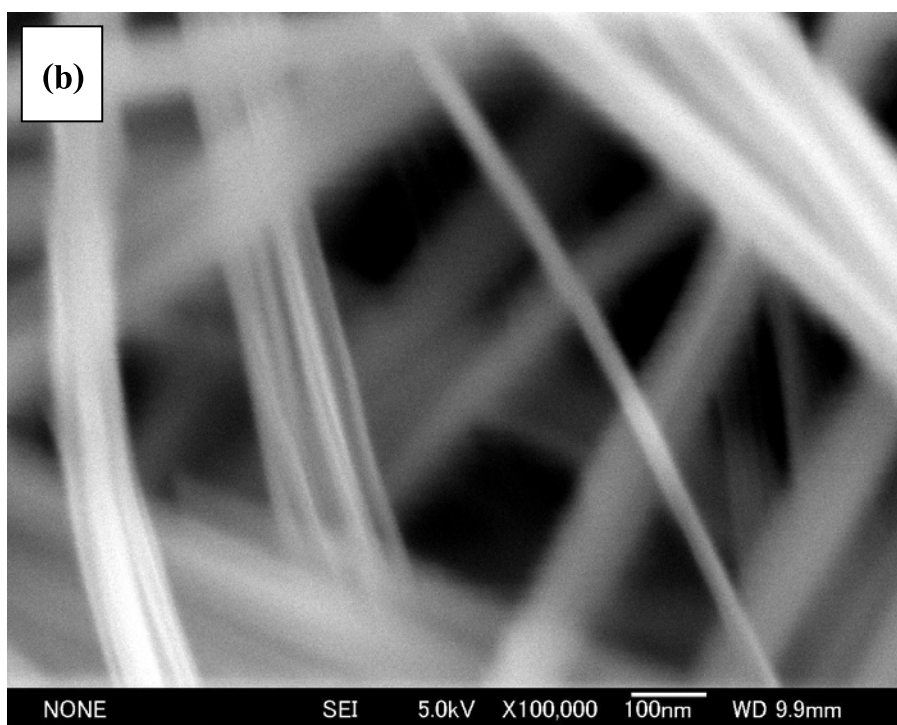
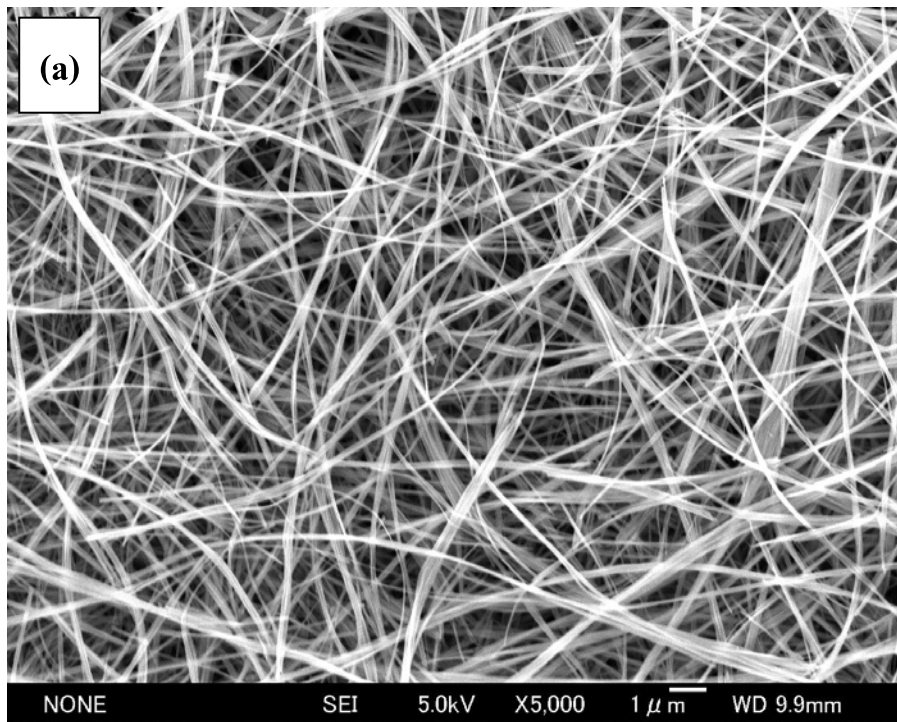
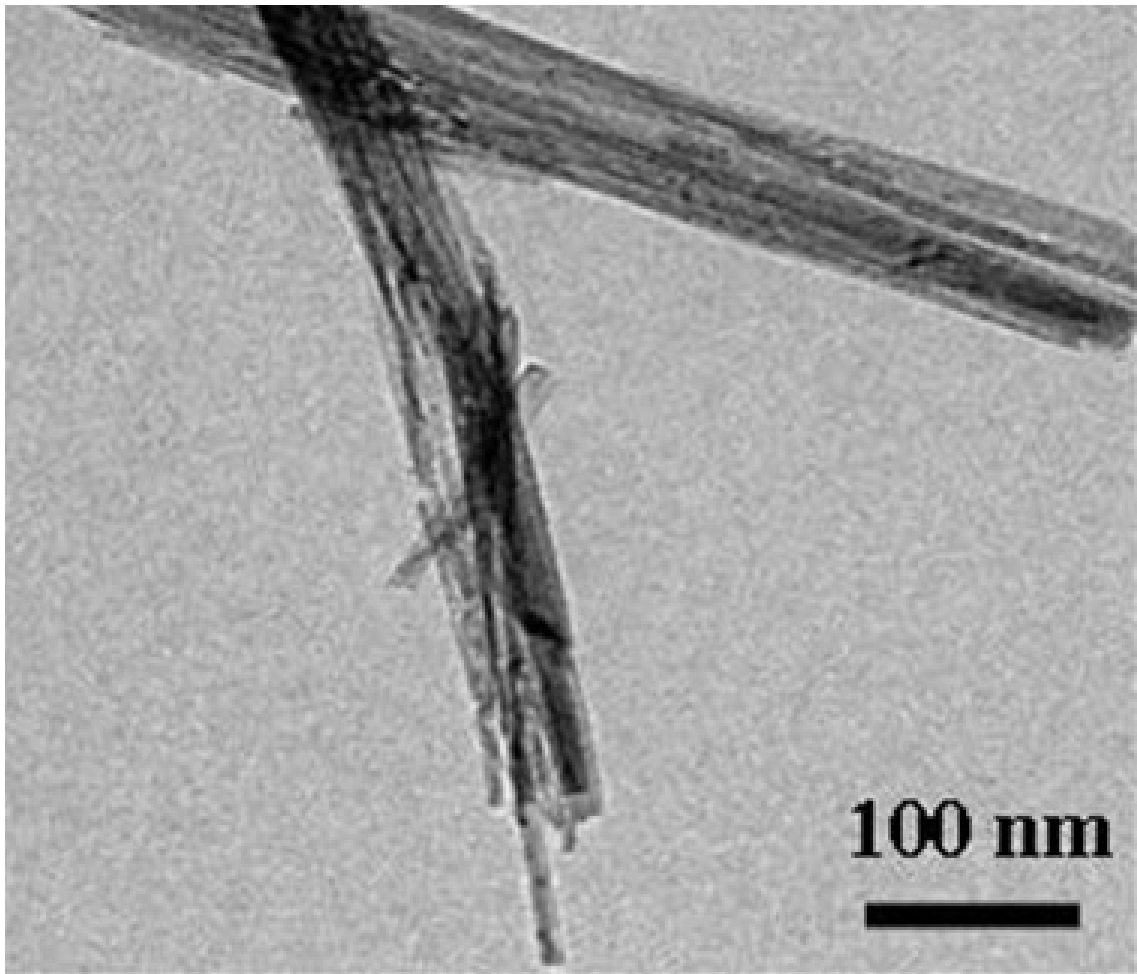




รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ที่กำลังขยาย (a) 5,000 และ (b) 100,000 เท่า

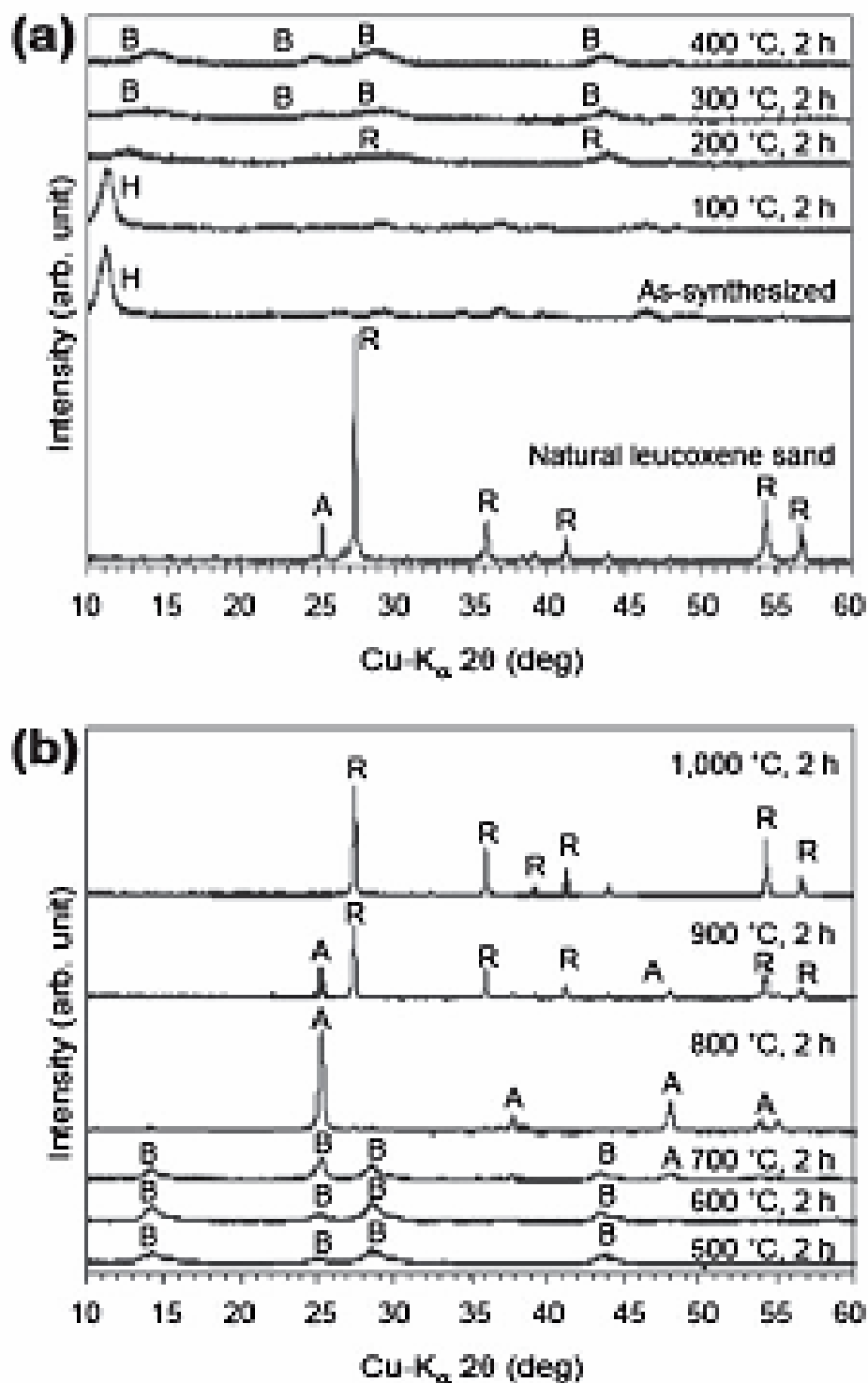


รูปที่ 8 ภาพถ่าย TEM ของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้

จากการศึกษาทดสอบหาโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ (ดังรูปที่ 9) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120°C ปรากฏเป็นเฟสหลัก ไททานेट ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) นั้นแสดงว่าเส้นใยนาโนที่ผ่านการสังเคราะห์มานั้นยังคงมีความชื้นปะปนอยู่ (มีโมเลกุลของน้ำปะปนอยู่ภายในเส้นใยนาโน) [6, 11] ซึ่งกระบวนการเกิดของเส้นใยนาโนไททานेटนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีแบบอ่อนๆ จากนั้นโครงสร้างผลึกของไททานेटนั้นเกิดการแตกสลายของพันธะ Ti-O ทำให้รูปร่างโครงสร้างของไททานेटเกิดความไม่แน่นอนหรือที่เรียกว่า “อสัณฐาน” (amorphous) แล้วจึงเกิดการสร้างพันธะขึ้นใหม่เป็น Ti-O-Na หรือ Ti-OH ในระหว่างการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และการเกิดท่อนาโนไททานेटนั้นจะเกิดขึ้นหลังจากการล้างด้วยกรดและน้ำ โดยการเกิดท่อนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและ เวลาในการสังเคราะห์ อันที่จริงท่อนาโนนั้นประกอบด้วยชั้นของไททานेटซึ่งขึ้นอยู่กับสถานะในการสังเคราะห์และการหลงเหลือของโซเดียม โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากก่อเกิดขึ้นในรูปของ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ และ $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ซึ่งเป็นไปได้ทั้ง 2 กรณี [5-6] ซึ่งกรดที่นำมาล้างนั้นมีบทบาทสำคัญต่อการหลงของไอออนโซเดียม ยิ่งใช้กรดที่มีค่าความเป็นกรดสูง จำนวนไอออนโซเดียมที่หลงเหลือก็จะลดน้อยลงไปตามลำดับ

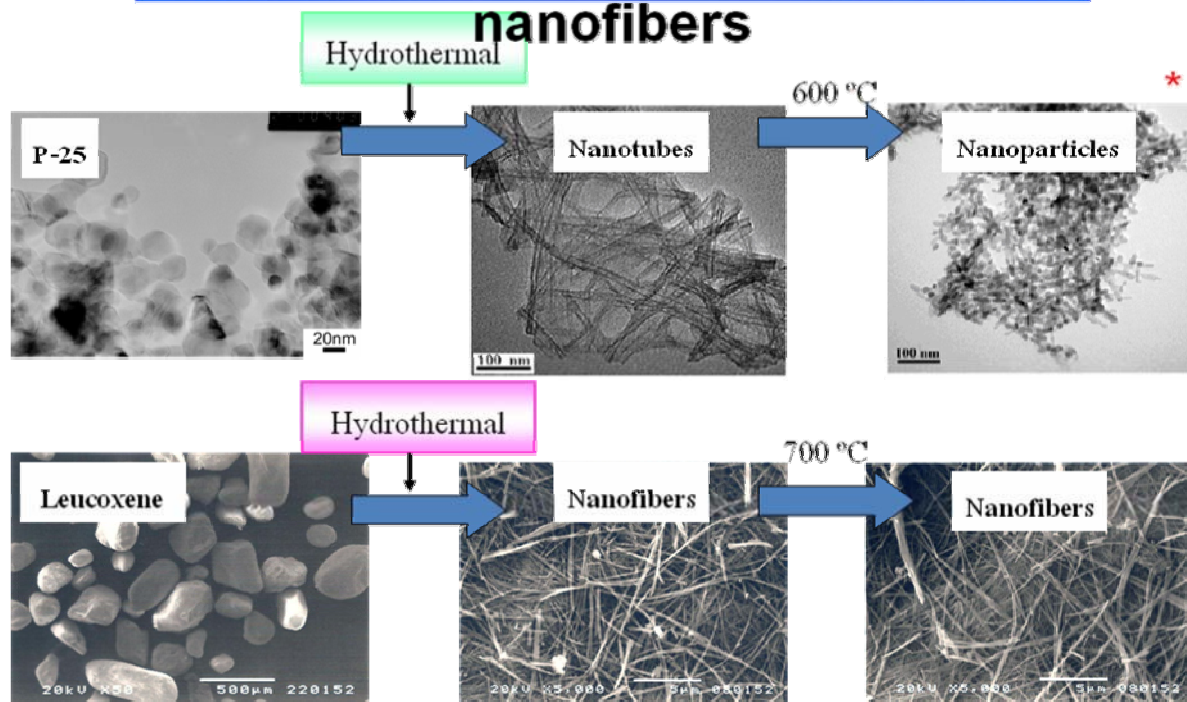
สำหรับเส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200-700°C พบว่ามีเฟสหลักเป็นแบบ $\text{TiO}_2(\text{B})$ ซึ่งมีรูปแบบการเกิดผลึกเป็นแบบ monoclinic [11-13] โดยเส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เริ่มเปลี่ยนเฟสจากไททานेटไปเป็น $\text{TiO}_2(\text{B})$ ซึ่งยังคงมีเฟสไททานेटปะปนอยู่เล็กน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเส้นใยนาโน มีเฟส $\text{TiO}_2(\text{B})$ มากขึ้น และเด่นชัดที่อุณหภูมิ 400-500°C ที่อุณหภูมิ 600-700°C เริ่มปรากฏเฟสอานาเทส ปะปนอยู่กับเฟส $\text{TiO}_2(\text{B})$ (ดังรูปที่ 3) จากภาพถ่ายที่ได้จากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่านพบว่าเส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400°C และ 700°C นาน 2 ชั่วโมง เป็นเฟสอานาเทสปะปนอยู่ในเฟส $\text{TiO}_2(\text{B})$ แต่ลักษณะโครงสร้างยังคงเป็นแบบเส้นใยอยู่ ซึ่งแตกต่างกับท่อนาโนที่ไม่มีความเสถียรที่อุณหภูมิประมาณ 500°C และเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นอนุภาคอานาเทส [15-17] (ดังรูปที่ 10) จากการนำเส้นใยนาโนไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800°C และ 900°C นาน 2 ชั่วโมง และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ดังภาพที่ 9 พบว่ามีเฟสหลักแบบอานาเทส โดยที่อุณหภูมิ 800°C มีฟิสิกอนาเทสที่มีค่าความเข้มสูงกว่า 900°C ซึ่งพิกที่แสดงเฟสอานาเทสมีค่าความเข้มลดลงเมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 900°C มีเฟสเป็นรูไทล์เพิ่มมากขึ้น เส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1,000°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีลักษณะคล้าย nanorod (มีรูปแบบการเกิดผลึกเป็นแบบ tetragonal)

หลังจากนั้นนำเส้นใยนาโนที่เตรียมได้นี้ไปหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้การดูดซับไนโตรเจน (BET) พบว่ามีค่าอยู่ที่ประมาณ 55 m^2/g ในขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตั้งต้น (แร่ลูโคซีน) มีค่าใกล้เคียง 0 m^2/g (ดังรูปที่ 11) ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของเส้นใยนาโนที่สังเคราะห์ได้จากแร่คูโคซีน และผ่านการให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ 100-1,000°C; A=anatase TiO₂, B=TiO₂ (B), H=hydrogen titanate และ R=rutile TiO₂

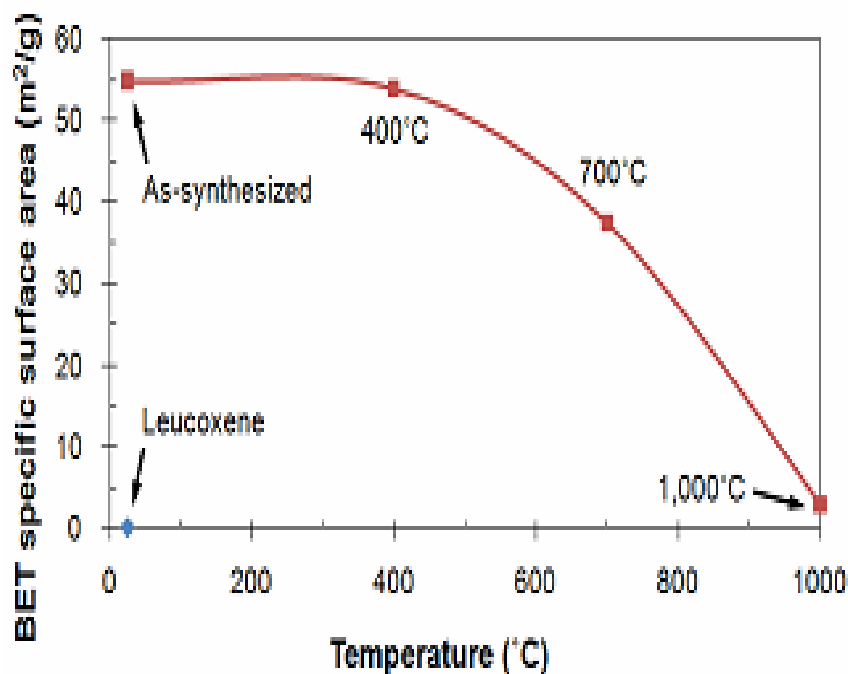
Calcined nanotubes and nanofibers



* C.-C. Tsai and H. Teng, Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates

synthesized from hydrothermal treatment, *Chem. Mater.*, 16 (2004)

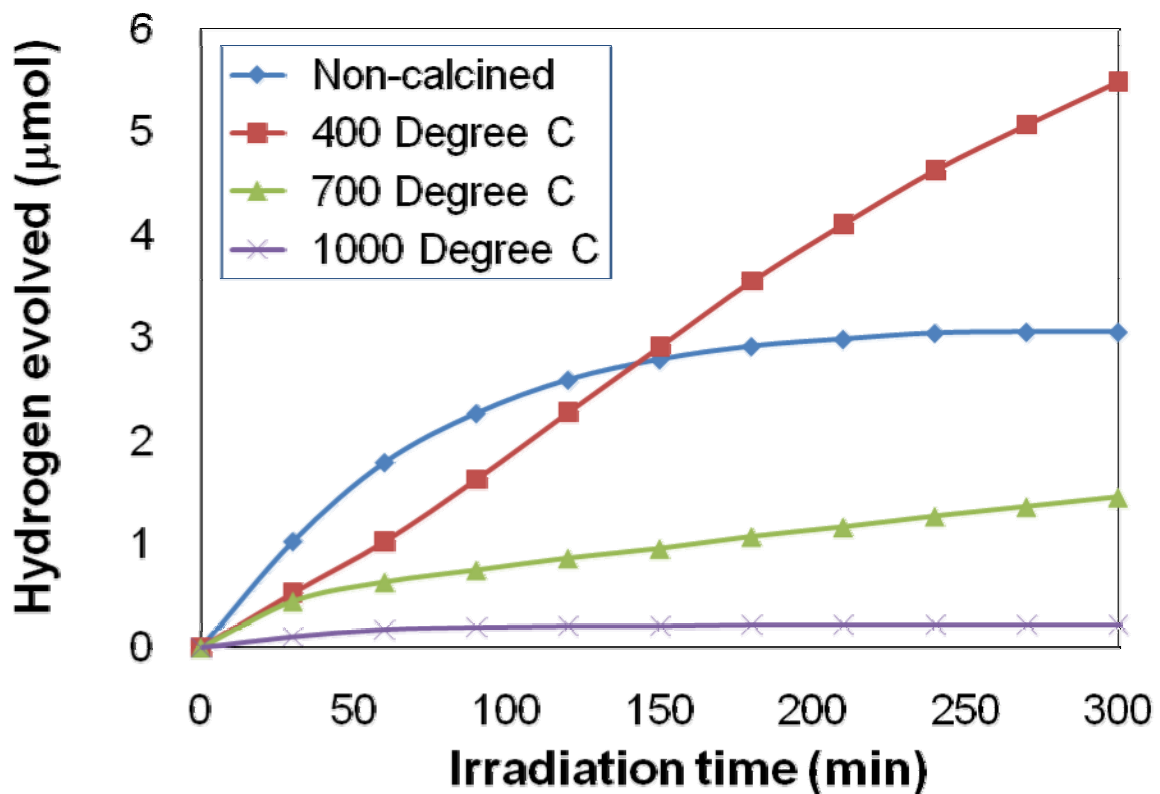
รูปที่ 10 ภาพ TEM และ SEM แสดงการเปรียบเทียบลักษณะรูปร่างหลังจากให้ความร้อนกับท่อนาโน(จากงานวิจัยก่อนหน้านี้) และเส้นใยนาโนที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้



รูปที่ 11 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้การดูดซับไนโตรเจน (BET specific surface area) ของแร่ลูโคซีน (สารตั้งต้น) และเส้นใยนาโนที่เตรียมได้หลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

3.2 สมบัติการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการแยกน้ำ

กราฟแสดงปริมาณการเกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่ได้จากปฏิกิริยาการแยกน้ำ (Water splitting) กับเวลาโดยใช้เส้นใยนาโนที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงร่วม (Photocatalyst) แสดงดังรูปที่ 12 ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามเวลาที่ได้รับแสง ที่เวลา 150 นาที เส้นใยนาโนที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะให้ปริมาณการเกิดก๊าซไฮโดรเจนสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เส้นใยนาโนก่อนการให้ความร้อนและหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 และ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่เวลาเดียวกัน และมีปริมาณก๊าซไฮโดรเจน $5.5\text{ }\mu\text{mol}$ ที่เวลา 300 นาที



รูปที่ 12 กราฟปริมาณการเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ได้จากปฏิกิริยาการแยกน้ำกับเวลา จากการใช้เส้นใยนาโนที่เตรียมได้ก่อนและหลังทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคดยใช้แสงร่วม

3.3 ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

จากการทดลองและศึกษาถึงประสิทธิภาพของการนำเอาเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ไปใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cell, DSSCs) พบว่า ค่าประสิทธิภาพ (η) ของ DSSCs ที่ใช้เส้นใยนาโนที่เตรียมได้และเส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400, 700 และ 1000 °C มีค่า 0.003, 0.074, 0.009 % ตามลำดับ หลังจากนำเอาเส้นใยนาโนเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ผสมกับอนุภาคนาโน TiO_2 เซิงพาณิชย์ (P-25) ให้ค่า η ประมาณ 6.96 % โดยมีค่า กระแส (J_{sc}) 14.41 mA/cm^2 และค่าความต่างศักย์ (V_{oc}) 0.71 V ในขณะที่ P-25 มีค่า η ของ DSSC ประมาณ 6.22 % (ดังตารางที่ 2) ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยในการใช้อนุภาคแท่งในขนาดนาโน (nanorods) ผสมกับอนุภาคเม็ดนาโน (nanoparticles) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ DSSC [33-35] ซึ่งคาดว่าเหตุผลเนื่องมาจากอนุภาคแท่งในขนาดนาโนหรือเส้นใยนาโนหรือวัสดุนาโนแบบ 1 มิติ (One-dimensional nanostructured material) ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนและการกระเจิงของแสงได้มากขึ้น [35-36]

ตารางที่ 2 สมบัติของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs) ของเส้นใยนาโนจากแร่ลูโคซีน อนุภาคนาโน TiO_2 (P25) และ เส้นใยนาโนผสมกับอนุภาคนาโน TiO_2 (P25)

Samples	$J_{sc} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc} (\text{V})$	FF	$\eta (\%)$
As-synthesized fibers	0.04	0.28	0.24	0.003
Nanofibers calcined at 400°C	0.19	0.56	0.69	0.074
Nanofibers calcined at 700°C	0.07	0.35	0.37	0.009
Nanofibers calcined at 1,000°C	0.05	0.33	0.38	0.006
P25	12.63	0.74	0.67	6.222
P25/400°C-calcined nanofibers	14.41	0.71	0.68	6.958

3.4 สมบัติเชิงกลของการเติมเส้นใยนาโนในโพลิโพรพิลีน

การเตรียมเส้นใย PP ที่ผสม TiO_2 ทำได้โดยเริ่มจากการใช้เครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer) ผสม PP กับ TiO_2 ที่อัตราส่วน 0.1%, 0.5% และ 1.0% wt โดยสภาวะที่ใช้ในการผสมคืออุณหภูมิ 180 °C ความเร็วใบกวน 40 rpm เวลาที่ใช้ในการผสม 8 นาที จากนั้นนำ PP ที่ผสม TiO_2 ที่เย็นตัวแล้วไปบดให้เป็นเม็ดด้วยเครื่องบดพลาสติก จากนั้นจึงนำเม็ดที่ได้ไปขึ้นรูปให้เป็นเส้นใย และม้วนเก็บด้วยเครื่องอัดรีดเส้นใยขนาดเล็ก (Small Scale Fiber Extrusion) โดยสภาวะที่ใช้ในการดึงเส้นใยและม้วนเก็บคืออุณหภูมิ 200 °C Piston Speed 1.03-1.2 mm/min Take up Speed 55 rpm Diameter Die 1 mm หลังจากได้เส้นใยดังรูปที่ 13 แล้วนำเส้นใยไปเตรียมการทดสอบตามวิธีการทดสอบต่างๆคือทดสอบแรงดึง (Tensile Tester) การทดสอบการทนต่อแรงกระแทกโดยทดสอบจากชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D 256 การทดสอบความแข็งแรงจากชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D 785

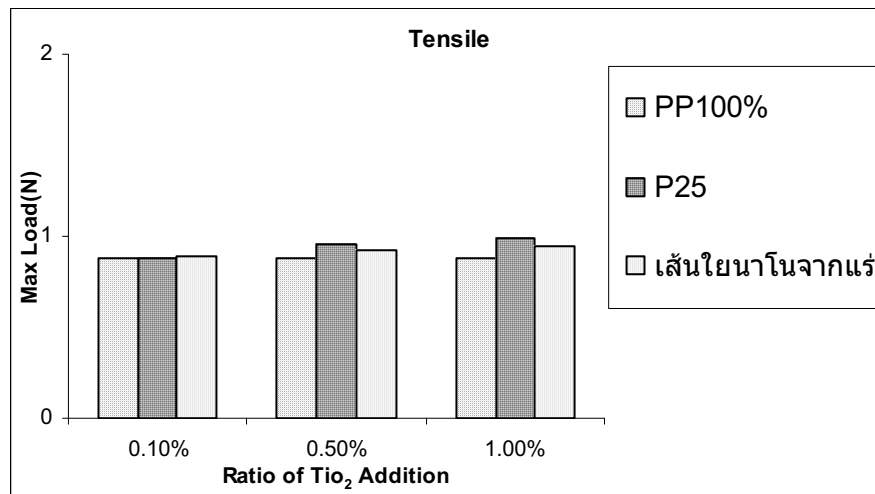


รูปที่ 13 ลักษณะเส้นใยที่ได้จากการขึ้นรูป

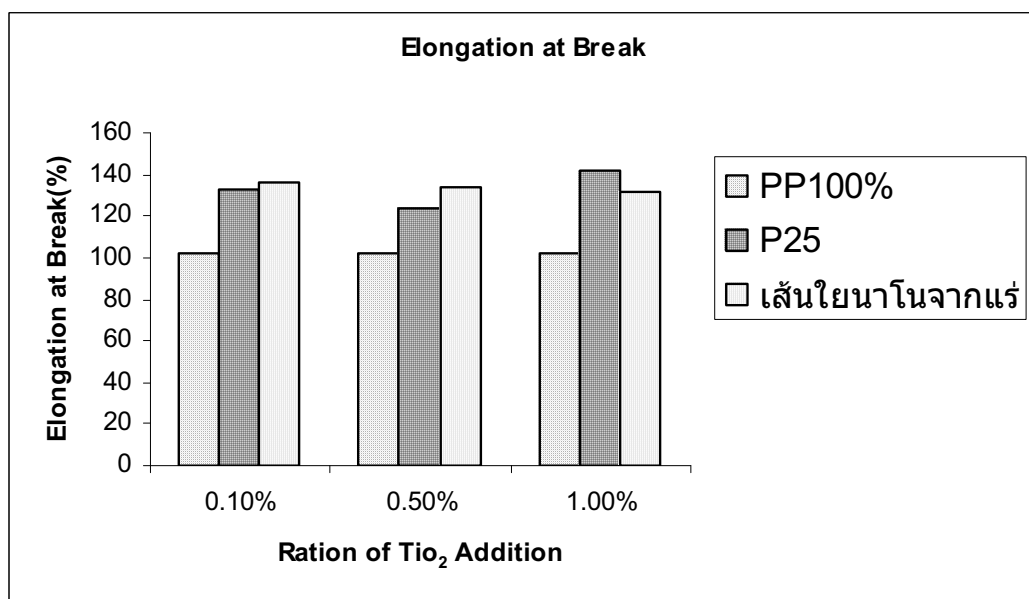
จากรูปที่ 14 พบว่าการเติมนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25) และเส้นใยนาโนที่ได้จากการเตรียมจากแร่ลงในเส้นใย PP ไม่ส่งผลต่อการทนแรงดึง (Tensile strength) มากนักซึ่งอาจเกิดจากปริมาณที่เติมลงไปมีปริมาณไม่มากพอที่จะทำให้เพิ่มสมบัติการทนต่อแรงดึงของเส้นใยได้ แต่ทำให้เพิ่มระยะยืด (Elongation) ของเส้นใยสูงขึ้นดังรูปที่ 15 โดยการเติม TiO_2 ลงในเส้นใย PP ทำให้เส้นใยมีระยะยืดที่มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตามสัดส่วน ซึ่งการเติมเส้นใยนาโนที่เตรียมได้นั้นไม่ต่างจากการเติม TiO_2 เชิงพาณิชย์

หลังจากนำไปทดสอบสมบัติความแข็ง ตามมาตรฐาน ASTM D 785 ดังรูปที่ 16 พบว่าการเติม TiO_2 เชิงพาณิชย์และเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ไม่ส่งผลต่อสมบัติความแข็งของ PP มากนัก

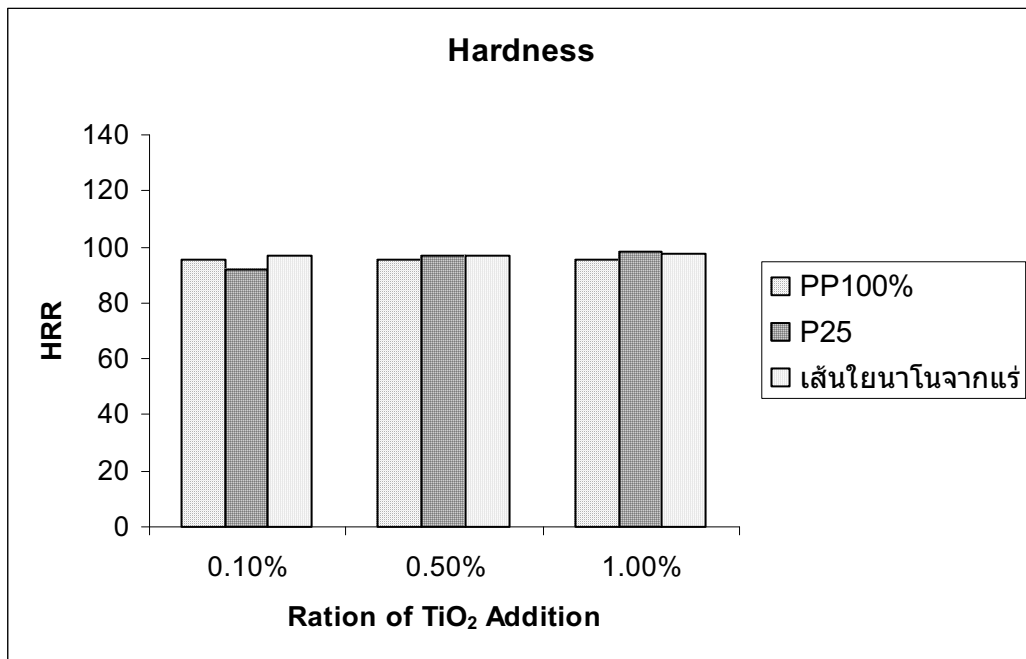
จากรูปที่ 17 พบว่าการเติม TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25) ลงไปใน PP นั้นไม่ส่งผลต่อสมบัติการทนต่อแรงกระแทกของ PP มากนัก ในขณะที่การเติม เส้นใยนาโนที่ได้จากการเตรียมจากแร่ลูโคซีน ส่งผลทำให้ PP ทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่าการเติม TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25) ซึ่งอาจเนื่องมาจาก เส้นใยนาโนที่ได้จากการเตรียมจากแร่ลูโคซีนกับ TiO_2 เชิงพาณิชย์ (P-25) ที่มีลักษณะโครงสร้างนาโนที่ต่างกัน



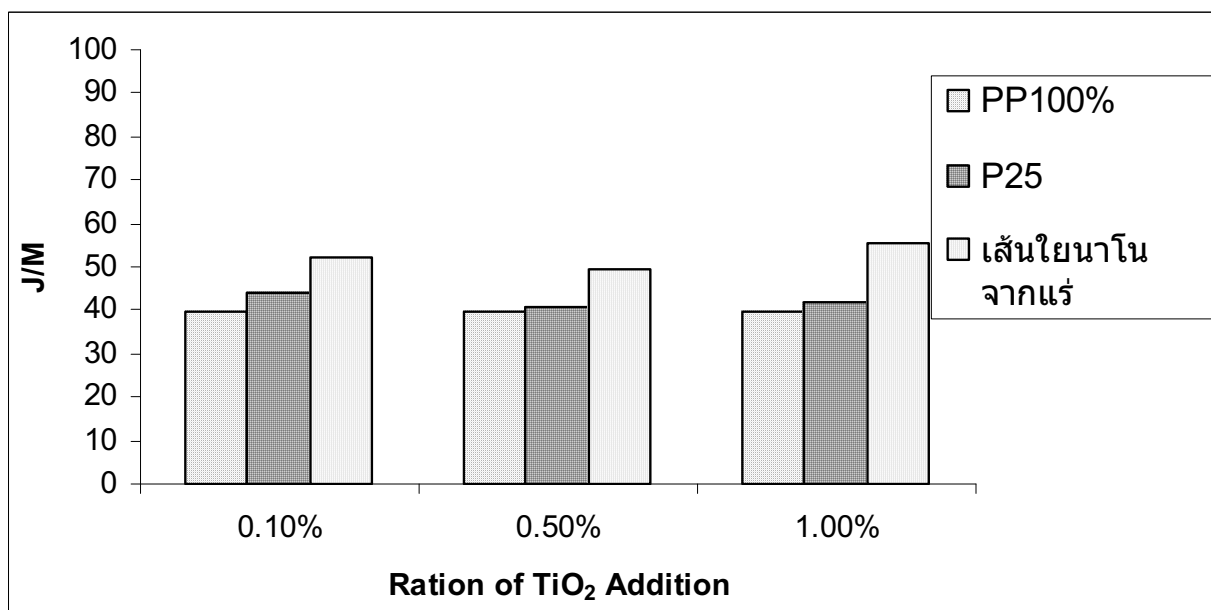
รูปที่ 14 ค่าแรงที่ใช้สูงสุดในการดึงเส้นใย (ASTM D3822) ของเส้นใย PP ที่เติมด้วย TiO_2 เกรด P-25 และเติมด้วยเส้นใยนาโนจากแร่เปรียบเทียบกับเส้นใย PP 100%



รูปที่ 15 ค่าระยะยืดของเส้นใย PP เป็นเปอร์เซ็นต์ที่เติมด้วย TiO_2 เกรด P-25 และเติมด้วยเส้นใยนาโนจากแร่เปรียบเทียบกับเส้นใย PP 100%



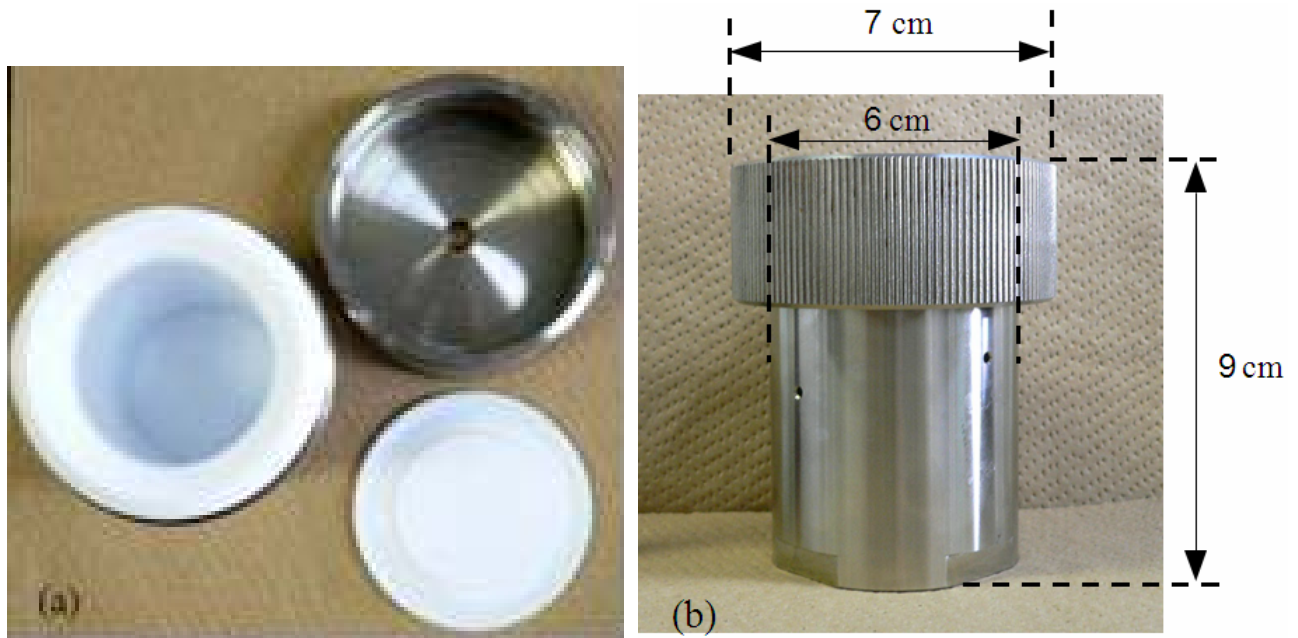
รูปที่ 16 ค่าความแข็งจากชิ้นงานตามมาตรฐาน (ASTM D 785) ของ PP ที่เติมด้วย TiO_2 เกรด P-25 และเติมด้วยเส้นใยนาโนจากแร่เปรียบเทียบกับ PP 100%



รูปที่ 17 ค่าการทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานตามมาตรฐาน (ASTM D 256) ของ PP ที่เติมด้วย TiO_2 เกรด P-25 และเติมด้วยเส้นใยนาโนจากแร่เปรียบเทียบกับ PP 100%

3.5 การทดลองขยายขนาดการผลิต

เนื่องจากการสังเคราะห์ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ สามารถทำการสังเคราะห์ได้โดยใช้ Autoclave ขนาด ปริมาตรประมาณ 80 ml (ดังรูปที่ 18) ทำให้ในการสังเคราะห์แต่ละครั้งนั้นได้ปริมาณเส้นใยนาโนในปริมาณ ค่อนข้างน้อย ซึ่งมีอุปกรณ์ที่ใช้ในขณะทำการสังเคราะห์ดังรูปที่ 19

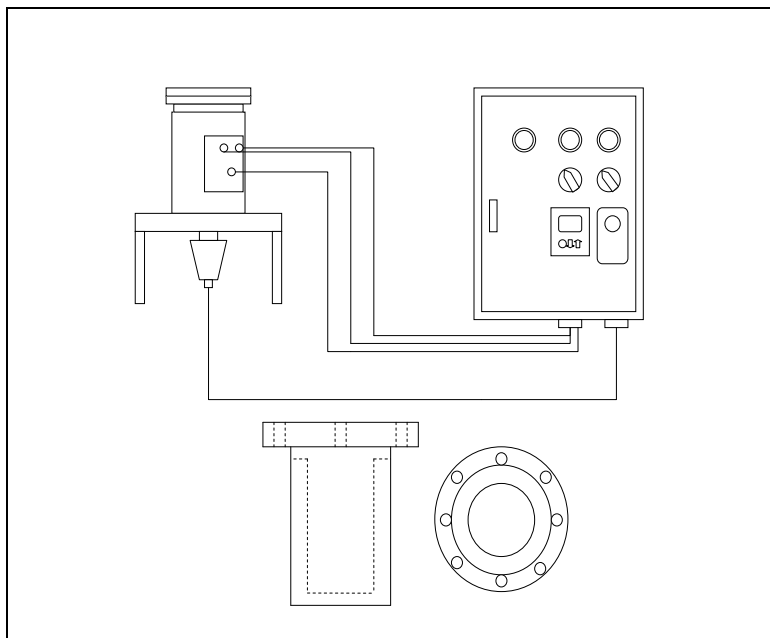


รูปที่ 18 (a) และ (b) ลักษณะของ Autoclave ซึ่งปริมาตรขนาด 80 ml.



รูปที่ 19 Autoclave ขณะทำการสังเคราะห์

จากปัญหาดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงได้ทำการปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์โดยทำการทดลองขยายขนาดการสังเคราะห์ประมาณ 20-30 เท่า ด้วยชุดถังปฏิกรณ์ขนาดปริมาตรประมาณ 4 ลิตร ซึ่งมีแบบจำลองส่วนประกอบของชุดถังปฏิกรณ์ดังกล่าว มาทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่ลูโคซีน (ดังรูปที่ 20-21)



รูปที่ 20 แบบจำลองส่วนประกอบของเครื่องสังเคราะห์ขนาด 4 ลิตร



รูปที่ 21 ชุดถังปฏิกรณ์ขนาดปริมาตรประมาณ 4 ลิตร

จากรูปที่ 21 ชุดถังปฏิกรณ์ประกอบด้วย 3 ส่วนสำคัญคือ

1. ฐานเครื่อง

มีขนาดกว้าง 290 มม. ยาว 600 มม. สูง 300 มม. ทำจากเหล็กสแตนเลส ติดตั้งกระบอกลให้ความร้อนที่ทำมาจากเหล็กสแตนเลสหนา 1 มม. มีวนให้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 250 มม. สูง 350 มม. และหุ้มด้วยฮีตเตอร์ขนาด 2,500 วัตต์ 220 โวลต์ ดังรูปที่ 22 ด้านล่างติดตั้งตัวกวนด้วยสนามแม่เหล็กสามารถปรับความเร็วรอบในการกวนสารได้ 0-100 รอบต่อนาที ดังรูปที่ 23 และรูปที่ 24

2. ถังปฏิกรณ์

ทำมาจากเทฟลอน (PTFE) มีปริมาตรประมาณ 4 ลิตร หุ้มด้วยเหล็กสแตนเลส และมีฝาปิด (ดังรูปที่ 25-26)

3. ระบบควบคุม

ประกอบด้วยเบรกเกอร์ อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ อุปกรณ์ควบคุมชุดกวน ไฟแสดงสถานะการทำงานของเครื่อง ดังรูปที่ 27



รูปที่ 22 ฐานเครื่องสังเคราะห์



รูปที่ 23 การติดตั้งตัวกวนด้วยสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 24 ลักษณะตัวกวนด้วยสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 25 ถังปฏิกรณ์ปริมาตร 4 ลิตรทำมาจากเทฟลอน หุ้มด้วยสแตนเลส

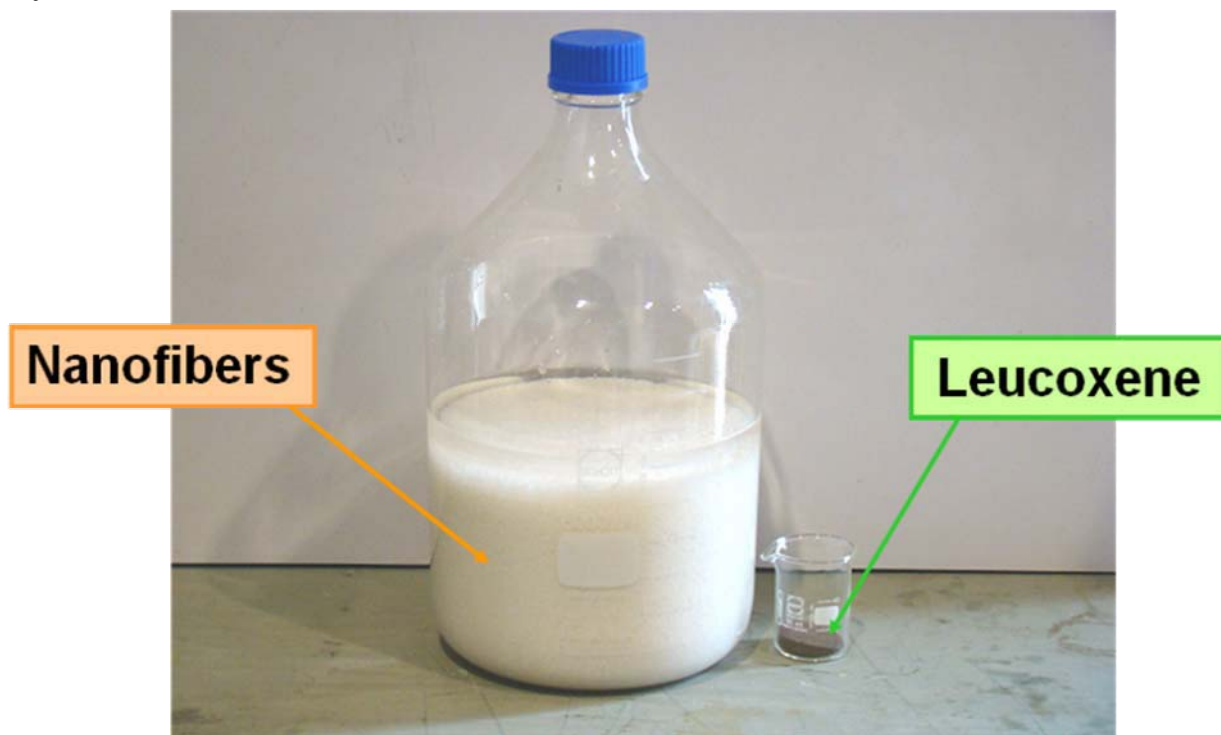


รูปที่ 26 ฝาปิด



รูปที่ 27 ชุดควบคุมการทำงานของชุดดังปฏิกรณ์

จากการทดลองขยายขนาดการเตรียมโดยใช้ชุดดังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและผลิตขึ้นเองในประเทศขนาด ปริมาตรประมาณ 4 ลิตร ทำให้ได้สารละลาย (หลังจากผ่านการล้างแล้ว) ที่มีเส้นใยนาโนอยู่ในปริมาณที่มากกว่า งานวิจัยก่อนหน้านี้ประมาณ 20-50 เท่า [11-13, 15-17] ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตั้งต้น (แร่ และ สารละลาย NaOH) ดังรูปที่ 28



รูปที่ 28 ภาพแสดงสารละลาย (หลังจากผ่านการล้างแล้ว) ที่มีเส้นใยนาโนและแร่ลูโคซีนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

4.สรุปผลการวิจัย

จากผลการศึกษาพบว่า เส้นใยนาโนสามารถเตรียมจากแร่ลูโคซีน ใช้วิธีการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอล ด้วยชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างเองได้ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เส้นใยนาโนที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 12 - 58 nm มีความยาวประมาณ 3 - 22 μm โดยใช้วิธีการนี้ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้น ($\sim 55 \text{ m}^2/\text{g}$) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น (แร่ลูโคซีน, $\sim 0 \text{ m}^2/\text{g}$)

หลังจากทดลองใช้เส้นใยนาโนที่เตรียมได้นี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสง เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน (H_2) จากปฏิกิริยาแยกน้ำ (Water splitting reaction) พบว่าเส้นใยนาโนที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C เกิดปริมาณก๊าซ H_2 สูงที่สุด ให้ค่าประสิทธิภาพ (η) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (DSSCs) หลังจากผสมกับอนุภาคนาโน TiO_2 (P-25) ประมาณ 6.96 % ในขณะที่ P-25 มีค่า η ของ DSSCs ประมาณ 6.22 % ซึ่งวิธีการเตรียมวัสดุนาโนนี้เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยาก จากวัสดุราคาถูกในประเทศ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

หลังจากทดลองเติมเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ใน PP ด้วยอัตราส่วน 0.1%, 0.5%, 1.0% พบว่าการเติมเส้นใยนาโน ไม่ส่งผลต่อแรงดึง (Tensile strength) และค่าความแข็ง (Hardness, ASTM D 785) มากนัก แต่เพิ่มระยะ ณ จุดขาดของเส้นใยโดยไม่แตกต่างจากการเติม TiO_2 ขนาดนาโนเมตรเชิงพาณิชย์ (P-25) ค่าการทนต่อแรงกระแทก (Impact strength) ตามมาตรฐาน ASTM D 256 ของการเติมเส้นใยนาโนที่เตรียมจากแร่ลูโคซีนใน PP มีค่าสูงกว่าการเติมนาโน TiO_2 เชิงพาณิชย์

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ยังไม่สูงมากนัก ดังนั้นงานที่คาดว่าจะทำต่อคือเตรียมท่อนาโนโดยใช้แร่ในไทยด้วยวิธีเดียวกัน โดยใช้ชุดถังปฏิกรณ์ที่ออกแบบและผลิตเองได้ในประเทศ และพยายามหาการนำไปใช้งานของวัสดุที่เตรียมได้ให้เหมาะสมกับประเทศไทย

5. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] Rao, C. N. R. and Nath, M. (2003) Inorganic nanotubes, *Dalton Trans.*, 1, pp. 1-24.
- [2] Patzke, G. R., Krumeich, F. and Nesper, R. (2002) Oxidic nanotubes and nanorods - anisotropic modules for a future nanotechnology, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, pp. 2446- 2461.
- [3] Huang, M., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P. (2001) Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science*, 292, pp. 1897-1899.
- [4] Pan, Z. W., Dai, Z. R. and Wang, Z. L. (2001) Nanobelts of semiconducting oxides, *Science*, 291, pp. 1947-1949.
- [5] Fujishima, A., Rao, T. N. and Tryk, D. A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, 1, pp. 1-21.
- [6] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., and Niihara, K. (1998) Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 14, pp. 3160-3163.
- [7] Seo, D. S., Lee, J. K. and Kim, H. J. (2001) Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder, *Cryst. Growth*, 229, pp. 428-432.
- [8] Yuan, Z. Y., Zhou, W. and Su, B. L. (2002) Hierarchical interlinked structure of titanium oxide nanofibers, *Chem. Commun.*, 11, pp.1202-1203.
- [9] Zhang, Q., Gao, L., Sun, J. and Zheng, S. (2002) Preparation of long TiO_2 nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals, *Chem. Lett.*, 31, pp. 226-227.
- [10] Tsai, C. -C., and Teng, H., (2004) Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment, *Chem. Mater.*, 16, pp. 4352-4358.
- [11] Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2004) Synthesis and thermal analyses of TiO_2 -derived nanotubes prepared by the hydrothermal method, *J. Mater. Res.*, 19, pp. 982-985.
- [12] Yoshida, R., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2005) Effects of synthetic conditions and heat treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes, *Mater. Chem. Phys.*, 91, pp. 409-416.
- [13] Yoshida, R., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2005) Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowires and TiO_2 anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments, *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 2179-2185.
- [14] Ding, Y., Wang, Z.L., (2004) Structure analysis of nanowires and nanobelts by transmission electron microscopy, *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 12280 – 12291.
- [15] Suzuki, Y., Pavasupree, S., Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2005) Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing, *J. Mater. Res.*, 20, pp. 1063-1070.
- [16] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2005) Synthesis of titanate, $\text{TiO}_2(\text{B})$, and anatase TiO_2 nanofibers from natural rutile sand, *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 3110-3116.
- [17] Suzuki, Y., Pavasupree, S., Yoshikawa, S. and Kawahata, R. (2007) "Direct Synthesis of an Anatase- TiO_2 Nanofiber/Nanoparticle Composite Powder from Natural Rutile," *Physica Status Solidi (a)*, accepted
- [18] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Pivsa-Art, S. and Yoshikawa, S. (2005) Synthesis and characterization of nanoporous, nanorods, nanowires metal oxides, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 6, pp. 224-229.
- [19] Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Nakajima, M., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2006) Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO_2 with mesoporous structure, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 184, pp. 163-169.
- [20] Pavasupree, S., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki Y. and Yoshikawa, S. (2006) Synthesis and dye-Sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO_2 from high surface area nanosheet TiO_2 , *J. Nanosci. Nanotech.*, 6, pp. 3685–3692.
- [21] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Pivsa-Art, S. and Yoshikawa, S. (2005) Preparation and characterization of mesoporous MO_2 ($\text{M}=\text{Ti}$, Ce , Zr , and Hf) nanopowders by a modified sol-gel method, *Ceram. Int.*, 31, pp. 959-963.
- [22] Pavasupree, S., Suzuki, Y., Pivsa-Art, S. and Yoshikawa, S. (2005) Preparation and characterization of mesoporous $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ nanopowders respond to visible wavelength, *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 128-134.
- [23] Kitiyanan, A., Ngamsinlapasathian, S., Pavasupree, S. and Yoshikawa, S. (2005) The preparation and characterization of nanostructured $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 1044-1048.
- [24] Adachi, M., Murata, Y., Harada, M. and Yoshikawa, S. (2000) Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity, *Chem.Lett.*, 8, pp. 942-943.
- [25] Adachi, M., Okada, I., Ngamsinlapasathian, S., Murata, Y. and Yoshikawa, S. (2002) Dye-sensitized solar cell using semiconductor thin film composed of titania nanotubes, *Electrochemistry*, 70, pp. 449-452.

- [26] Adachi, M., Murata, Y., Okada, I. and Yoshikawa, S. (2003) Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 150, (8), pp. G488-G493.
- [27] Sakulkhaemaruethai, S., Pavasupree, S., Suzuki, Y., and Yoshikawa, S. (2005) Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method—effect of calcination conditions, *Mater. Lett.*, 59, pp. 2965-2968.
- [28] Sreethawong, T., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2005) Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process, *J. Solid State Chem.*, 178, pp. 329-338.
- [29] Park, N.-G., van de Lagemaat, J. and Frank, A.J. (2000) Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO_2 solar cells, *J. Phys. Chem. B*, 104, pp. 8989-8994.
- [30] Pavasupree, S., Jitputti, J., Ngamsinlapasathian, S., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2007) Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO_2 nanopowders, *Materials Research Bulletin*, in press.
- [31] Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S. (2007) Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method, *J. Solid State Chem.*, 180, pp. 1743-1749.
- [32] Uchida, S., Chiba, R., Tomiha, M., Masaki, N., and Shirai, M. (2002) Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell, *Electrochem.*, 70, pp. 418-420.
- [33] Yoon, J. -H., Jang, S. -R., Vittal, R., Lee, J., and Kim, K. -J. (2006) TiO_2 nanorods as additive to TiO_2 film for improvement in the performance of dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 180, pp. 184-189.
- [34] Suzuki, Y., Ngamsinlapasathian, S., Yoshida, R. and Yoshikawa, S. (2006) Partially Nanowire-Structured TiO_2 Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells, *Cent. Euro. J. of Chem.*, 4, pp. 476-488.
- [35] Chuangchote, S., Sagawa, T., and Yoshikawa, S., High Efficient Dye-sensitized Solar Cell Using TiO_2 Nanoparticles/Nanofibers as Photoelectrode, Proceeding ASEAN COST+3: New Energy Forum for Sustainable Environment (NEFSE) and The 6th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (6th EMSES), Kyoto University Clock Tower, Kyoto, Japan, 25-27 May 2008, pp. 47-49.
- [36] Chuangchote, S., Sagawa, T., and Yoshikawa, S. (2008) Efficient dye-sensitized solar cells using electrospun TiO_2 nanofibers as a light harvesting layer, *Appl. Phys. Lett.*, 93, pp. 033310-033313.

6. ผลงานที่ได้รับจากโครงการวิจัยนี้

1) S. Pavasupree, N. Laosiripojana¹, S. Chuangchote, and T. Sagawa

“Fabrication and Utilization of Titania Nanofibers from Natural Leucoxene Mineral in Photovoltaic Applications”

Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) accepted

(2009 Impact Factor 1.138)

ผลงานอื่นๆที่ได้รับในช่วงทำงานวิจัยนี้

1) J. Jitputti, T. Rattanavoravipa, S. Chuangchote, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Low Temperature Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Flower-like Titanate Nanosheets”

Catalysis Communications, 10 (2009) 378-382. (2009 impact factor = 2.978)

2) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Srisawat, N. Laosiripojana, S. Sakulphaemaruethai, S. Ngamsinlapasathian, K. Onoda, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Development of One-dimensional Nanostructured TiO₂ Prepared by Hydrothermal Method for Energy Applications (RMUTT & Kyoto University Cooperative Works)”

Proceeding, ASEAN COST+3: New Energy Forum for Sustainable Environment (NEFSE) and The 6th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (6th EMSES), The Kyoto University Clock Tower, Kyoto, Japan, May 25-27, 2008, pp. 33-39.

3) J. Jitputti, T. Rattanavoravipa, S. Chuangchote, S. Pavasupree, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Fabrication of Flower-like TiO₂ Nanosheets by Hydrothermal Method”

Proceeding, ASEAN COST+3: New Energy Forum for Sustainable Environment (NEFSE) and The 6th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (6th EMSES), The Kyoto University Clock Tower, Kyoto, Japan, May 25-27, 2008, pp.43-46.

4) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Srisawat, N. Laosiripojana, S. Sakulphaemaruethai, S. Ngamsinlapasathian, K. Onoda, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Simple Preparation of High Specific Surface Area Nanostructured TiO₂ for Energy Applications (RMUTT & Kyoto University Cooperative Works)”

Proceeding, The 1st Rajamangala University of Technology Conference, Thumrin Thana Hotel, Trang, Thailand, August 27-29, 2008, accepted.

5) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Laosiripojana, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Development of High Specific Surface area Nanosheets TiO₂ with Narrow Pore Size Distribution for Energy Applications”

Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2008, BP Samila Beach Hotel and Resort, Songkhla, Thailand, October 20-22, 2008, pp. 680-685.

6) M. Klanboobpha, K. Kimapong, and S. Pavasupree

“Effect of Micro/Nano Titanium Dioxide Addition in Polypropylene Fibers on Tensile, Anti-bacterial, and Thermal Properties”
Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2008, BP Samila Beach Hotel and Resort, Songkhla, Thailand, October 20-22, 2008, pp. 781-786.

7) N. Biathong, S. Torsakul, and S. Pavasupree

“Electrical and Thermal Properties of Micro/Nano Magnesium Oxide Addition in Polypropylene”
Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2008, BP Samila Beach Hotel and Resort, Songkhla, Thailand, October 20-22, 2008, pp. 824-829.

8) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Laosiripojana, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Development of Dye-sensitized Solar Cells Using Nanosheets TiO₂ Electrode”
Proceeding, 31st Electrical Engineering Conference (EECON31), Royal Hills Golf Resort and Spa Nakornnayok, Nakornnayok, Thailand, October 29-31, 2008, pp. 1023-1026.

9) S. Pavasupree, J. Jitputti, P. Mankhong, I. Travanisakul, N. Srisawat, C. Duangduen, N. Laosiripojana, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Preparation Development of Nanosheets TiO₂ for Addition in Polypropylene Fibers”
Nanothailand Symposium 2008, Bangkok, Thailand, November 6-8, 2008, pp. 43-44.

10) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Laosiripojana, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“High Specific Surface Area Nanosheets TiO₂ Electrode for Dye-sensitized Solar Cells”
Electrical Engineering Network 2008 (EENET 2008), Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani, 12110, Thailand, November 20-21, 2008, pp. 202-205.

11) S. Pavasupree, J. Jitputti, N. Laosiripojana, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

S. Pavasupree, C. Duangduen, S. Pivsa-Art, S. Sakulkhaemaruehai, J. Jitputti, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa
“Development of TiO₂ -Derived Nanofibers Using Hydrothermal Method”
Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2009, Pullman Khon Kaen Hotel, Khon Kaen, Thailand, October 21-22, 2009, pp. 1113-1118.

12) M. Klanboobpha, K. Kimapong, and S. Pavasupree

“Preparation of Nanofibers from Leucosene Mineral”
Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2009, Pullman Khon Kaen Hotel, Khon Kaen, Thailand, October 21-22, 2009, pp. 1152-1158.

13) N. Biathong, S. Torsakul, and S. Pavasupree

“Preparation of MgO Nanoplates by Hydrothermal Method and Effect of MgO Nanoplates Addition in PP”

Proceeding, Industrial Engineering Network (IE Network) Conference 2009, Pullman Khon Kaen Hotel, Khon Kaen, Thailand, October 21-22, 2009, 1263-1268.

14) S.Chainarong, S.Pavasupree, L.Sikong, S.Niyomwas

“The Effect of Parameter on Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Prepared by Hydrothermal Method”

Proceeding, The 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (7th EMSES), Holiday Inn Chiang Mai Hotel, Chiang Mai, Thailand, November 19-22, 2009, pp. 221-225.

15) P. Charoenrat, N. Tonanon, S. Pavasupree

“Hydrothermal synthesis and characterization of 1-D nanostructured titanate from white pigment”

Proceeding, The 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (7th EMSES), Holiday Inn Chiang Mai Hotel, Chiang Mai, Thailand, November 19-22, 2009, pp. 300-304.

16) S. Pavasupree, C. Duangduen, S. Pivsa-Art, S. Sakulphaemaruethai, N. Laosiripojana, J. Jitputti, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa

“Simple hydrothermal synthesis and characterization of 1-D nanostructured titanate from leucoxene mineral”

Proceeding, The 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (7th EMSES), Holiday Inn Chiang Mai Hotel, Chiang Mai, Thailand, November 19-22, 2009, pp. 305.

17) S. Pavasupree, M. Klanboobpha, K. Kimapong, C. Duangduen, S. Pivsa-Art, S. Sakulphaemaruethai, N. Laosiripojana,

“Preparation of Titanate and Titanium Dioxide from Leucoxene Mineral by Environmental Friendly Process”

Proceeding, 2nd Thailand Renewable Energy Community Configuration Conference (2nd TREC), School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Pisanulok, Thailand, December 22-23, 2009, accepted.

18) M. Klanboobpha, N. O-Charoen, T. Wirunmongkol, K. Kimapong, N. Srisawat, C. Duangduen, and S. Pavasupree,

“Effect of Nano - TiO₂ from Leucoxene Mineral Addition in PP Fibers on Some Mechanical and Thermal Properties”,

Proceeding, Industrial Engineering Network 2010 (IE Network 2010), Sunee Grand Hotel, Ubonratchathani, Thailand, October 13-15, 2010, accepted.

19) S. Pavasupree, T. Wirunmongkol, S. Niyomwas, N. Laosiripojana, P. Charoenrat, and S. Chuangchote,

“Preparation and Dye-sensitized Solar Cell Efficiency of Nanofibers from Thai Leucoxene Mineral by Environmental Friendly Process”

Proceeding, 33rd Electrical Engineering Conference (EECON33), Centara Duangtawan Hotel, Chiang-mai, Thailand, December 1-3, 2010, accepted.

การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่นๆทั้งในและต่างประเทศ

ช่วยดำเนินการจัดการประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติดังนี้

- 1) ASEAN COST+3: New Energy Forum for Sustainable Environment (NEFSE) and The 6th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (6th EMSES), The Kyoto University Clock Tower, Kyoto, Japan, May 25-27, 2008.
- 2) Electrical Engineering Network 2008 (EENET 2008), Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6, Thanyaburi, Pathumthani, 12110, Thailand, November 20-21, 2008.
- 3) World Alternative Energy Science Expo 2009 (WAESE 2009), Hall 5-7, Impact Exhibition and Convention Center, Muang Thong Thani, Thailand, March 4-8, 2009.
- 4) The 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (7th EMSES), Holiday Inn Chiang Mai Hotel, Chiang Mai, Thailand, November 19-22, 2009.
- 5) The 3rd Thailand Renewable Energy Community Configuration (3rd TREC), Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Pathumthani, Thailand, December 15-17, 2010.
- 6) 7th Conference on Energy Network of Thailand (E-NETT 2011), Phuket Orchid Resort and Spa, Phuket, Thailand, May 3-5, 2011.
- 7) 9th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (9th EMSES 2011), Wiang Inn Hotel, Chiang Rai, Thailand, May 25 - 28, 2011.

Fabrication and Utilizations of Titania Nanofibers from Natural Leucoxene Mineral for Photovoltaic Applications

Sorapong Pavasupree,^{1*} Navadol Laosiripojana,² Surawut Chuangchote,³ and
Takashi Sagawa^{3*}

¹ Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong 6,
Pathumthani 12110, Thailand

² The Joint Graduate School of Energy and Environment (JGSEE), King Mongkut's University
of Technology Thonburi, Bangmod, Thailand

³ Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

ABSTRACT

TiO₂ nanofibers were synthesized from the natural leucoxene mineral via hydrothermal process. Characterizations of the shapes, crystalline structure, shape transformation, phase transformation, and specific surface area of the resulting nanostructured materials were performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurements. The size of prepared nanofibers was about 12-58 nm in width and about 3-22 μm in length. The BET surface area of the prepared sample was about 55 m²/g. Obtained nanofibers were preliminarily applied as photocatalysts for hydrogen evolution and electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs).

* E-mail addresses: sorapongp@yahoo.com; t-sagawa@iae.kyoto-u.ac.jp

(**Keywords:** leucoxene, TiO_2 , nanofiber, hydrothermal, dye-sensitized solar cells, photocatalyst)

1. Introduction

Titanate and titanium dioxide (TiO_2)-derived materials have been widely studied and used in various applications, such as semiconductors in dye-sensitized solar cells (DSSCs), water treatment materials, catalysts, gas sensors, and so on.¹⁻⁴⁾ Because of its unique characteristic in wide band gap semiconductor with many interesting properties such as high refractive index, low absorption coefficient, and transparency to visible light. TiO_2 is known to exist in three natural polymorphs, i.e., rutile, anatase, and brookite, with different properties. TiO_2 can be synthesized into various nanostructures. Recently, a comprehensive review on the synthesis of titania nanoparticles, nanorods, nanowires, nanotubes, and mesoporous/nanoporous materials based on different preparation approaches such as sol-gel, hydrothermal, solvothermal, and vapor deposition has been available in the literature.⁵⁾

Hydrothermal synthesis has become one of the most important and promising material fabrication method for nanomaterials, such as nanoparticles, nanofibers, nanotubes, and nanowires. Fabrication of TiO_2 -derived nanowires or nanotubes by treating TiO_2 powder with highly concentrated NaOH have been reported.⁶⁻¹²⁾ Due to high cost of TiO_2 powder, the

fabrication of nanofibers via hydrothermal synthesis using natural rutile sand as a starting material was investigated.^{13,14} The products in that studies were titanate (not TiO_2) nanofibers and TiO_2 (B) nanofibers (for Ref. 13 and 14, respectively).

In this contribution, instead of TiO_2 powder or rutile sand, non expensive-natural leucoxene mineral was used as the starting material for fabrication of TiO_2 nanofibers by hydrothermal process and post-heat treatments. Obtained nanofibers were applied as photocatalysts for hydrogen evolution and electrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs).

2. Experimental

2.1 Synthesis

Nanofibers were synthesized via hydrothermal using natural leucoxene sand (Thailand) as the starting materials. In a typical synthesis, 16 g of natural leucoxene mineral (without further purification) were put into an autoclave (size = 4 L). Then, the autoclave was added with 2 mL of 10 M NaOH aqueous solution and heated at 120°C for 72 h with stirring condition. The autoclave was naturally cooled to room temperature. The obtained product was washed with 0.1 M HCl aqueous solution, followed with distilled water, for several times. Subsequently, the products were dried by freeze-drying. The samples were calcined in air condition for 2 h at 100°C - 1000°C .

2.2 Characterizations

The crystalline structure of samples was evaluated by an X-ray diffractometer (XRD, JEOL JDX-3530). The microstructure of the prepared materials was analyzed by a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM 5410) and a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area was determined by the nitrogen adsorption (Quantachrome Instruments Autosorb-1).

2.3 Investigation of photocatalytic activity for hydrogen evolution

The photocatalytic activity of the nanofibers for hydrogen evolution was investigated with the method reported previously.¹⁵⁾ One gram of samples was suspended in aqueous methanol solution (800 ml water, 80 ml methanol) in an inner irradiation-type photoreactor made of Pyrex glass. A 450 W high-pressure Hg lamp (Ushio UM-452) was utilized as a light source and cooling water was circulated through a cylindrical Pyrex jacket located around the light source. The hydrogen evolved was analyzed by an on-line gas chromatograph (Shimadzu GC-8A).

2.4 Fabrication of photoelectrode for DSSCs and photovoltaic measurements

A paste of nanofibers was prepared by grinding of 1 g of nanofibers with 5 ml mixed water/ethanol (1:1 v/v) and 0.4 ml of polyoxethylene (10) octylphenyl ether (Triton X-100). Nanofiber paste was coated on fluorine-doped SnO₂ conducting glass (FTO) by the doctor-blade technique. The film obtained was consequently subjected to calcination at 400°C,

700°C, or 1,000°C for 4 h. Calcined electrodes were sensitized by immersing in a 0.3 mM ruthenium (II) dye (N719, Solaronix) in a mixture of *t*-butanol and acetonitrile. The electrodes were washed with acetonitrile, dried, and used immediately with an iodide-triiodide electrolyte for measurement of their photovoltaic properties.¹⁶ Photocurrent-voltage (*I*-*V*) curves were measured under a simulated solar light (CEP-2000, Bunkoh-Keiki, AM 1.5, 100 mW/cm²).

3. Results and Discussion

3.1 As-synthesized nanofibers

As-synthesized products were yellowish while the starting natural leucosene was dark brown (see inset of Fig. 1(a)). The volume of as-synthesized products (6.28 g) was very much than starting leucosene (16 g). The components in as-synthesized samples investigated from X-ray fluorescence (XRF) is shown in Table I. The samples mainly compose of titanium oxide (96.37%) with some impurities.

SEM image of the starting leucosene shows the granules size about 115-358 μm (Fig. 1(a)) while the as-synthesized samples showed fiber morphology. Diameters of the fibers were about 12-58 nm with 3-22 μm in lengths (Fig. 1(b)). TEM was investigated which is shown in Fig. 1(f). The as-synthesized nanofibers were not hollow (not nanotubes). Nanofibers tend to form bundles, thus some of the nanofibers looked thicker than others. The BET surface area of the as-synthesized nanofibers was 54.92 m²/g, while that of the starting natural rutile sand was

about 0 m²/g (Fig. 2).

The XRD patterns of leucoxene, the as-synthesized nanofibers, and nanofibers calcined at 100°C-1,000°C are shown in Fig. 3. The structure of the as-synthesized nanofibers was titanate (H₂Ti₃O₇), indicating that there is hydrogen (from water) in the nanofibers.^{8,13,17)}

3.2 Calcined nanofibers

XRD patterns of the nanofibers calcined for 2 h at 100°C-400°C are also shown in Fig. 3(a). In the range of 200°C-700°C, the nanofibers are dehydrated and mainly re-crystallized into the metastable form of TiO₂ (B).^{10,13} Fig. 1(c) and (d) show SEM images of the nanofibers calcined for 2 h at 400°C and 700°C, respectively. The nanofibers seem to be not quite different in the length of nanofibers. BET surface area of nanofibers calcined at 400°C is in the same range as compared with the as-synthesized nanofibers. At 700°C some crystalline phase was changed to anatase and the phase was completely changed to anatase at more than 800°C. BET surface area of nanofibers calcined at 700°C lower than that of calcined at 400°C. At 900°C the crystalline phase is a mixture of anatase and rutile. Rutile phase mainly present at 1,000°C and at this temperature, nanofibers is changed to nanorod-like structure (Fig. 1(e)). The BET surface area of the nanofibers calcined at 1000°C decrease to 3.02 m²/g.

3.3 Photocatalytic activity for hydrogen evolution

The amount of hydrogen evolved from aqueous suspensions containing TiO₂ nanofibers calcined at various temperatures is shown in Fig. 4. It was found that the

photocatalytic activity of nanofibers calcined at 400°C was higher than that of as-synthesized ones, e.g. 5.49 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 3.06 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ after 5 h irradiation of UV light (based on the amount of 1 g catalyst), respectively, due to the crystallinity of TiO₂ (B) phase of the sample calcined at 400°C (with same range of the surface area). At 700°C and 1,000°C, the nanofiber photocatalyst showed lower activity, i.e. hydrogen evolved of ca. 1.46 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.22 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ after 5 h irradiation of UV light, respectively. This could be mainly ascribed to decrease of BET surface areas and increase of the rutile phase.

3.4 DSC photovoltaic measurements

Photocurrent density versus voltage characteristics of DSSCs based on the nanofiber electrode are shown in Table II. For the electrode from nanofibers calcined at 400°C, the short-circuit photocurrent density (J_{sc}), open-circuit photovoltage (V_{oc}), fill factor (FF), and the overall conversion efficiency (η) was found to increase as compared with that of as-synthesized nanofibers. Again, same as the case of photocatalyst, it indicates the higher crystallinity of TiO₂ (B) in samples calcined at 400°C. Same as the case of photocatalyst, increase in calcination temperature resulted in decrease in J_{sc} and η . The highest η in DSCs based on the nanofibers synthesized from natural leucoxene was 0.07% which is significant lower than that of cells from conventional nanoparticles, e.g. ca. 6.2% (see Table II). The reasons for this results may attribute from non anatase TiO₂ samples used in this study and impurities [e.g. Fe₂O₃ (see Table I)] in fabricated fibers. Anyway, nanofibers synthesized from

natural leucoxene have some advantages, i.e. 1D characteristics (which benefit to electron transportation), high surface area, and yellowish color (which increase in light absorption in visible range, other than UV). Therefore, mixing of nanofibers synthesized from natural leucoxene and calcined at 400°C with nanoparticles (P25) to fabricate photoelectrode of DSSCs was carried out (nanofibers:P25 = 40:60 wt/wt). The photovoltaic results of the cells are shown at the last row of **Table II**. At the same thickness of electrodes, the cells based on composite nanofibers/nanoparticles show higher η than that of only nanoparticles (η of cells based on composite nanofibers/nanoparticles $\sim 7.0\%$).

4. Conclusion

TiO₂ nanofibers were synthesized from the natural leucoxene mineral via hydrothermal process. The size of prepared nanofibers was about 12-58 nm in width and about 3-22 μm in length. The BET surface area of the prepared sample was about 110 m²/g. Morphology, crystalline phase, and surface area of nanofibers could be adjusted by calcination at various temperatures after hydrothermal synthesis. This synthetic method provided a simple route to fabricate TiO₂ nanostructured materials from low-cost materials. Obtained nanofibers were applied as photocatalysts for hydrogen evolution and electrodes of dye-sensitized solar cells (DSSCs). The nanofibers which shown highest photocatalytic activity for hydrogen evolution and highest efficiency in DSSCs was nanofibers calcined at 400°C, because of their

high TiO₂ (B) crystallinity and large surface area.

Acknowledgements

This work was supported in part by Thailand Research Fund (TRF) (MRG5180124), by the Special Coordination Funds for Promoting Science & Technology from Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) through Asia-Africa S&T Strategic Cooperation Promotion Program, and by a grant-in-aids from Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) under the JSPS Postdoctoral Fellowship for Foreign Researchers (S.C.).

References

- 1) M. Grätzel: Nature **414** (2001) 338.
- 2) A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk: J. Photochem. Photobiol. C **1** (2000) 1.
- 3) O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, and C. A. Grimes: J. Nanosci. Nanotechnol., **5** (2005) 1158.
- 4) M. Hirano and K. Matsushima: J. Nanosci. Nanotechnol. **6** (2006) 762.
- 5) X. Chen and S. S. Mao: J. Nanosci. Nanotechnol.: **6** (2006) 906.
- 6) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara: Langmuir **14** (1998) 3160.
- 7) Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L. D. Zhang: Chem. Phys. Lett. **365** (2002) 300.
- 8) A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce: Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 2286.
- 9) X.-D. Meng, D.-Z. Wang, J.-H. Liu, and S.-Y. Zhang: Mater. Res. Bull. **39** (2004) 2163.
- 10) R. Yoshida, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa: Mater. Chem. Phys. **91** (2005) 409.
- 11) H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song, and J. C. Zhao: J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 6730.
- 12) A. Thorne, A. Kruth, D. Tunstall, J. T. S. Irvine, W. Zhou: J. Phys. Chem. B **109** (2005) 5439.

- 13) Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, and R. Kawahata: J. Mater. Res. **20** (2005) 1063.
- 14) S. Pavasupreea, Y. Suzukia, S. Yoshikawaa, and R. Kawahata: J. Sol. Stat. Chem. **178** (2005) 3110.
- 15) S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa, and S. Yoshikawa: ACS Appl. Mater. Interfaces **1** (2009) 1140.
- 16) S. Chuangchote, T. Sagawa, and S. Yoshikawa: Appl. Phys. Lett. (2008) 033310.
- 17) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara: Adv. Mater., **11** (1999) 1307.

Table I. Chemical components in nanofibers synthesized from leucoxene mineral.

Component	Amount (%wt)
TiO ₂	96.37
Fe ₂ O ₃	2.26
SiO ₂	0.17
ZrO ₂	0.28
Nb ₂ O ₅	0.17
SO ₃	0.06
Cl	0.05
CaO	0.08

Table II. Photovoltaic properties of DSCs based on nanofibers synthesized from leucosene mineral and nanofibers calcined at various temperatures, as compared with referent TiO₂ nanoparticles (P25) and composite P25/400°C-calcined nanofibers.

Samples	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
As-synthesized fibers	0.04	0.28	0.24	0.003
Nanofibers calcined at 400°C	0.19	0.56	0.69	0.074
Nanofibers calcined at 700°C	0.07	0.35	0.37	0.009
Nanofibers calcined at 1,000°C	0.05	0.33	0.38	0.006
P25	12.63	0.74	0.67	6.222
P25/400°C-calcined nanofibers	14.41	0.71	0.68	6.958

Caption of Figures

- Fig. 1.** SEM and TEM images. (a-e) SEM images of (a) starting leucoxene sane; (b) as-synthesized nanofibers; and nanofibers calcined for 2 h at (c) 400°C, (d) 700°C, and (e) 1000°C. Inset of (a) is photograph image of natural leucoxene sane (left) and corresponding as-synthesized nanofibers (right). (f) TEM images of as-synthesized nanofibers; and nanofibers calcined for 2 h at 400°C and 700°C (left to right, respectively).
- Fig. 2.** BET specific surface area of starting leucoxene sane, as-synthesized nanofibers, and nanofibers calcined for 2 h at 400°C, 700°C, and 1000°C.
- Fig. 3.** XRD patterns: (a) starting leucoxene sane, as-synthesized nanofibers, and nanofibers calcined for 4 h at 100°C-400°C; and (b) nanofibers calcined for 4 h at 500°C-1000°C. Where A = anatase TiO_2 , B = TiO_2 (B), H = hydrogen titanate, and R = rutile TiO_2 .
- Fig. 4.** Photocatalytic activity for hydrogen production with nanofibers calcined at various temperatures, as compared with as-synthesized nanofibers.

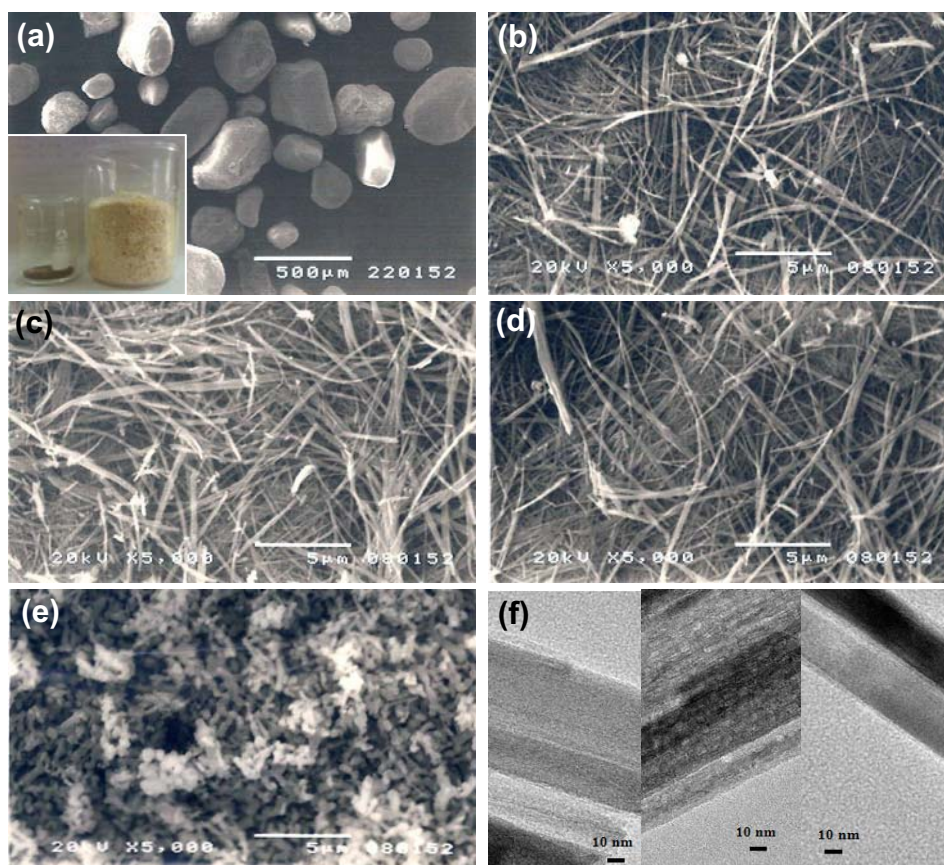


Fig. 1. SEM and TEM images. (a-e) SEM images of (a) starting leucoxene sane; (b) as-synthesized nanofibers; and nanofibers calcined for 2 h at (c) 400°C, (d) 700°C, and (e) 1000°C. Inset of (a) is photograph image of natural leucoxene sane (left) and corresponding as-synthesized nanofibers (right). (f) TEM images of as-synthesized nanofibers; and nanofibers calcined for 2 h at 400°C and 700°C (left to right, respectively).

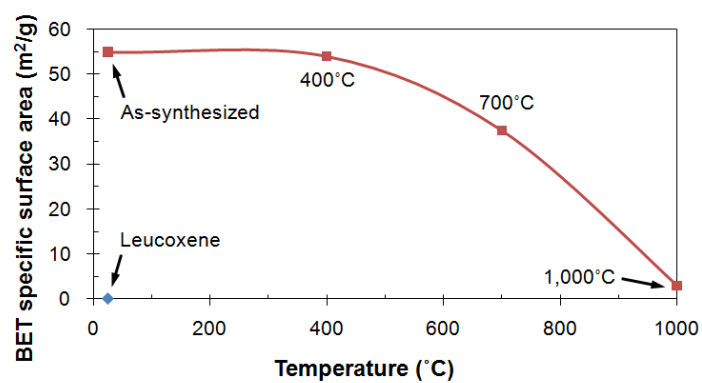


Fig. 2. BET specific surface area of starting leucoxene sane, as-synthesized nanofibers, and nanofibers calcined for 2 h at 400°C, 700°C, and 1000°C.

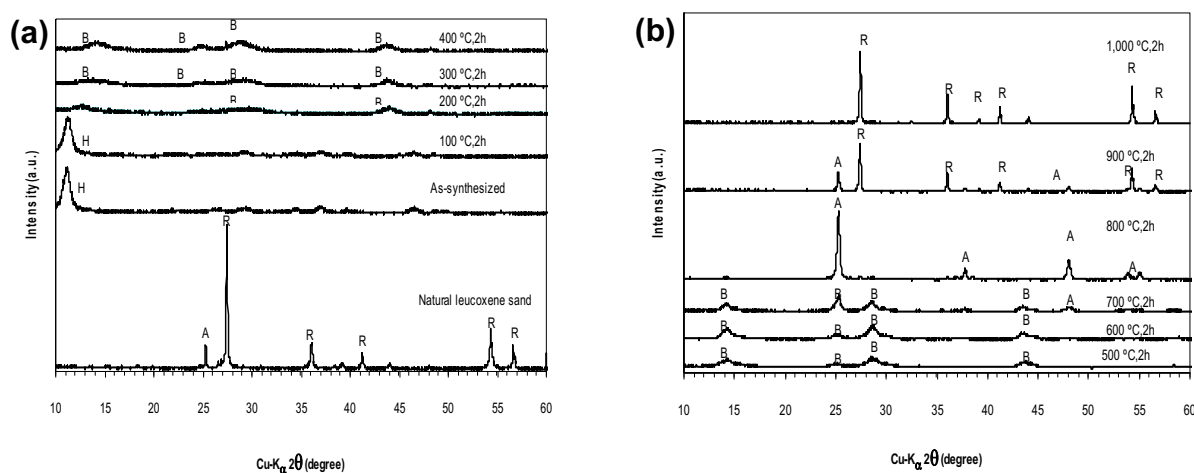


Fig. 3. XRD patterns: (a) starting leucoxene sand, as-synthesized nanofibers, and nanofibers calcined for 4 h at 100°C-400°C; and (b) nanofibers calcined for 4 h at 500°C-1000°C. Where A = anatase TiO₂, B = TiO₂ (B), H = hydrogen titanate, and R = rutile TiO₂.

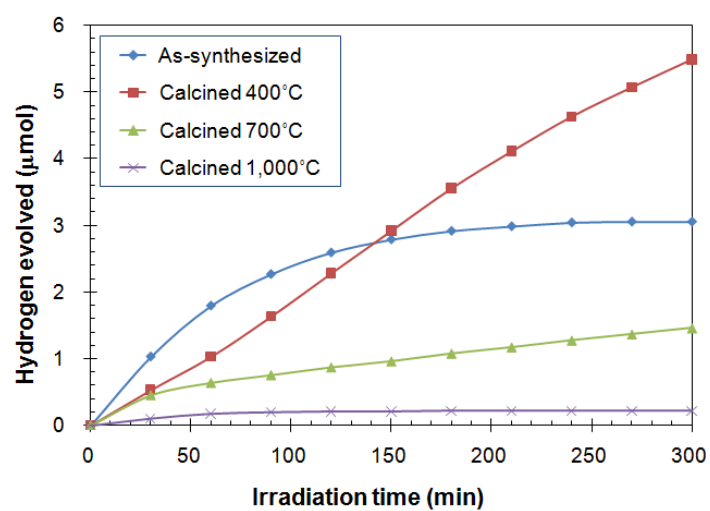


Fig. 4. Photocatalytic activity for hydrogen production with nanofibers calcined at various temperatures, as compared with as-synthesized nanofibers.