

# การประดิษฐ์เส้นใยนาโนทिनออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง

## Fabrication of Tin Oxide Nanofibers by Electrospinning Method

อรวรรณ บัณฑิต และ ขวัญฤทัย วงศาพรม<sup>\*</sup>

Orawan Bundit and Kwanruthai Wongsaprom<sup>\*</sup>

หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

*Physical Materials Science Unit Research, Department of Physics,*

*Faculty of Science, Mahasarakham University*

Received : 9 September 2018

Revised : 23 January 2019

Accepted : 17 February 2019

### บทคัดย่อ

งานนี้ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงและแคลไซน์เส้นใยที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในอากาศ โครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง (FE-SEM) และ เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) สมบัติทางแสงของตัวอย่างตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ยืนยันการก่อตัวของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เติตระโกนอล ภาพถ่าย FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แสดงให้เห็นถึงการผสมเข้าด้วยกันของเส้นใยนาโนมีลักษณะเป็นตาข่ายมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 178 ถึง 200 nm ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค UV-vis แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ 300 nm และค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> อยู่ในช่วง 3.67-3.78 eV

**คำสำคัญ:** ทินออกไซด์, วิธีอิเล็กโทรสปินนิง, เส้นใยนาโน, โครงสร้างเตตระโกนอล

### Abstract

This work studied the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning method and the nanofibers were calcined at 500, 600 and 700 °C for 2 and 4 h in air. The crystal structure and surface morphology of SnO<sub>2</sub> nanofibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) respectively. The optical properties of the samples were investigated by Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis). The XRD results confirmed the formation of a SnO<sub>2</sub> phase with rutile tetragonal structure. FE-SEM image of SnO<sub>2</sub> nanofibers showed interwoven into a network structure with diameter from 178 to 200 nm. The UV-vis results indicated that a strong ultraviolet absorption at absorption peak position about 300 nm and the energy band gap of SnO<sub>2</sub> nanofibers were in range of 3.67-3.78 eV.

**Keywords:** tin oxide, electrospinning method, nanofibers, tetragonal structure

<sup>\*</sup>Corresponding author. E-mail : kwwanruthai@gmail.com

## บทนำ

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุนาโนโครงสร้าง 1 มิติได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีบทบาทสำคัญในการวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์พื้นฐานและการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีที่มีศักยภาพและประสิทธิภาพ (Peidong *et al.*, 2002) นอกจากนี้โครงสร้างนาโน 1 มิติยังถูกนำไปใช้งานในด้านต่างๆ อาทิเช่น ด้านอิเล็กทรอนิกส์ ด้านเคมีไฟฟ้า ด้านการแพทย์ และเครื่องกลเคมี เป็นต้น โดยเฉพาะโครงสร้างนาโนของสารกึ่งตัวนำที่นักวิจัยได้ให้ความสนใจอย่างมาก เนื่องมาจากมีลักษณะพื้นฐานวิทยา องค์ประกอบ และสมบัติทางเคมีและไฟฟ้าที่เฉพาะตัว เช่น ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide; ZnO), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide; TiO<sub>2</sub>), แมงกานีสไดออกไซด์ (manganese dioxide; MnO<sub>2</sub>) และ ทินออกไซด์ (tin oxide; SnO<sub>2</sub>) (Younan *et al.*, 2003) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง SnO<sub>2</sub> เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) กว้างประมาณ 3.6 eV มีความโปร่งแสง สามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความไวเชิงเคมี (Wongsaprom *et al.*, 2014) มีความต้านทานต่ำ และมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้ทำให้ SnO<sub>2</sub> ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางและมีการนำไปประยุกต์ใช้งานกันเป็นจำนวนมาก (Yu *et al.*, 2004) เช่น อุปกรณ์ตรวจวัดแก๊ส (gas sensor) (Amerr *et al.*, 2013) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) (Jinyun *et al.*, 2011) และใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ (battery) และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) เป็นต้น (Min *et al.*, 2007; Zhong *et al.*, 2009)

การเตรียมวัสดุนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน เช่น อนุภาคนาโน (nanoparticles) ท่อนาโน (nanotube) รูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like) แท่งนาโน (nanorods) และเส้นใยนาโน (nanofibers) เป็นต้น (Zhigang *et al.*, 2012) มีหลายวิธีเช่น วิธีโซลเจล (sol-gel) (Hilal *et al.*, 2012) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) (Hongkang *et al.*, 2012) วิธีตกตะกอน (precipitation) (Gaber *et al.*, 2013) และวิธีอิเล็กโทรสปินนิง (electrospinning) (Dharmaraj *et al.*, 2006) เป็นต้น ซึ่งในบรรดาวิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโน SnO<sub>2</sub> เหล่านี้ วิธีอิเล็กโทรสปินนิงมีการใช้ในการสังเคราะห์กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ต้นทุนต่ำ สามารถควบคุมขนาดเส้นใยได้ดีและได้เส้นใยที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ชนิดต่างๆที่ได้กล่าวไปแล้วในเบื้องต้น Dharmaraj และคณะ (Dharmaraj *et al.*, 2006) สังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง แคลสไนท์อุณหภูมิ 300-600 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้สำเร็จและพบว่าเกิดผลึก SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิแคลสไนท์ตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป ขณะที่ Jae และคณะ (Jae *et al.*, 2011) พบว่า เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลสไนท์อุณหภูมิ 600 °C ที่เวลาในการอบ 4-24 ชั่วโมง เกิดผลึก SnO<sub>2</sub> ตั้งแต่เวลา 4 ชั่วโมง และขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเผาแห้งเพิ่มขึ้น และเมื่อปี ค.ศ. 2016 Rashmi และ Seema ได้สังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง แคลสไนท์อุณหภูมิ 550 และ 650 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดเล็กประมาณ 11.73 nm เกาะกลุ่มกันเกิดเป็นเส้นใยนาโนขึ้น

ดังนั้นในงานนี้ได้เตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง แคลสไนท์อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นช่วงที่เกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ เพื่อศึกษาการเกิดเฟสโครงสร้าง ลักษณะพื้นฐาน วิทยา และสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ให้มีความบริสุทธิ์สูง มีประสิทธิภาพสามารถนำไปใช้งานที่หลากหลายต่อไป และยังสามารถนำวิธีการสังเคราะห์ดังกล่าวนี้ไปสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์อื่นๆ ได้อีก

## วิธีดำเนินการวิจัย

เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากสารละลายของ tin(II) chloride dihydrate (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Carlo Erba, บริสุทธิ์ 99.98%) N, N-dimethylformamide (DMF) (Carlo Erba, บริสุทธิ์ 99.9%) และ Polyvinyl pyrrolidone (PVP, Mw = 1,300,00) เตรียมสารละลายโดยนำ SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 2 g ละลายใน DMF 5 ml คนอย่างต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง และ PVP 4 g ละลายใน DMF 20 ml คนอย่างต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายใส จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองคนให้เข้ากันด้วยแท่งคนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับใช้ในการประดิษฐ์เส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในเข็มฉีดยา ปริมาตร 10 ml เพื่อเข้าสู่กระบวนการปั่นเส้นใยด้วยเครื่องอิเล็กโทรสปินนิง โดยระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ (collector) 12 cm ที่อัตราการไหลของเส้นใย 0.30 ml/h ความต่างศักย์ที่ใช้ในการปั่นเส้นใย 10.0 kV ในงานนี้ใช้วัสดุรองรับแบบดรัม (rotating drum) ที่ห่อหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์สำหรับรองรับเส้นใย SnO<sub>2</sub> และทำการเก็บตัวอย่างที่สปินได้ทุก 6 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายที่เตรียมได้หมด หลังจากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเข้าสู่กระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ในอากาศ

ศึกษาโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโนที่นอกไซต์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, Buker, Cu-K $\alpha$  radiation), Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, Helios nanolab G3 GX), Fourier transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Perkin Elmer-Spectrum GX) และ UV-vis spectrometer (UV-Vis, Shimadzu UV-3101PC) ตามลำดับ

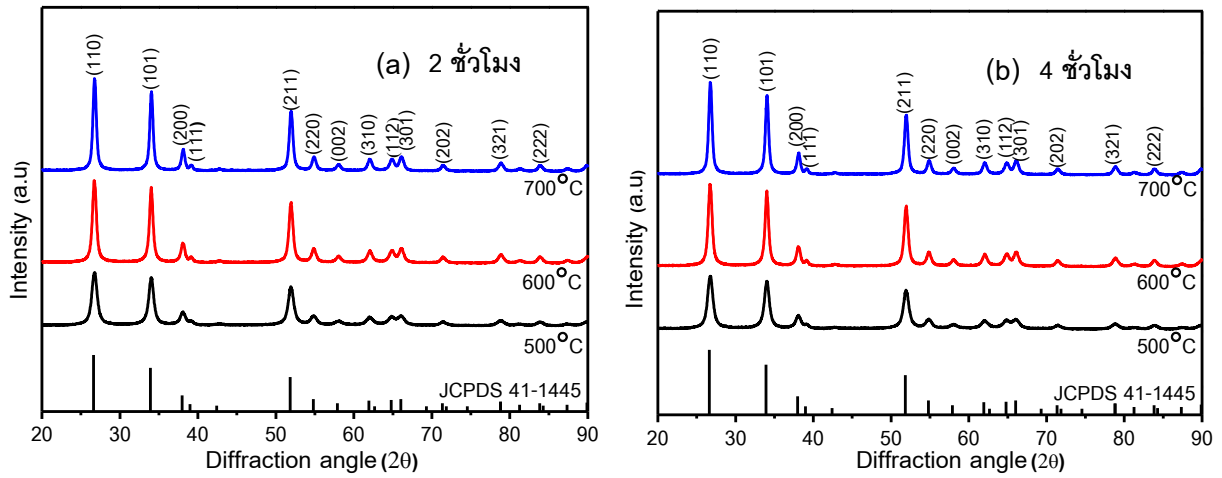
## ผลการวิจัย

ภาพที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ภาพ 1a แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดแสดงตำแหน่งพีคสอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ที่มีโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบรูไทล์ เตตระโกนอล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDF เลขที่ 41-1445 ของ SnO<sub>2</sub> และไม่มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบอื่นเจือปน แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีความบริสุทธิ์สูง และภาพ 1b แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงถึงการตกผลึก SnO<sub>2</sub> ที่ดี และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ได้ โดยใช้สมการของเดอบายเชเรอร์ (Debye-Scherrer) ดังนี้

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

เมื่อ  $D$  เป็นขนาดผลึก,  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของการแผ่รังสีเอกซ์ (0.154180 nm),  $\beta$  เป็นค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (full-width at half-maximum; FWHM) และ  $\theta$  เป็นมุมการเลี้ยวเบนของแบรกก์ ซึ่งจากการคำนวณ

ขนาดผลึก โดยเลือกพิจารณาที่ระนาบ (110) และ (101) พบว่าขนาดผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 1 แสดงขนาดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่คำนวณได้



ภาพที่ 1 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 1 แสดงลักษณะของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง

เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub>		ขนาดผลึก (nm)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)
อุณหภูมิในการอบแคลไซน์ (°C)	เวลาในการอบ (ชั่วโมง)		
500	2	12.1	200 ± 35
600	2	15.3	185 ± 33
700	2	17.4	178 ± 24
500	4	11.9	185 ± 41
600	4	15.6	185 ± 38
700	4	18.3	189 ± 64

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและรูปร่างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง (FE-SEM) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่มีกำลังขยาย 25000 เท่า แสดงดังภาพที่ 2 เห็นได้ชัดเลยว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีรูปร่างคล้ายทรงกระบอกที่มีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอและผสมผสานเข้าด้วยกันเป็นตาข่าย สำหรับภาพ 2 (d) (e) และ (f) แสดงกราฟฮิสโตแกรมที่แสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแบบ Gaussian fitting ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 200 ± 35 185 ± 33 และ 178 ± 24 nm ตามลำดับ สำหรับภาพที่ 3 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

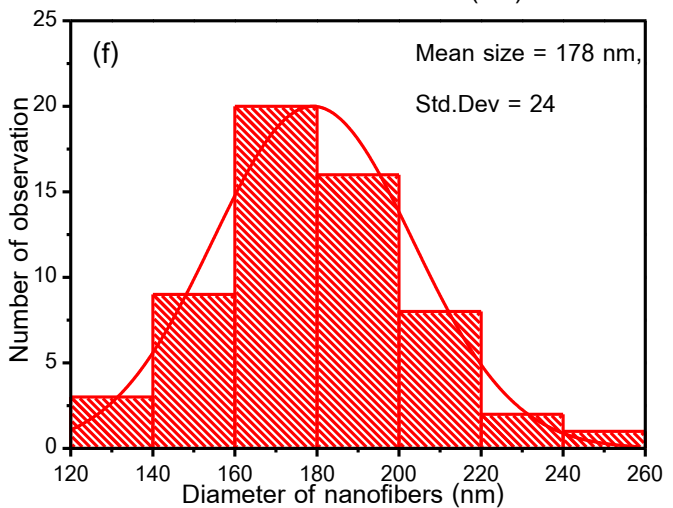
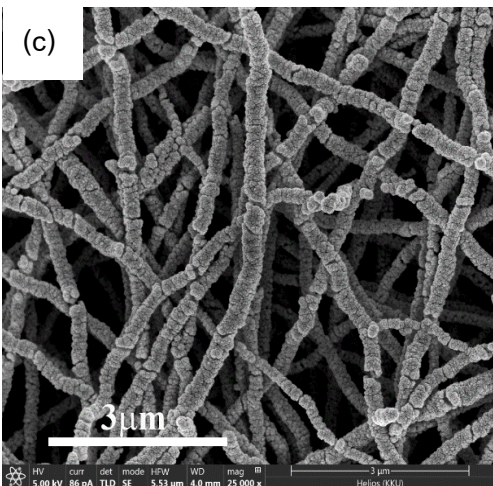
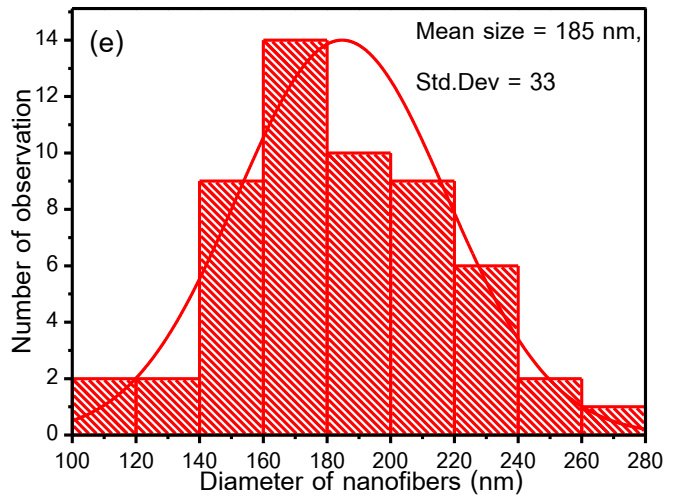
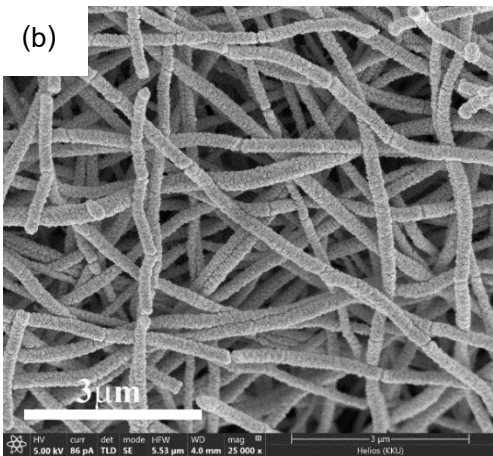
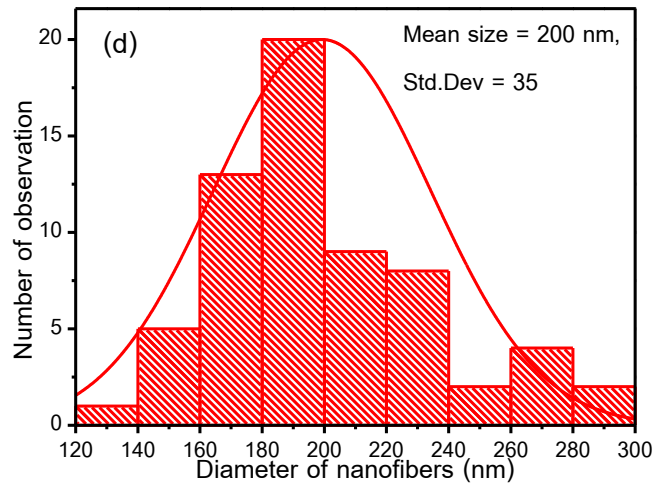
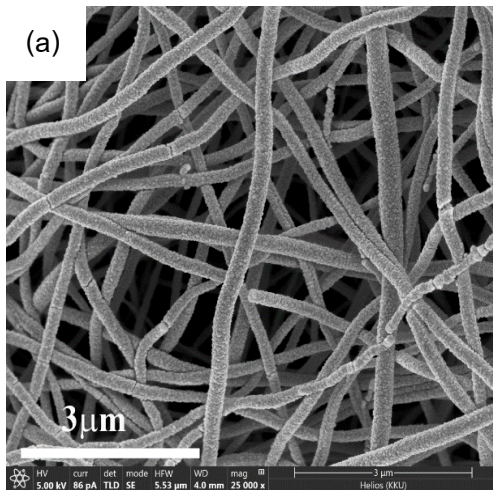
หุดตัวลงและมีการแตกหักที่เด่นชัดของเส้นใยนาโนเกิดขึ้น และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเล็กลงประมาณ  $185 \pm 41$   $185 \pm 38$  และ  $189 \pm 64$  nm ตามลำดับ

สำหรับการระบุหมู่ฟังก์ชันหรือประเภทของพันธะทางเคมี โดยใช้ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm<sup>-1</sup> แสดงดังภาพ 4 (a) และ (b) ตามลำดับ พบว่า แถบการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 3477-3484 และ 1634-1641 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นของกลุ่ม hydroxyl เนื่องจากดูดซับน้ำที่พื้นผิวของเส้นใยนาโนและการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของกลุ่ม O-H ตามลำดับ (Ateeq *et al.*, 2017; Gondal *et al.*, 2010) สำหรับแถบการดูดกลืนที่ประมาณ 2369 และ 1396-1401 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นของกลุ่ม C-H และ กลุ่ม C=O ตามลำดับ ในสารประกอบ PVP (Loria-Bastarrachea *et al.*, 2011) และโหมดการสั่นที่ 652-666 และ 520-553 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นที่แข็งแรงของ O-Sn-O (Rashmi & Seema, 2016)

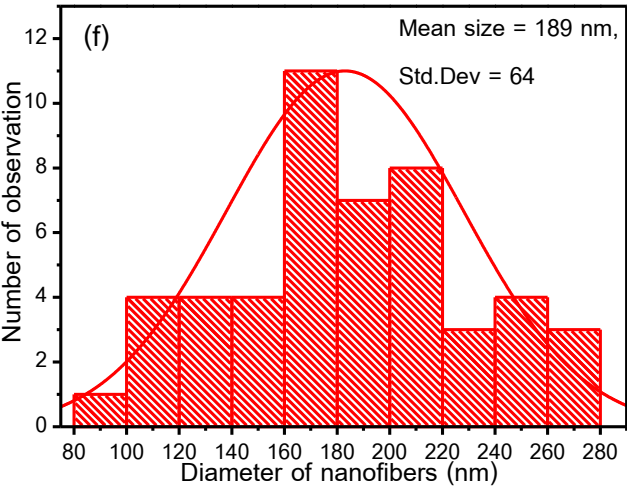
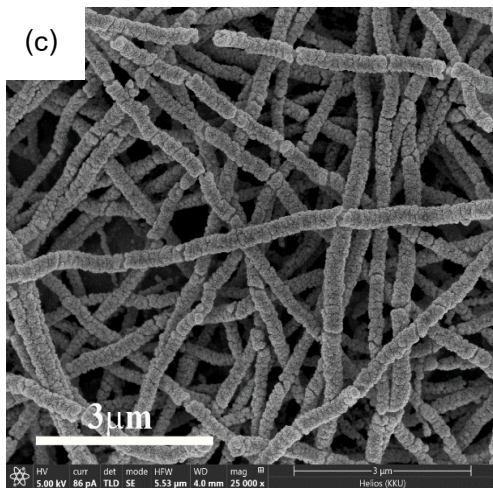
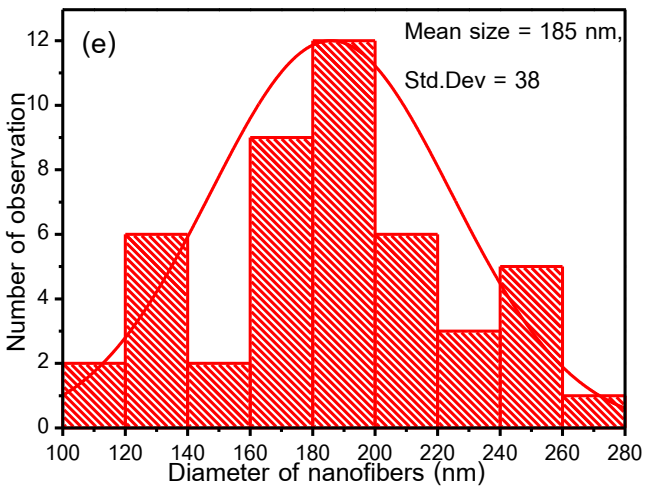
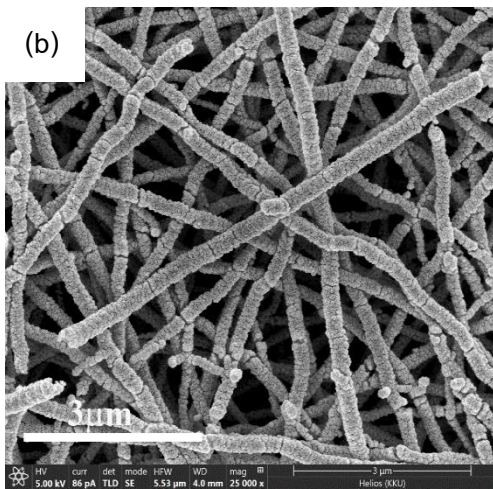
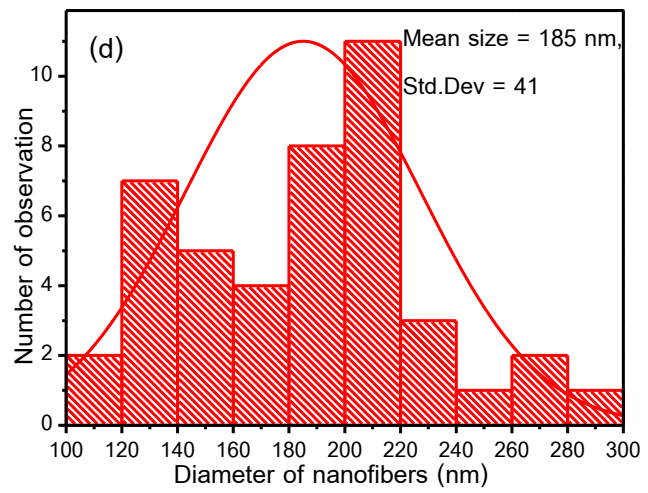
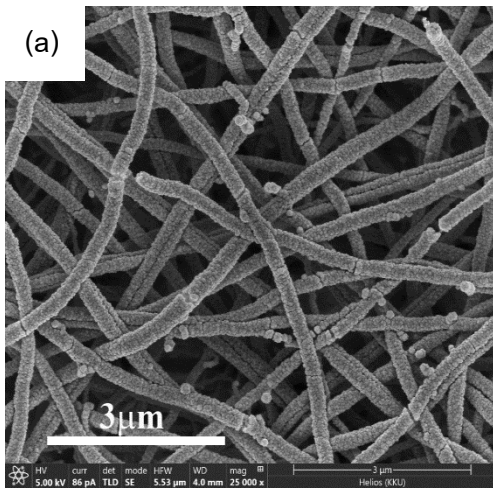
การศึกษาสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค UV-vis เพื่อหาค่าการดูดกลืนแสงในย่านแสงยูวีไปจนถึงแสงขาว ที่ความยาวคลื่น 200-800 nm แสดงดังภาพที่ 5 (a) สเปกตรัม UV-vis ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงแถบการดูดกลืนแสงยูวีที่ตำแหน่งประมาณ 300 nm นอกจากนี้ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสามารถประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (2)$$

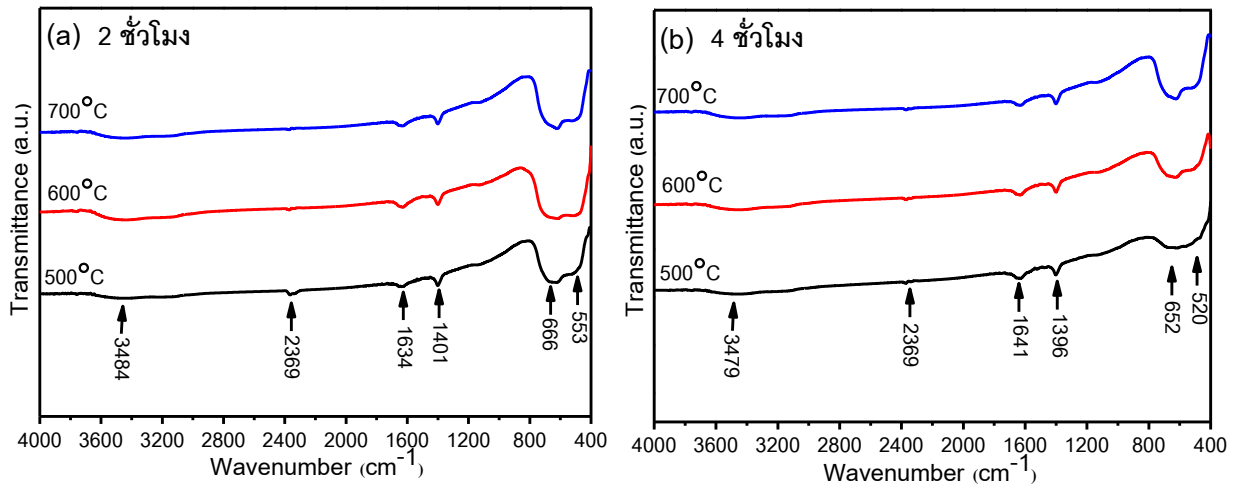
เมื่อ  $\alpha$  คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน  $A$  เป็นค่าคงที่ ส่วน  $hv$  คือพลังงานโฟตอน  $E_g$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงาน และ  $n$  มีค่าแตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะการเปลี่ยนแปลงมีค่าเท่ากับ 1/2 2 3/2 หรือ 2 สอดคล้องกับค่าช่องว่างพลังงานแบบ direct, allowed, in- direct, forbidden direct หรือ forbidden in-direct transitions ตามลำดับ (Gaber *et al.*, 2013; Abhijit *et al.*, 2016) สำหรับค่าช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> พิจารณาในช่วงแถบการดูดกลืนแสง โดยพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) เทียบกับค่า  $(\alpha hv)^2$  แล้วทำการลากเส้นตรงมาสัมพันธ์กับเส้นกราฟที่มีค่าความชันมากที่สุดมาตัดกับแกนพลังงานโฟตอน ทำให้ได้ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 3.67 3.72 และ 3.75 eV ตามลำดับ และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมงดังภาพ 5 (b) ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C มีค่าเท่า 3.77 3.77 และ 3.78 eV ตามลำดับ



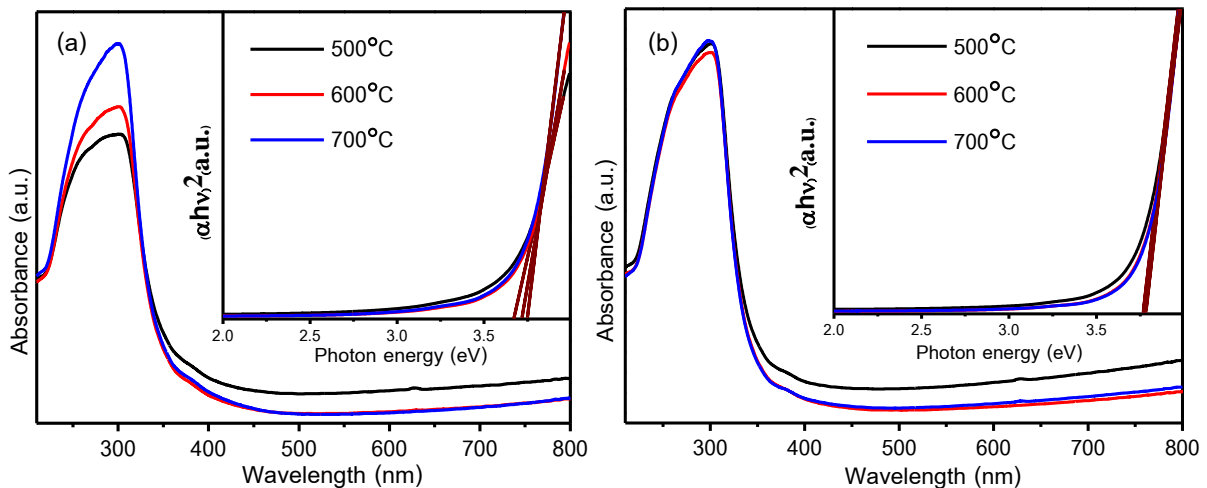
ภาพที่ 2 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 500 (b) 600 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ (d) 500 (e) 600 และ (f) 700 °C ตามลำดับ



ภาพที่ 3 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 500 (b) 600 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ (d) 500 (e) 600 และ (f) 700 °C ตามลำดับ



ภาพที่ 4 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และกราฟด้านในแสดงค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เวลาในการแคลไซน์ (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง

### วิจารณ์ผลการวิจัย

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง โดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ด้วยสารตั้งต้น ทิน (II) คลอไรด์ ไดไฮเดรต (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) และ โพลีไวนิลไพโรลิโดน (PVP) พบว่าตัวอย่างเกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิเริ่มต้นตั้งแต่ 500 °C ทั้งเวลาในการแคลไซน์ 2 และ 4 ชั่วโมง (ภาพที่ 1) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เตตระโกนอล และเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจนถึง 700 °C ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นขณะที่ความกว้างของพีคแคบลง เนื่องจากการเกิดผลึกที่ดีและขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงมีค่าประมาณ 11.9 ถึง 18.3 nm ดังตารางที่ 1 เห็นได้ชัดเจนว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น เนื่องจากการแคลไซน์ทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสของสารตัวอย่าง ทำให้เกิดพันธะเคมีซึ่งกันและกัน รวมทั้งอะตอมของ Sn



และ O อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในแลตทิซผลึก SnO<sub>2</sub> จึงส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคแคบลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น (Xia *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2008) อีกทั้งเวลาในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 4 ชั่วโมง ส่งผลต่อความกว้างและความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทำให้ขนาดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่แคลไซน์อุณหภูมิเดียวกันมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Shanmi และคณะ (Shanmin *et al.*, 2004) ที่สังเคราะห์ผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีโซลิดสเตต (solid state) ที่อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์แตกต่างกัน พบว่า เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคลดลง เป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของอะตอมในพื้นผิวผลึก (crystal surface) และการเชื่อมต่อนของเกรน รวมถึงข้อบกพร่องในแลตทิซผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก และความเครียด (strains) ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง

เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 500 ถึง 700 °C รูปร่างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ไม่เปลี่ยนแปลงแต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดที่เล็กลง ดังภาพที่ 2 อันเนื่องมาจากการสลายตัวของสารประกอบ PVP ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และคลอไรด์จากสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ ไดไฮเดรต (Chao & Xiangting, 2011) และเมื่อเวลาในการอบเพิ่มขึ้นถึง 4 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3 พบว่ามีการแตกหักของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เด่นชัดขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเล็กลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jae และคณะ (Jae *et al.*, 2011) ที่ศึกษาการเจริญเติบโตของเกรนนาโนในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> พบว่า ส่วนประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกกำจัดออกไปและตกผลึกเป็น SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ มากกว่า 440 °C และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดเล็กลงเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของพอลิเมอร์และตัวทำละลายที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแคลไซน์ ทำให้เส้นใยนาโนหดตัวลง

การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์ ส่งผลต่อความเข้มของพีคสเปกตรัม FT-IR เพียงเล็กน้อย ดังภาพที่ 4 เห็นได้ชัดเจนนว่าสเปกตรัม FT-IR แสดงลักษณะที่คล้ายกันของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง โดยแสดงโหมดการสั่นที่ 652-666 และ 520-553 cm<sup>-1</sup> ของพันธะ O-Sn-O บนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ที่แสดงการก่อตัวของผลึก SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ นอกจากนี้สเปกตรัม FT-IR ยังแสดงให้เห็นว่า กลุ่มสารอินทรีย์ กลุ่มไฮดรอกซิล และโมเลกุลของน้ำยังคงมีอยู่บนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แม้ว่าตัวอย่างจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง และเมื่อตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค UV-Vis แสดงดังภาพที่ 5 (a) สเปกตรัม UV-vis ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงแถบการดูดกลืนแสงยูวีที่ตำแหน่งประมาณ 300 nm เนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยแสง (photo-excitation) ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) และพบว่าขนาดอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการปรากฏของการเลื่อนไปทางแสงสีแดง (red shift) ของแถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเล็กน้อย (Rajendran & Anandan, 2012) และเห็นได้ชัดเจนนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นค่าช่องว่างแถบพลังงานของ SnO<sub>2</sub> ก็เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 3.67 ถึง 3.75 eV ดังภาพ 5 (a) (ด้านใน) อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> จากความเป็นอสัณฐานไปเป็นผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูง (500-700 °C) แสดงความเป็นผลึกของ SnO<sub>2</sub> สูง ยืนยันผลจากเทคนิค XRD (Mohana *et al.*, 2017; Hongliang *et al.*, 2006) และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าพีคการดูดกลืนแสงในย่าน UV และค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย ดังภาพ 5 (b) อาจเกิดจากข้อบกพร่องภายในโครงสร้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง

ปริมาณที่ว่างออกซิเจนจำนวนมาก (Shanmin et al., 2004) ในงานนี้ค่าช่องแถบพลังงานใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ โดย Lin และคณะ รายงานค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแตกต่างกันด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีค่าตั้งแต่ 3.67 ถึง 3.87 eV (Lin et al., 2011) ขณะที่ Abdul และ คณะ พบว่าค่า ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าตั้งแต่ 3.61 ถึง 4.12 eV ของฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีที่ใช้อิเล็กทรอนิกส์ในการระเหยฟิล์มบาง (electron beam evaporation) (Abdul et al., 2010) การเพิ่มขึ้นของค่าช่องว่างแถบพลังงานเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ นำไปสู่การเพิ่มความเข้มข้นของพาหะที่สามารถอธิบายได้ด้วย Burstein–Moss effect (Sarhaddi et al., 2010)

### สรุปผลการวิจัย

ในงานนี้ประสบความสำเร็จอย่างยิ่งในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง โดยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เตตระโกนอล ของ SnO<sub>2</sub> และไม่พบเฟสของสารประกอบอื่นเจือปน การเกิดเฟสโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> ยังสามารถยืนยันได้จากสเปกตรัม FT-IR ที่แสดงโหมดการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O ของผลึก SnO<sub>2</sub> จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเส้นใยนาโนมีขนาดสม่ำเสมอและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบ PVP ในเส้นใยนาโน และการตรวจสอบด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าผลของอุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์ส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 3.67 ถึง 3.78 eV จากผลการงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการพัฒนาสารประกอบออกไซด์อื่นๆ ให้สามารถมีสมบัติที่ดีและมีความบริสุทธิ์สูง ใช้ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ เป็นประโยชน์ในอุตสาหกรรมในอนาคต

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการ Advanced Materials Physics Laboratories (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับเครื่องอิเล็กโทรสปินนิง และทุนสนับสนุนงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท) มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

### เอกสารอ้างอิง

- Abdul, F.K., Mazhar, M., Muhammad, A., & Muhammad, A. (2010). Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air. *Applied Surface Science*, 256, 2252–2258.
- Abhijit, A., & Yadav. (2016). SnO<sub>2</sub> thin film electrodes deposited by spray pyrolysis for electrochemical supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 1866–1872.
- Ameer, A., Sami, S.H., Numan, A.S., & Faheem, A. (2013). Microwave-assisted synthesis of SnO<sub>2</sub> nanorods for oxygen gas sensing at room temperature. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 3875–3882.

- Ateeq, A., Ali, T., Siddique, M.N., Abid, A., & Tripathi, P. (2017). Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO<sub>2</sub> nano- particles: A comprehensive study. *Journal of Applied Physics*, 122, 083906-11.
- Chao, S., & Xiangting, D. (2011). Synthesis and formation mechanism of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> composite nanobelts by electrospinning. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(5), 1296–1300.
- Dharmaraj, N., Kim, C.H., Kim, K.W., Kim, H.Y., & Suh, E.K. (2006). Spectral studies of SnO<sub>2</sub> nanofibres prepared by electrospinning method. *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 136–140.
- Gaber, A., Abdel-Latif, A.Y., Abdel-Rahim, M.A., Mahmoud, N., & Abdel, S. (2013). Thermally induced structural changes and optical properties of tin dioxide nanoparticles synthesized by a conventional precipitation method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1784–1790.
- Gondal, M.A., Drmosh, Q.A., & Saleh, T.A. (2010). Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using high power pulsed laser. *Applied Surface Science*, 256, 7067–7070.
- Hilal, K., Ali, O.A., & Hatem, A. (2012). Sol–Gel Synthesis of Nanostructured SnO<sub>2</sub> Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries. *Acta Physica Polonica A*. 121, 227- 229.
- Hongkang, W., Fang, F., Feihu, Z., Hong, E., Stephen, V.K., Jiaqiang, X., Shi-Gang, S., & Andrey, L.R. (2012). Hydrothermal synthesis of hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres for gas sensing and lithium-ion batteries applications: Fluoride-mediated formation of solid and hollow structures. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2140-2148.
- Hongliang, Z., Deren, Y., Guixia, Y., Hui, Z., & Kuihong, Y. (2006). A simple hydrothermal route for synthesizing SnO<sub>2</sub> quantum dots. *Nanotechnology*, 17, 2386–2389.
- Jae, Y.P., Kandasami, A., Sun-Woo, C., & Sang, S.K. (2011). Growth kinetics of nanograins in SnO<sub>2</sub> fibers and size dependent sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 152, 254–260.
- Jinyun, L., Tao, L., Sitaramanjaney, M., Fanli, M., Bai, S., Minqiang, L., & Jinhui, L. (2011). A novel coral-like porous SnO<sub>2</sub> hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application. *Chemical Communications*, 16, 1-6.
- Lin, T., Lihong, W., & Yude, W. (2011). Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties. *Journal of Nanomaterials*, 10.
- Loría-Bastarrachea, M.I., Herrera-Kao, W., Cauich-Rodríguez, J.V., Cervantes-U, J.M., Vázquez-Torres, H., & Ávila-Ortega, A. (2011). A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, 737–742.
- Min, S.P., Guo, X.W., Yong, M.K., David, W., Shi, X.D., & Hua, K.L. (2007). Preparation and Electro-chemical Properties of SnO<sub>2</sub> Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 750–753.

- Mohana, P.S., Geetha, A., Ramamurthi, K., Pandiyarasan, V., & Ikeda, H. (2017). Effect of pH and annealing temperature on the properties of tin oxide nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 658–666.
- Peidong, Y., Haoquan, Y., Samuel, M., Richard, R., Justin, J., Richard, S., Nathan, M., Johnny, P., Rongrui, H., & Heon, J.C. (2002). Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials* 12(5), 323-331.
- Rajendran, V., & Anandan, K. (2012). Size, morphology and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by facile surfactant-assisted solvothermal processing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 393–400.
- Sarhaddi, R., Shahtahmasebi, N., Rokn-Abadi, R.M., & Bagheri-Mohagheghi, M.M. (2010). Effect of post-annealing temperature on nano-structure and energy band gap of indium tin oxide (ITO) nanoparticles synthesized by polymerizing–complexing sol–gel method. *Physica E* 43, 452–457.
- Rashmi, R., & Seema, S. (2016). Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub> Nanofibers via Electrospinning. *Advances in Nanoparticles*, 5, 53-59.
- Shanmin, G., Li, P., Hongwei, C., & Xiaoping, Z. (2004). Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanocrystals by solid state reaction followed by calcination. *China Particuology*, 4, 177-181.
- Wongsaprom, K., Bornphotsawatkun, R., & Swatsitang, E. (2014). Synthesis and characterization of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystalline powders by a simple modified sol–gel route. *Applied Physics A*, 114, 373–379.
- Xia, X., Dong, X.J., Wei, Q.F., Cai, Y.B., & Lu, K.Y. (2012). Formation mechanism of porous hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers prepared by one-step electrospinning. *Express Polymer Letters*, 6(20), 169–176.
- Yang, Z., Xiuli, H., Jianping, L., Zhenjiang, M., & Feng, H. (2008). Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sensors and Actuators B*, 132, 67–73.
- Younan, X., Peidong, Y., Yugang, S., Yiying, W., Brian, M., Byron, G., Yadong, Y., Franklin, K., & Haoquan, Y. (2003). One-Dimensional Nano-structures : Synthesis Characterization and Application. *Advanced Functional Materials*, 15(5), 353-389.
- Yu, W., Milca, A., Neliza, L., Idalia, R., Rogerio, F., Stephane, E., & Santiago-Aviñes, J.J. (2004). Synthesis and characterization of tin oxide microfibres electrospun from a simple precursor solution. *Semiconductor Science and Technology*, 19, 1057-1060.
- Zhigang, W., Feng, Z., & Kanglian, L. (2012). Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanospheres and their application for lithium-ion battery. *Materials Letters*, 68, 469–471.
- Zhong, A.H., Yu, L.X., Yao, X.W., Li, P.M., Yu, Y.Y., & Zi, Y.Z. (2009). Polyaniline/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 990–995.