต่อนาที ทำทั้งหมด 3 รอบ
- 6) นำตะกอนจากข้อ 5) มาทำละลายด้วยเครื่องหมunkวน
- 7) นำเยื่อเปลือกไข่ที่เตรียมได้ มาแช่ในสารละลายที่ได้จากข้อ 6) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 8) นำเยื่อเปลือกไข่ที่ได้มาทำให้คลื่นไมโครเวฟ 300, 450, 750 วัตต์ เป็นเวลา 4,6 นาที
- 9) นำสารประกอบที่ได้ในข้อ 8) เผาที่อุณหภูมิ 400,700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

3.4.5 ขั้นตอนการเตรียมหัวตรวจวัดก๊าซจากวัสดุผสมทินออกไซด์กับท่อนานาโนคาร์บอน

- 1) นำทินออกไซด์ที่ผสมกับท่อนานาโนคาร์บอนมาใส่ภาชนะที่เตรียมไว้ แล้วทำการหยดกรดฟลูออโรซิลิซิด (Fluorosilicic acid) ประมาณ 1-2 หยด โดยทำการคนให้เข้ากัน
- 2) นำสารที่เตรียมได้ในข้อ 1) มาหยดลงบนแผ่นขั้วทองแดงที่เตรียมไว้ประมาณ 1-2 หยด แล้วทำการเคลือบโดยวิธีปาดเคลือบ
- 3) นำแผ่นขั้วทองแดงที่ทำการปาดเคลือบแล้ว มาทำการให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศา เป็นเซลเซียสเวลา 5 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

3.5 ระบบตรวจวัดแก๊ส

จากรูปที่ 3.3 เป็นระบบตรวจวัดแก๊ส ซึ่งติดตั้งที่ห้องปฏิบัติการ Carbon Nanomaterials Research Laboratory วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยแก๊สที่ใช้ในการศึกษาเบื้องต้นคือไอระเหยของแอลกอฮอล์ ซึ่งผลการทดลองเบื้องต้นปรากฏในบทที่ 4



รูปที่ 3.3 ระบบตรวจวัดแก๊สไอระเหยของแอลกอฮอล์

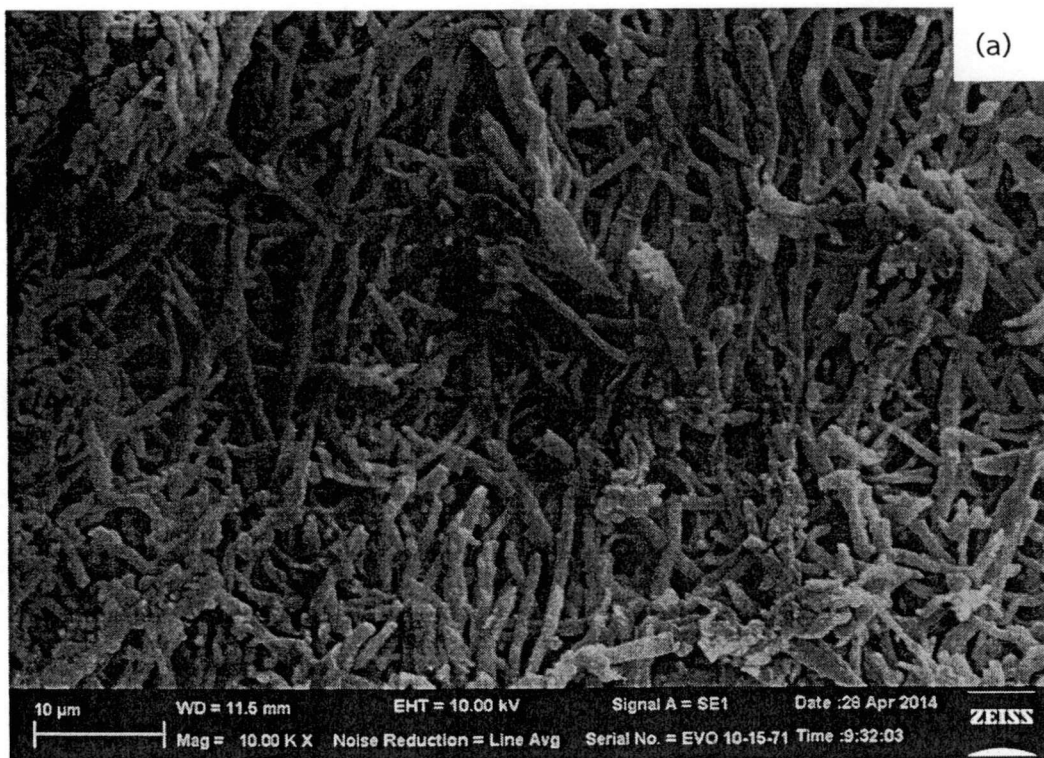
บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

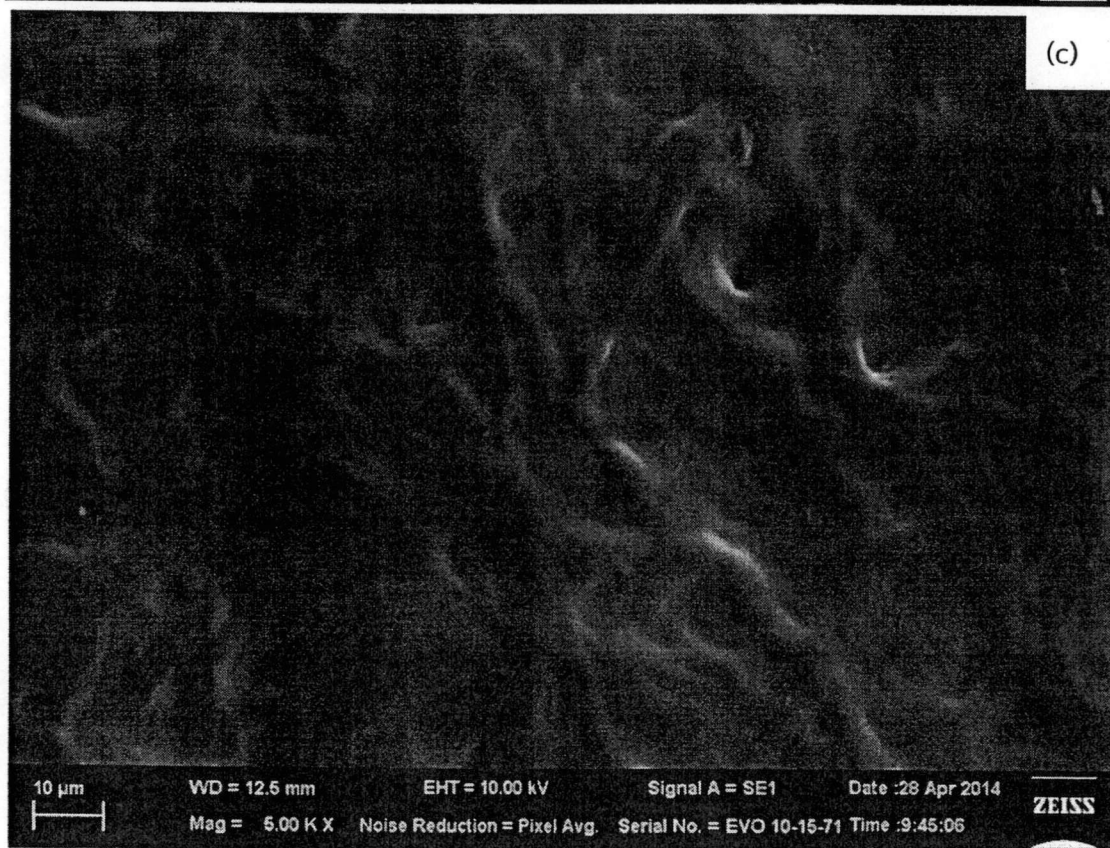
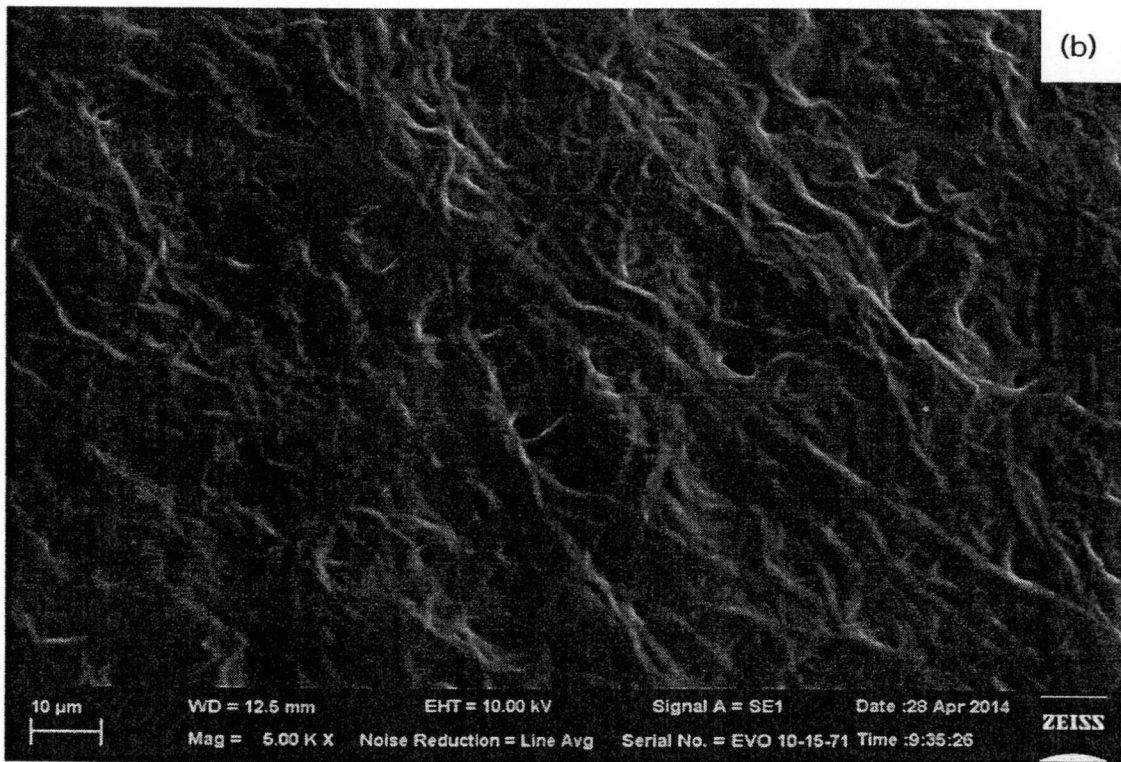
4.1 การศึกษาเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่การแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ในเวลาที่แตกต่างกัน

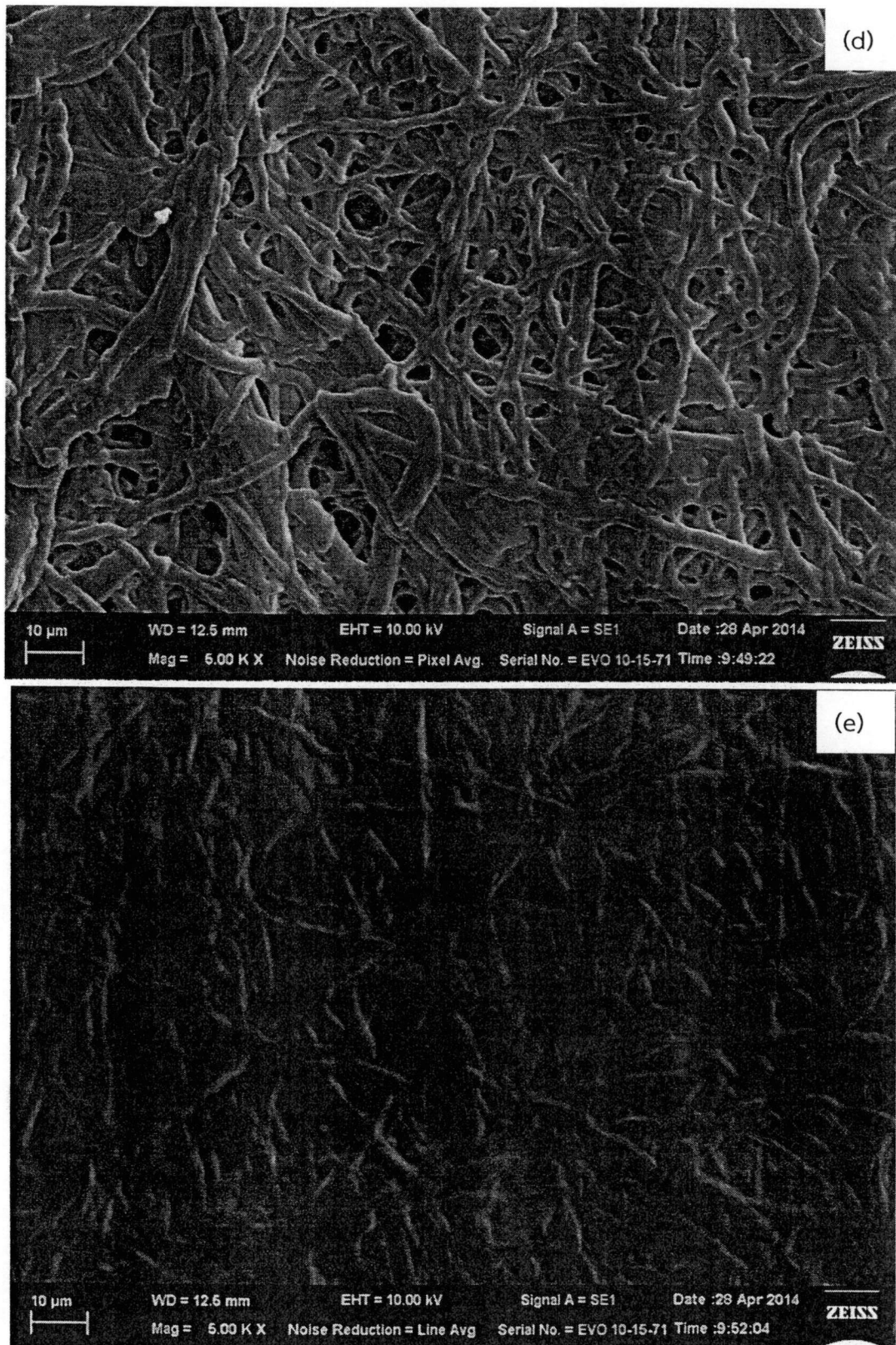
เนื่องจากเยื่อเปลือกไข่เป็นสารจำพวกอินทรีย์หลายประเภท จึงต้องทำการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เพื่อทำให้บริเวณพื้นผิวเกิดกลุ่มฟังก์ชันนอล (Functional groups) อาทิเช่น หมู่ OH และ COOH ที่จะสามารถช่วยในการก่อตัวของโครงสร้างทินออกไซด์ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งเราจะพบว่า เมื่อทำการแช่เยื่อเปลือกไข่ในไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ที่เวลา 0, 4, 8, 12, 18, 20 และ 24 ชั่วโมง จากภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่ จากรูปที่ 4.1 พบว่า ตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นเส้นใยเชื่อมต่อกัน เมื่อเพิ่มเวลาในการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ จะสังเกตว่า เส้นใยมีการขยายตัวและซ้อนทับกันจนกระทั่งเกิดการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อใช้เวลาในการแช่มากเกินไป ดังนั้นจึงสรุปว่า เวลาในการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่ดีที่สุดคือประมาณ 12 ชั่วโมง ซึ่งโครงสร้างของเยื่อเปลือกไข่ที่เป็นเยื่อเปลือกไข่ยังคงอยู่ไม่เปลี่ยนแปลงไป เหมาะสมสำหรับที่จะนำไปเป็นแม่แบบในการก่อตัวของทินออกไซด์ต่อไป



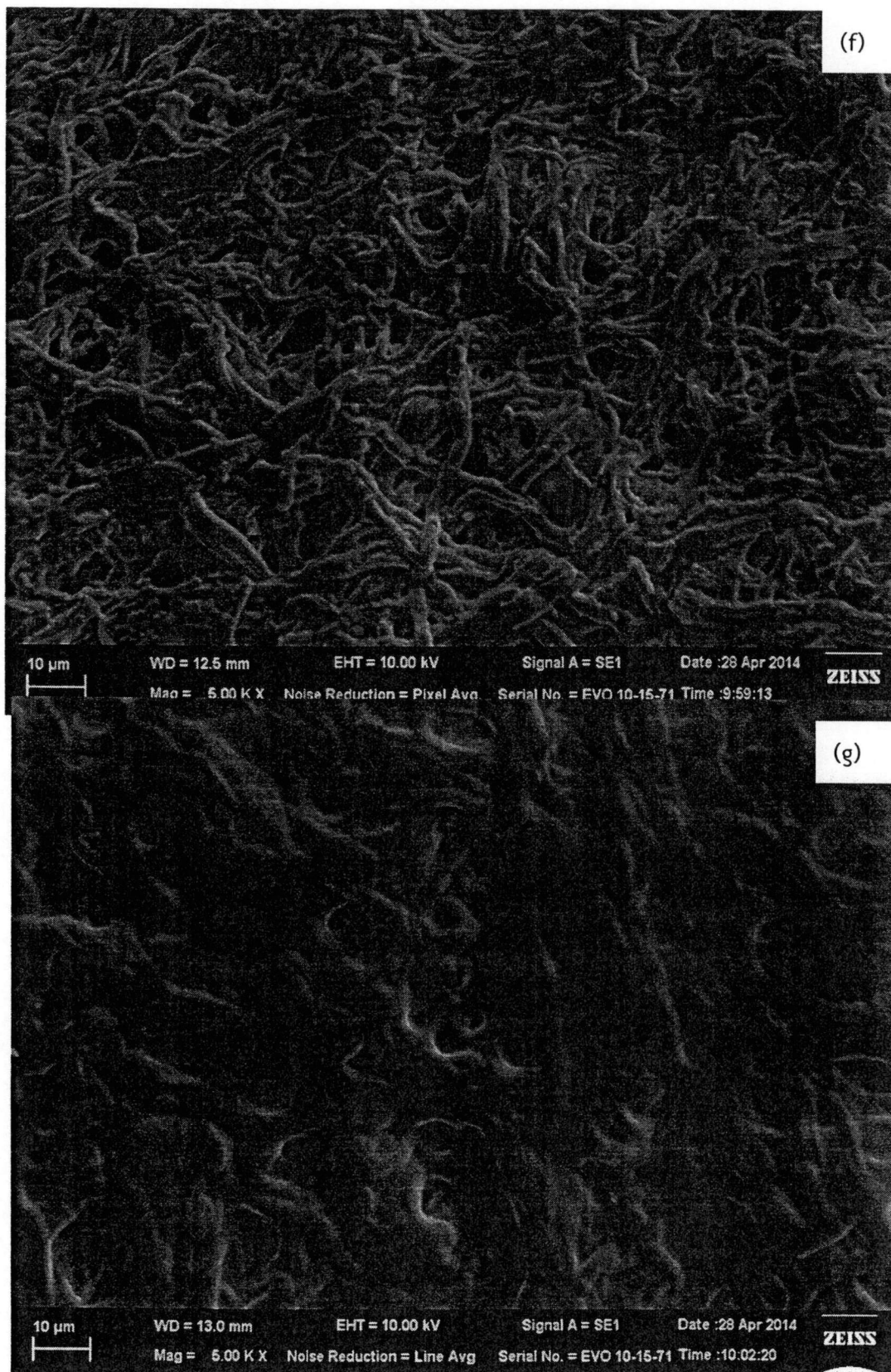
รูปที่ 4.1 ลักษณะของเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่ โดยการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เป็นเวลา (a) 0 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 18 ชั่วโมง (f) 20 ชั่วโมง (g) 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.1 (ต่อ) ลักษณะของเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่โดยการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เป็นเวลา 0 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 18 ชั่วโมง (f) 20 ชั่วโมง (g) 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.1 (ต่อ) ลักษณะของเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไซโตเจนเพอร์ออกไซด์เป็นเวลา (a) 0 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 18 ชั่วโมง (f) 20 ชั่วโมง (g) 24 ชั่วโมง

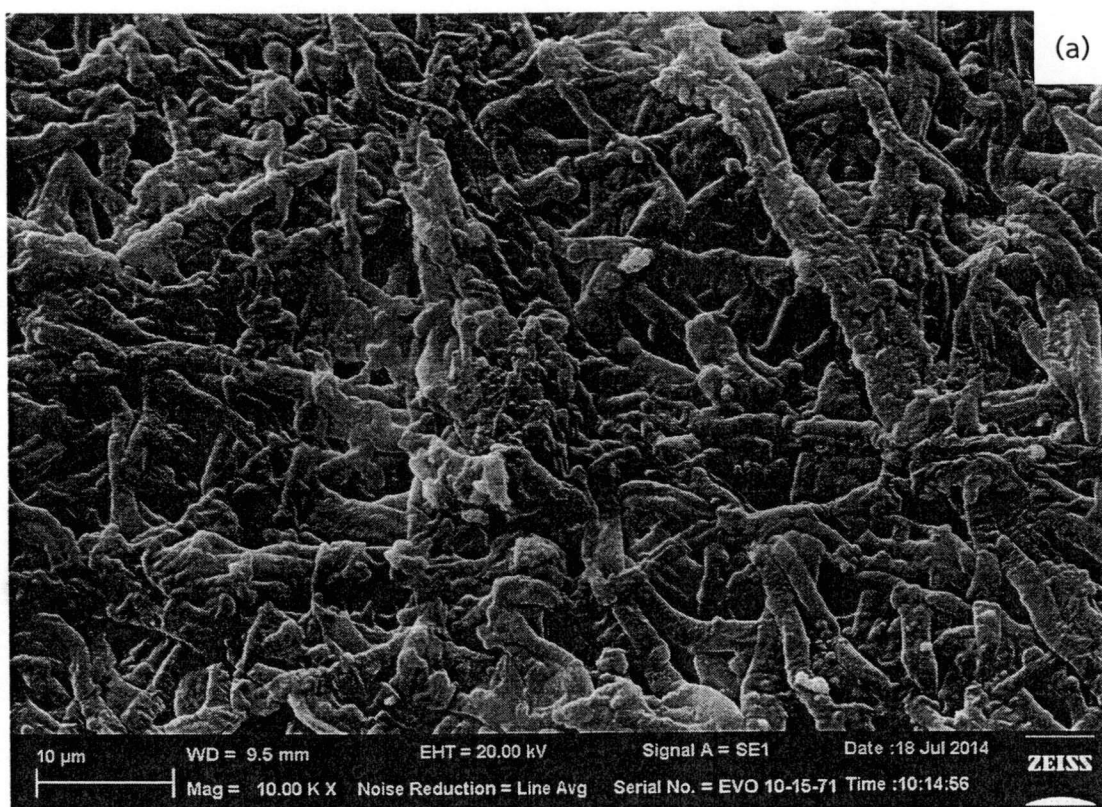


รูปที่ 4.1 (ต่อ) ลักษณะของเส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่โดยการแช่ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์เป็นเวลา (a) 0 ชั่วโมง (b) 4 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 18 ชั่วโมง (f) 20 ชั่วโมง (g) 24 ชั่วโมง

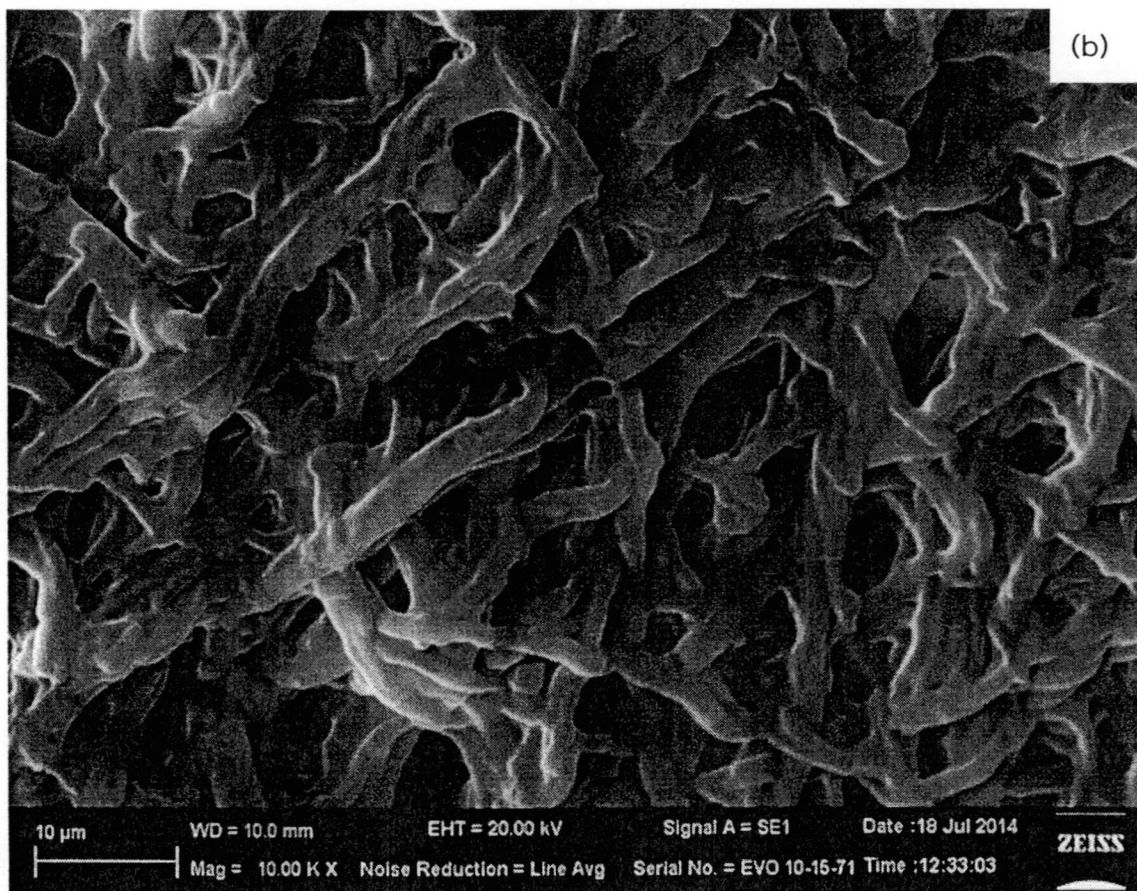
4.2 การศึกษาเวลาให้การแช่เยื่อเปลือกไข่ในที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ ภายใต้เงื่อนไข การแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้นของ SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที โดยพบว่า ทिनออกไซด์มีการเกาะตัวบนผิวของเยื่อเปลือกไข่คล้ายเคลือบลงบนเยื่อเปลือกไข่ ทินออกไซด์มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน บางส่วนมีลักษณะเป็นเกร็ดเล็กๆ มีช่องว่างระหว่างเส้นใยค่อนข้างมาก แต่ก็มีบางส่วนที่ซ้อนทับกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (a) เมื่อมีการเพิ่มเวลาแช่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า การเกาะตัวของทินออกไซด์บนผิวของเยื่อเปลือกไข่คล้ายกับการเคลือบลงบนผิวของแม่แบบ เส้นใยมีลักษณะซ้อนทับกัน บางเส้นมีลักษณะเชื่อมโยงกันจนเกือบเป็นเนื้อเดียวกันจนทำให้ช่องว่างระหว่างเส้นใยเกิดขึ้นน้อยมาก รูปร่างทินไดออกไซด์ที่ปรากฏมีรูปร่าง และ ขนาดที่ได้ไม่ชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (b)



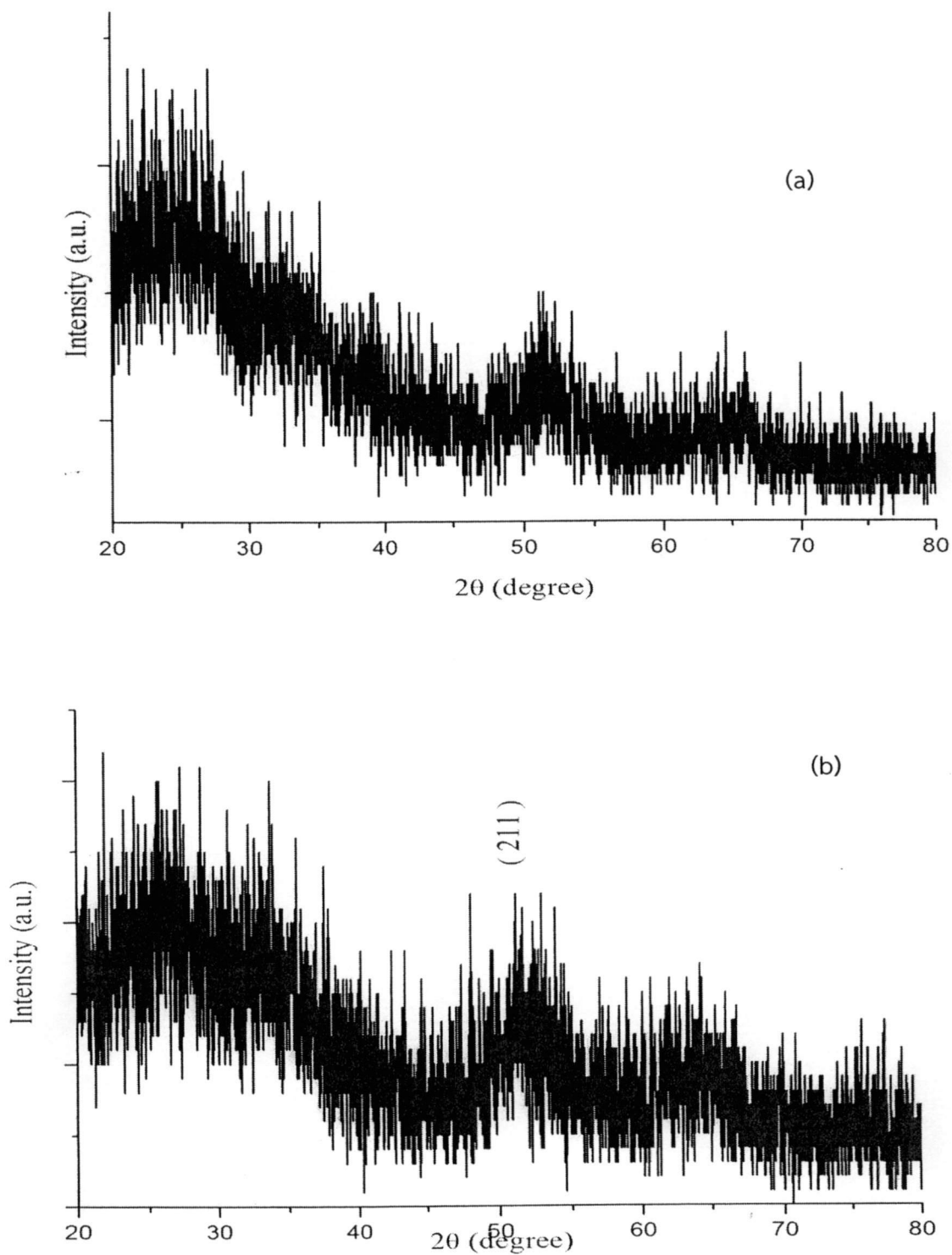
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่ กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 เป็นเวลา (a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 (ต่อ) โครงสร้างของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้น SnCl_4 เป็นเวลา (a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง

4.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

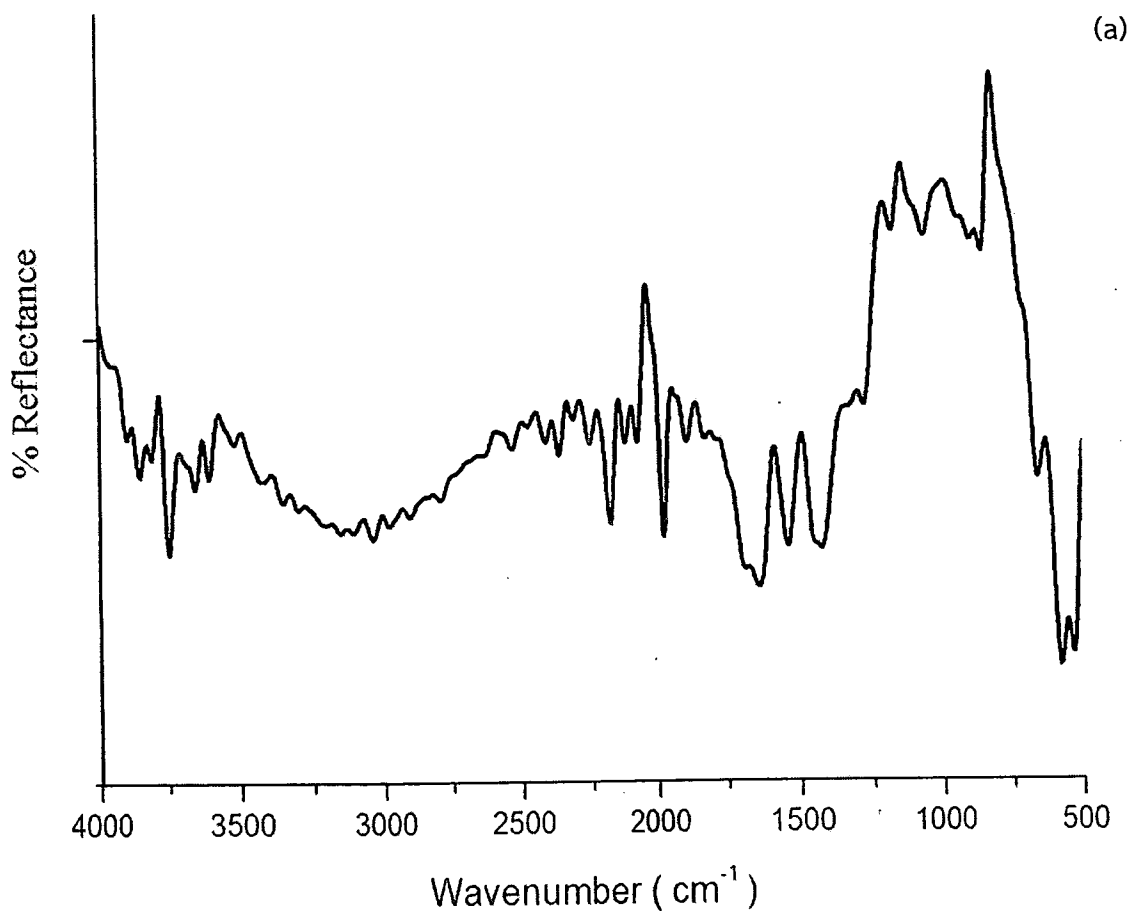
กราฟการวิเคราะห์ XRD ของ ตัวอย่างโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไซเป็นแม่แบบ ภายใต้เงื่อนไข การแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้นของ SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ค่อนข้างเล็กมาก จนเกือบจะมีลักษณะเป็นกึ่งอสัณฐาน (Amorphous) เมื่อเพิ่มเวลาแช่เป็น 24 ชั่วโมง ทिनออกไซด์ จะเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จาก พบสัญญาณของทินออกไซด์ที่เด่นชัดที่มุมเลี้ยวเบน 2θ ปรากฏที่มุม 52.05° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (211) ของ SnO_2 โครงสร้างแบบ Tetragonal Rutile ดังแสดงในรูปที่ 4.3



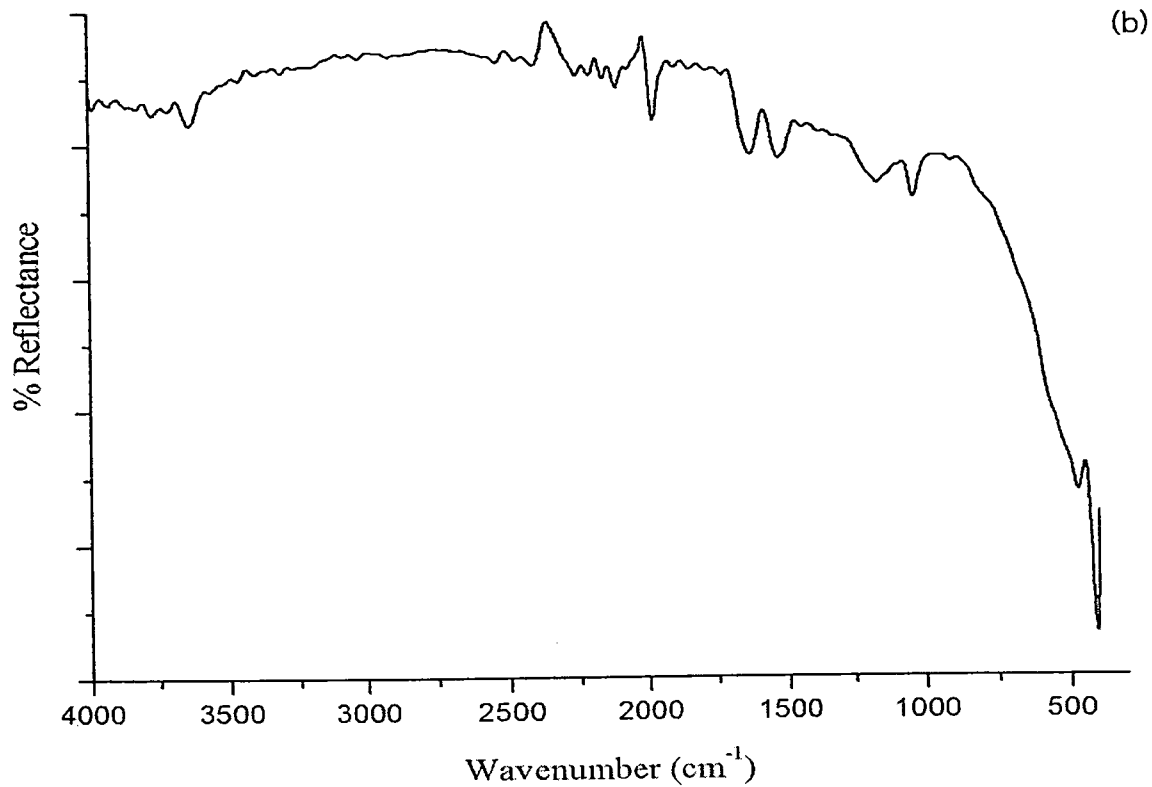
รูปที่ 4.3 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไซในสารตั้งต้น SnCl_4 เป็นเวลา (a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง

4.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

กราฟการวิเคราะห์ FT-IR ของ ตัวอย่างโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ ภายใต้เงื่อนไข การแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้นของ SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที พบว่า ปรากฏลักษณะในทิศทางแนวเดียวกัน คือ ปรากฏสัญญาณดูดกลืนที่ 500 cm^{-1} ถึง 600 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะของกลุ่มโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นโครงสร้างของพันธะระหว่างทึนกับออกซิเจน (Sn-O) แสดงถึงการเกิดและการมีอยู่ของอนุภาค SnO_2 โดยสัญญาณดังกล่าวมีค่าเด่นชัดขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการแช่เยื่อเปลือกไข่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงปริมาณที่เพิ่มขึ้นของอนุภาคของ SnO_2 ตามเวลาแช่ที่เพิ่มขึ้น และสัญญาณการดูดกลืนของเยื่อเปลือกไข่ที่ 3500 และ 3700 cm^{-1} โดยมีการแลกเปลี่ยนประจุระหว่างแอมโมเนียมกับไนโตรเจน โดยขึ้นกับค่าความเป็นกรดและด่าง



รูปที่ 4.4 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 เป็นเวลา (a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง

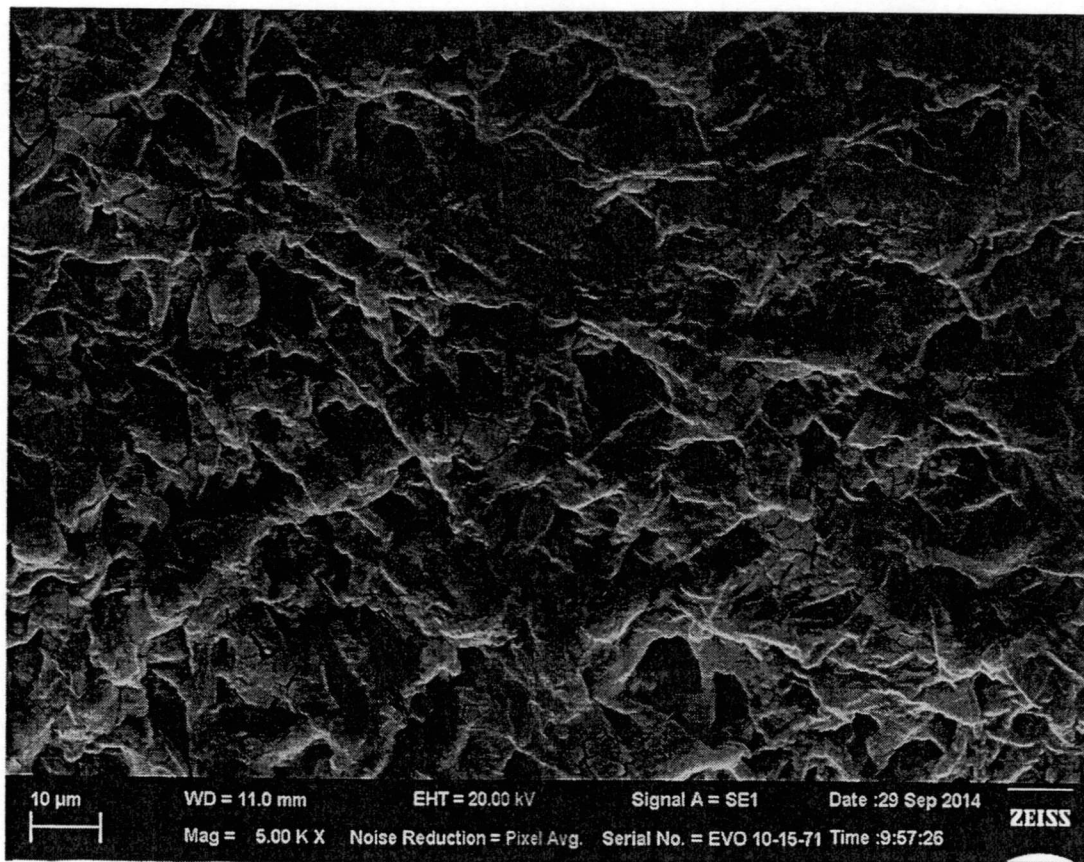


รูปที่ 4.4 (ต่อ) กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 เป็นเวลา (a) 8 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง

4.3 การศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้นของทินที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ

4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

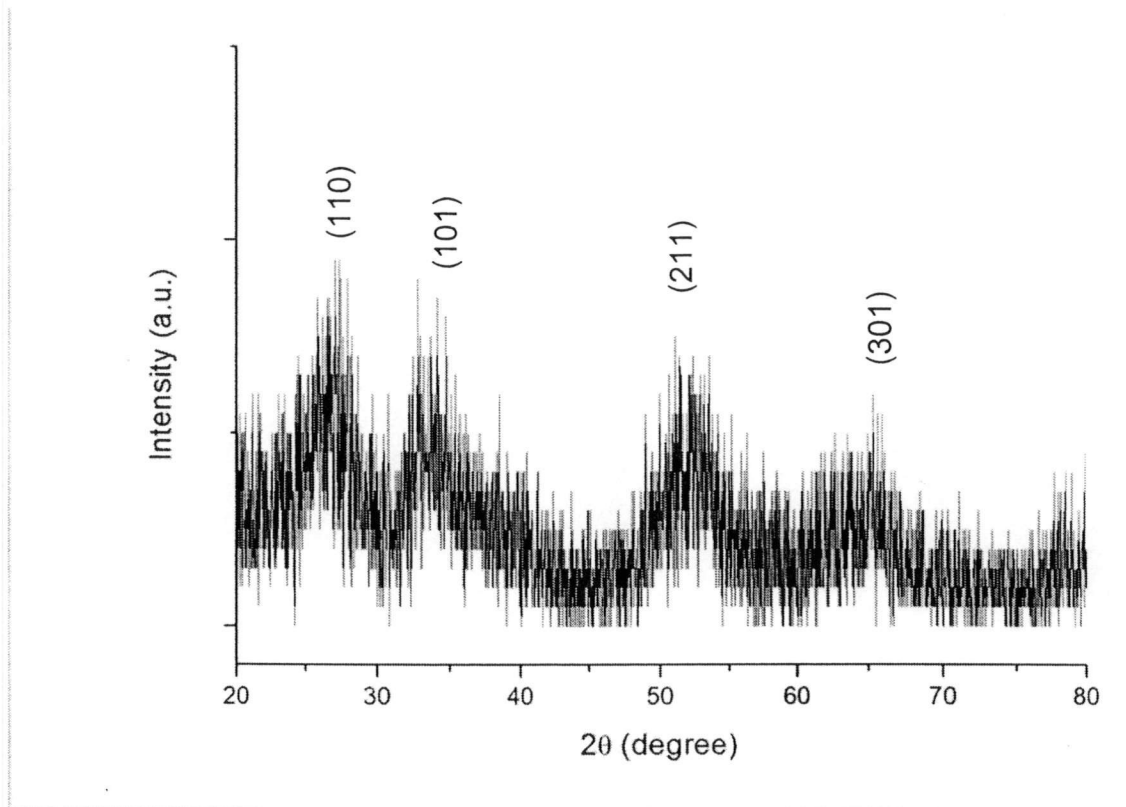
ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.1 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.2 (b) ซึ่งใช้ความเข้มข้นสารตั้งต้น SnCl_4 0.05 M พบว่า ทินออกไซด์มีการเกาะตัวบนผิวของเยื่อเปลือกไข่ และปริมาณอนุภาคที่เกาะติดมีจำนวนเพิ่มขึ้น จนทำให้อนุภาคเหล่านี้มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อน และมีขนาดใหญ่ และมีบางส่วนเกาะตัวกันเป็นแพ จนส่งผลให้ขนาดของช่องว่างระหว่างเส้นใยลดลง รวมถึงเส้นใยมีการซ้อนทับกันเป็นจำนวนมาก จนมีบางส่วนเสียรูปร่างไป



รูปที่ 4.5 โครงสร้างของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.1 M

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

กราฟการวิเคราะห์ XRD ของ ตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจาก เยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.1 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.6 เมื่อเปรียบเทียบกับ รูปที่ 4.3 (b) ซึ่งใช้ความเข้มข้นสารตั้งต้น SnCl_4 0.05 M พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ค่อนข้าง เล็กมาก แต่มีขนาดใหญ่กว่ากรณีที่ใช้ความเข้มข้น 0.05 M และพบยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดที่แสดง ถึงความเป็นผลึกของทินออกไซด์ คือ มุมเลี้ยวเบน 2θ ปรากฏที่มุม 26.5° , 33.9° , 52.0° และ 65.5° ซึ่ง สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (110), (101), (211) และ (301) ตามลำดับ ซึ่งลักษณะของสัญญาณมีความ กว้างของสัญญาณค่อนข้างมากแสดงถึงลักษณะผลึกที่มีขนาดของโครงผลึกในระดับนาโนเมตร แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จะส่งผลต่อการก่อตัวของผลึกของ SnO_2 ได้ดียิ่งขึ้น

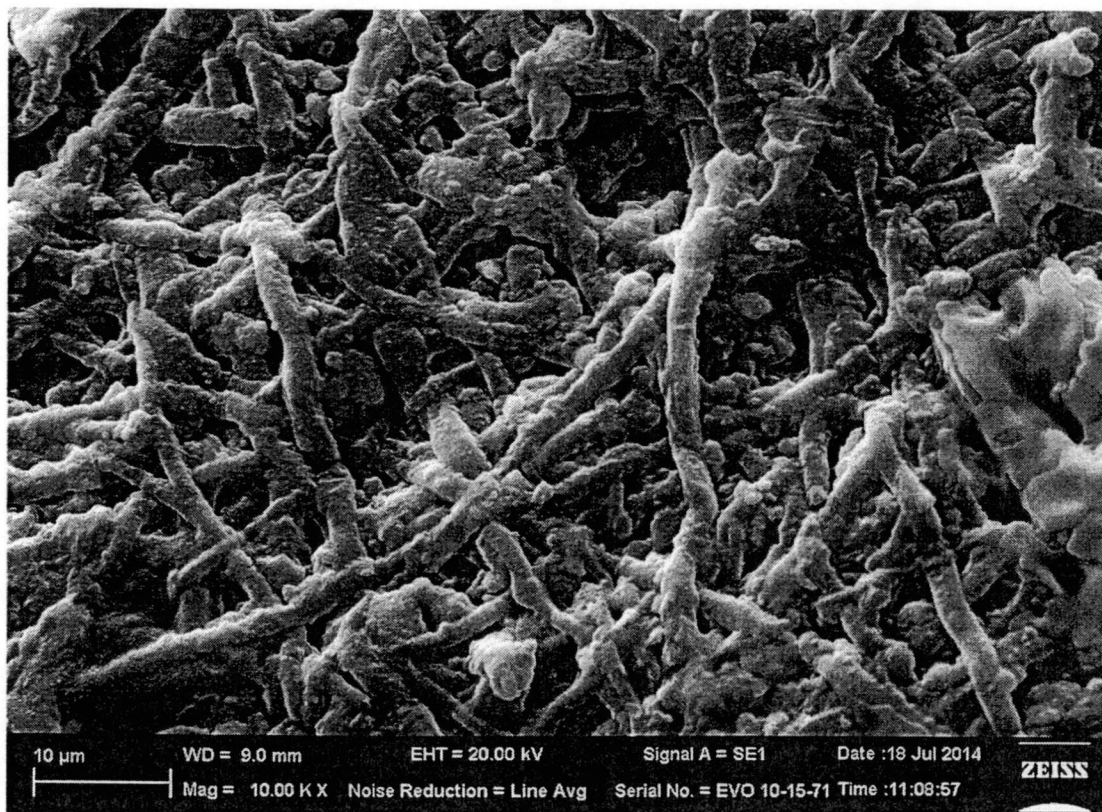


รูปที่ 4.6 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO₂/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 2 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl₄ ความเข้มข้น 0.1 M

4.4 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งส่งผลต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ SnO₂ ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ

4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

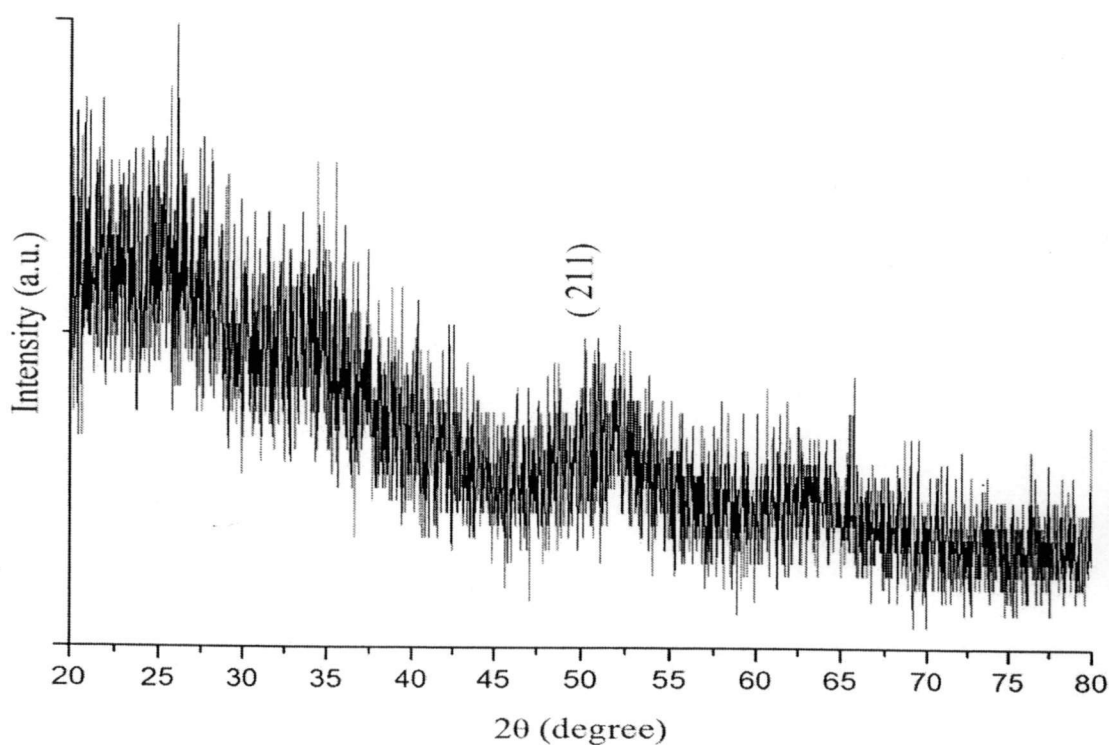
ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO₂ โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl₄ ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 4 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับ รูปที่ 4.2 (b) พบว่าลักษณะของหินออกไซด์เป็นก้อน บางส่วนมีรูปร่างที่ไม่ชัดเจน เกาะอยู่บนผิวของเยื่อเปลือกไข่ เส้นใยมีการซ้อนทับกันเป็นจำนวนมาก จนบางบริเวณแทบจะเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ช่องว่างระหว่างเส้นใยมีจำนวนน้อยมาก ซึ่งพอสรุปได้ว่าการให้เวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟนานขึ้นทำให้ปริมาณของผลึก SnO₂ มากขึ้นและมีขนาดเฉลี่ยที่ใหญ่ขึ้น



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M

4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

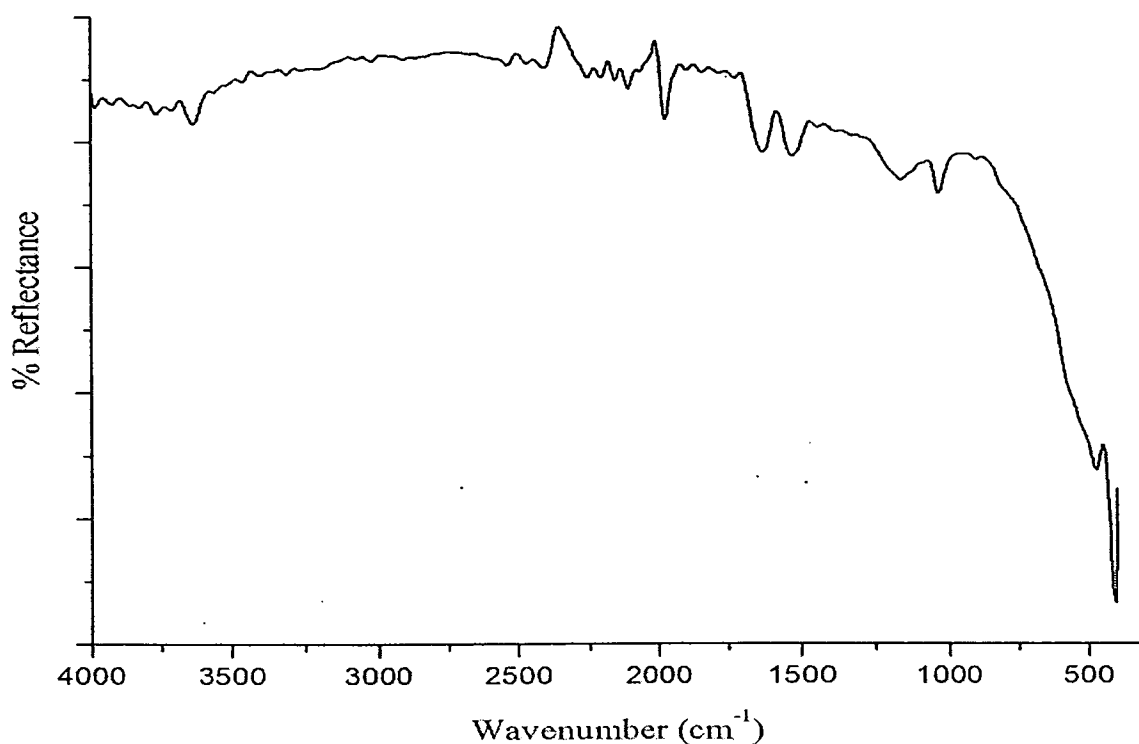
กราฟ XRD แสดงโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 4 นาที พบว่า และพบยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดที่แสดงถึงความเป็นผลึกของทินออกไซด์ คือ มุมเลี้ยวเบน 2θ ปรากฏที่มุม 52.05° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (211) ซึ่งใกล้เคียงกับผลการให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที และผลที่ได้จากกราฟ XRD จะมีผลที่สอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย SEM



รูปที่ 4.8 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที โดยใช้สารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M

4.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

กราฟ FT-IR ของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 4 นาที พบว่า มีลักษณะและแนวโน้มเดียวกับ กราฟในรูปที่ 4.4 (b) ซึ่งเป็นของสารตัวอย่างที่ใช้เวลาในการให้พลังงานไมโครเวฟ 2 นาที คือ ปรากฏค่าการดูดกลืนที่แสดงถึงพันธะของทินออกไซด์ที่ประมาณ 429 cm^{-1} และ 466 cm^{-1}

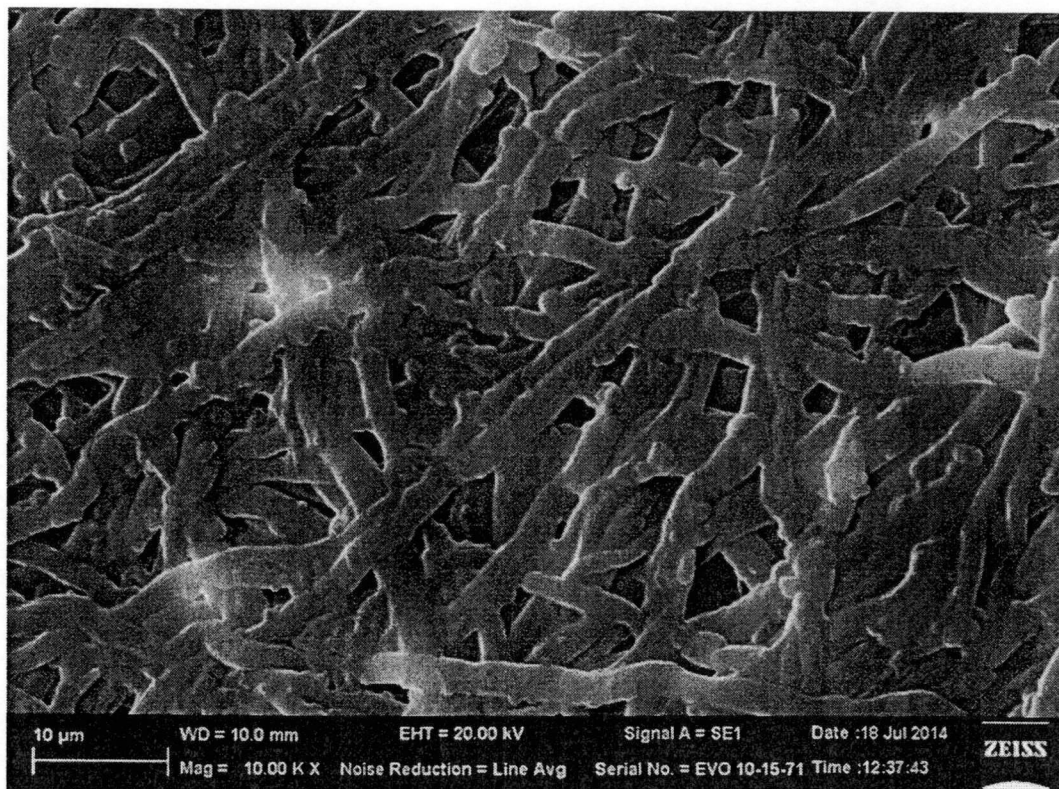


รูปที่ 4.9 การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO₂/ ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที

4.5 การศึกษาผลของกำลังของคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ต่อการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ SnO₂ โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ

4.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

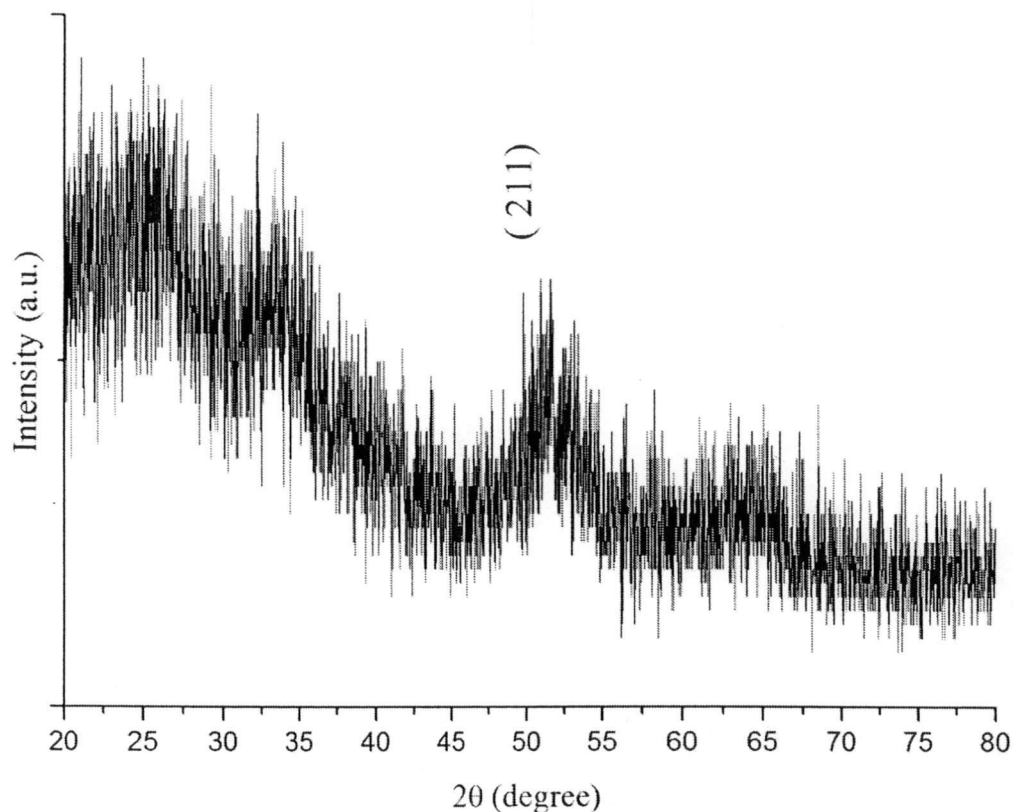
ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO₂ ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ ภายใต้เงื่อนไข เวลาแช่ 24 ชั่วโมง ความเข้มข้น 0.05 โมล คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 450 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที พบว่า ลักษณะของทินออกไซด์เป็นก้อน มีบางส่วนเป็นเกร็ด บางส่วนมีรูปทรงไม่แน่นอน มีขนาดทั้งเล็ก และ ขนาดใหญ่ เส้นใยมีการซ้อนทับกันจนเป็นเนื้อเดียวกันจนแทบไม่มีช่องว่างระหว่างเส้นใยอาจเป็นผลมาจากคลื่นไมโครเวฟที่มากเกินไป จนทำให้เยื่อเปลือกไข่เสียรูปทรง



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 2 นาที

4.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

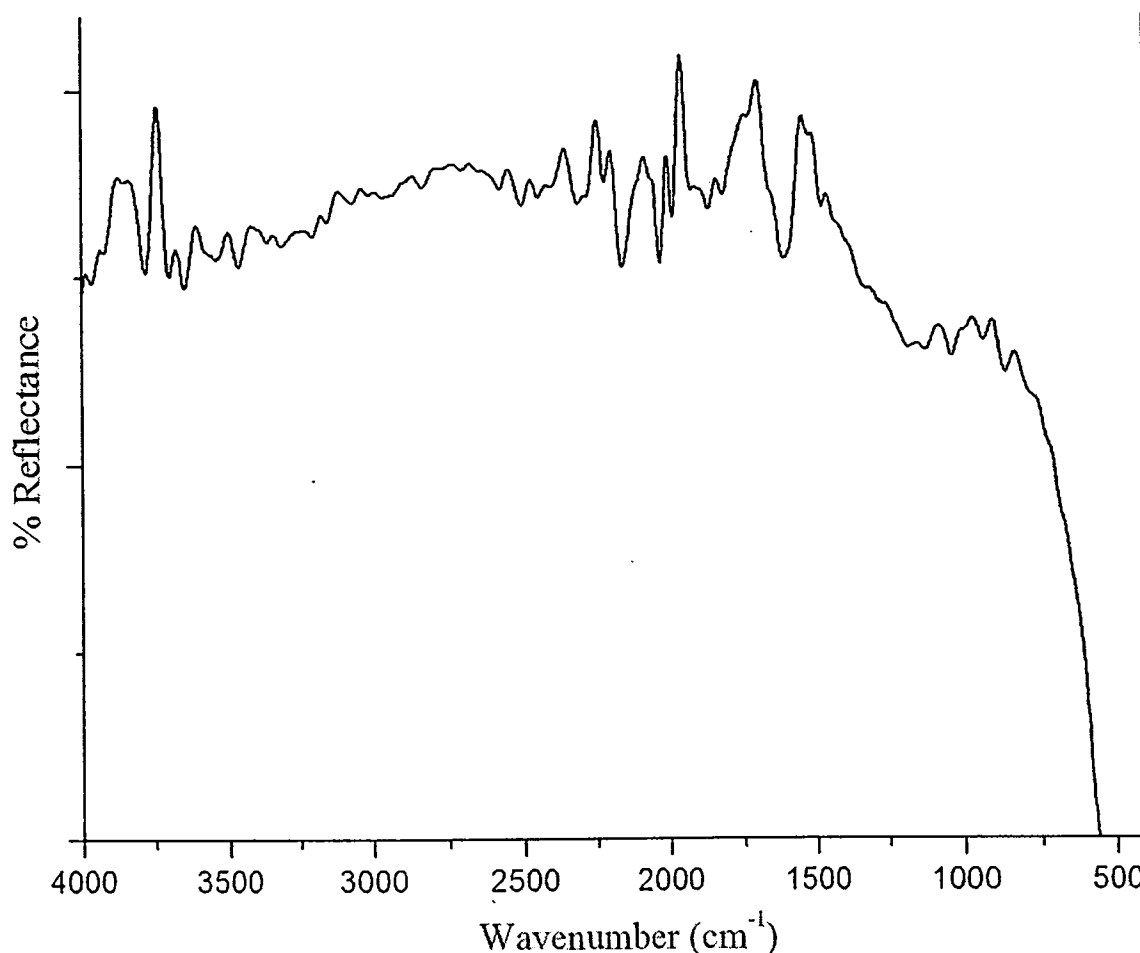
กราฟ XRD ของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 450 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที พบว่าจากลักษณะของสัญญาณ XRD แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ค่อนข้างเล็กมาก และพบสัญญาณของทินออกไซด์ที่เด่นชัด คือ มุมเลี้ยวเบน $2\theta = 52.05^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (211) ซึ่งใกล้เคียงกับผลของตัวอย่างที่ใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลัง 300 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที ฉะนั้นผลที่ได้จากกราฟ XRD จะมีผลไปในทิศทางเดียวกับผลจากภาพถ่าย SEM



รูปที่ 4.11 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ 2 นาที

4.5.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

กราฟ FT-IR ของสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ โดยการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 ความเข้มข้น 0.05 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และให้คลื่นไมโครเวฟซึ่งมีกำลัง 450 วัตต์ เป็นเวลา 2 นาที พบว่า มีลักษณะเดียวกับสัญญาณ FTIR ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยกำลังของไมโครเวฟ 300 วัตต์และใช้เวลา 2 นาที คือ ปรากฏค่าการดูดกลืนของทินออกไซด์ที่เด่นชัดที่ประมาณ 429 cm^{-1} และ 466 cm^{-1} และเมื่อเปรียบเทียบกันพบว่าค่าความเข้มของสัญญาณ FTIR มีค่าสูงขึ้น เมื่อเพิ่มกำลังของคลื่นไมโครเวฟ แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงของพันธะของ SnO_2 ที่เพิ่มขึ้นตามกำลังของคลื่นไมโครเวฟในระหว่างการเตรียม



รูปที่ 4.12 กราฟอินฟราเรดสเปกตรัมของ SnO_2/ESM โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์เป็นเวลา 2 นาที

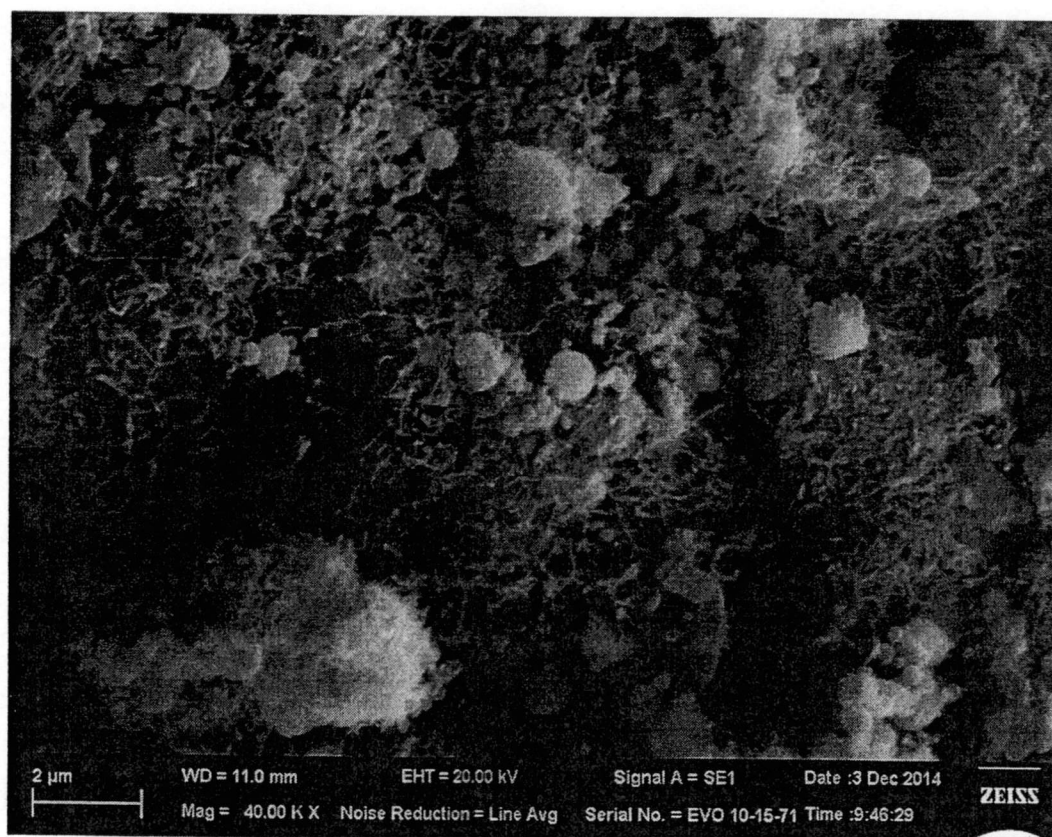
4.6 ผลการตรวจวัดแก๊สแอลกอฮอล์ของสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ

เมื่อทำการตรวจวัดไอระเหยของแอลกอฮอล์ โดยใช้สารประกอบ SnO_2 โดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบในทุกกรณีที่เตรียมได้ โดยใช้ระบบที่มีอยู่ พบว่าไม่สามารถตรวจวัดได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากระบบตรวจวัดที่มีอยู่ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ยังไม่เสร็จสมบูรณ์ กล่าวคือยังไม่สามารถทำการวัดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องได้ ซึ่งโดยปกติ SnO_2 จะสามารถทำงานตรวจวัดแก๊สได้ เมื่ออยู่ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทีมผู้วิจัยจึงได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบผสมของ SnO_2/CNT ขึ้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งเชื่อว่าสารประกอบผสมของ SnO_2/CNT จะสามารถเป็นวัสดุตรวจวัดแก๊สได้ที่อุณหภูมิต่ำได้จากการทำงานร่วมกันระหว่าง SnO_2 และ CNT ซึ่งผลการสังเคราะห์และการตรวจวัดแก๊สเบื้องต้นอยู่ในหัวข้อถัดไป

4.7 สาร SnO₂ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ

4.7.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะโครงสร้างของวัสดุผสมทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมด้วยคลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์เป็นเวลา 4 นาที จะพบว่า อนุภาคของทินออกไซด์จะเกิดขึ้นบริเวณผิวของท่อนาโนคาร์บอน เส้นใยมีการซ้อนทับกัน บางบริเวณทินออกไซด์มีการเกาะตัวรวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ จนทับช่องว่างระหว่างระหว่างเส้นใย รวมถึงมีท่อนาโนคาร์บอนบางส่วนเกาะตัวกันเองและบางส่วนขาดออกเป็นเส้นเล็กๆ เนื่องจากโดนคลื่นความร้อนของไมโครเวฟ รูปร่างอนุภาคของทินออกไซด์มีรูปร่างเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีการรวมตัวกันและขนาดที่ไม่แน่นอน

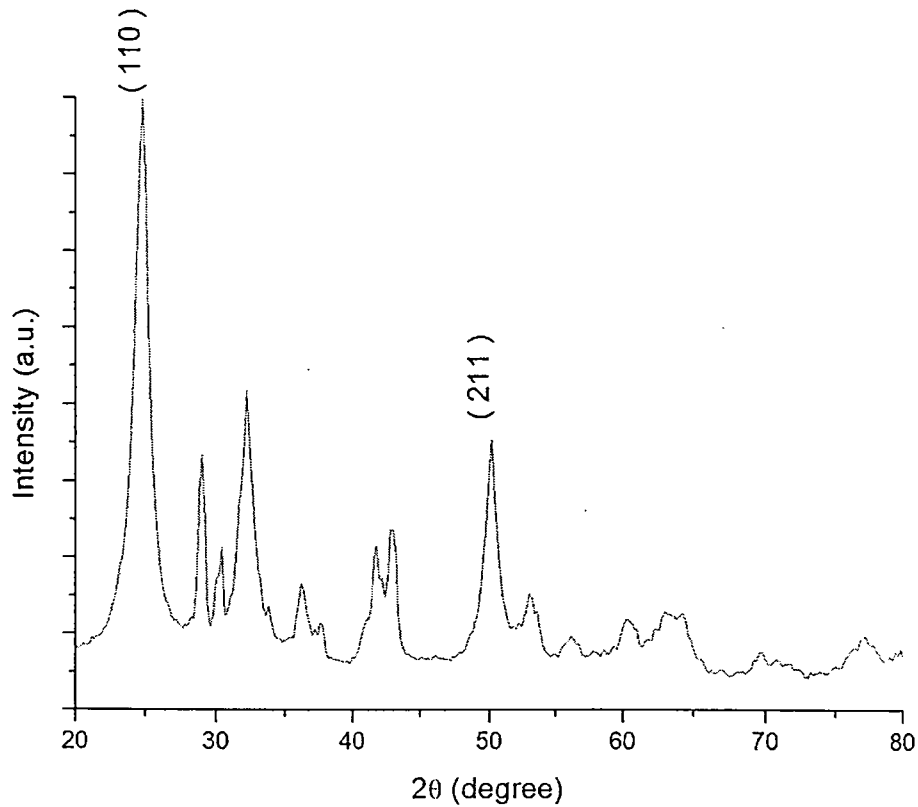


รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของวัสดุผสมอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที

4.7.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

กราฟการวิเคราะห์ XRD ของ ตัวอย่างวัสดุทินออกไซด์กับผสมท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์เป็นเวลา 4 นาที พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ดี สังเกตได้จาก พีคที่มีขนาดสูงและแหลม โดยทินออกไซด์ที่ปรากฏเป็นทินออกไซด์โครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) พบมุมเลี้ยวเบนที่

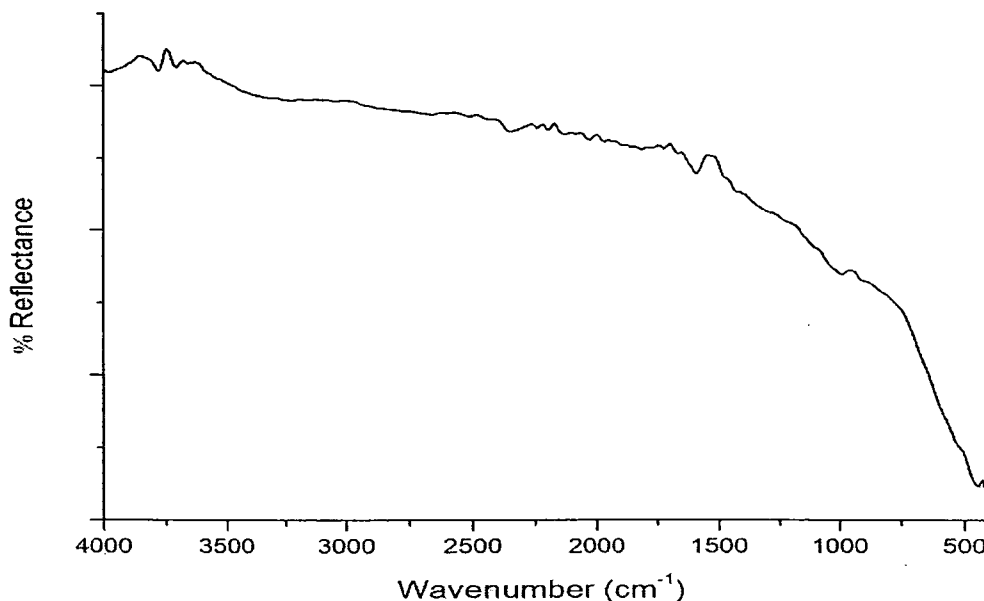
เด่นชัด ปรากฏตรงกับระนาบ (110), (211), ตามลำดับ แต่ก็ยังมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ไม่ชัดเจน แต่มีขนาดที่ชัดเจนมากกว่าทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนโดยใช้เส้นใยธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ



รูปที่ 4.14 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที

4.7.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)

กราฟการวิเคราะห์ FT-IR ของ ตัวอย่างทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์ 4 นาที พบว่า ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนของทินออกไซด์ที่ 500 cm^{-1} ถึง 600 cm^{-1} ซึ่งเป็นโครงสร้างของพันธะระหว่างทินกับออกซิเจนแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของอนุภาค SnO_2

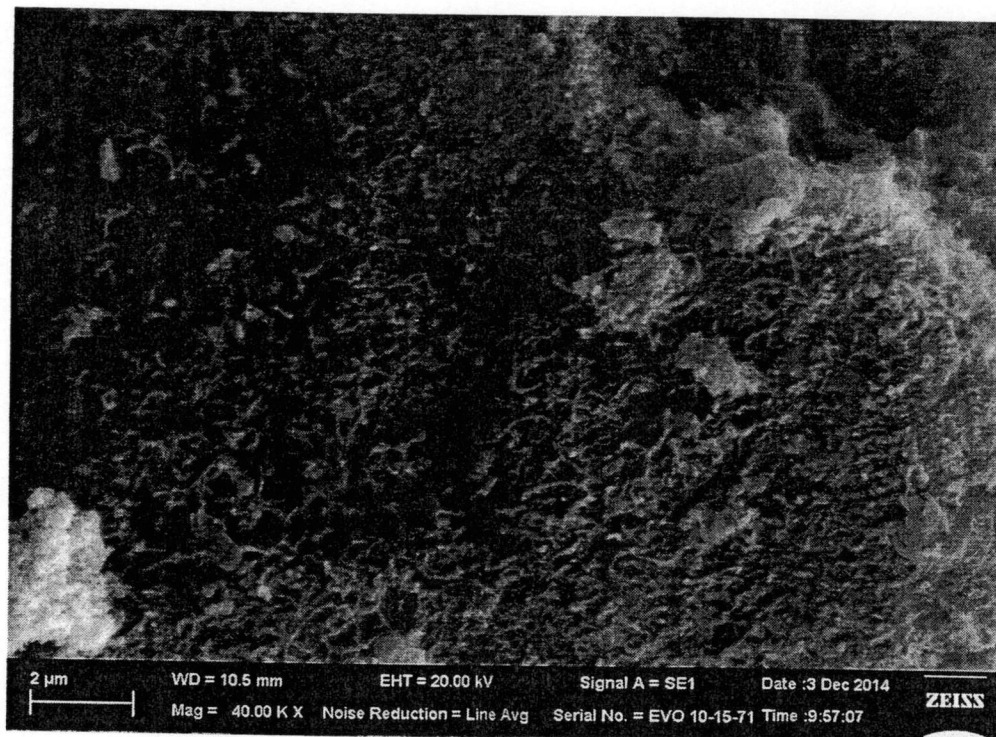


รูปที่ 4.15 กราฟอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของวัสดุผสมอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที

4.8 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้คลื่นไมโครเวฟต่อสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ

4.8.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

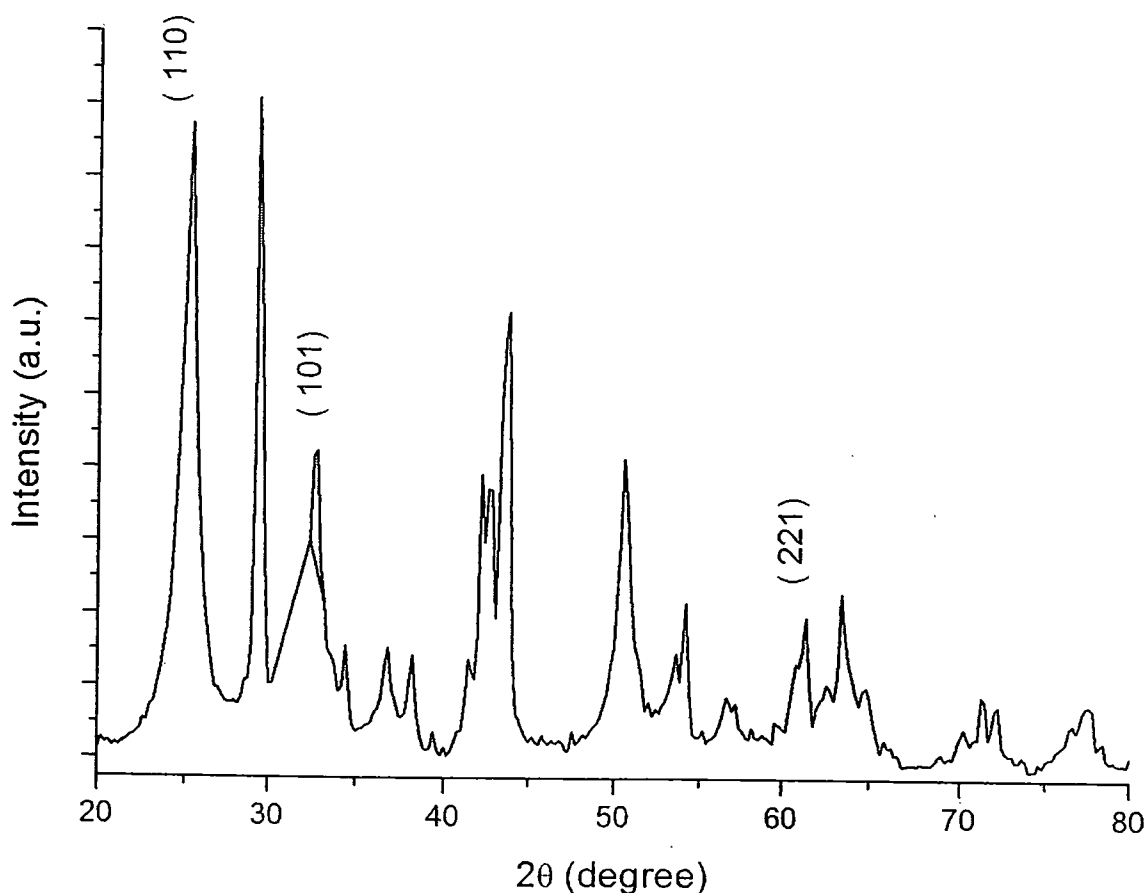
รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่าย SEM ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างตัวอย่างทินออกไซด์กับผสมท่อนาโนคาร์บอนโดยการเพิ่มเวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์เป็นเวลา 6 นาที จะพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนมีการขาดจากกันเป็นเส้นใยที่มีขนาดสั้น เนื่องมาจากการเพิ่มเวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟเป็นเวลานานขึ้น อาจส่งผลกระทบต่อท่อนาโนคาร์บอนและส่งผลต่ออนุภาคทินออกไซด์ทำให้มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับที่เวลา 2 นาที แต่มีเกาะบนผิวของท่อนาโนคาร์บอนน้อยลง และมีการเกาะตัวกันเองมากขึ้น ซึ่งมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน บางส่วนมีรูปร่างไม่ชัดเจน บางส่วน มีลักษณะเป็นก้อน



รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที

4.8.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

รูปที่ 4.17 แสดงกราฟ XRD ของตัวอย่างวัสดุผสมทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนโดยการเพิ่มเวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์เป็น 6 นาที พบว่า ทินออกไซด์ที่ความเป็นผลึกที่ดีมากกว่าที่เวลา 4 นาที โดยทินออกไซด์ที่ปรากฏมีโครงสร้างแบบเตตระโกลอนอล พบมุมเลี้ยวเบนที่เด่นชัดปรากฏตรงกับระนาบ (110), (101), (211) และสัญญาณการเลี้ยวเบนรองอื่น ๆ ของ SnO_2 และของท่อนาโนคาร์บอน แต่มีบางส่วนยังไม่สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นทินออกไซด์ได้สมบูรณ์แบบ เพราะยังมีหมู่ไฮดรอกซิลหลงเหลืออยู่ เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟอาจจะยังไม่สามารถทำให้เปลี่ยนโครงสร้างได้โดยสมบูรณ์แบบ

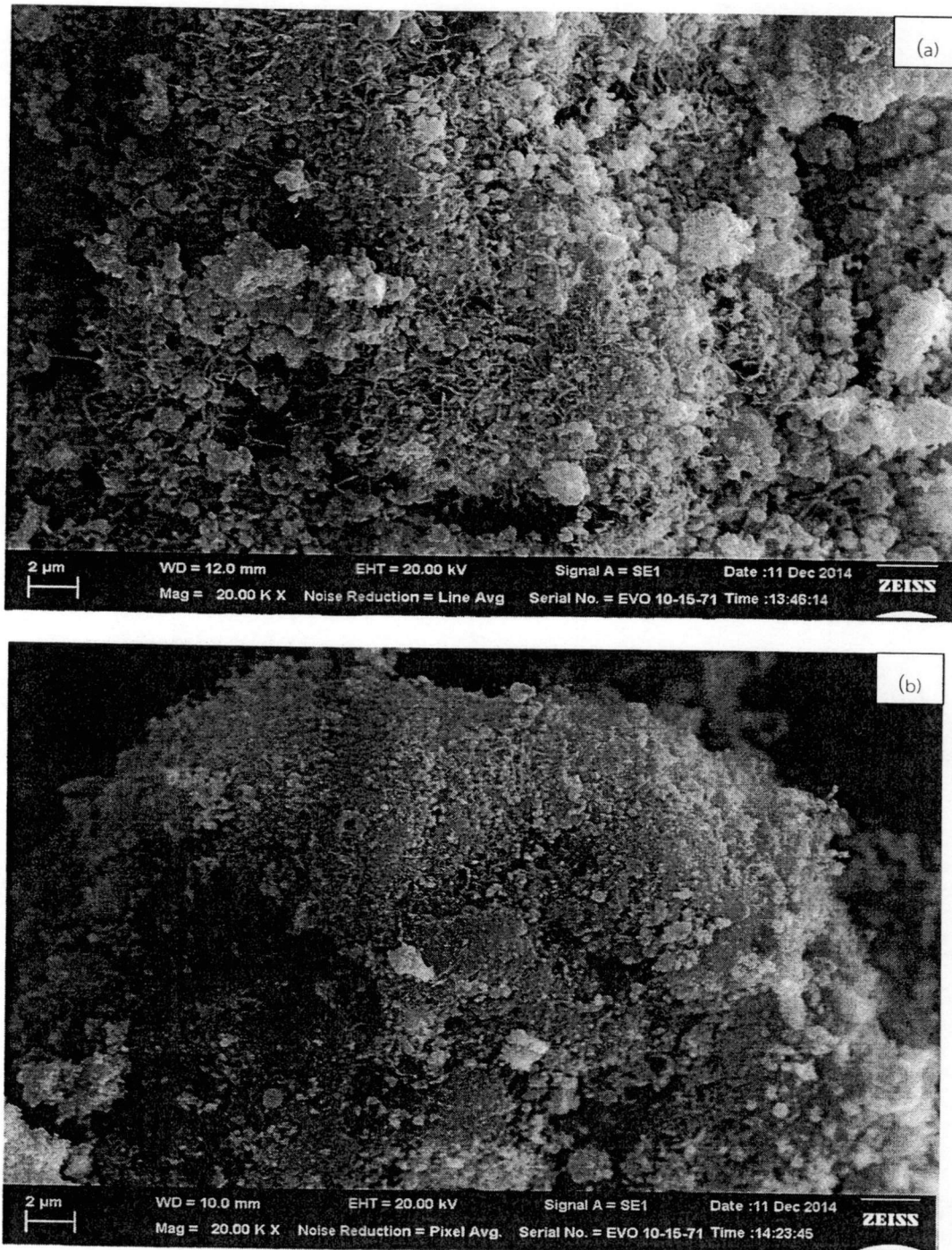


รูปที่ 4.17 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที

4.9 การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาต่อลักษณะของสารประกอบออกไซด์ของ SnO_2 ที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ

4.9.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

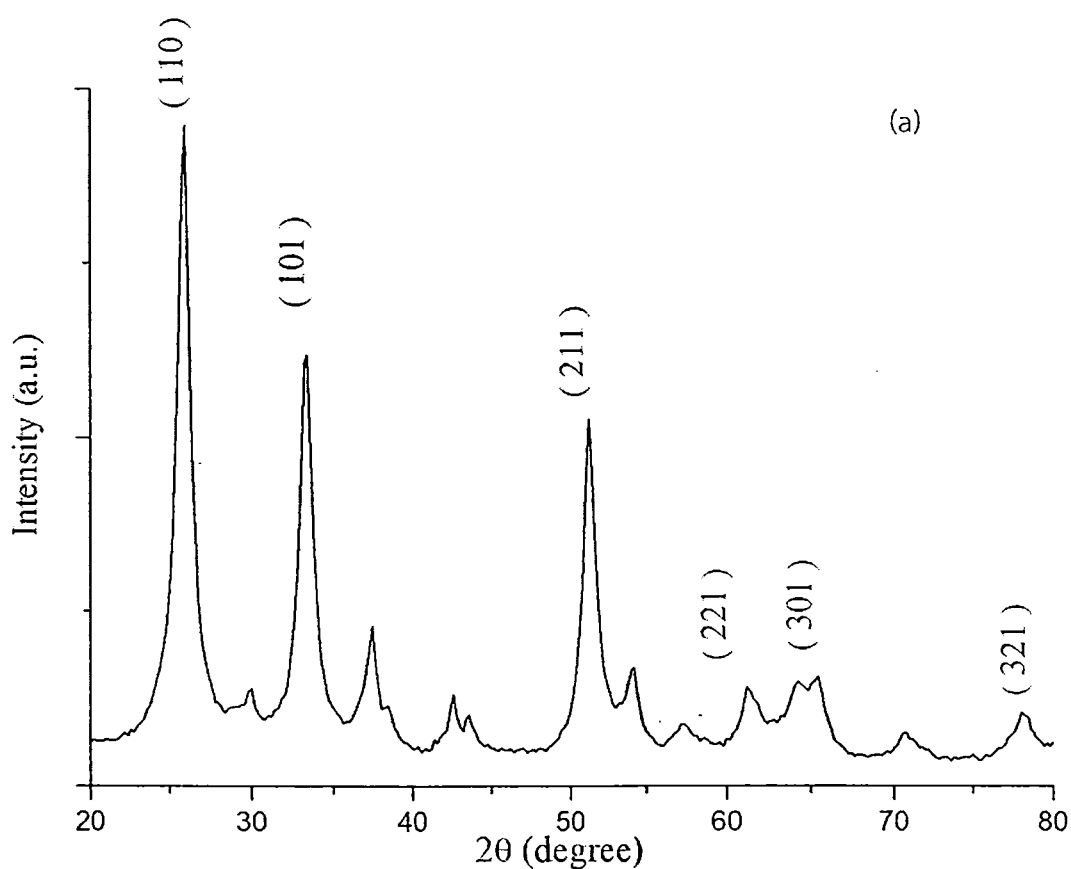
รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างของวัสดุผสมทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนโดยการให้คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์ 4 นาที แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะพบว่า ทินออกไซด์มีการเกาะบนผิวของท่อนาโนคาร์บอนมากขึ้น อนุภาคทินออกไซด์ที่ได้มีขนาดเล็กแต่ยังมีบางส่วนที่เป็นกลุ่มก้อน และ บางส่วนยังที่รูปร่างไม่แน่นอน ช่องว่างระหว่างเส้นใยมีขนาดเล็กลง เนื่องจากอนุภาคของทินออกไซด์มีขนาดเล็ก ทำให้เกาะที่ผิวของท่อนาโนคาร์บอนได้มากขึ้นและทินออกไซด์บางส่วนมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนบ้าง ทำให้ไม่มีช่องว่างระหว่างเส้นใย แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 700 องศาเซลเซียส จะพบว่า ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดสั้นลงและเปลี่ยนรูปร่าง มีการขาดออกจากกันเป็นเส้นเล็กอาจเป็นผลมาจากการเผาที่อุณหภูมิสูง และอนุภาคของทินออกไซด์มีขนาดเล็ก



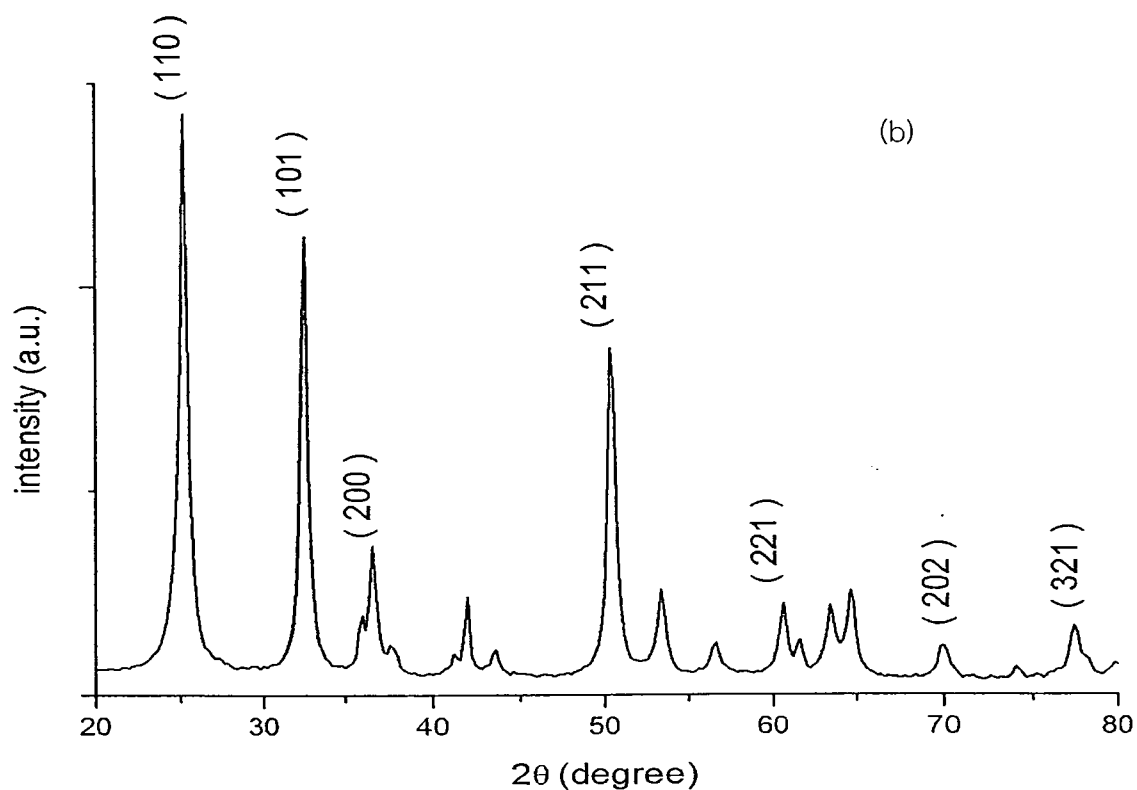
รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส

4.9.2 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

กราฟ XRD ของตัวอย่างวัสดุผสมทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนโดยการให้คลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์เป็นเวลา 4 นาที แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะพบว่า ทินออกไซด์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ซึ่งขนาดผลึกของทินออกไซด์มีค่าประมาณ 6.98 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อทำการเผา ทินออกไซด์จะมีการเปลี่ยนโครงสร้าง ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลงเหลืออยู่ ซึ่งต่างจากการให้คลื่นไมโครเวฟที่ 300 วัตต์ 4 นาที แต่ไม่มีการเผาที่โครงสร้างของทินออกไซด์ยังมีการเปลี่ยนที่ไม่สมบูรณ์ โดยจะพบมุมเลี้ยวเบนที่เด่นชัดปรากฏตรงกับระนาบ (110), (101), (211), (221), (301), (202), (321) ซึ่งเป็นเฟสหลักของทินออกไซด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 700 องศาเซลเซียส มีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นประมาณ 12.4 นาโนเมตร ซึ่งระนาบที่พบจะมีระนาบเดียวกันกับการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่ดีขึ้นของอนุภาคทินออกไซด์หลังผ่านการเผา Calcination



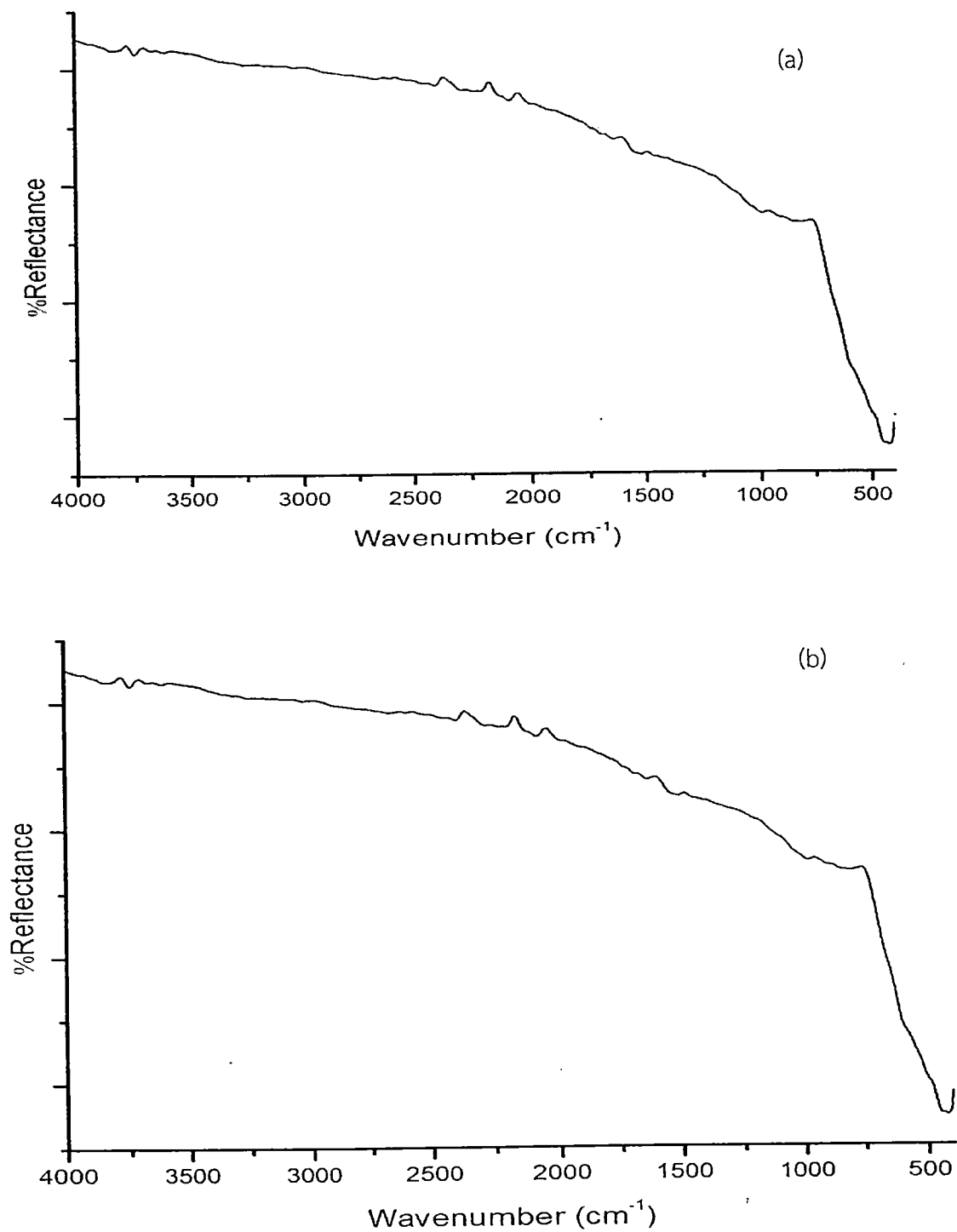
รูปที่ 4.19 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.19 (ต่อ) กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส

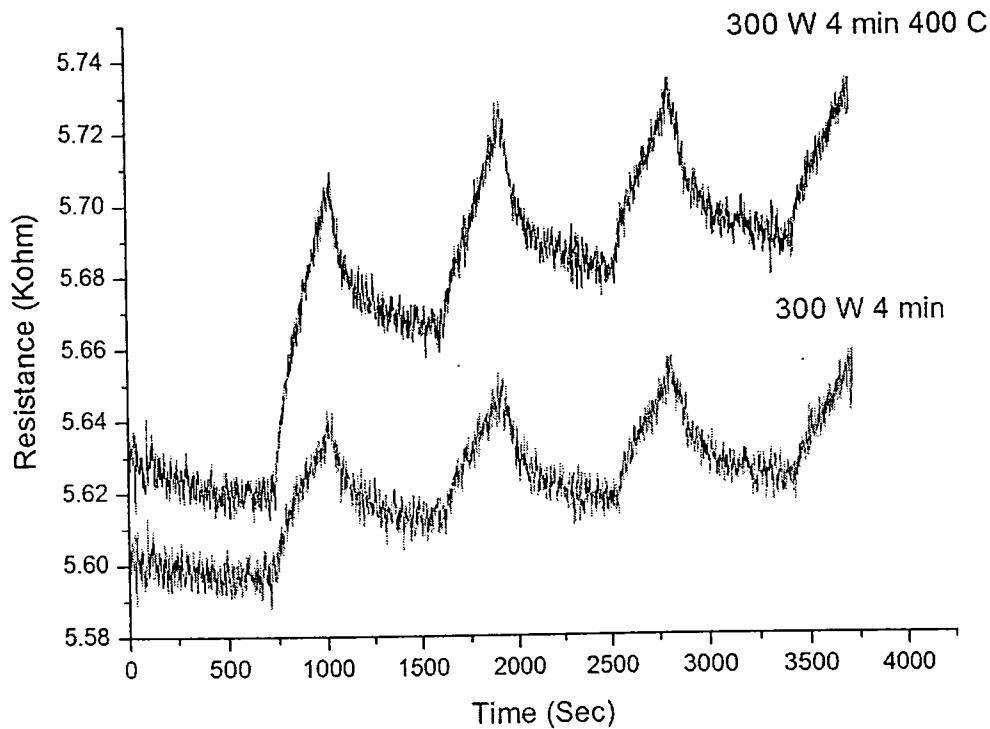
4.9.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR)

รูปที่ 4.20 แสดงกราฟ FT-IR ของตัวอย่างทินออกไซด์กับผสมท่อนาโนคาร์บอนโดยการให้คลื่นไมโครเวฟ ที่ 300 วัตต์เป็นเวลา 4 นาที ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ ทำการเผา 700 องศาเซลเซียส จะพบว่า ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนที่แสดงของทินออกไซด์ที่ 500 cm^{-1} ถึง 600 cm^{-1} ซึ่งเป็นโครงสร้างของพันธะระหว่างทินกับออกซิเจน ในทางเดียวกัน ซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่แสดงถึงการก่อผลึกของทินออกไซด์



รูปที่ 4.20 กราฟสเปกตรัมอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคทินออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 6 นาที หลังการเผา (a) 400 องศาเซลเซียส (b) 700 องศาเซลเซียส

4. ผลเบื้องต้นของการตรวจวัดแก๊สแอลกอฮอล์ของสารประกอบออกไซด์ของ SnO₂ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ หรือวัสดุผสม SnO₂/CNT



รูปที่ 4.21 การตอบสนองต่อแก๊สแอลกอฮอล์ของวัสดุผสม SnO₂/CNT ที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่ กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที ก่อน และ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.21 แสดงค่าการตรวจวัดเบื้องต้นต่อการตอบสนองต่อแก๊สแอลกอฮอล์ของวัสดุผสม SnO₂/CNT ที่เตรียมโดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่ กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ 4 นาที ก่อน และ หลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าการตอบสนองที่ดีกว่า สารประกอบ SnO₂ ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบ ทั้งนี้เนื่องมาจาก CNT ที่ใช้เป็นแม่แบบสามารถที่จะนำไฟฟ้าได้และสามารถลดระดับพลังงานของการเคลื่อนที่ของพาหะที่เกิดจากการดูดซับแก๊สได้อีกประการหนึ่ง ทำให้เกิดการคล่องตัวของพาหะที่ของพาหะระหว่าง SnO₂ และ CNT ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างตัวอย่างที่ผ่านการเผา พบว่าให้การตอบสนองต่อแก๊สที่ดีกว่า แสดงให้เห็นว่า ความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นของ SnO₂ หลังผ่านการเผาจะช่วยให้การเพิ่มการตอบสนองต่อการตรวจวัดแก๊สและแสดงให้เห็นถึงบทบาทของ SnO₂ ต่อการตรวจวัดแก๊สแอลกอฮอล์ด้วย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ได้มีการเตรียมสารประกอบทินออกไซด์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้เส้นในธรรมชาติจากเยื่อเปลือกไข่เป็นแม่แบบแล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), แสดงให้เห็นว่า เมื่อนำเยื่อเปลือกไข่มาแช่ในไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ พบว่าที่เวลา 12 ชั่วโมงเป็นระยะเวลาที่เหมาะสม เนื่องจากเส้นใยยังคงมีโครงสร้างที่ดี ไม่มีการเสีรูปร่างมากนัก และมีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยในการก่ตัวของวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ จากนั้นศึกษาเวลาในการแช่เยื่อเปลือกไข่ในสารตั้งต้น SnCl_4 พบว่า เวลาในการแช่ที่เหมาะสม คือ 24 ชั่วโมง เนื่องจาก ทินออกไซด์มีการเกาะบนผิวของเยื่อเปลือกไข่ที่สม่ำเสมอและมีการเรียงตัวตามแนวลักษณะของเยื่อเปลือกไข่ที่ใช้เป็นแม่แบบ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของตัวแปรสำคัญของการสังเคราะห์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วย อาทิเช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น กำลังของคลื่นไมโครเวฟ เวลาในการให้คลื่นไมโครเวฟ เป็นต้น ทำให้ได้ทราบถึงตัวแปรที่สำคัญต่อการสังเคราะห์สารประกอบดังกล่าว อย่างไรก็ตามสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ยังไม่สามารถให้การตอบสนองต่อแก๊สแอลกอฮอล์ได้ที่อุณหภูมิห้อง ทั้งนี้เนื่องจาก SnO_2 เพียงเฟสเดียวไม่สามารถตอบสนองต่อแก๊สได้เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ผู้วิจัยจึงได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบทินออกไซด์ โดยใช้คลื่นไมโครเวฟช่วยและใช้ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแม่แบบ ทำให้ได้วัสดุผสมของ SnO_2/CNT โดยศึกษาผลกระทบของกำลังและเวลาของการให้คลื่นไมโครเวฟและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่อลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ และสารวัสดุผสมของ SnO_2/CNT ที่สังเคราะห์ได้ให้แนวโน้มการตอบสนองต่อแก๊สแอลกอฮอล์เบื้องต้นที่ดี ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งผลการศึกษาวิจัยทั้งหมดนี้ทำให้ทราบถึงเทคนิค กระบวนการ ตัวแปรและเงื่อนไขของการสังเคราะห์และวัสดุแม่แบบที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์วัสดุเชิงฟังก์ชัน SnO_2 ด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก และได้สารตัวอย่างที่นำไปประยุกต์ใช้ได้จริง ซึ่งผลที่ได้จากการวิจัยนี้ สามารถเป็นแนวทางที่จะทำการศึกษาและพัฒนาให้ได้วัสดุที่ดีขึ้นและเหมาะสมสำหรับการใช้งานเฉพาะทางต่อไป

10. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] J. Ahmed, C. K. Blakely, S. R. Bruno, V. V. Poltavets, "Synthesis of $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling", *Materials Research Bulletin*, 47, 2282–2287,(2012)
- [2] H.S. Woo, I.S. Hwang, C.W. Na, S.J. Kim, J.K. Choi, J.S. Lee, J. Choi, G.T. Kim, J.H. Lee, "Simple fabrication of transparent flexible devices using SnO_2 nanowires and their optoelectronic properties", *Materials Letters*, 68, 60–63, (2012)
- [3] X. Wang, H. Fan, P. Ren, "UV light-assisted synthesis of coral SnO_2 : Characterization and its enhanced photocatalytic properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 402, 53– 59, (2012)
- [4] D.Y. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, "Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of ZnO-SnO_2 thin films prepared by the sol-gel technique", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235, 49– 55, (2012)
- [5] J.W. Leem, J.S. Yu, "Physical properties of electrically conductive Sb-doped SnO_2 transparent electrodes by thermal annealing dependent structural changes for photovoltaic applications", *Materials Science and Engineering B*, 176, 1207–1212, (2011)
- [6] L.T.S. Hee, A.K.D. Mesmaeker, "Photoelectrochemistry at transparent SnO_2 electrodes: super sensitization in Nafion films by mono- and di-nuclear ruthenium (II) complexes with hydroquinone", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 406, 147-154, (1996)
- [7] S. Wang, Y. Xiao, D. Shi, H. K. Liu, S.X. Dou, "Fast response detection of H_2S by CuO -doped SnO_2 films prepared by electrodeposition and oxidization at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1325– 1328, (2011)
- [8] V.M. Jimenez, J.P. Espino's, A.R. Gonzalez-Elipe, "Effect of texture and annealing treatments in SnO_2 and Pd-SnO_2 gas sensor materials", *Sensors and Actuators B*, 61, 23– 32, (1999)
- [9] Y. Chen, L. Yu, D. Feng, M. Zhuo, M. Zhang, E. Zhang, Z. Xu, Q. Li, T. Wang, "Superior ethanol-sensing properties based on Ni-doped SnO_2 p-n heterojunction hollow spheres", *Sensors and Actuators B*, 166– 167 61– 67, (2012)

- [10] Q. Yu, K. Wang, C. Luan, Y. Geng, G. Lian, D. Cui, "A dual-functional highly responsive gas sensor fabricated from SnO₂ porous nanosolid", *Sensors and Actuators B*, 159 271– 276, (2011)
- [11] G. Korotcenkov, V. Brinzari, Y. Boris, M. Ivanov, J. Schwank, J. Morante, "Influence of surface Pd doping on gas sensing characteristics of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis" , *Thin Solid Films*, 436, 119–126, (2003)
- [12] Y. Matsushima, Y. Nemoto, T. Yamazaki, K. Maeda, T. Suzuki, "Fabrication of SnO₂ particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H₂", *Sensors and Actuators B*, 96, 133–138, (2003)
- [13] A.S. Ryzhikov, A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, M. Labeau, "Hydrogen sensitivity of SnO₂ thin films doped with Pt by laser ablation", *Sensors and Actuators B*, 107, 387–391, (2005)
- [14] Y. Zou, Y. Li, Y. Guo, Q. Zhou, D. An, "Ultrasound-assisted synthesis of CuO nanostructures templated by cotton fibers", *Materials Research Bulletin*, (2012)
- [15] P. Song, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Yang, "Synthesis and gas sensing properties of biomorphic LaFeO₃ hollow fibers templated from cotton", *Sensors and Actuators B*, 147, 248–254, (2010)
- [16] L.J. Xie, W. Chu, Y.Y. Huang, D.G. Tong, "Preparation and characterization of biomorphic nickel oxide microtubes template from cotton", *Materials Letters*, 65, 153–156, (2011)
- [17] H. Deng, and J.M., Hossenloop, "Combined X-ray diffraction and diffuse reflectance analysis of nanocrystalline mixed Sn(II) and Sn(IV) oxide powder", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 66-73, (2005)
- [18] O. Acarbas, E. Suvac and A. Dogan, "Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation", *Ceramics International*, 33 537–542, (2007)
- [19] A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Volpe Jr., H. Weinberg and Karın Yaccato, "High surface area tin oxide", *Applied Catalysis A: General*, 317 139–148, (2007)

- [20] C. Guo, M. Cao and C. Hu, "A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO₂ nanorods", *Inorganic Chemistry Communications*, 7 929–931, (2004)
- [21] Firooz, A.A, A.R. Mahjoub and A.A. Khodadadi, "Preparation of SnO₂ nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature", *Materials Letters*, 62, 789–1792, (2008)
- [22] D. Chen and L. Gao, "Facile synthesis of single-crystal tin oxide nanorods with tunable dimensions via hydrothermal process", *Chemical Physics Letters*, 398, 201–206, (2004)
- [23] C. Hu, Y. Wua, X. Mab, L. Suia, Y. Shia, H. Weia and L. Wua, " PVA-assisted solvothermal fabrication of tin oxide sub-microrods", *Journal of Crystal Growth*, 265, 235–240, (2004)
- [24] G. Cheng, J. Wang, X. Liu and K. Huang, "Self-assembly Synthesis of Single-Crystalline Tin Oxide Nanostructures by a Poly(acrylic acid)-Assisted Solvothermal Process", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16208-16211, (2006)
- [25] Xia, L., B. Yang, Z. Fu, Y. Yang, H. Yan, "High-yield solvothermal synthesis of single-crystalline tin oxide tetragonal prism nanorods", *Materials Letters* , 61, 1214–1217, (2007)

ภาคผนวก

การเผยแพร่ผลงานวิจัยในโครงการวิจัยนี้

การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุม

1. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ วิชาการสมาคมฟิสิกส์ไทย ครั้งที่ 9 ประจำปี 2557
The 9th Annual Conference of the Thai Physics Society Siam Physics Congress 2014: SPC2014
จัดขึ้นวันที่ 26 - 29 มีนาคม 2557 ณ หอประชุมใหญ่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัด
นครราชสีมา
2. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ International Conference on "Safe and Sustainable
Nanotechnology" จัดขึ้นระหว่างวันที่ วันที่ 14 - 17 ตุลาคม 2557 ณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย
นเรศวร
3. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ The 12th International Symposium on Biocontrol and
Biotechnology จัดขึ้นระหว่างวันที่ 11-13 ธันวาคม 2557 ณ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง วิทยาลัยเขตชุมพร
4. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics
(SACT2014) จัดขึ้นระหว่างวันที่ 22-23 December 2014 ณ Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao
PDR


การประชุมวิชาการสมาคมฟิสิกส์ไทย ครั้งที่ 9 ประจำปี 2557

The 9th Annual Conference of the Thai Physics Society Siam Physics Congress 2014:

SPC2014


วันที่ 26 - 29 มีนาคม 2557



ณ หอประชุมใหญ่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จังหวัดนครราชสีมา



Tin Oxide-based nanostructures synthesized via microwave-assisted route using CNTs as scaffolds.

Nalita Sawangjit¹, Wichan Techitdheera¹, Wisanu Pecharapa²
¹School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.
²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.
 Corresponding author. E-mail: rainy1617@gmail.com



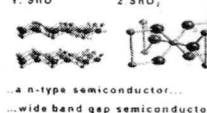
Abstract

SnO₂ nanostructures were synthesized via microwave-assisted process using SnCl₄·5H₂O as a starting precursor and UV-treated carbon nanotubes (CNTs) as scaffolds. The irradiation power during microwave heating is varied in the range of 300-700W. The structural properties, morphologies and bondings of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD results indicate that the composites are the mixture of two phases including SnO₂ and CNTs. SEM images indicate that the formation, shape and amount of SnO₂ nanostructures fabricated on CNT surfaces in the composite is highly influenced by microwave irradiation power.

Introduction

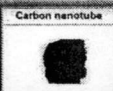
The properties Tin dioxide

..Type..
1. SnO, 2. SnO₂



...a n-type semiconductor...
...wide band gap semiconductor...
(3.6 eV at room temperature)

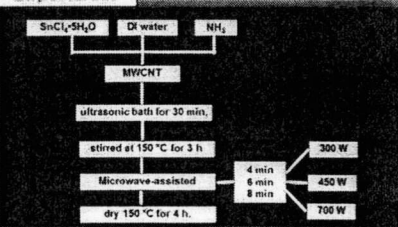
Carbon nanotube



Application

...Gas sensor...
...Lithium-ion battery...

Experiment



Results and discussion

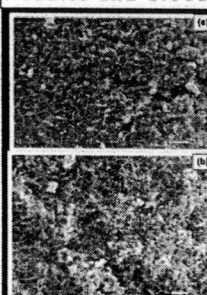


FIGURE 1 SEM Images of nanocomposite SnO₂/MWCNT power
(a) microwave irradiation 450 W
(b) microwave irradiation 700 W

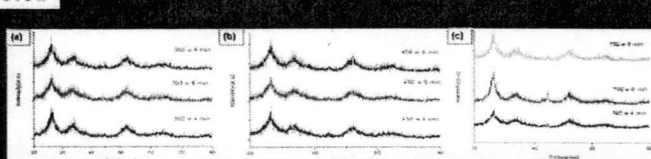


FIGURE 2 XRD patterns of microwave irradiation (a) 300 W (b) 450 W (c) 700 W

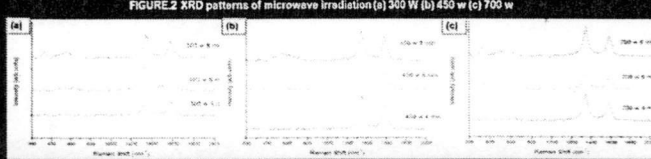


FIGURE 3 Raman spectra of SnO₂ nanoparticles with microwave irradiation (a) 300 W (b) 450 W (c) 700 W

Conclusion

In summary, SnO₂/CNT nanocomposites have been successfully synthesized by microwave-assisted method. SEM images results inform that SnO₂ nanostructures are attached on the surface of CNT and the amount of SnO₂ nanostructures increase with the increase of irradiation power. The XRD results exhibited that as-prepared composites are composed of two phases of MWCNTs and SnO₂. It is also suggested that, the good formation of SnO₂ nanostructures of heating by microwave irradiation. The Raman results, affects the crystallinity of SnO₂, reflecting the decrease in crystallite size and the deterioration of local structure bonding of SnO₂.

Reference

- Dien-Shi Wu, Chih-Yu Han, Shi-Yu Wang, Nao-Lih Wu, I.A. Rusakova, Materials Letters 53:155-159, (2003).
- T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, M. Parthibaveeraman, A.R. Phani, V.N. Singh, B.R. Mehta, Materials Letters 63: 896-898, (2009).

Dear Miss Nalita,

on February 14, 2014, we received your abstract, referenced below:

Title: Tin Oxide-based nanostructures synthesized via microwave-assisted route using CNTs as scaffolds.

Presentation Type : Poster Presentation

Your abstract has been assigned the Paper ID: 0224 . It is now being entered into the reviewing process.

After reviewing process, you will receive another email notifying the result and decision about participation.

You may check on the status of your abstract by accessing the SPC2014 website and go to Paper Submission section.

Link at the following URL:

<http://www.spc2014.org/>

(You may need to copy/paste the complete URL into your browser's address/location bar, if clicking on it within your email reader doesn't work.)

Thank you for submitting your interesting work to SPC2014.

If you have any questions, feel free to contact us at <http://www.spc2014.org/contactus.php>

Sincerely Yours,
Organizing Committee

เข้าร่วมการประชุม International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology"

ระหว่างวันที่ วันที่ 14 - 17 ตุลาคม 2557
ณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรัตนนคร



GTSNN 2014

Oral Presentations

GTSNN2014-0109

SnO₂-based nanostructures synthesized via microwave-assisted process using natural nanofibers as a template

Nalita Sawangit¹, Wichan Techitdheera¹, Wisanu Pecharapa²

¹School of Applied Physics, Faculty of Science,

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongsung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

Keywords: SnO₂, natural fibers, egg shell membrane, microwave-assisted method.

Abstract

SnO₂ nanostructures were synthesized via microwave-assisted process using natural fibers from egg shell membrane as a template by varying irradiation power during microwave heating in the range of 300-400 W. The process using SnCl₄·5H₂O as a starting precursor and hydrogen peroxide treated natural nanofibers from egg shell membrane as a scaffold for SnO₂ formation. The structural properties, morphologies and relevant chemical bondings of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. The results reveal that the formation of SnO₂ crystalline can be carried out by this method. Moreover, the amount of SnO₂ nanoparticles attached on the surface of natural fibers and their morphologies are highly influenced by the microwave irradiation power and irradiation time.

Introduction

It has been extensively recognized that tin dioxide is an n-type semiconductor material with large band-gap (~3.6 eV at room temperature). SnO₂-based materials have been widely utilized for a wide range of applications such as gas-sensing materials [1], Lithium-ion battery [2], ink-jet printing [3], etc. Meanwhile, biomaterial is now becoming an important and interesting topic because of green technology requirement, inexpensiveness, abundant resource availability. In the present, we have developed of hybrid materials by using natural nanofibers as a template. Qun Dong et al. have reported on the synthesis of titania using eggshell membrane via sol-gel technique by varying pH value, calcined temperature and heating rate. They mentioned that as-synthesized products had porous characters within the range of 2 nm to 8 μm providing beneficial to designed materials [4]. Huku Lin et al. synthesized Barium chromate using eggshell membrane as a template giving the products with branch-like and feather-like morphologies [5]. Zhuyang Miao et al. prepared TiO₂ nanotube network via sol-gel technique using swim bladder membrane as a scaffold providing the final product in form of tubular structure [6].

International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology"
(in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology)
14 - 17 October 2014, Phitsanulok, Thailand

Dear Nalita Sawangjit

Thank you in submitting your manuscript to our GTSNN 2014 International Conference.

Paper No.: GTSNN2014-0109

Title: SnO₂-based nanostructures synthesized via microwave-assisted process using natural nanofibers as a template

Authors: Nalita Sawangjit, School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.*

Wichan Techitdheera, School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

WisanuPecharapa, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

This manuscript was well received to our online submission system and the editors have been notified. Your abstract will be evaluated by the reviewers and the acceptance of your paper as oral or poster paper will be notify within May 2014.

For Archival papers which are the candidates for publication in our event journals, please submit your full paper within 15 June 2014 for further evaluation process in journal submission.

For Conference papers which are contributed to conference proceeding only, please submit your full paper within 31 August 2014.

If you have any query, please feel free to contact us at gtsnn2014@nu.ac.th . Thank you very much for your contribution. We are looking forward to meeting you in GTSNN2014, Phitsanulok, THAILAND.

Sincerely,
GTSNN 2014 Organizing Committee

The 12th International Symposium on Biocontrol and Biotechnology

ระหว่างวันที่ 11-13 ธันวาคม 2557

ณ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วิทยาลัยเขตชุมพร

Microwave-assisted synthesis of porous sol-gel derived SnO₂ nanoparticles templated by H₂O₂-treated egg shell membrane natural fibers

Nalita Sawangjit¹, Wichan Techitdheera¹ Wisanu Pecharapa^{2*}

¹*School of Applied Physics, Faculty of Science*

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

²*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.*

Abstract

High porous SnO₂ nanoparticles were successfully prepared using conventional microwave irradiation as potential heat source for particle nucleation and grain growth and bio-natural microfibers from egg shell membrane as templates. SnCl₄·5H₂O dissolved in deionized water was used as a starting precursor for Sn source and H₂O₂-treated egg shell membrane was utilized as a scaffold for SnO₂ nanoparticle formation followed by post-heat treatment to improve the crystallinity and porosity of the as-prepared powders. The structural properties, morphologies of synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) while their porosities were measured by Brunauer Emmet Teller method (BET). The XRD results indicate that the formation of nanosized SnO₂ particles can be performed by facile microwave heating with moderate microwave power and the crystallinity of the prepared product can be enhanced by calcination process. SEM results reveal the uniformly distributed quasi-spherical SnO₂ particles firmly attached onto the surface of natural fibers. BET results suggest that the porosity and active surface area of the product can be increased by the assistance of egg shell microfibers employed as a template and post-heat treatment process.

Keywords: SnO₂, Egg shell membrane fiber, microwave heating



สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

The 12th International Symposium on Biocontrol and Biotechnology

Manuscript Number: 0025

Title: Microwave-assisted synthesis of porous sol-gel derived SnO₂ nanoparticles templated by H₂O₂-treated egg shell membrane natural fibers

Date: 22 October, 2014

Dear Wisanu Pecharapa

I acknowledge the receipt of your abstract (ref. no. 0025) which has been accepted for The 12th International Symposium on Biocontrol and Biotechnology without revision.

Sincerely yours,

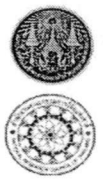
(Assoc. Prof. Dr. Dusanee Thanaboripat)

Chairman of the Academic Committee Board
E-mail (kindly reply to): ksvorapa@kmitl.ac.th

The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT2014)

วันที่ 22-23 December 2014

Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao PDR



SnO₂/MWCNT nanocomposites synthesized via microwave-assisted technique

Heirote Sewengjitt, Wichai Techthoersa, Wisanu Pochrasra²
¹School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.
²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.
 Corresponding author: E-mail:hairote1917@gmail.com

SACT 2014


IIS
 40 years of excellence
 Thai Thermoelectric Society

Abstract

The functional SnO₂/carbon nanotube (CNT) nanocomposites were successfully synthesized via the mixed solution of SnCl₄·5H₂O with UV-treated multi-wall CNTs (MWCNT) by microwave-assisted method accompanying post annealing process. Effects of irradiation power, precursor concentration and annealing temperature on their physical properties and micro structural morphology are investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). XRD results indicate that the composite are the mixture of two phases including SnO₂ and MWCNT. FTIR results provide information of relevant chemical bonding and functional groups responsible for the formation of SnO₂ onto the CNT wall. SEM images suggest that the formation, distribution, and size of SnO₂ nanoparticles dispersed on CNT surface in the composite is highly affected by crucial process parameters.


Introduction

SnO₂




n-type semiconductor
wide band gap semiconductor
(3.6 eV at room temperature)

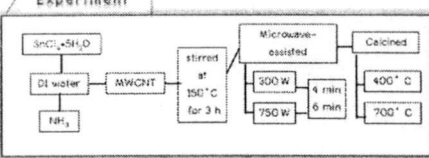
Carbon nanotube



Application



Experiment



Results and discussion






FIGURE 1. SEM images of nanocomposite SnO₂/MWCNT after microwave irradiation 300 W (a) 4 min (b) 6 min after calcination at 400 °C (c) 300 W (c) 4 min (d) 6 min after calcination at 700 °C (e) 750 W (e) 6 min (f) 6 min


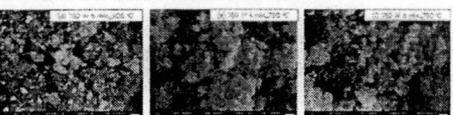



FIGURE 2. SEM images of nanocomposite SnO₂/MWCNT after microwave irradiation 300 W (a) 4 min (b) 6 min after calcination at 400 °C (c) 300 W (c) 4 min (d) 6 min after calcination at 700 °C (e) 750 W (e) 6 min (f) 6 min






FIGURE 3. XRD pattern of nanocomposite SnO₂/MWCNT after microwave irradiation (a) 300 W (b) 750 W after calcination at 400 °C (c) 300 W (c) 4 min (d) 6 min after calcination at 700 °C (e) 750 W (e) 6 min (f) 6 min






FIGURE 4. FTIR spectra of nanocomposite SnO₂/MWCNT after microwave irradiation (a) 300 W (b) 750 W after calcination at 400 °C (c) 300 W (c) 4 min (d) 6 min after calcination at 700 °C (e) 750 W (e) 6 min (f) 6 min

Conclusion

In summary, SnO₂/CNT nanocomposites have been successfully synthesized by microwave-assisted method. SEM images results infer that SnO₂ nanostructures are firmly adhered on the surface of CNT and the amount of SnO₂ nanostructures increase with the increase of calcined temperature. The change in the particle size with the calcination show that the most suitable sintering calcination temperature. The XRD results exhibited that as-prepared composite are composed of phases of MWCNTs and SnO₂. It is also indicated the rapid formation of SnO₂ tetragonal nanostructures. FTIR results confirm the mixture phase of SnO₂ with the deterioration of local structure bonding of SnO₂.

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the support from Service of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). This work has been financially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT).

References

- [1] D. Lupat et al., A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires, *Materials Science and Engineering B*, 157, 101-104 (2008)
- [2] Mazzonatz et al., Structure of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method, *Materials Letters* 6, 74, 62-64 (2002)
- [3] N. Rajesh et al., Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time, *sensors and Actuators B*, 144, 16-19 (2011)

Dear Miss Nalita Sawangjit,

on October 15, 2014, we received your abstract, referenced below:

Title: SnO₂/MWCNT nanocomposites synthesized via microwave-assisted technique

Presentation Type : Poster Presentation

Your abstract has been assigned the Paper ID: 00038 . It is now being entered into the reviewing process.

After reviewing process, you will receive another email notifying the result and decision about participation.

You may check on the status of your abstract by accessing the SPC2014 website and go to Paper Submission section.

Link at the following URL:

<http://www.SACT2014.thtes.org/>

(You may need to copy/paste the complete URL into your browser's address/location bar, if clicking on it within your email reader doesn't work.)

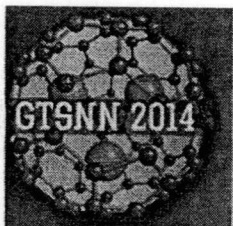
Thank you for submitting your interesting work to SPC2014.

If you have any questions, feel free to contact us

at <http://www.SACT2014.thtes.org/contactus.php>

Sincerely Yours,

Organizing Committee



SnO₂-based nanostructures synthesized via microwave-assisted process using natural nanofibers as a template

Nalita Sawangjit¹, Wichan Techitdheera¹, Wisanu Pecharapa²

¹School of Applied Physics, Faculty of Science,

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

Keywords : SnO₂, natural fibers, egg shell membrane, microwave-assisted method.

Abstract

SnO₂ nanostructures were synthesized via microwave-assisted process using natural fibers from egg shell membrane as a template by varying irradiation power during microwave heating in the range of 300-400 W. The process using SnCl₄·5H₂O as a starting precursor and hydrogen peroxide treated natural nanofibers from egg shell membrane as a scaffold for SnO₂ formation. The structural properties, morphologies and relevant chemical bondings of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. The results reveal that the formation of SnO₂ crystalline can be carried out by this method. Moreover, the amount of SnO₂ nanoparticles attached on the surface of natural fibers and their morphologies are highly influenced by the microwave irradiation power and irradiation time.

Introduction

It has been extensively recognized that tin dioxide is an n-type semiconductor material with large band-gap (~3.6 eV at room temperature). SnO₂-based materials have been widely utilized for a wide range of applications such as gas-sensing materials [1] Lithium-ion battery [2], ink-jet printing [3], etc. Meanwhile, biomaterial is now becoming an important and interesting topic because of green technology requirement, inexpensiveness, abundant resource availability. In the present, we have developed of hybrid materials by using natural nanofibers as a template. Qun Dong *et al.* have reported on the synthesis of titania using eggshell membrane via sol-gel technique by varying pH value, calcined temperature and heating rate. They mentioned that as-synthesized products had porous characters within the range of 2 nm to 8 μm providing beneficial to designed materials [4]. Jinku Lin *et al.* synthesized Barium chromate using eggshell membrane as a template giving the products with branch-like and feather-like morphologies [5]. Zhenjiang Miao *et al.* prepared TiO₂ nanotube network via sol-gel technique using swim bladder membrane as a scaffold providing the final product in form of tubular structure [6].

In this work, we have studied the potential of microwave irradiation to synthesize SnO₂ using natural fibers from egg shell membrane (ESM) as a template using hydrogen peroxide to treat and functionalize its surface. Effects of irradiation power and time on the structural properties, morphologies and relevant chemical bondings of as-synthesized samples were investigated and discussed by mean of XRD, SEM and FT-IR results.

Experimental

The precursor for this process is aqueous solution of 0.05 M tin chloride dissolved in 100 ml of deionized water. Then, ammonia solution was added dropwise to the precursor solution under stirring until pH reached 7-9. The resulting precipitate was washed using deionized water to remove chlorine ions in the product.

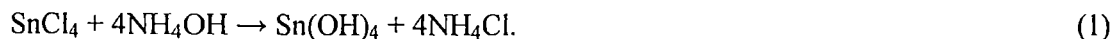
The ESM for this process was extracted from fresh eggs. The egg membrane was striped with tweezers and then washed with deionized water. After that, eggshell membrane was immersed in hydrogen peroxide for 12 h then dried at room temperature, to remove impurities and moisture and to functionalize its surface. After that, treated ESM was immersed into the precursor solution for 24 h. As-prepared intermediate product of SnO₂/ESM composite was heated using a household microwave with various irradiation powers of 300 W and 450 W for 2 and 4 min. The structural properties and formation of SnO₂ were investigated by XRD operated at 40 kV and 30 mA using Cu-K α radiation over a 2θ from 20 to 80° with step of 0.02°/sec. The size, shape and morphology of the SnO₂/ESM composites were observed by SEM operated at 5 kV. Chemical bonding of the samples was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy carried out in the range of 400-4000 cm⁻¹.

Results and Discussion

The morphologies of as-prepared samples were monitored using SEM and the corresponding images are illustrated in Figure 1. At power of 300 W for 2 min (Fig. 1(a)), it is unclear to observe the formation of SnO₂ structure on the ESM surface. After the irradiation time increases to 4 min (Fig. 1(b)), the formation of particulated structures of SnO₂ in cluster form on the surface of ESM is clearly observed. However the cluster of SnO₂ particles was sparsely dispersed on the surface of ESM with less uniformity. The same feature is also noticed in Fig. 1(c) for the sample irradiated at 450 W for 2 min. In Fig. 1(d), as the irradiation time was increased to 4 min, it was clearly seen that, the greater amount of SnO₂ particles were thoroughly and uniformly adhered and coated on the ESM surface. As irradiation power and time increases, the greater heating energy provided to the system can efficiently initiate the good formation and nucleation of SnO₂ nanoparticles and the binding between the particles and ESM surfaces. However, further increase in either irradiation power or time beyond this point may destroy the structure of ESM and consequently terminate the formation of the composite.

XRD patterns of the samples synthesized at various conditions are represented in Fig.2. All results show the noticeable diffraction peak situated at $2\theta = 52.05^\circ$ which corresponds to (211) orientation plane of SnO₂. This result highly confirms the formation of SnO₂ structures onto the ESM surface. It can be further interpreted from XRD patterns that the crystallite size of SnO₂ is very tiny or nearly amorphous phase of SnO₂, accompanying the broadened XRD peaks.

The possible mechanisms responsible for the formation of SnO₂ during the microwave heating process can be proposed as follows; First ammonia solution in water can transform to be NH₄OH that can effectively react with SnCl₄ to form Sn(OH)₄ intermediate product according to the Eq. 1



After heating, the intermediate product can undergo the dehydroxylation or dehydration and phase transformation to SnO₂ according to Eq. (2),



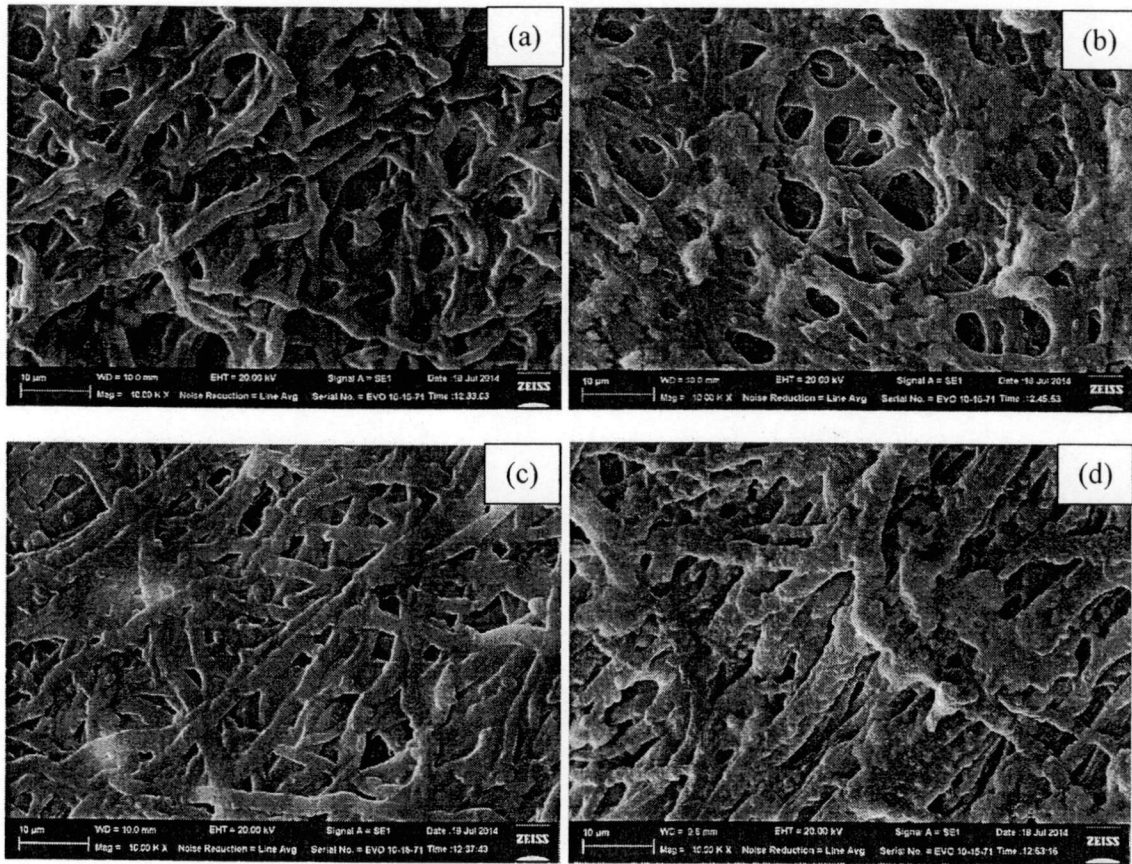


FIGURE 1 SEM images of SnO₂/ESM composite obtained by microwave heating at (a) 300 W for 2 min, (b) 300 W for 4 min, (c) 450 W for 2 min and (d) 450 W for 4 min.

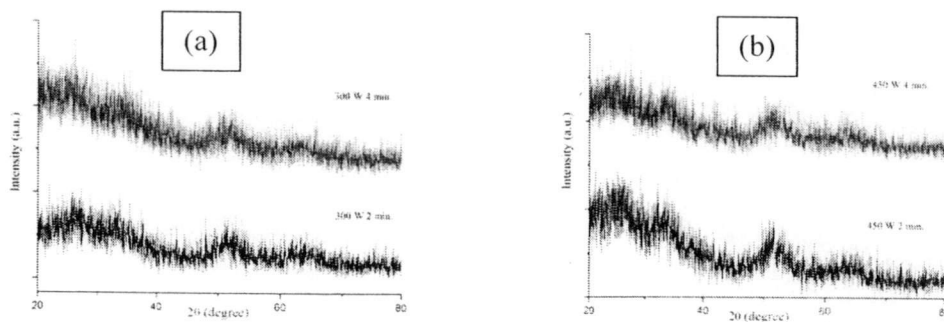


FIGURE 2 XRD patterns of SnO₂/ESM composite obtained by microwave heating at (a) 300 W and (b) 450 W.

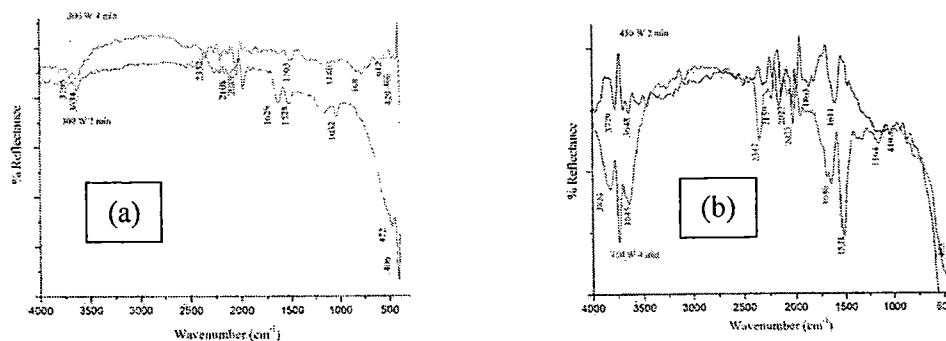


FIGURE 3 FTIR spectra of SnO₂/ESM composite obtained by microwave heating at (a) 300 W and (b) 450 W.

The Fourier transform infrared spectroscopy of SnO₂ nanoparticles with different microwave irradiation and time were conducted and corresponding results are exhibited in Fig. 3. The characteristic peaks of SnO₂ appear at 400 and 500 cm⁻¹, which is assigned to O—Sn—O stretching vibration mode meanwhile the featured peaks of eggshell membrane appear at 3500 and 3700 cm⁻¹ that would be expected to contain positively charged functional groups such as—NH₃⁺ and —CO—N₄H₂⁺, dependent on the pH of the aqueous solution.

Conclusion

In summary, SnO₂ nanostructures in form of SnO₂/ESM composites have been successfully synthesized by microwave-assisted method using ESM as a scaffold. SEM images inform that SnO₂ nanostructures are attached on the surface of ESM and the uniformity and amount of SnO₂ particles coated on ESM surfaces can be improved by increasing irradiation power and time. The XRD and FTIR results confirm the existence of nearly amorphous phase of SnO₂ with relevant chemical bonding of SnO₂ and ESM.

Acknowledgments

Authors gratefully acknowledge the support from Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement. This work has been financially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT).

References

- [1] X. Lou , C. Peng , X. Wang , et al. , Gas-sensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods , *Vacuum* 81 , 2007 , pp. 883 – 889.
- [2] J. Liu, J. Huangn, SnO₂ nano-spheres/graphenehybridforhigh-performancelithiumion battery anodes, *Ceramics International* 39, 2013, pp.8623–8627.
- [3] L. Hao, H. Liu, X. L.W. Shen, Properties of SnO₂ based gas-sensing thin films prepared by ink-jet printing, *Sensors and A ctuators B* 166– 167, 2012, pp.110– 116,
- [4] Q. Dong , H. Su , D. Zhang , et al. , Synthesis of hierarchical mesoporous titania with interwoven network by eggshell membrane directed sol-gel technique , *Microporous and Mesoporous Materials* 98 , 2007 , pp. 344 – 351.
- [5] J. Liu , Q. Wu , Y. Ding , et al. , Assembling Synthesis of Barium Chromate Nano-superstructures Using Eggshell Membrane as Template , *Bull. Korean Chem. Soc.* , 2004 , pp. 1775.
- [6] Z. Miao , Z. Liu , B. Han , et al. , Synthesis of TiO₂ nanotube networks from the mineralization of swim bladder membrane in supercritical CO₂ , *J. of Supercritical Fluids* 42 , 2007 , pp. 310 – 315.
- [7] W.T. Tsai , J.M. Yang , C.W. Lai , et al. , Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane , *Bioresource Technology* 97 , 2006 , pp. 488 - 493.

- [8] Z. Wang , X. Shao , X. Hu , et al. , Hierarchically structured NiO/CeO₂ nanocatalysts template by eggshell membranes for methane steam reforming , *Catalysis Today* 228 , 2014 , pp. 199 – 205.
- [9] Q. Dong , H. Su , J. Xu , et al. , Synthesis of biomorphic ZnO interwoven microfibers using eggshell membrane as the biotemplate , *Materials Letters* 61 , 2007 , pp. 2714 – 2717.
- [11] Q. Dong , H. Su , D. Zhang , et al. , Biotemplate – directed assembly of porous SnO₂ nanoparticles into tubular hierarchical structures , *Scripta Materialia* 55 , 2006 , pp. 799 – 802.
- [12] J. Li , F.L. Kwong , Jiangtao , et al. , Synthesis of Biomorphic ZnO Nanostructures by Using the Cetyltrimethylammonium Bromide Modified Silk Templates , *J . Am . Ceram . Soc .* , 93 , 2010 , pp. 3726 – 3731.
- [13] L. Jin-ku , WU Qing-Sheng , D. Ya-ping , Assembling Synthesis of BaSO₄ Biomimetic Nano-superstructures though Eggshell Membrane Template , *CHEM . RES . CHINESE U .* , 2005 , pp. 243 – 245.
- [14] Z. Miao , Z. Liu , B. Han , et al. , Synthesis of TiO₂ nanotube networks from the mineralization of swim bladder membrane in supercritical CO₂ , *J. of Supercritical Fluids* 42 , 2007 , pp. 310 – 315.
- [15] D. Yang , L. Qi , J. Ma , Eggshell Membrane Templating of Hierarchically Ordered Macroporous Networks Composed of TiO₂ Tubes , *Adv. Mater.* , 2002 , pp. 1543 – 1546.
- [16] Ashraf , S.; Khalid , Z. M. ; Hussain , et al. , Eggshell membrane-templated porous gold membranes using nanoparticles as building blocks , *Source/ReportJournal of the Chemical Society of Pakistan* , 2013 , pp. 731 – 737.
- [17] W. Cai , B. Zhou , Synthesis and Photocatalytic Application of Hierarchical Macroporous TiO₂ with Mesocellular Foam Structure using Eggshell Membrane as Template
- [18] Q. Wang , Z. Jiang , Y. Wang , et al. , Photocatalytic properties of porous C-doped TiO₂ and Ag/C-doped TiO₂ nanomaterialy by eggshell membrane templating , *J Nanopart Res* , 2009 , pp. 375 – 384.
- [19] X. Cheng , K. Cheng , J. Liu , et al. , Synthesis and characterizations of nanoparticle sulfur Using eggshell membrane as template , *Materials Science Forum Vols* , 2011 , pp. 279 – 282.
- [20] M.K. Rath , B.H. Choi , Mi-Jung , et al. , Eggshell-membrane-templated synthesis of hierarchically-ordered NiO-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} composite powders and their electrochemical performances as SOFC anodes , *Ceramics International* 40 , 2014 , pp. 3295 – 3304.

Tin oxide-based nanostructures synthesized via microwave-assisted route using CNTs as scaffolds.

Nalita Sawangjit¹, Wichan Techitdheera¹, Wisanu Pecharapa²

¹*School of Applied Physics, Faculty of Science,*

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.

²*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.*

SnO₂ nanostructures were synthesized via microwave-assisted process using SnCl₄·5H₂O as a starting precursor and UV-treated carbon nanotubes (CNTs) as scaffolds. The irradiation power during microwave heating was varied in the range of 300-700 W. The structural properties, morphologies and bondings of as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Raman spectroscopy. XRD results indicate that the composites are the mixture of two phases including SnO₂ and CNTs. SEM images indicate that the formation, size and amount of SnO₂ nanostructures fabricated on CNT surfaces in the composite is highly influenced by microwave irradiation power.

Keywords: SnO₂, Carbon nanotubes, Microwave-assisted method.

1. INTRODUCTION

Tin dioxide is typically n-type semiconductor material with wide band gap character (~3.6 eV at room temperature) and relatively low electrical resistivity. It has been used in various applications such as gas sensor [1], Lithium-Ion battery [2], Ink-jet printing [3] etc. The nanostructures of tin dioxide have great potential in wide applications due to its higher active surface area. Meanwhile since discovery in 1991 by Iijima, carbon nanotubes (CNTs) have drawn great attentions from scientists and technologists due to exceptional physical properties, CNTs have been commingled various of applications including biosensor, supercapacitor, hydrogen storage, field emission device and effective electrical electrode. Regarding distinguished properties of these two materials, it is convinced that the composites between CNTs and SnO₂ can be promised as novel multi-functional materials for diversity of applications.

The methods to effectively synthesize SnO₂/CNT nanocomposites have been recently reported including wet chemistry [4], sol-gel [5], gas-phase [6], Microwave-assisted technique [7]. With considerable advantages such as quick, uniform and energy efficient heating method, microwave irradiation has been extensively used to synthesize various kinds of functional materials such as nanoparticles [8] and porous materials [9].

In this work, we have employed the potential of microwave irradiation to synthesize SnO₂/CNT nanocomposites via a sol mixture of SnCl₄·5H₂O and MWCNTs. Effects of irradiation power and heating time on the physical structures of as-prepared composites were extensively investigated and discussed by mean of XRD, SEM and Raman spectroscopy.

2. EXPERIMENT

2.1 Methods

A 0.05 M solution of tin chloride dissolved in deionized water 100 ml. Then ammonia solution was added

to the under stirring until pH of the solution reached 7-9. The resulting precipitate was washed using deionized water until no chlorine ions was remained. A certain amount of MWCNTs was treated under Ultraviolet-Ozone curement for 40 min to modify their surfaces. The precursor solution was mixed with treated MWCNTs in ultrasonic bath for 30 min, and then stirred at 150 °C for 3 h. After that, the mixture was heated using a household microwave with various irradiation powers of 300 W, 450 W and 700 W for 2, 4, 6 and 8 min. Finally, as-irradiated products were dried at 150 °C for 4 h.

2.2 Characterizations

The structural properties of as-prepared composites were characterized by XRD operated at 40 kV and 30 mA using Cu-K α radiation over a 2θ from 20 to 80° with step of 0.02°/sec. The size, shape and structure of the particles were observed by SEM operated at 5 kV. Chemical bonding of powders was characterized by Raman spectroscopy carried out in the range of 200-2000 cm⁻¹.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The morphologies of samples are monitored by SEM. Fig. 1 shows SEM images of the SnO₂/MWCNT nanocomposites synthesized via microwave irradiation at (a) 450 W and (b) 700 W, respectively. By microwave-assisted technique, SnO₂ nanostructures can be formed and coated on CNT surfaces. It can be noticed that SnO₂ nanoparticles are attached on the surface of CNT and the amount of the particles increases with the increase of irradiation power. The sample prepared at 700 W show better dispersibility and size uniformity with less particle agglomeration than the composite prepared at 450 W. This feature may be due to the sufficient energy supplied by higher power of microwave irradiation inducing the better nucleation of the SnO₂ particles.

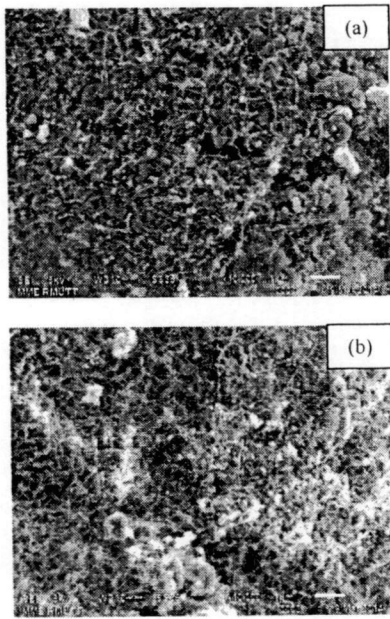


FIGURE 1. SEM images of SnO₂/MWCNT nanocomposite prepared by microwave irradiation at (a) 450 W and (b) 700 W

Typical XRD patterns of the as-synthesized SnO₂/CNT composites prepared by microwave-assisted method at (a) 300 W, (b) 450 W and (c) 700 W. The irradiation time was varied at 4, 6 and 8 min for each designated irradiation power. For all images, the diffraction peaks situated at $2\theta=26.2^\circ$, 34.0° and 52.05° correspond to (110), (101) and (211) orientation planes of SnO₂. In addition, the diffraction peak located at $2\theta=26.2^\circ$ which is overlapped to (110) orientation of SnO₂ is also assigned to (002) d-spacing of the CNTs. The other noticeable peak positioned at $2\theta=44.5^\circ$ is attributed to the FCC structure of Nickel catalyst in CNTs synthesis process. From XRD results, It is suggested that as-prepared composite is mixtures of two phases of SnO₂ and MWCNTs. The average crystallite size of SnO₂ nanoparticles attached to MWCNTs can be calculated from the full-width at half maximum (FWHM) of distinct (110) peak by Scherrer's equation expressed as follows:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

The calculated average size of SnO₂ nanoparticles are found to be 2.4 – 2.7 nm, 2.4 – 2.8 nm and 2.8 – 3.5 nm for the samples synthesized with microwave irradiation power of 300, 450 and 700 W, respectively. It is also acknowledged that the particle size of SnO₂ increases with increasing irradiation power due to greater amount provided in the system during synthesis.

The Raman spectra of SnO₂/MWCNTs composites synthesized with different microwave irradiation of 300, 450, and 700 W are illustrated in Fig. 3 (a), (b) and (c), respectively. The band positioned at around 1350 cm⁻¹ and 1585 cm⁻¹ are assigned to typical D-band and G-band of CNTs. Meanwhile, the broad peak observed at 330-550 cm⁻¹ is attributed to the E_g vibration mode and the small

size effect of nanocrystalline SnO₂. The doubly degenerated E_g mode related to the vibration plane of oxygen in the direction of the c-axis is observed as the irradiation power and time increases indicating the better formation of SnO₂. The Raman spectra highly affirm the formation of SnO₂ nanoparticles with better crystallinity with increasing microwave irradiation power in form of SnO₂/MWCNTs nanocomposites.

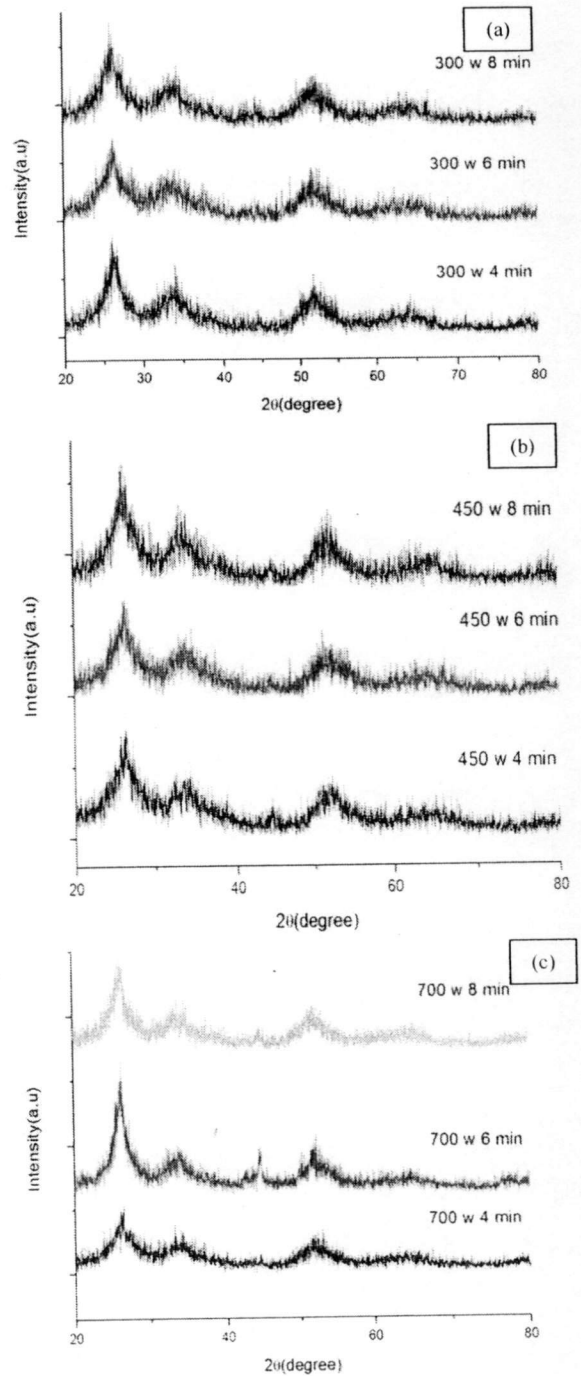


FIGURE 2. XRD patterns of SnO₂/CNTs nanocomposites synthesized by microwave irradiation with power of (a) 300 W (b) 450 W (c) 700 W.

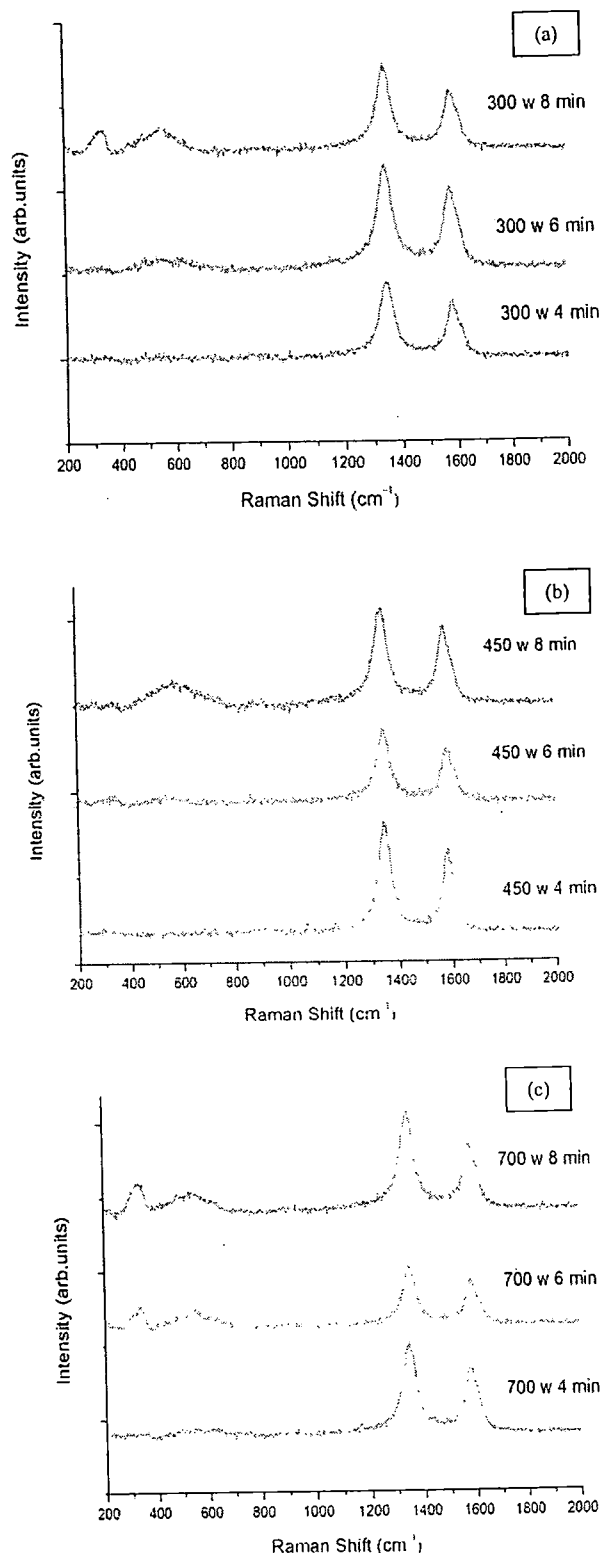


FIGURE 3. Raman of SnO₂/CNTs nanocomposites synthesized by microwave irradiation with power of (a) 300 W (b) 450 W (c) 700 W.

4. CONCLUSION

In summary, SnO₂/CNT nanocomposites have been successfully synthesized by microwave-assisted method. SEM images results inform that SnO₂ nanostructures are attached on the surface of CNT and the amount of SnO₂ nanostructures and dispersibility increase with the increase of irradiation power. The XRD and Raman results exhibited that as-prepared composites are composed of two phases of MWCNTs and SnO₂. It is also suggested that, the good formation of SnO₂ nanostructures can be obtained by microwave irradiation at higher power.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors gratefully acknowledge the support from School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL) and Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement. This work has been financially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology Thailand, through its program of Center of Excellence Network. This work has been also partially supported by Nation Research Council of Thailand (NRCT) and KMIL research fund.

1. Srivastava, A., Lakshmikummar, S.T., Srivastava, A.K., Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ prepared in solvent media using a microwave assisted technique, *Sensors and Actuators B*, Vol.126, pp.583–587. 2007
2. Liu, J., Huang, J., SnO₂ nano-spheres/graphene hybrid for high-performance lithiumion battery anodes, *Ceramics International*, Vol.39, pp.8623–8627. 2013
3. Hao, L., Liu, H., Shen, X., et al., Properties of SnO₂ based gas-sensing thin films prepared by ink-jet printing, *Sensors and Actuators B*, Vol.166–167, pp.110–116. 2012
4. Zaman, S., Xin, J., Butt, F., Wet chemistry synthesis of SnO₂/MWCNTs nanocomposites and their tuning energy bandgap properties, *Materials Letters*, vol.119, pp.111–114. 2014
5. Gong, J., Sun, J., Chen, Q., Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, vol.130, pp.829–835. 2008
6. Leghrib, R., Pavelko, R., Felten, A., et al., Gas sensors based on multiwall carbon nanotubes decorated with tin oxide nanoclusters, *Sensors and Actuators B* vol.145, pp. 411–416. 2010
7. Wu, D., Han, C., Wang, S., et al., Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites, *Materials Letters* vol.53, pp.155–159. 2002
8. Rajesh, N., Kannan, C., Krishnakumar, T., Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time, *Sensors and Actuators B* vol.194, pp.96–104. 2014

9. Zhang, P., Li, G.C., Zhang, H.P., Preparation of porous polymer electrolyte by a microwave assisted effervescent disintegrable reaction, *Electrochemistry Communications*, vol.11, pp.161-164. 2009
10. Luo, H., Xiong, G., Yang, Z., et al., Facile preparation and extraordinary microwave absorption properties of carbon fibers coated with nanostructured crystalline SnO₂, *Materials Research Bulletin*, vol.53, 2014
11. Kakati, N., Maiti, J., Jee, S., et al., Hydrothermal synthesis of PtRu on CNT/SnO₂ composite as anode catalyst for methanol oxidation fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.509, pp.5617–5622, 2011
12. Liu, H., Wan, J., Fu, Q., Tin oxide films for nitrogen dioxide gas detection at low temperatures, *Sensors and Actuators B*, vol.177, pp.460–466, 2013
13. Cirera, A., Vila, A., Cornet, A., et al., Properties of nanocrystalline SnO obtained by means of a 2 microwave process, *Materials Science and Engineering C*, vol.15, pp.203–205. 2001
14. Wua, D., Han, C., Wang, S., et al., Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites, *Materials Letters*, vol. 53, pp.155–159. 2002
15. Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Singh, V.N., Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticle for humidity sensor applications, *Journal of Nano Research*, Vol.4, pp.91-101. 2008
16. Noerochim, L., Wang, Chou, S., Li, H., et al., SnO₂-coated multiwall carbon nanotube composite anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, vol.56, pp.314–320. 2010
17. Aroutiounian, V.M., Arakelyan, V.M., Khachatury, E.A., et al., Manufacturing and investigations of i-butane sensor made of SnO₂/multiwall-carbon-nanotube nanocomposite, *Sensors and Actuators B*, vol.173, pp.890–896. 2012
18. Man, L., Zhang, J., Wang, J., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis and gas sensitivity of nanostructured SnO₂, *Particuology*, vol.11, pp.242–248. 2013
19. Li, Z.J., Chang, T.X., Yun, G.Q., et al., Coating single walled carbon nanotube with SnO₂ and its electrochemical properties, *Powder Technology*, vol.224, pp.306–310. 2012