

## การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SnO<sub>2</sub> NANOCRYSTALLINE POWDER BY HYDROTHERMAL METHOD

เอกพล วิญญายงค์ *ขวัญฤทัย วงศาพรอม\**

*Akeapol Winyayong, Kwanruthai Wongsaprom\**

หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม  
Physical Materials Science Unit Research, Department of Physics, Faculty of Science,  
Mahasarakham University.

*\*Corresponding author, e-mail: wkwranruthai@gmail.com*

*Received: July 26, 2018; Revised: October 8, 2018; Accepted: November 1, 2018*

### บทคัดย่อ

งานนี้ได้รายงานกระบวนการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกนาโนทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและได้ศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis) ผลการศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า SnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 5.2-7.4 นาโนเมตร จากภาพถ่าย TEM และ HR-TEM (ภาพถ่ายกำลังขยายสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็ก ประมาณ 5.58±0.97 ถึง 7.82±1.32 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวดี จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้ (SAED) ยืนยันว่าเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล โดยไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางแสงของตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีถึงแสงที่ตามองเห็นและค่าช่องว่างพลังงานของตัวอย่างอยู่ในช่วง 3.71-3.78 eV ผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิของการให้ความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งขนาดของตัวอย่างส่งผลอย่างมีนัยต่อค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub>

**คำสำคัญ:** ทินออกไซด์ วิธีไฮโดรเทอร์มอล ผงผลึกนาโน การสังเคราะห์ โครงสร้างเตตระโกนอล

### Abstract

This work reports the synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powders prepared by a hydrothermal method. The study has been carried out using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy (UV-vis) techniques. The crystal structure of the samples was studied by X-ray diffraction. The XRD results confirmed the formation of a tetragonal SnO<sub>2</sub> structure. The crystalline size of the samples were about 5.2-7.4 nm as evaluated by the XRD data. The TEM and HR-TEM

(high-resolution transmission electron microscopy) images show that the samples were formed in small spherical shape with  $5.58 \pm 0.97$  to  $7.82 \pm 1.32$  nm in particles size and a well distribution. The corresponding selected-area electron diffraction (SAED) analysis further confirmed the formation of the tetragonal  $\text{SnO}_2$  without any impurity phases. The optical properties of the samples were explored by optical absorption spectra and the samples band gap in the range of 3.71–3.78 eV. The result suggest that the heat treatment temperature of hydrothermal process is important to control the size of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. The size of samples play a significant role on energy band gap of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles.

**Keywords:** Tin Oxide, Hydrothermal Method, Nanocrystalline Powders, Synthesis, Tetragonal Structure

## บทนำ

ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นโลหะออกไซด์ที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก  $\text{SnO}_2$  มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-Type Semiconductors) ที่มีช่องว่างพลังงานที่กว้าง ( $\sim 3.6$  eV) [1] มีความไวเชิงเคมี (Chemical Sensibility) [2] มีความโปร่งใสที่สูงในช่วงแสงที่ตามองเห็น และมีการสะท้อนแสงที่สูงในช่วงแสงอินฟราเรด [3] มีความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำ (Low Electrical Resistance) [4] เป็นต้น จากสมบัติที่โดดเด่นของ  $\text{SnO}_2$  ทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium Ion Battery) [5-6] เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cells) [7-8] ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Electrodes) [9] แก๊สเซนเซอร์ (Gas Sensors) [1, 10] ตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง (Photocatalysts) [11] และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่อื่นๆ เป็นที่ทราบกันดีว่าขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และบริเวณพื้นที่ผิวสัมผัสจำเพาะที่มากนั้นมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติและประสิทธิภาพของ  $\text{SnO}_2$  สำหรับการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ ดังนั้น งานนี้เรามุ่งเน้นที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติใหม่ๆ ของ  $\text{SnO}_2$  จากรายงานก่อนหน้านี้เกี่ยวกับการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

เช่น วิธีโซลเจล (Sol-Gel) [3, 12] วิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี (Chemical Co-Precipitation) [13] วิธีไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) [14] วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) [15] และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [16-17] เป็นต้น ในบรรดาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเหล่านี้ วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย มีกระบวนการเตรียมในระบบปิดที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ที่สูงและอุณหภูมิในการเตรียมต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ (Calcination) และซินเตอร์ (Sintering) อีกทั้งยังสามารถควบคุมขนาดเกรนและลักษณะพื้นฐานวิทยาของผลึกได้โดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการทดลองเพียงเล็กน้อย ก่อนหน้านั้น มีรายงานการเตรียมอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ( $160 - 240^\circ\text{C}$ ) ได้สำเร็จโดย Xue C และคณะ [18] พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีการก่อตัวของโครงสร้างผลึก  $\text{SnO}_2$  เมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เพิ่มขึ้น Yospanya J และ Banrit O [19] ทำการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  ที่เวลาแตกต่างกัน (12–8 ชั่วโมง) พบว่าเมื่อให้เวลาในการไฮโดรเทอร์มอล 24 ชั่วโมง

ตัวอย่างมีการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่สมบูรณ์และไม่พบเฟสปลอมปนอื่นๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสามารถใช้เพื่อหาเงื่อนไขในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ให้มีความบริสุทธิ์ที่สูงเพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อเตรียมอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิการสังเคราะห์ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C และศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เพื่อนำไปศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการนำไปใช้งานกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) ต่อไป

### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ใช้ SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O (99.98%, Carlo Erba) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Scharlau) เป็นสารตั้งต้น โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้ ขั้นตอนแรกนำ SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O 1.128 กรัม ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 ml คนสารละลายอย่างต่อเนื่องนาน 3 ชั่วโมงให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 mol/l เพื่อปรับค่า pH ของสารละลายให้อยู่ประมาณ 12 และคนสารละลายอย่างต่อเนื่องอีก 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายผสมที่เตรียมได้บรรจุลงในกระบอกเทฟลอนไลน์ (Teflon Lined) แล้วนำเข้าเครื่องหม้อนิ่งความดัน (Stainless Steel Autoclave) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสิ้นสุดปล่อยให้เครื่องเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองเอาตะกอนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลหลายๆ ครั้ง นำตะกอนไปอบ

ให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C นาน 24 ชั่วโมง จะได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะสีขาว จากนั้นนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ด้วยเครื่อง Buker X-ray Diffractometer ที่มีการแผ่รังสี CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ) พบว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีเฟสที่บริสุทธิ์ จากนั้นนำไปศึกษาศึกษาหุ้ฟังกัซันและพันธะทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ในช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm<sup>-1</sup> ด้วยเครื่อง Spectrum GX FT-IR Spectrometer ยี่ห้อ PerkinElmer Instrument England ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างด้วยเทคนิค TEM และภาพถ่ายกำลังขยายสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (HR-TEM) ด้วยการใช้ Hitachi H8100 200 kV สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุทางเคมีของอนุภาคนาโน ตรวจสอบด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) นอกจากนี้แล้วงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางแสงของตัวอย่างด้วยเทคนิค UV-vis ด้วยเครื่อง Shimadzu UV-vis NIR Spectrometry รุ่น UV-1800 ของการดูดกลืนแสงอุลตราไวโอเลตถึงแสงในช่วงที่ตามองเห็นอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm

### ผลการวิจัย

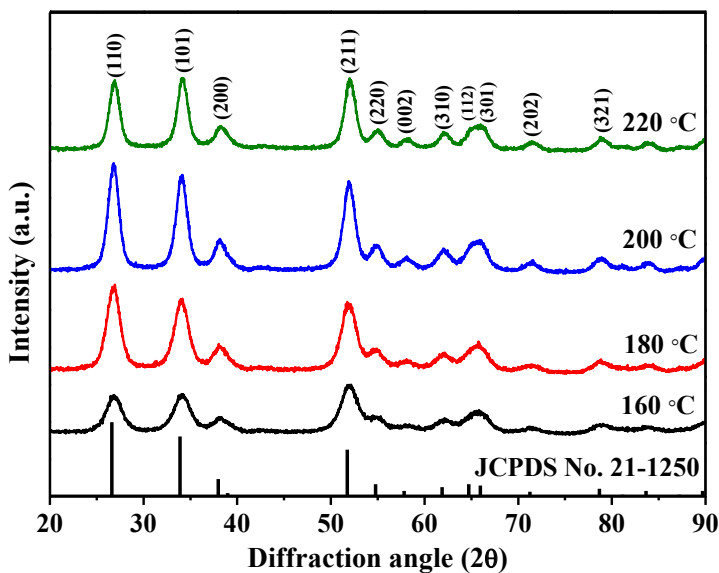
การศึกษาโครงสร้างของตัวอย่างด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD Patterns) ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 1 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้มีตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) และ (202) ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) สอดคล้อง

ตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 21-1250 (Space Group:  $P4_2/mnm$  (136)) จากผล XRD ไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบหรือสิ่งเจือปนอื่นๆ แสดงว่าตัวอย่างที่ได้มีความบริสุทธิ์ที่สูง นอกจากนี้ขนาดของผลึกสามารถหาได้โดยใช้วิธี X-Ray Line Broadening ซึ่งอาศัยสมการของเดอบาย-เชเรอร์ (Debye-Scherrer) ดังสมการที่ 1 ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ระนาบ (110) ในการคำนวณ เนื่องจากเป็นพีคที่มีลักษณะเป็นรูปประฆังคว่ำที่มีสมมูลมากกว่าพีคอื่นๆ ในรูปแบบ XRD

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

เมื่อ  $D$  เป็นขนาดผลึก,  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของการแผ่รังสีเอกซ์ (0.15418 nm),  $\beta$  เป็นค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (Full-Width at Half-Maximum; FWHM) และ  $\theta$  เป็นมุม

การเลี้ยวเบนของแบรกก์ ซึ่งจากการคำนวณหาขนาดผลึก พบว่าขนาดของผลึกนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C มีค่าประมาณ 5.2, 6.0, 6.6 และ 7.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้ขนาดผลึกเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้รายงานก่อนหน้านี้โดย Xue C และคณะ [18] การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิส่งผลให้ในหม้อหนึ่งความดันไม่เพียงแต่ควบคุมแรงดันและพลังงานในการเติบโตของผลึก แต่ยังสามารถทำให้เกิดการแพร่ที่ง่ายของอนุภาคขนาดเล็กไปสู่อนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น [20]



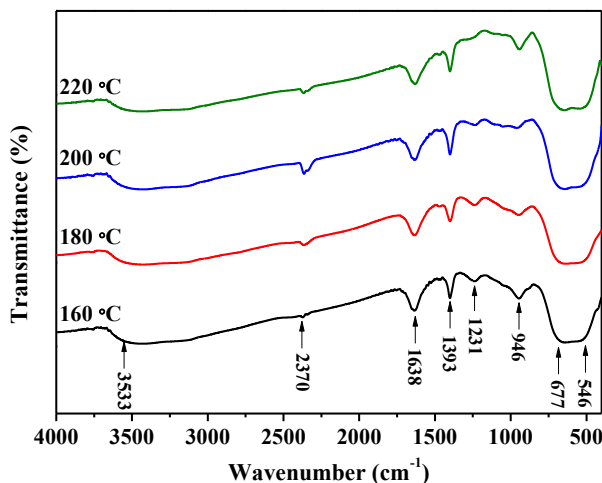
ภาพที่ 1 รูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 1 ขนาดผลึกวิเคราะห์จากข้อมูล XRD, สัดส่วนน้ำหนักและอะตอมระหว่างธาตุ Sn กับ O และค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

อุณหภูมิขณะสังเคราะห์	ขนาดผลึก (nm)	% น้ำหนัก		% อะตอม		$E_g$ (eV)
		Sn(L)	O(K)	Sn(L)	O(K)	
160 °C	5.2	70.55	29.44	24.85	75.14	3.78
180 °C	6.0	62.20	37.78	25.46	74.52	3.77
200 °C	6.6	82.09	17.89	38.37	61.62	3.74
220 °C	7.4	72.95	27.04	28.70	71.29	3.71

สเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 2 จากการตรวจสอบพบว่า ตำแหน่งของพีคที่ 3533 cm<sup>-1</sup> เกิดจากการสั่นแบบยืด (Stretching Vibration) ของ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซี [21] และตำแหน่งพีค 1638 cm<sup>-1</sup> เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซี ซึ่งเกี่ยวข้องกับพันธะ C=C ของการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> [22] ตำแหน่งพีคที่ 2370 cm<sup>-1</sup> เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งแสดงให้เห็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศกับน้ำ [23] ตำแหน่งพีคประมาณ 1393 cm<sup>-1</sup>

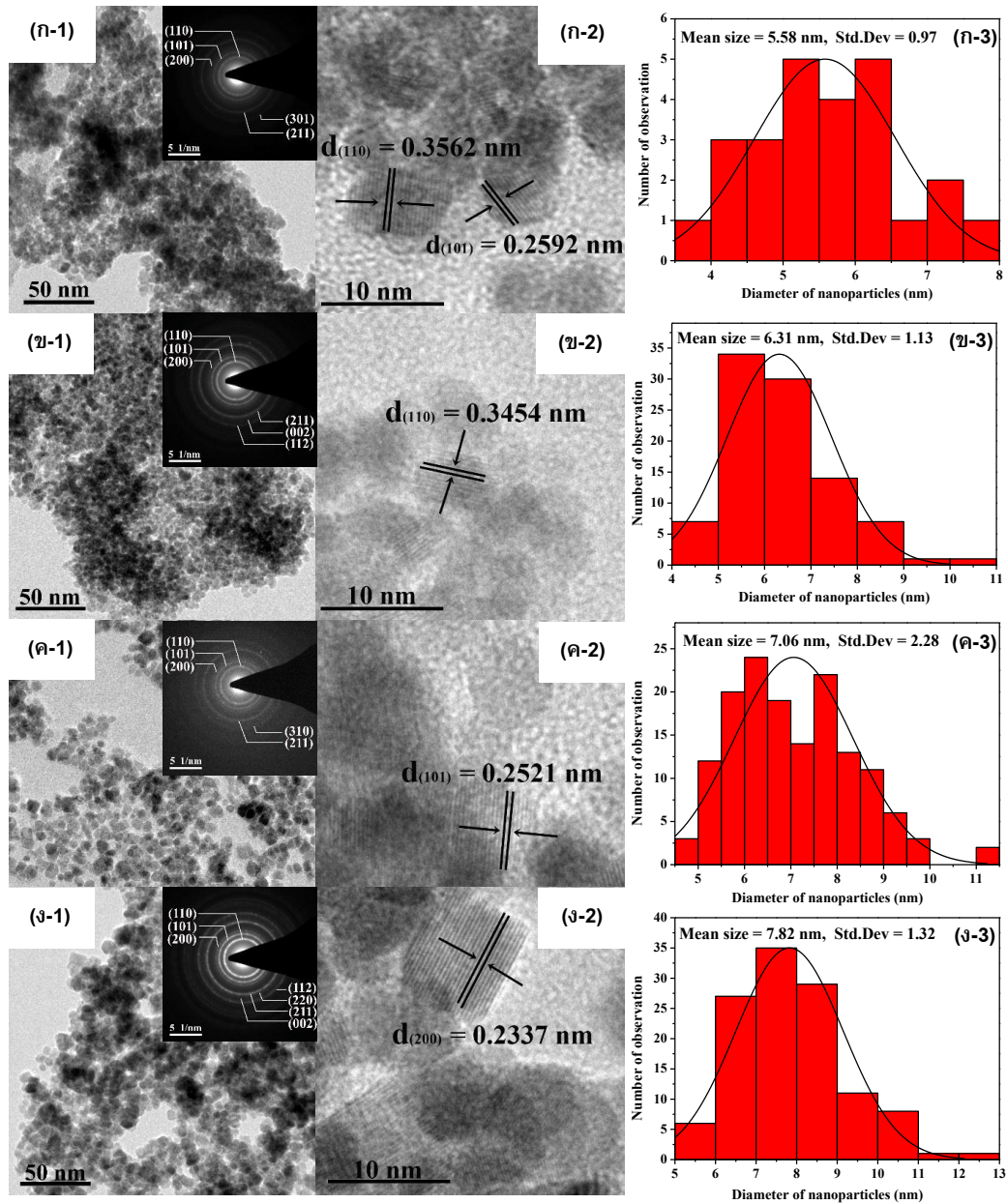
และ 1231 cm<sup>-1</sup> เกี่ยวข้องกับพันธะ C=O และ C-C ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบตำแหน่งพีคที่เลขคลื่น 677 ถึง 546 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพันธะระหว่าง Sn กับ O ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สามารถจำแนกพีคได้ดังนี้ พีคที่เลขคลื่น 677 cm<sup>-1</sup> เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของ Sn-O-Sn แบบไม่สมมาตร (Anti-Symmetric) ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> บริเวณพื้นผิว [24] และที่เลขคลื่น 546 cm<sup>-1</sup> เป็นโหมดการสั่นที่เกิดเนื่องมาจากพันธะ Sn-OH ของเฟสผลึก SnO<sub>2</sub> [25] จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR สอดคล้องกับผลการศึกษาด้วย XRD ที่ยืนยันว่ามีการก่อตัวของผลึก SnO<sub>2</sub>



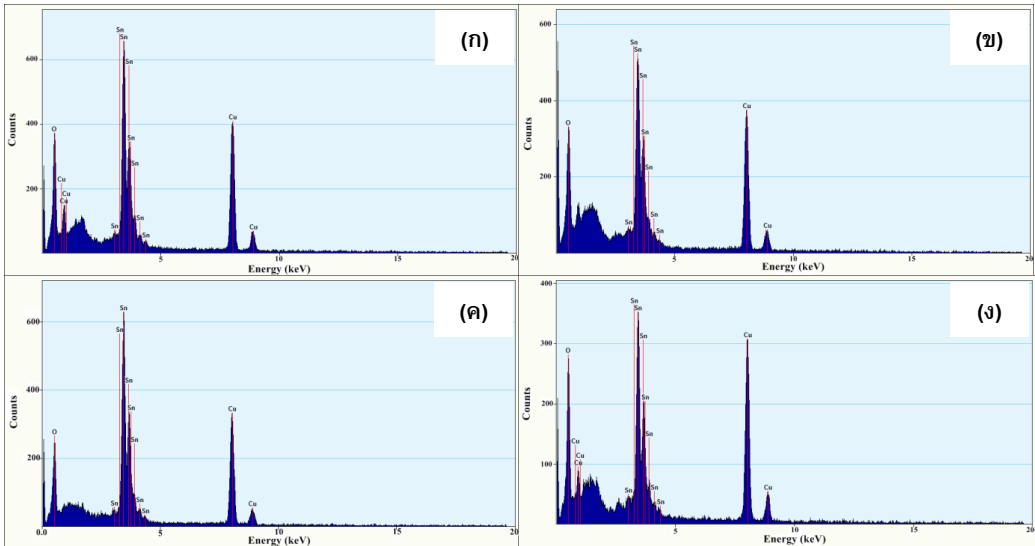
ภาพที่ 2 สเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างด้วยภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังภาพที่ 3(ก-1) ถึง 3(ง-1) จะเห็นว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีรูปร่างลักษณะที่เป็นทรงกลมขนาดเล็กสม่ำเสมอ และมีการกระจายตัวที่ดี เมื่อทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคจากภาพถ่าย TEM พบว่ามีค่าอยู่ในช่วงประมาณ  $5.58 \pm 0.97$  ถึง  $7.82 \pm 1.32$  นาโนเมตร ดังแสดงในแผนภาพการกระจายตัวขนาดอนุภาคนาโนในภาพที่ 3(ก-3) ถึง 3(ง-3) จากภาพถ่าย HR-TEM ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ในภาพที่ 3(ก-2) ถึง 3(ง-2) แสดงให้เห็นถึงลวดลายระนาบของแลตทิซ (Lattice Fringe) ที่ชัดเจนและสามารถนำไปหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (D-Spacing) ของตัวอย่างได้ ซึ่งค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบของระนาบผลึก  $\text{SnO}_2$  เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้

(SAED Patterns) ดังภาพแทรกที่ 3(ก-1) ถึง 3(ง-1) แสดงวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ชัดเจน บ่งบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบพหุผลึก โดยวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนนี้สอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (310), (002) และ (301) ของ  $\text{SnO}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 21-1250 ตรงกับผลการศึกษาจากเทคนิค XRD สำหรับผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของตัวอย่างด้วยเทคนิค EDX ดังภาพที่ 4(ก-ง) ตรวจพบธาตุ Sn และ O เป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ซึ่งได้แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักและเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุ Sn และ O ดังสรุปในตารางที่ 1 โดยธาตุ Cu ที่ได้ตรวจพบเกิดจากการใช้ Cu Grid เป็นตัวบรรจุตัวอย่าง จึงยืนยันได้ว่าตัวอย่างที่ได้สังเคราะห์ได้นั้นเป็น  $\text{SnO}_2$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง



ภาพที่ 3 ภาพถ่าย TEM, รูปแบบ SAED, HR-TEM และแผนภาพการกระจายขนาดของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (ก-(1-3)) 160°C, (ข-(1-3)) 180°C, (ค-(1-3)) 200°C และ (ง-(1-3)) 220°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4 สเปกตรัม EDS ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ (ก) 160 °C, (ข) 180 °C, (ค) 200 °C และ (ง) 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

สมบัติทางแสงและค่าช่องว่างพลังงานของตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectrometry ดังภาพที่ 5 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงอุลตราไวโอเล็ตใกล้เคียงกับแสงที่ตามองเห็น โดยปรากฏขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น ~340 นาโนเมตร ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วงบริเวณดังกล่าวนี้เกิดเนื่องมาจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนด้วยแสงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) ไปยังแถบการนำ (Conduction Band) [8] และพบว่าขนาดอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงไปยังแสงสีแดง (Red Shift) ของแถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสง นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบตรง (Direct Band Gap) ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยใช้ความสัมพันธ์ของทาว (Tauc's Relation) [26] ดังสมการ (2)

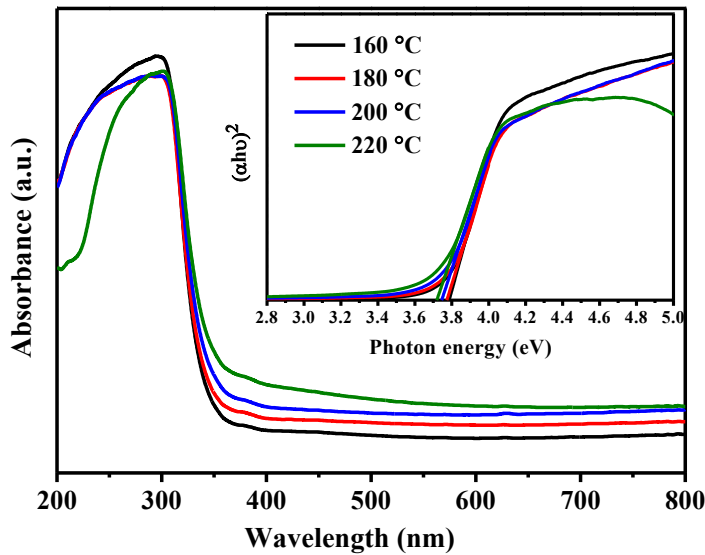
$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (2)$$

เมื่อ  $E_g$  เป็นช่องว่างพลังงาน,  $(hv)$  เป็นพลังงานโฟตอน,  $A$  เป็นค่าคงที่,  $n = \frac{1}{2}$  สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบตรง (Direct Band Gap) และ  $\alpha$  เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง การประมาณค่าช่องว่างพลังงานแสงได้จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของ  $(\alpha hv)^2$  เทียบกับพลังงานโฟตอน  $(hv)$  และสามารถประมาณค่าช่องว่างพลังงานจากส่วนของเส้นตรงที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าเป็นศูนย์ ( $\alpha = 0$ ) ดังรูปแทรกด้านมุมขวาในภาพที่ 5 ผลพบว่าค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ทั้งหมดมีค่าประมาณ 3.78 eV, 3.77 eV, 3.74 eV และ 3.71 eV สำหรับอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C ตามลำดับ ดังสรุปในตารางที่ 1



ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าช่องว่างพลังงานของกลุ่ม  $\text{SnO}_2$  ( $\sim 3.6$  eV) เนื่องจากขนาดอนุภาคนาโนที่เพิ่มขึ้น โดยเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้น ขนาดผลึก  $\text{SnO}_2$  เพิ่มขึ้น ยืนยันผลจากเทคนิค XRD ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานของตัวอย่างมีค่าลดลง ซึ่งคล้ายกับรายงานก่อนหน้านี้ โดย Karunakaran C และคณะ [27] ได้ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางแสง ไฟฟ้า และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (Sonochemically) และวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ขนาดอนุภาคเพิ่มมากขึ้นส่งผลทำให้ค่าช่องว่าง

พลังงานลดลง ซึ่งผลของสมบัติทางแสงที่ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคถูกศึกษาโดย Feng G และคณะ [28] อธิบายด้วยผลของการกักกันทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (Quantum Confinement Effect) ซึ่งมีผลต่อการกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่อขนาดอนุภาคของสารกึ่งตัวนำลดลง ทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ไว้ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้อย่างอิสระ ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นและยังส่งผลให้แถบการดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปทางค่าความยาวคลื่นที่มาก ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และภาพแทรกมุมขวาแสดงการประมาณค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ )

### สรุปและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่มีขนาดเล็กมากอยู่ในระดับนาโนเมตร ตัวอย่างที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เตตระโกนอล และไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าตัวอย่างมีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบทรงกลมและมีขนาดสม่ำเสมอ

อยู่ในช่วง  $5.58 \pm 0.97$  ถึง  $7.82 \pm 1.32$  นาโนเมตร ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของตัวอย่างพบว่าในช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 340 นาโนเมตร และค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยนี้ต้องการวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  มีขนาดอนุภาคที่เล็ก รวมถึงมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีและมี

อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง เพื่อนำไปศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ดังนั้นอนุกรมการสังเคราะห์ที่  $200^{\circ}\text{C}$  จึงเป็นอนุกรมที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวด

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับนิสิตระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท) มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Wen Z, Zhang H, Li Y, Weigen C, Wang Z. (2014, September). Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like  $\text{SnO}_2$  nanostructures with enhanced ethanol gas sensing properties. *Materials Research Bulletin*. 57(9): 91-96.
- [2] Wongsaprom K. (2013, October). Dilute Magnetic Oxide. *Journal of Science and Technology MSU*. 32(3): 361-370.
- [3] Ateeq A, Ali T, Siddique MN, Ahmad A, Tripathi P. (2017, August). Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles: A comprehensive study. *Journal of Applied Physics*. 122(8): 1-11.
- [4] Joseph DP, Renugambal P, Saravanan M, Raja SP, Venkateswaran C. (2009, September). Effect of Li doping on the structural, optical and electrical properties of spray deposited  $\text{SnO}_2$  thin films. *Thin Solid Films*. 517(21): 6129-6136.
- [5] Ruiping L, Weiming S, Chao S, James I, Shiqiang Z, Kunjie Y; et al. (2017, December). Hydrothermal synthesis of hollow  $\text{SnO}_2$  spheres with excellent electrochemical performance for anodes in lithium ion batteries. *Materials Research Bulletin*. 96(4): 443-448.
- [6] Zhigang W, Feng Z, Hongchun Y, Ziran J, Kanglian L. (2013, February). Hydrothermal synthesis of flowerlike  $\text{SnO}_2$  nanorod bundles and their application for lithium ion battery. *Materials Characterization*. 76(2): 1-5.
- [7] Liu J, Luo T, Mouli S, Meng F, Sun B, Li M, Liu J. (2010, January). A novel coral-like porous  $\text{SnO}_2$  hollow architecture: biomimetic swallowing growth mechanism and enhanced photovoltaic property for dye-sensitized solar cell application. *Chemical Communications*. 46(3): 472-474.
- [8] Dou X, Sabba D, Mathews N, Wong LH, Lam YM, Mhaisalkar S. (2011, August). Hydrothermal synthesis of high electron mobility Zn-doped  $\text{SnO}_2$  nanoflowers as photoanode material for efficient dye-sensitized solar cells. *Chemistry Materials*. 23(17): 3938-3945.
- [9] Agrahari V, Mathpal MC, Kumar S, Kumar M, Agarwal A. (2016, June). Cr modified Raman, optical band gap and magnetic properties of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 27(6): 6020-6029.

- [10] Wang Q, Wang D, Wu M, Liu B, Chen J, Wang T. (2011, June). Porous SnO<sub>2</sub> nanoflakes with loose-packed structure: morphology conserved transformation from SnS<sub>2</sub> precursor and application in lithium ion batteries and gas sensors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 72(6): 630-636.
- [11] Shimizu K, Katagiri M, Satokawa S. (2011, October). Sintering-resistant and self-regenerative properties of Ag/SnO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation. *Applied Catalysis B*. 108-109(14): 39-46.
- [12] Aziz M, Abbas SS, Wan RWB. (2015, January). Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method. *Materials Letters*. 91(2): 31-34.
- [13] Agrahari V, Mathpal MC, Kumar S, Kumar M, Agarwal A. (2015, February). Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 622(5): 48-53.
- [14] Song KC, Kim JH. (2000, February). Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions. *Powder Technology*. 107(3): 268-272.
- [15] Kimura H, Fukumura T, Kawasaki M, Inaba K, Hasegawa T, Koinuma H. (2002, January). Rutile-type oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped SnO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*. 80(94): 1-7.
- [16] Huang J, Liu J, Li X, Liu H, Zhang Y. (2013, June). Effect of different ethanol/water solvent ratios on the morphology of SnO<sub>2</sub> nanocrystals and their electrochemical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 16(3): 742-746.
- [17] Wen Z, Zheng F, Liu K. (2012, February). Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanospheres and their application for lithium-ion battery. *Materials Letters*. 68(3): 469-471.
- [18] Xue C, Yong-chun S, Yong-neng H, Guang-ping L, Chang L. (2013, March). Integrated process of large-scale and size-controlled SnO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrothermal method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 23(3): 725-730.
- [19] Yospanya J, Banrit O. (2014, May). *Synthesis and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> and Co-doped SnO<sub>2</sub> nano-structures by hydrothermal method*. Bs.C. (Physisc). Mahasarakham: Mahasarakham University.
- [20] Fan WL, Zhao W, You LP, Song XY, Zhang WM, Yu HY; et al. (2004, December). A simple method to synthesize single-crystalline lanthanide orthovanadate nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*. 177(12): 4399-4403.
- [21] Rajesh N, Kannan JC, Krishnakumar T, Leonardi SG, Neri G. (2014, April). Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 194(5): 96-104.
- [22] Gondal MA, Drmosh QA, Saleh TA (2010, September). Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using high power pulsed laser. *Applied Surface Science*. 256(23): 7067-7070.

- [23] Gnanam S, Rajendran V. (2010, November). Preparation of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel route and their optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 56(2): 128-133.
- [24] Gu F, Wang S, Cao H, Li C. (2008, March). Synthesis and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanorod. *Nanotechnology*. 19(9): 095101-099801.
- [25] Chaisitsak S. (2011, July). Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: F Thin Films for Liquid Petroleum Gas Sensors. *Journal of Sensors*. 11(7): 7127-7140.
- [26] Subramanyam K, Sreelekha N, Murali G, Reddy DA, Vijayalakshmi RP. (2014, December). Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized with polyethylene glycol. *Physica B*. 454(23): 86-92.
- [27] Karunakaran C, Raadha SS, Gomathisankar P. (2013, February). Microstructures and optical, electrical and photocatalytic properties of sonochemically and hydrothermally synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 549(4): 269-275.
- [28] Feng G, Shu FW Meng KL, Guang JZ, Dong X, Duo RY. (2004, May). Photoluminescence Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. *Journal of Physical Chemistry B*. 108(24): 8119-8123.