



การสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์  
ที่เตรียมโดยการแอโนไดเซชัน

โดย

นายปฐมพร จันท์บาง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

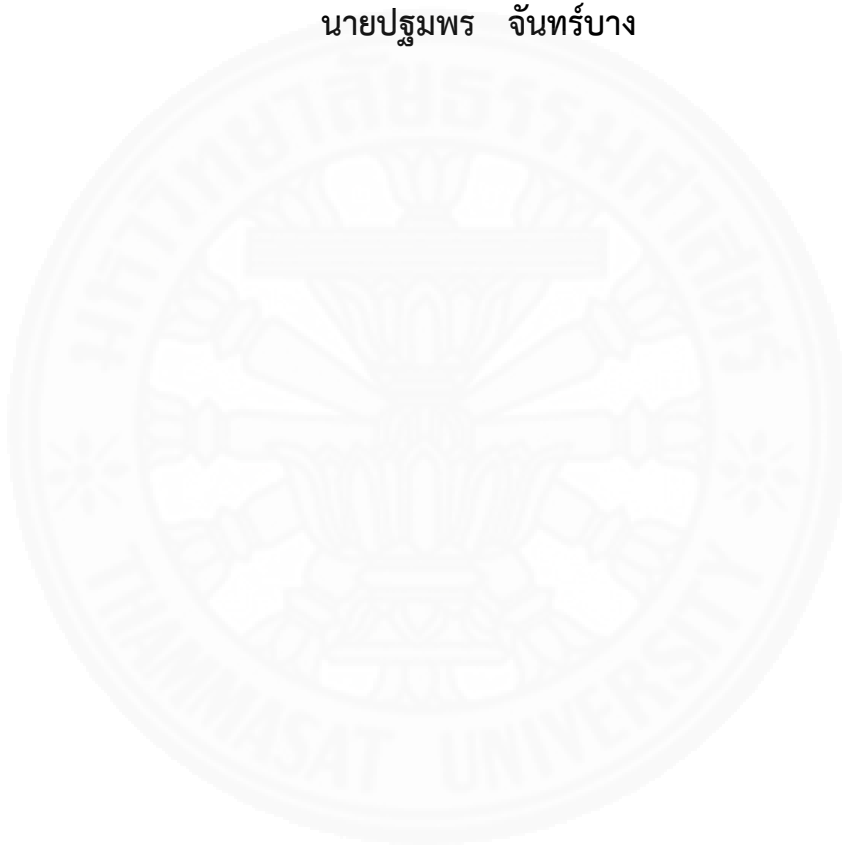
ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

การสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์  
ที่เตรียมโดยการแอโนไดเซชัน

โดย

นายปฐมพร จันทร์บาง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBES  
PREPARED BY ANODIZATION

BY

MR. PATHOMPORN JUNBANG



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE (PHYSICS)

DEPARTMENT OF PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

THAMMASAT UNIVERSITY

ACADEMIC YEAR 2016

COPYRIGHT OF THAMMASAT UNIVERSITY

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

วิทยานิพนธ์

ของ

นายปฐมพร จันทร์บาง


เรื่อง

การสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยการ  
แอโนไดเซชัน

ได้รับการตรวจสอบและอนุมัติ ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

เมื่อ วันที่ 21 กรกฎาคม พ.ศ. 2560

ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ดร.สายัณห์ ผุดวิวัฒน์)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมล เอี่ยมพานากิจ)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิรันดร์ วิทอนันต์)

คณบดี



(รองศาสตราจารย์ ปกรณ์ เสริมสุข)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยการแอนโนไดเซชัน
ผู้เขียน	นายปฐมพร จันทร์บาง
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
ภาควิชา/คณะ/มหาวิทยาลัย	ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมล เอี่ยมพนากิจ
ปีการศึกษา	2559

## บทคัดย่อ

ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมจากแผ่นไทเทเนียมโดยการแอนโนไดเซชันซึ่งประกอบด้วยสี่ส่วนสำหรับวิทยานิพนธ์นี้คือ (i) ความแตกต่างของความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ระหว่าง 0.5 – 2.5 wt% (ii) ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ระหว่างกลีเซอรอลและเอทิลีนไกลคอล (iii) การแปรเปลี่ยนค่าปริมาณน้ำที่ละลายในสารอิเล็กโทรไลต์ และ (iv) ผลกระทบของอัตราการปั่นสารอิเล็กโทรไลต์ระหว่างกระบวนการแอนโนไดเซชัน ทั้งนี้กระบวนการแอนโนไดเซชันถูกทำให้เสร็จสิ้นด้วยเวลา 60 นาที ที่ความต่างศักย์ 30 โวลต์ ในทุกเงื่อนไข ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกตรวจสอบลักษณะพื้นผิวโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลที่ได้แสดงถึงความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ยิ่งไปกว่านั้นลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ยังมีการจัดเรียงตัวของท่อที่แตกต่างกันระหว่างอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองเนื่องจากความหนืดของสารกลีเซอรอลมีค่ามากกว่าสารเอทิลีนไกลคอลสำหรับการเพิ่มน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสรหว่างกระบวนการแอนโนไดเซชันถูกทำให้เปลี่ยนแปลงซึ่งเป็นตัวแปรหลักในการควบคุมโครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โครงสร้างเฟสของไทเทเนียมออกไซด์ถูกปรับปรุงหลังการเพิ่มน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในตอนสุดท้าย การปั่นสารอิเล็กโทรไลต์ระหว่างกระบวนการแอนโนไดเซชันส่งผลต่อความหนาแน่นของท่อและเส้นผ่านศูนย์กลางท่อด้วยค่าความหนาแน่นสูงสุดและเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำสุดที่เงื่อนไขการปั่น 300 rpm

**คำสำคัญ :** ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์, แอนโดเซชัน, อิเล็กโตรไลต์, โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา



Thesis Title	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO <sub>2</sub> NANOTUBES PREPARED BY ANODIZATION
Author	Mr. Pathomporn Junbang
Degree	Master of Science (Physics)
Department/Faculty/University	Physics Science and Technology Thammasat University
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr.Kamon Aiempanakit
Academic Years	2016

## ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> nanotubes were prepared from Ti plate by anodization which consist of four parts for this thesis are (i) different concentration of NH<sub>4</sub>F between 0.5 – 2.5 wt%, (ii) type of electrolytes between glycerol (GR) and ethylene glycol (EG), (iii) varying water dissolved in electrolyte, and (iv) effect of stirring rate of electrolyte during anodization process. Anodization process was carried out for 60 min at potentiostatic of 30 V for all conditions. All TiO<sub>2</sub> nanotubes were obtained surface morphology by field emission scanning electron microscope. The results showed that density and diameter of TiO<sub>2</sub> nanotubes were strongly depend on the concentration of NH<sub>4</sub>F. Moreover, the characteristic of TiO<sub>2</sub> nanotubes were different arrangement of tubes between both electrolytes due to viscosity of GR is higher than EG. For water dissolved in electrolyte, the current density during anodization process was changed which is the main parameter to control the structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes. The TiO phase structure was improved after adding water in electrolyte. Finally, the stirring of electrolyte during anodization process directly affected on tube density and tube diameter with the highest density and lowest diameter for stirring condition of 300 rpm.

**Keywords :** TiO<sub>2</sub> nanotube, Anodization, Electrolyte, Morphological structure





## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์สำเร็จไปได้ด้วยดี กระผมขอขอบพระคุณผู้ที่เกี่ยวข้องทุกท่านเป็นอย่างสูง ทั้งที่ออกนามและมิได้ออกนามที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือกระผมในทุก ๆ ด้านด้วย

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมล เอี่ยมพนากิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษาวิทยานิพนธ์ ให้แนวคิดในการวิเคราะห์ ให้ทุนการศึกษา และดูแลเอาใจใส่ตลอดช่วงเวลาดำเนินการวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร.สายัณห์ ผุดวิวัฒน์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิฑิตอนันต์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบช่วยชี้แนวทางและตีกรอบของการทำวิจัยนี้พร้อมทั้งช่วยแก้ไขเพิ่มเติมข้อมูลวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ทั้งผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่หน่วยงานวิจัยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านเครื่องมืออุปกรณ์ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง และขอขอบคุณทางคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่สนับสนุนทุนในการเดินทางไปนำเสนอผลงานวิจัย ณ มหาวิทยาลัยบูรพา

ขอขอบคุณ เพื่อน และรุ่นพี่นักศึกษา ปริญญาโท ที่ให้คำปรึกษา แลกเปลี่ยนแนวคิด และให้กำลังใจมาโดยตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบคุณ พ่อ แม่ และเพื่อน ๆ ใน facebook ตลอดจนญาติพี่น้องทุกคนที่คอยห่วงใยและเป็นกำลังใจมาโดยตลอด หากประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยนี้ ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวมา หากมีข้อผิดพลาดหรือข้อบกพร่องประการใดผู้วิจัยขอน้อมรับไว้แต่เพียงผู้เดียว

นายปฐมพร จันทร์บาง

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(1)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญ	(6)
สารบัญตาราง	(9)
สารบัญรูปภาพ	(10)
รายการสัญลักษณ์และคำย่อ	(13)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	3
1.2 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษา	3
1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์	4
2.2 กระบวนการแอโนไดเซชันและการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	8
2.3 กฎของฟาราเดย์	16
2.4 อิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	19
2.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	23
2.5.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายกรด	23

## สารบัญ (ต่อ)

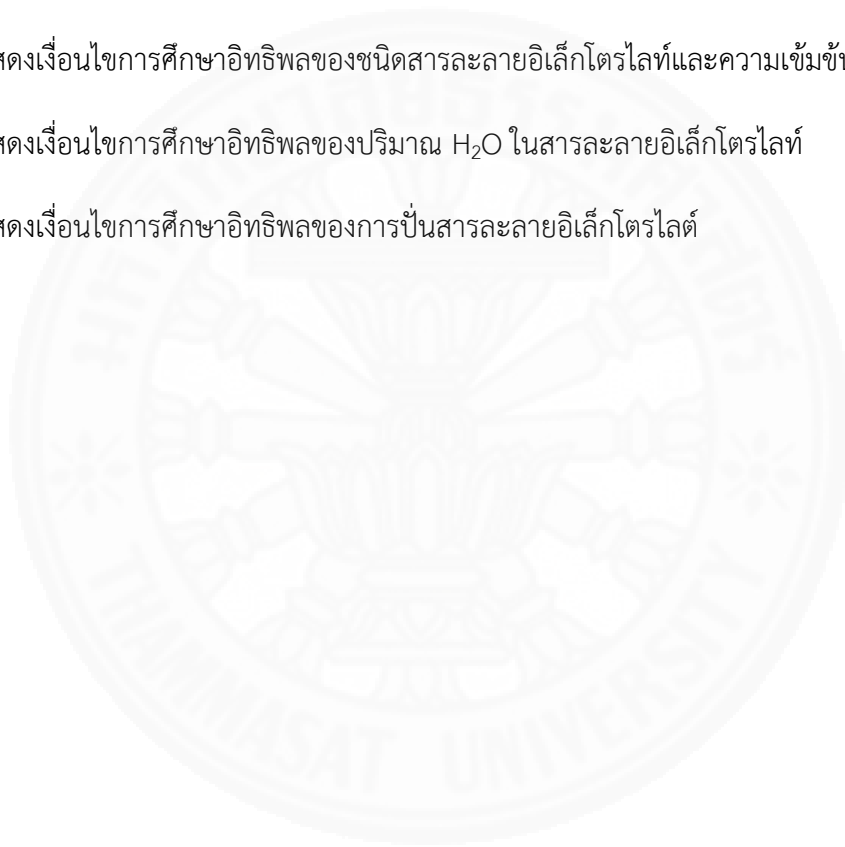
2.5.2	อิทธิพลของการเติมน้ำลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	23
2.5.3	อิทธิพลของความต่างศักย์	24
2.5.4	อิทธิพลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	25
2.5.5	อิทธิพลของอุณหภูมิ	26
2.5.6	อิทธิพลของค่า pH ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	26
2.5.7	อิทธิพลของระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด	26
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย		27
3.1	การเตรียมแผ่นไทเทเนียม	28
3.2	การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์	29
3.2.1	ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณสารละลายอิเล็กโทรไลต์	30
3.3	การแอนโนไดเซชัน	32
3.2.2	การจัดเตรียมอุปกรณ์	32
3.2.3	เงื่อนไขในการทดลอง	34
3.4	การทำความสะอาดพื้นผิวตัวอย่างหลังการแอนโนไดเซชัน	37
3.5	การวิเคราะห์ผลการทดลอง	40
3.5.1	การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง FESEM	40
3.5.1.1	หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด	41
3.5.2	การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง XRD	44

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัยและอภิปรายผล	46
4.1 ผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	46
4.1.1 ความหนาแน่นกระแส	46
4.1.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	47
4.2 ผลของปริมาณน้ำ	51
4.2.1 ความหนาแน่นกระแส	51
4.2.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	52
4.2.3 ผลการวิเคราะห์ XRD	56
4.3 ผลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	57
4.3.1 ความหนาแน่นกระแส	57
4.3.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์	57
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	62
5.1 สรุปผลการวิจัย	62
5.2 ข้อเสนอแนะ	63
รายการเอกสารอ้างอิง	64
ภาคผนวก	70
ก กราฟแสดงค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียม ในเงื่อนไขต่าง ๆ	71
ประวัติผู้เขียน	72

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติของโลหะไทเทเนียม	4
2.2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึก $\text{TiO}_2$ ทั้ง 3 แบบ	6
3.1 แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{F}$	34
3.2 แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ $\text{H}_2\text{O}$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	35
3.3 แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์	36



## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของ TiO <sub>2</sub> (a) อะนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไซต์	5
2.2 กราฟ XRD ของการแอนโนไดเซชันแผ่น Ti ที่เวลา (a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min และ (d) 240 min	7
2.3 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีอิเล็กโทรสปินนิง	8
2.4 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีการโซลเจล	8
2.5 ท่อนาโนที่เตรียมด้วยวิธีการแอนโนไดเซชัน	9
2.6 ภาพส่วนประกอบของการแอนโนไดเซชัน	10
2.7 การเกิดชั้นออกไซด์ของ TiO <sub>2</sub> บนแผ่น Ti และการเกิด TiO <sub>2</sub> โดยการแทรกของ O <sup>2-</sup>	12
2.8 รูปแบบการเกิดรูในระหว่างการแอนโนไดเซชัน	12
2.9 ผลของความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไปทำให้รูมีขนาดใหญ่และหนาแน่นมากขึ้นและเกิดเป็นชั้น TiO <sub>2</sub> ที่มีความหนาหลงไปในแผ่น Ti	13
2.10 (a) ปฏิกิริยาการละลาย Ti ด้วยฟลูออไรด์ไอออน ที่เกิดขึ้นพร้อมกันกับการสร้างชั้น TiO <sub>2</sub> ที่บริเวณใต้รูและ (b) ความหนาของชั้นความหนาของชั้น TiO <sub>2</sub> ที่ใต้รูเมื่ออัตราการสร้างชั้น TiO <sub>2</sub> ช่างใต้รูเท่ากับอัตราการละลาย TiO <sub>2</sub>	14
2.11 (a) สนามไฟฟ้า (E) ที่เกิดตรงรู และ (b) กระบวนการเกิดช่องว่าง	15
2.12 รูปแบบลักษณะการเกิดเป็น TNTs	15
2.13 กราฟความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสกับเวลาที่ใช้ในกระบวนการแอนโนไดเซชัน	17
2.14 ความกว้างของท่อที่มากขึ้นจากการสังเคราะห์ TNTs ในสารละลาย GR และค่าความเข้มข้น NH <sub>4</sub> F 1 wt% ที่ ปริมาณ H <sub>2</sub> O เท่ากับ 1 10 20 แล 40 wt% (a) การเกิดแก๊สไฮโดรเจน (b) ออกซิเจนไอออน และไฮโดรเจนไอออน โดยได้มาจากการแตกตัวของน้ำเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำ (c) ขนาดของปากท่อที่ใหญ่ขึ้นโดยเกิดจากการละลาย TiO <sub>2</sub> (d) ท่อมีขนาดยาวขึ้นเนื่องมาจากการละลายด้วยฟลูออไรด์ไอออน	20

## สารบัญภาพ (ต่อ)

2.15 การเกิดขึ้น Nernst diffusion layer	22
2.16 ภาพการเคลื่อนที่ของฟลูออไรด์ไอออน และ $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ในชั้น Nernst diffusion layer ในระหว่างการปั่นเทียบกับไม่มีการปั่น	22
3.1 แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์และการวิเคราะห์ TNTs	27
3.2 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมแผ่น Ti	28
3.3 การจัดอุปกรณ์ในวิธีการแอนโนไดเซชัน	32
3.4 แหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง	33
3.5 เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง	37
3.6 เป่าด้วยลมร้อนหลังการทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค	38
3.7 ลักษณะแผ่น Ti ก่อนและหลังจากการแอนโนไดเซชัน	38
3.8 เปรียบเทียบก่อน (a) และหลัง (b) ทำความสะอาดชั้นฟิล์ม	39
3.9 โครงสร้างการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FESEM	42
3.10 เครื่อง SEM ของ บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800 โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์	43
3.11 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD	45
3.12 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น TTRAXIII ของบริษัท Rigaku	45
4.1 กราฟความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับเวลาการแอนโนไดเซชันที่ความเข้มข้น $\text{NH}_4\text{F}$ ค่าต่าง ๆ ในสารละลาย EG	46
4.2 โครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย EG ที่ค่าความเข้มข้น $\text{NH}_4\text{F}$ ค่าต่าง ๆ (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 (d) 2.0 และ (e) 2.5 wt%	48
4.3 ภาพถ่ายโครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย GR ที่ค่าความเข้มข้น $\text{NH}_4\text{F}$ ต่าง ๆ (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 (d) 2.0 และ (e) 2.5 wt%	49
4.4 กราฟความหนาแน่นกับเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs ในสารละลาย (a) EG และ (b) GR ที่ค่าความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{F}$ ค่าต่าง ๆ	50

## สารบัญภาพ (ต่อ)

4.5 กราฟความหนาแน่นกระแสกับเวลาในการแอโนไดเซชันที่ ในสาร GR และ ค่าความเข้มข้น $\text{NH}_4\text{F}$ 2.5 wt% ที่มีปริมาณ $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0 5 10 15 และ	51
4.6 ภาพถ่ายโครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย GR ที่ค่าความเข้มข้น $\text{NH}_4\text{F}$ 2.5 wt% ที่มีปริมาณ $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 5 10 15 และ e) 20 wt%	53
4.7 ความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลาง TNTs โดยการแอโนไดเซชันในสาร ละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย GR ความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{F}$ 2.5 wt% และปริมาณ $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0 5 10 15 และ 20 wt%	54
4.8 ฮีสโทแกรมของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs (a)-(e) ที่มีปริมาณน้ำ 0 -20 wt% ตามลำดับ และ (f) แสดงค่าเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลาง	55
4.9 การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของแผ่น Ti ที่ผ่านการแอโนไดเซชันในสาร ละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย GR มีความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{F}$ เท่ากับ 2.5 wt% และ ปริมาณ $\text{H}_2\text{O}$ ในช่วง 0-20 wt%	56
4.10 ภาพถ่ายโครงสร้าง TNTs โดยการแอโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ ประกอบไปด้วยสารละลาย GR และ $\text{NH}_4\text{F}$ เท่ากับ 2.5 wt% และ $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 5 wt% ด้วยอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) 0 (b) 150 (c) 300 (d) 450 และ (e) 600 rpm	59
4.11 กราฟแสดงความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลาง TNTs โดยการแอโนไดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย GR และ $\text{NH}_4\text{F}$ เท่ากับ 2.5 wt% และ $\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 5 wt% ด้วยอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ในช่วง 0-600 rpm	60
4.12 ฮีสโทแกรมของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs โดยการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0-600 rpm (a) 0 (b) 150 (c) 300 (d) 450 และ(e) 600 rpm	61



## รายการสัญลักษณ์และคำย่อ

สัญลักษณ์/คำย่อ	คำเต็ม/คำจำกัดความ
Ti	Titanium
TiO <sub>2</sub>	Titanium dioxide
TNTs	Titanium dioxide nanotubes
k	Thermal conductivity
W	Watt
Ω	Ohm
eV	Electronvolt
nm	Nanometer
μm	Micrometer
cm	Centimeter
V	Electric potential (voltage)
kV	Kilo voltage
Å	Angstrom (10 <sup>-10</sup> )
E	Electric field (V/m)
M	Molar
i	Current intensity (A)
Q	Electric charge (C)
j	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )
rpm	Revolutions per minute

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารประกอบที่น่าสนใจและมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นคือ มีช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ที่กว้างประมาณ 3.2 eV จึงทำให้  $\text{TiO}_2$  มีสมบัติทางแสงที่ดี คือ มีความโปร่งแสงสูงในช่วงแสงที่ตามองเห็น มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงทนต่อการกัดกร่อนได้ดีและมีเสถียรภาพทางความร้อนโดย  $\text{TiO}_2$  เป็นวัสดุที่ยอมรับว่ามีศักยภาพสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็น เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) [1] อุปกรณ์สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) [2] และอีกทั้งยังสามารถนำ  $\text{TiO}_2$  ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (photocatalytic) [3] ที่มีความสำคัญในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย เนื่องจากสปีชีแอกทีฟ (active species :  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ) ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (oxygen reduction) และจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำ (water oxidation) ที่เกิดขึ้นจะมีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่อยู่ในน้ำเสียทำให้สามารถบำบัดน้ำเสียได้ ซึ่งมีประโยชน์มากในประเทศไทย แต่การนำ  $\text{TiO}_2$  ไปประยุกต์ใช้งานไม่ว่าจะเป็นด้านใดก็ตามต้องคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพของ  $\text{TiO}_2$  ได้แก่ โครงสร้างผลึก (crystal structure) และพื้นที่ผิวสัมผัส โดยจะส่งผลโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว

โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  มีอยู่ด้วยกัน 3 แบบคือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) โดยโครงสร้างแบบอนาเทสจะมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกได้ดีกว่า แบบรูไทล์ เนื่องมาจากการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮลเกิดขึ้นได้ยากกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์ ในขณะที่โครงสร้างแบบรูไทล์มีค่าดัชนีหักเห (refractive index) สูงกว่าโครงสร้างแบบอนาเทส และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง จึงเหมาะที่จะใช้เพื่อสะท้อนแสง โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์เป็นที่นิยมนำมาศึกษาสำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติก นอกจากนี้แล้วการสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  ให้อยู่ในระดับนาโนเมตรในรูปแบบ

ต่าง ๆ เช่น อนุภาคนาโน (nanoparticle) ลวดนาโน (nanowires) แท่งนาโน (nanorods) หรือ ท่อนาโน (nanotubes) ยังมีความสำคัญมากอีกเช่นกันเนื่องจากการประยุกต์ในการใช้งานด้านต่าง ๆ จะต้องมีโครงสร้างในระดับนาโนที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานให้มากยิ่งขึ้น แต่ในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานคือแบบท่อนาโน เนื่องจากเมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงจะทำให้อิเล็กตรอนถูกปลดปล่อยออกมาได้อย่างรวดเร็วและอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างได้อย่างรวดเร็ว ทำให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกได้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide nanotubes, TNTs) สามารถทำได้หลายวิธี เช่น โซเจล [4] อิเล็กโตรโพริซีส [5] และกระบวนการแอนโนไดเซชัน ซึ่งกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจาก ใช้ต้นทุนไม่มาก กระบวนการไม่ซับซ้อน และยังใช้อุณหภูมิที่ต่ำอีกทั้งยังถูกควบคุมพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ง่าย การแอนโนไดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่มีกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เป็นส่วนประกอบ ซึ่งเป็นกรดแก่โดยมี pH อยู่ที่ 2-4 สามารถทำให้ได้โครงสร้างของ TNTs มีความยาวไม่เกิน 500 nm เนื่องจากการใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่มีความเป็นกรดสูง ( $H^+$  มีปริมาณมาก) ทำให้  $TiO_2$  ที่เกิดบนแผ่น Ti จะเกิดการละลายทางเคมีอย่างรวดเร็ว [6] แต่เมื่อสังเคราะห์ในสารละลายที่เป็นกลางจะสามารถทำให้ท่อมีลักษณะยาวมากกว่าในสารละลายที่เป็นกรด [7] เช่น ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $NH_4F$ ) และพบว่ามีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ TNTs มีลักษณะการวางตัวของท่ออย่างเป็นระเบียบ [8] โดยเฉพาะเมื่อใช้ร่วมกับกลีเซอรอลซึ่งพบว่ามีค่า Aspect ratio คือ อัตราส่วนระหว่างความยาว (L) ของท่อต่อความกว้าง (D) ของปากท่อสูงถึง 150 ทำให้ได้พื้นที่ผิวสัมผัสสูง และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ด้วยแท่งแม่เหล็กโดยส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ประกอบไปด้วย  $Na_2SO_4$  รวมกับ NaF หรือ Ethylene glycol รวมกับ  $NH_4F$  รวมกับ  $H_2O$  [9] การปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์สามารถเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ทำให้มีผลต่อการเกิดจำนวนรูและการเกิดท่อมากยิ่งขึ้น [10] ทั้งนี้ในงานวิจัยใช้ความต่างศักย์ในการแอนโนไดซ์เพียง 20 V พบว่าได้โครงสร้างของท่อ TNTs มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) แต่ถ้าใช้ความต่างศักย์ที่ 30 V หรือมากกว่านั้น จะได้ลักษณะที่เป็นโครงสร้างของท่อเป็นแบบโครงสร้างผลึกเฟสอานาเทส

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกใช้กระบวนการแอนโนไดเซชันในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เนื่องจากสามารถควบคุมลักษณะท่อ ให้มีความยาวที่มาก มีความเป็นระเบียบสูง และมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก โดยสนใจศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันระหว่างเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG) กับ กลีเซอรอล (glycerol, GR) ปริมาณน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ต่อผลของการเกิดจำนวนท่อและขนาดของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. เพื่อศึกษากลไกการเกิด TNTs โดยวิธีการแอนโนไดเซชัน
2. เพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้าง TNTs ได้แก่ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

## 1.3 ประโยชน์ที่จะได้รับการศึกษา

1. ได้รับความรู้และความเข้าใจในวิธีการสร้างวัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ TNTs และสามารถสร้างโครงสร้าง TNTs ให้ขนาดเล็กในระดับนาโนด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน
2. ทำให้ทราบถึงตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อลักษณะการเกิดท่อ จำนวนท่อ และความกว้างของท่อที่เกิดขึ้น
3. ก่อให้เกิดพื้นฐานขององค์ความรู้ในการสร้าง TNTs และเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้งานต่อไป

## 1.4 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

ศึกษากระบวนการเตรียม TNTs ด้วยกระบวนการแอนโนไดเซชัน และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของท่อที่เตรียมได้ว่ามีความสัมพันธ์กับเงื่อนไขของการเตรียมอย่างไร

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไทเทเนียมและไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียม (Ti) คือ โลหะที่แข็งแรงแต่น้ำหนักเบา เป็นธาตุที่อยู่ในหมู่โลหะทรานซิชัน พบในชั้นเปลือกโลกที่ทับถม ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของรูไทล์และอิลเมไนต์ เป็นโลหะทนไฟสภาพการนำความร้อนต่ำ มีความหนาแน่นต่ำ แต่มีความแข็งแรงมากกว่าโลหะประเภทอื่น ๆ โดยมีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 2.1 อีกทั้งยังมีสมบัติที่ทนต่อการกัดกร่อนจากน้ำทะเล โลหะ Ti สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายประเภท เช่น ส่วนประกอบของปีกเครื่องบิน อุปกรณ์กีฬา อีกทั้ง Ti ยังถูกนำมาใช้ในด้านการแพทย์ เช่น เครื่องมือทางด้านทันตกรรม กระดูกเทียม รากฟันเทียม เป็นต้น เนื่องจากเป็นธาตุที่มีสมบัติเข้ากันได้ดีกับอวัยวะของมนุษย์

ตารางที่ 2.1

แสดงสมบัติของโลหะไทเทเนียม [11]

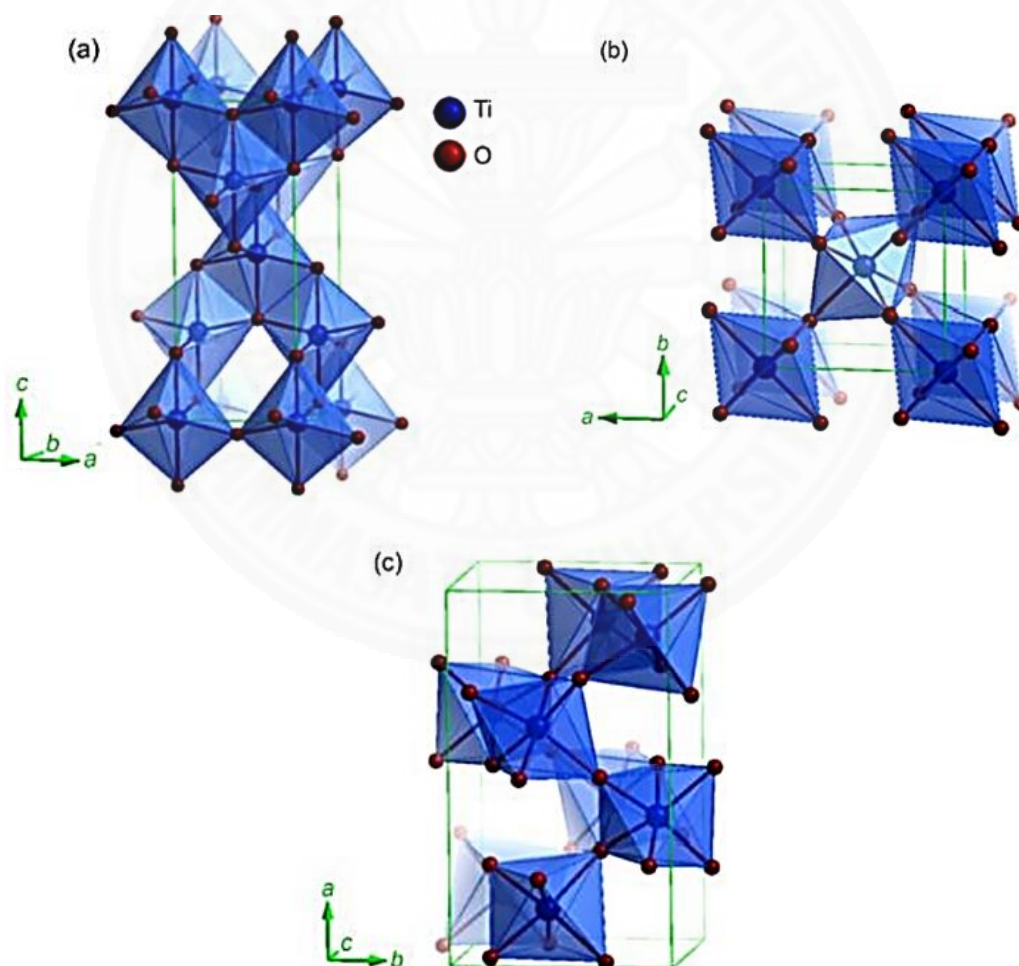
สมบัติไทเทเนียม	
ความหนาแน่น	4.506 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว	1,668 °C
จุดเดือด	3,287 °C
ความต้านทานไฟฟ้า	0.420 $\mu\Omega \cdot m$ ที่อุณหภูมิ 20 °C
การนำความร้อน	21.9 W/(m·k)

TiO<sub>2</sub> เป็นสารประกอบกึ่งโลหะที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Ti ซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันกับออกซิเจน (O) มีสมบัติทางกายภาพเป็นสีขาว มีเลขมวล 79.9 จุดหลอมเหลว 1,830 °C และจุดเดือด 7,500 °C โดย TiO<sub>2</sub> มีโครงสร้างผลึก 3 รูปแบบคือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และบรูคไคท์ (brookite) ซึ่งลักษณะที่แตกต่างกันนั้นเกิดมาจากการเรียงตัวของออกตะฮีดรอล (TiO<sub>2</sub><sup>6+</sup>) ที่แตกต่างกัน โดยแต่ละออกตะฮีดรอลจะประกอบไปด้วย Ti หนึ่งอะตอมถูก

ล้อมรอบด้วยอะตอมของ O หกอะตอม ถ้าแต่ละออกตะฮีดรอลใช้ส่วนยอดเรียงต่อกันจะเป็นโครงสร้างแบบอนาเทส หรือใช้ส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอลเรียงต่อกันจะเป็นโครงสร้างแบบรูไทล์ หรือแต่ละออกตะฮีดรอลใช้ส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอลเรียงต่อกันจะมีโครงสร้างเป็นแบบบรูไคต์ ดังภาพที่ 2.1 เนื่องจากการเรียงตัวของออกตะฮีดรอลที่ต่างกันทำให้โครงสร้างแตกต่างกันแล้วยังทำให้สมบัติทางกายภาพของ  $\text{TiO}_2$  ทั้ง 3 แบบเปลี่ยนแปลงแสดงดังตารางที่ 2.2

ภาพที่ 2.1

โครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  (a) อนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูไคต์ [12]



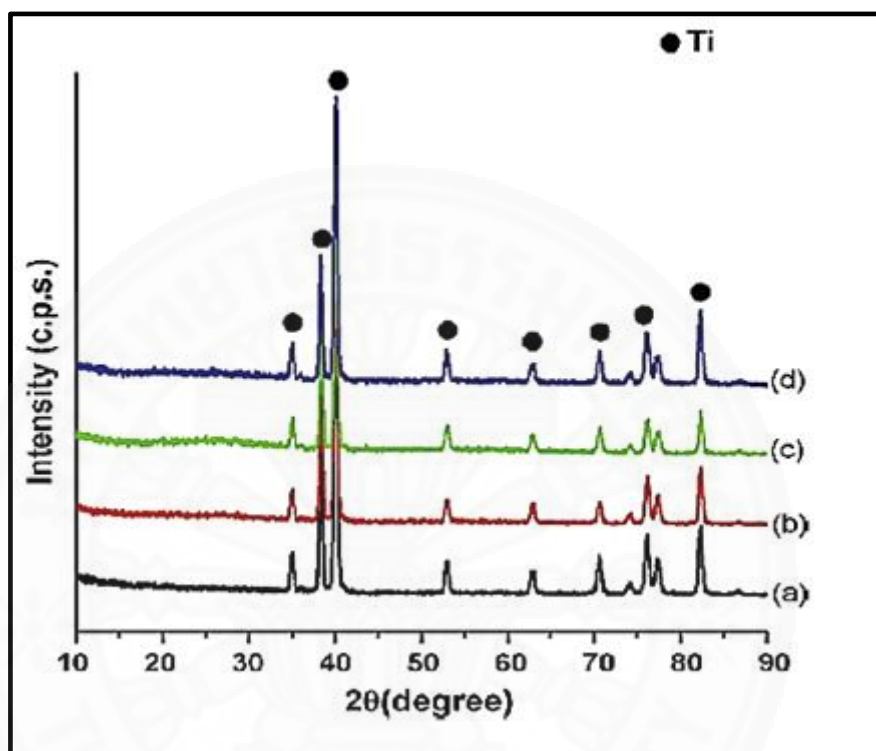
## ตารางที่ 2.2

แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของโครงสร้างผลึก  $\text{TiO}_2$  ทั้ง 3 แบบ [13-14]

Properties	Anatase			Rutile			Brookite		
	Lattice parameter a (Å), b (Å), c (Å)			Lattice parameter a (Å), b (Å), c (Å)			Lattice parameter a (Å), b (Å), c (Å)		
	3.784	3.784	9.514	4.953	4.593	2.959	9.174	5.449	5.138
Coordinate Description	a=b≠c			a=b≠c			a≠b≠c		
Crystal System	Tetragonal			Tetragonal			Orthorhombic		
Unit cells volume (Å <sup>3</sup> )	136.3			62.42			252.00		
Energy gap (eV)	3.20			3.02			-		
Color	-			White solid			-		
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.90			4.27			4.13		
Refractive index (n <sub>D</sub> )	2.488			2.609			2.583		
Dielectric constant (ε)	48			110 ~117			78		

ภาพที่ 2.2

กราฟ XRD ของการแอนโนไดเซชันแผ่น Ti ที่เวลา (a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min และ (d) 240 min [15]



โดยปกติการในสังเคราะห์ TNTs จะมีโครงสร้างเป็นแบบอะมอร์ฟัส คือ อะตอมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบทำให้ TNTs ที่สังเคราะห์ได้ให้ทำให้ไม่ปรากฏพีคของโครงสร้างผลึกของ  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นแบบ อนุนาเทส รูไทล์ หรือ บรูคไคท์ ดังภาพที่ 2.2 ดังนั้นการที่จะทำให้ TNTs ที่สังเคราะห์มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกจึงต้องนำไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ (annealing) เพื่อเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับอะตอมใช้ในการเรียงตัวให้เป็นผลึก เช่น ถ้าต้องการโครงสร้างแบบอนุนาเทสควรอบที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [16] และถ้าต้องการโครงสร้างแบบรูไทล์ ต้องนำไปอบที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  [16] หรือต้องการโครงสร้างแบบบรูคไคท์ ต้องนำไปอบที่อุณหภูมิมากกว่า  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  [17]

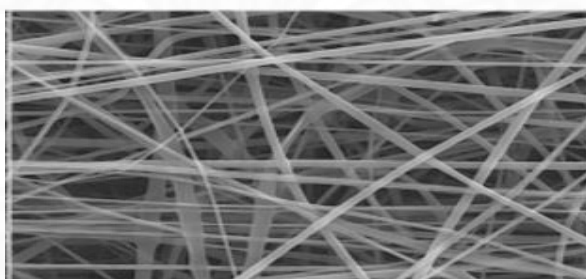


## 2.2 กระบวนการแอโนไดเซชันและการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

วัสดุนาโนคือ วัสดุที่มีขนาดโครงสร้างอยู่ระหว่าง 1-100 nm ซึ่งมีวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ มากมายโดยวัสดุนาโน  $\text{TiO}_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายซึ่งมีคุณลักษณะที่โดดเด่นการสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรสามารถทำได้หลายแบบ เช่น เส้นใยนาโนที่ได้จากการปั่นด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ดังภาพที่ 2.3 หรือ อนุภาคนาโนที่เตรียมด้วยวิธีการโซลเจล ดังภาพที่ 2.4 และแบบท่อนาโนจากกระบวนการแอโนไดเซชัน ดังภาพที่ 2.5

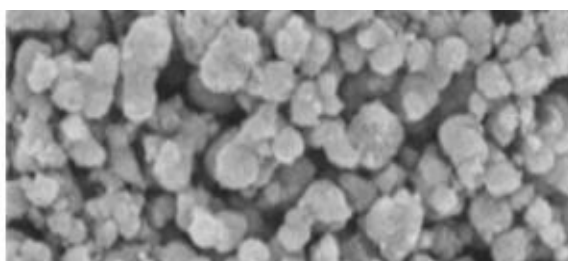
ภาพที่ 2.3

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีอิเล็กโตรสปินนิง [18]



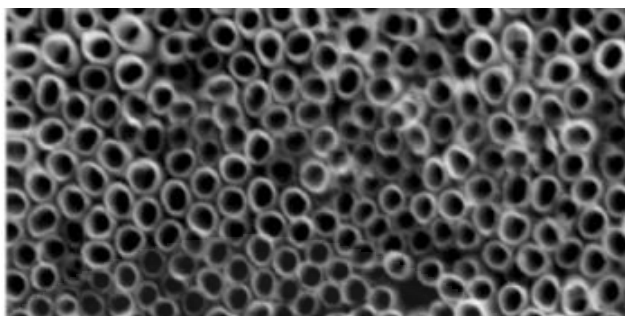
ภาพที่ 2.4

การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์วิธีการโซลเจล [19]



## ภาพที่ 2.5

ท่อนาโนที่เตรียมด้วยวิธีการแอโนไดเซชัน [20]



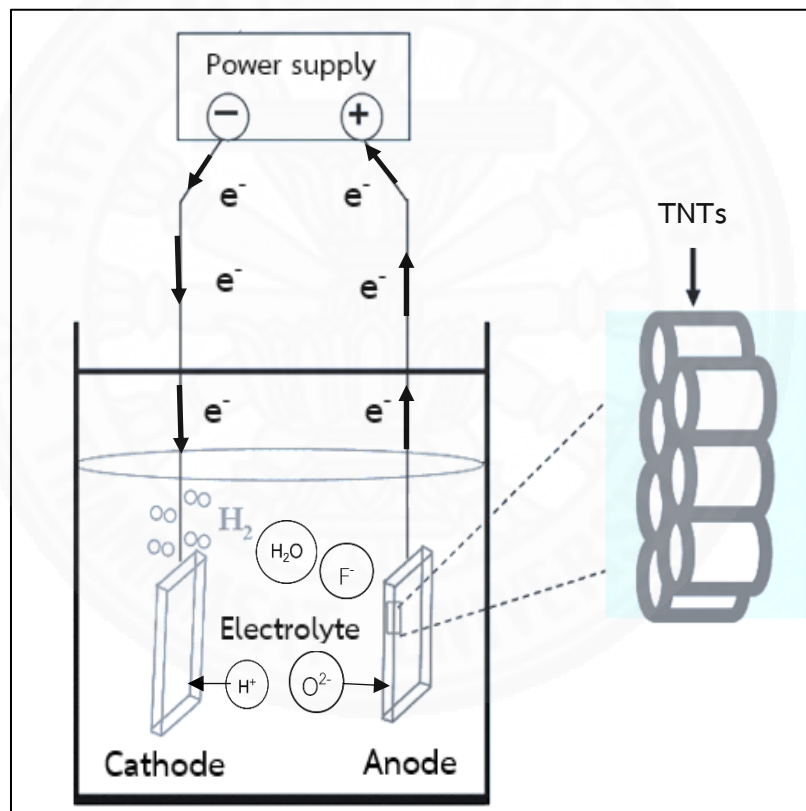
โดยโครงสร้างแต่ละแบบสามารถนำไปประยุกต์การใช้งานในด้านต่าง ๆ อย่างเช่น ลักษณะของ  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นอนุภาคนาโนส่วนใหญ่เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ทางด้านวัสดุชีวภาพโดยใช้ในการฆ่าเชื้อเอสเชอริเชีย โคไล (escherichia coli, E Coli) ซึ่งเป็นสาเหตุของโรคท้องเสีย [21] หรือ  $\text{TiO}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบเส้นใยนาโนจะประยุกต์ใช้งานทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์ หรือใช้เป็นตัวตรวจรู้เนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์สามารถเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างได้อย่างต่อเนื่อง ส่วนลักษณะโครงสร้าง  $\text{TiO}_2$  ที่เป็นแบบท่อเหมาะสำหรับการนำไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลติกที่ใช้ในการบำบัดน้ำเสียเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาได้มาก

กระบวนการแอโนไดเซชันเป็นกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนแปลงพื้นผิวของโลหะโดยการทำให้โลหะเกิดออกไซด์ที่เสถียรบริเวณพื้นผิวของโลหะที่ขั้วแอโนดโดยการใช้วิธีการอิเล็กโทรไลซิสออกไซด์ของโลหะทำให้โครงสร้างที่บริเวณพื้นผิวของโลหะมีลักษณะเป็นรูพรุนที่มีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุ ด้วยการใช้โลหะที่ต้องการทำให้เกิดออกไซด์ต่อกับแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงที่ขั้วแอโนดส่วน ขั้วแคโทดหรือขั้วลบนิยมใช้โลหะที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี และทนต่อการกัดกร่อน เช่น พลาตินัม (Pt) หรือ ตะกั่ว (Pb) จุ่มขั้วทั้งสองลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยฟลูออไรด์ไอออน ( $\text{F}^-$ ) เช่น ส่วนผสมของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ไอออน ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) น้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) และสารละลาย เช่น EG หรือ GR ซึ่งป็นสารประกอบประเภทไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมของ C H และ O โดย EG มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  และ GR มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  เป็นองค์ประกอบดังภาพที่ 2.6 เมื่อให้ความต่างศักย์

ระหว่างขั้วทั้งสองอิเล็กตรอนจะวิ่งจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปสู่ขั้วบวก ทำให้โลหะทำปฏิกิริยากับไอออนของออกซิเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดเป็นชั้นออกไซด์ของโลหะจากนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านแหล่งกำเนิดแล้วกลับสู่ขั้วลบซึ่งเป็นบริเวณที่ทำปฏิกิริยากับไอออนของไฮโดรเจนเกิดเป็นฟองแก๊สไฮโดรเจน

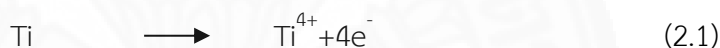
ภาพที่ 2.6

ภาพส่วนประกอบของการแอนโนไดเซชัน [22]

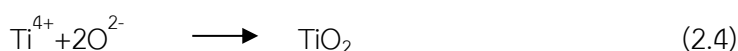
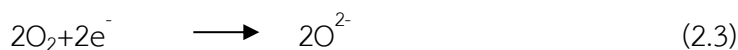
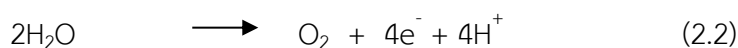


ในกระบวนการเกิด TNTs โดยวิธีการแอโนไดเซชันของโลหะ Ti ในสถานะที่ให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ และใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออรีนเป็นส่วนประกอบ จะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา พร้อมกันซึ่งจะประกอบไปด้วยการเกิดออกซิเดชันของโลหะ Ti เป็น  $\text{TiO}_2$  เกิดการละลายของโลหะ Ti สู่ออกซิเดชันอิเล็กโทรไลต์อื่นเนื่องมาจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้และเกิดการละลายทางเคมีของ  $\text{TiO}_2$  เนื่องมาจากการละลายของฟลูออไรด์ไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการทำแอโนไดเซชันโดยมีกลไกในการเกิด TNTs 6 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

**ขั้นตอนที่ 1** เมื่อป้อนความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าส่งผลให้ Ti ที่ขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแตกตัวเป็นไทเทเนียมไอออน ( $\text{Ti}^{4+}$ ) กับอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนด ดังสมการที่ (2.1)



จากนั้น  $\text{Ti}^{4+}$  จะไปทำปฏิกิริยากับ  $\text{O}^{2-}$  ไอออนที่ได้มาจากสารละลายที่มีการแตกตัวของน้ำ เนื่องจากความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไป ดังสมการที่ (2.2) และ (2.3) ทำให้เกิดเป็น  $\text{TiO}_2$  ดังสมการที่ (2.4) เกิดขึ้นบริเวณบนแผ่น Ti กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และ  $\text{O}^{2-}$  สามารถแทรกตัวเข้าไปเกิดชั้นออกไซด์ระหว่างชั้น  $\text{TiO}_2$  กับแผ่น Ti ดังภาพที่ 2.7

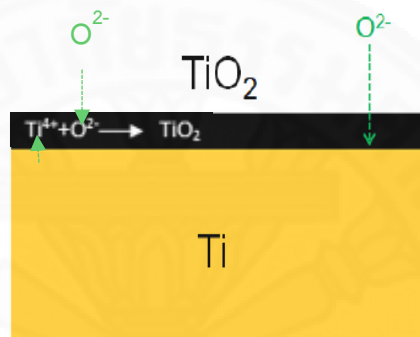


และที่ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่างไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) และอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดที่ รวมกันเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ดังสมการที่ (2.5) และในภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.7

การเกิดชั้นออกไซด์ของ  $TiO_2$  บนแผ่น  $Ti$  และการเกิด  $TiO_2$  โดยการแทรกของ  $O^{2-}$

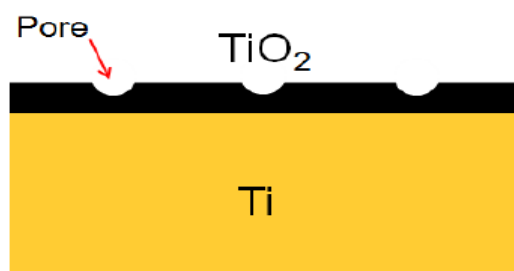


**ขั้นตอนที่ 2** ชั้น  $TiO_2$  ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ  $Ti$  จะถูกกัดออกด้วยฟลูออไรด์ไอออนที่ได้มาจากการแตกตัวของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ดังสมการที่ (2.6) แต่การละลายจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับความเค้น (stress) ของชั้นออกไซด์ทำให้เกิดรูดังภาพที่ 2.8

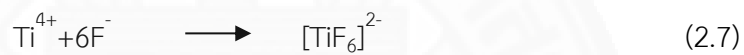


ภาพที่ 2.8

รูปแบบการเกิดรูในระหว่างการแอนโนไดเซชัน

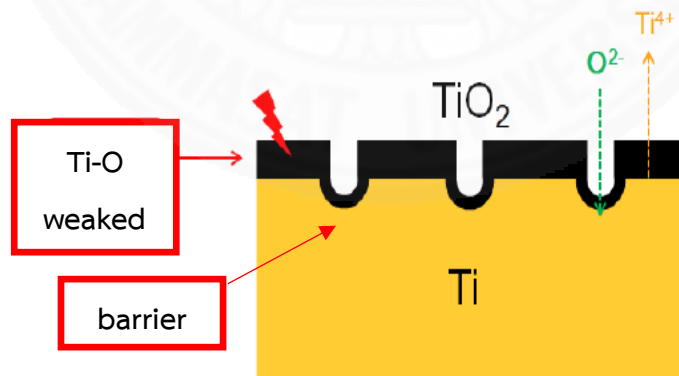


**ขั้นตอนที่ 3** นอกจาก  $F^-$  จะกัดชั้น  $TiO_2$  ทำให้เกิดรูแล้วความต่างศักย์ไฟฟ้าทำให้พันธะระหว่างTi-O เกิดการสลายตัวของออกไซด์ที่บริเวณระหว่างชั้นออกไซด์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่บริเวณข้างรูทำให้บริเวณดังกล่าวแตกตัวเป็น  $Ti^{4+}$  จึงละลายลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วทำปฏิกิริยากับ  $F^-$  ดังสมการที่ (2.7) ส่วน  $O^{2-}$  สามารถแทรกตัวเข้าไปในชั้น  $TiO_2$  ที่ได้รูทำปฏิกิริยากับ  $Ti^{4+}$  ที่ชั้นระหว่างแผ่น Ti กับ  $TiO_2$  เมื่อปฏิกิริยาผ่านไปจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและความหนาของ  $TiO_2$  ด้านล่างรูใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ จากการเจาะชั้นออกไซด์ลงไปด้านล่างของแผ่น Ti ทำให้เกิดเป็นชั้นของ  $TiO_2$  ที่มีความหนาด้านล่างรู เรียกชั้นแบริเออร์ (barrier) ดังภาพที่ (2.9)



ภาพที่ 2.9

ผลของความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไป ทำให้รูมีขนาดใหญ่และหนาแน่นมากขึ้นและเกิดเป็นชั้น  $TiO_2$  ที่มีความหนาลงไปในแผ่น Ti

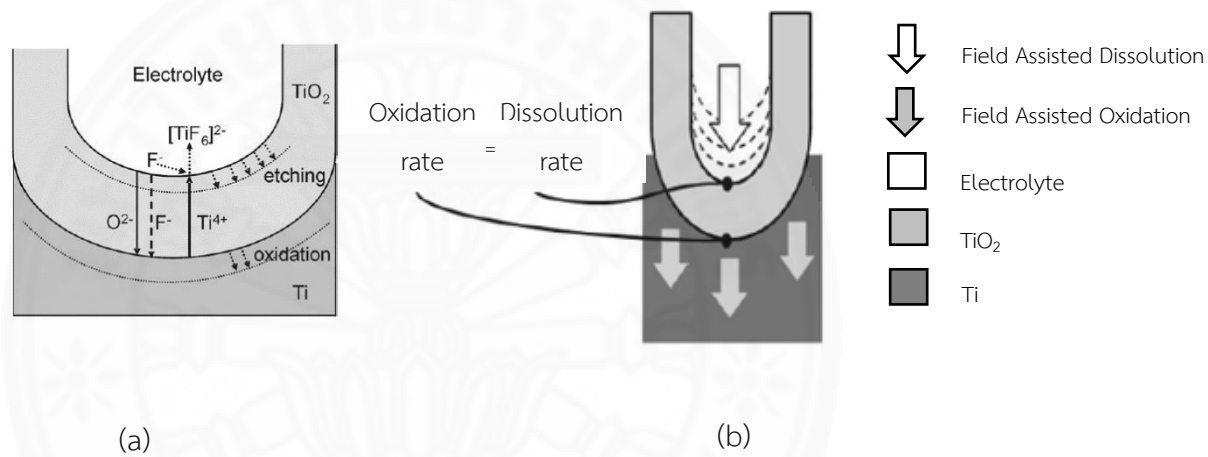


**ขั้นตอนที่ 4** ปฏิกิริยาการละลาย  $TiO_2$  ด้วยฟลูออไรต์ไอออนที่เกิดขึ้นพร้อมกันกับการเกิดชั้น  $TiO_2$  ที่บริเวณใต้รูในระหว่างการแอนโนไดเซชัน ดังภาพที่ 2.10 (a) ปัจจัยที่สำคัญต่อการเกิด TNTs โดยการเกิดชั้น  $TiO_2$  ที่ชั้นระหว่าง Ti กับ  $TiO_2$  ต้องเท่ากันกับอัตราการถูก

ละลายของ  $\text{TiO}_2$  ดังนั้นความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ได้จะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไป ดังภาพที่ 2.10 (b)

ภาพที่ 2.10

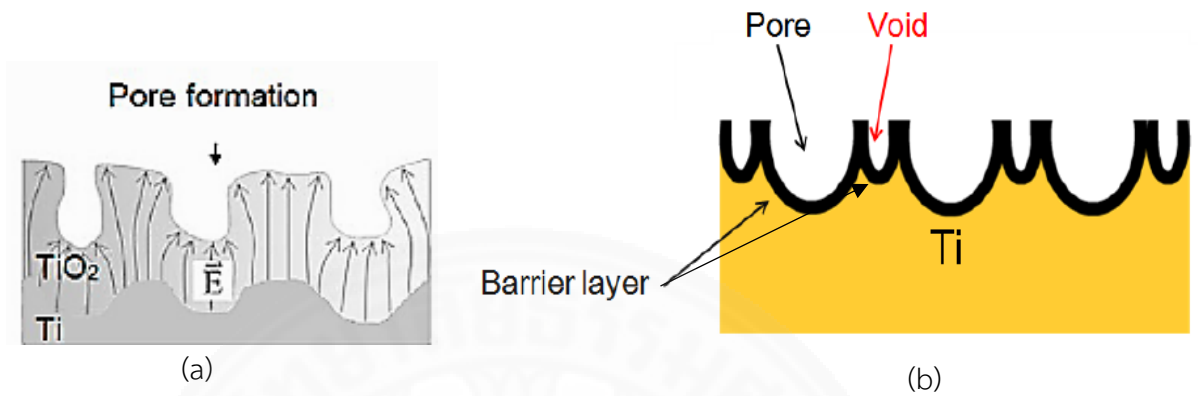
(a) ปฏิกิริยาการละลาย Ti ด้วยฟลูออไรด์ไอออนที่เกิดขึ้นพร้อมกันกับการสร้างชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่บริเวณใต้รูและ (b) ความหนาของชั้นความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ได้รูเมื่ออัตราการสร้างชั้น  $\text{TiO}_2$  ข้างใต้รูเท่ากับอัตราการละลาย  $\text{TiO}_2$  [20]



**ขั้นตอนที่ 5** ในขณะที่รูถูกกัดลึกลงไปเรื่อย ๆ สนามไฟฟ้า ณ บริเวณข้างรูจะมากขึ้นดังในภาพที่ 2.11 (a) ทำให้ฟลูออไรด์ไอออนสามารถเริ่มกัด  $\text{TiO}_2$  ที่บริเวณข้างรูทำให้เกิดเป็นช่องว่าง (Void) ดังในภาพที่ 2.11 (b) เมื่อกระบวนการเกิดและการละลายของ  $\text{TiO}_2$  ดำเนินต่อไปเรื่อยๆจนถึงจุดสมดุลโดยชั้นความหนาของ  $\text{TiO}_2$  มีความหนาที่ค่าหนึ่งคงที่ขนาด รู และ ช่องว่าง จะไม่เปลี่ยนแปลงแม้ใช้เวลาในการแอนโนไดเซชันนานขึ้น

ภาพที่ 2.11

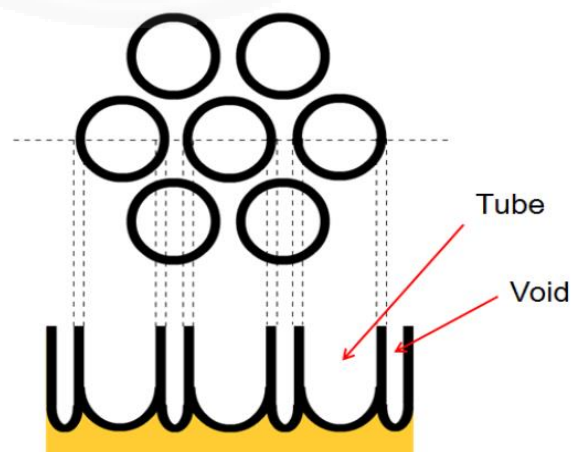
(a) สนามไฟฟ้า ( $\vec{E}$ ) ที่เกิดตรงรู และ (b) กระบวนการเกิดช่องว่าง [23]



**ขั้นตอนที่ 6** เมื่อกระบวนการเกิดและการกัดของ TiO<sub>2</sub> ดำเนินต่อไปเรื่อยๆจนสมบูรณ์ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างรูและรูก็จะถูกพัฒนาต่อไปเป็นโครงสร้าง TNTs โดยชั้นความหนาของผนัง TNTs จะไม่เปลี่ยนแปลงแม้จะใช้เวลาต่อไปในการแอนโนไดเซชันก็ตาม โดยความยาวของ TNTs จะมากขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการแอนโนไดเซชัน ดังในภาพที่ 2.12

ภาพที่ 2.12

รูปแบบลักษณะการเกิดเป็นท่อ TNTs





## 2.3 กฎของฟาราเดย์

ปริมาณ  $\text{TiO}_2$  ที่เกิดขึ้นบน Ti และ  $\text{TiO}_2$  ที่เกิดได้รู้เมื่อเจาะลงไปบนแผ่น Ti มีผลต่อความหนาแน่นของกระแสในระหว่างการแอโนไดเซชันโดยจากกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) การไหลของอิเล็กตรอนวัดจากค่ากระแสไฟฟ้า  $i$  ในหน่วยแอมแปร์โดยที่ 1 แอมแปร์ เท่ากับปริมาณไฟฟ้าหรือประจุ ( $Q$ ) 1 คูลอมบ์ หรือ  $6.2 \times 10^{18}$  อิเล็กตรอนต่อวินาที มวลของโลหะที่ทำปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ( $m$ ) สามารถอธิบายได้ ดังสมการที่ (2.8)

$$m = \frac{ita}{nF} \quad (2.8)$$

โดยที่  $F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (Faraday's constant) มีค่า 96,500 คูลอมต่อโมล  $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนของโลหะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน  $a$  คือ มวลอะตอมของโลหะ มีหน่วยเป็น amu  $t$  คือ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ามีหน่วยเป็นวินาที (s)  $i$  คือกระแสไฟฟ้ามีหน่วยเป็นแอมแปร์ (A)

ถ้าใช้โลหะที่มีพื้นที่หน้าตัดเป็น  $A$  ใช้เวลาทำปฏิกิริยาคือ  $t$  อัตราการกัดกร่อน  $r$  เป็นไปตามกฎของฟาราเดย์โดยมวลของโลหะออกไซด์ที่สูญเสียไปในระหว่างการกัดกร่อนจะมีความสัมพันธ์กับมวลของโลหะที่เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าไปเป็นออกไซด์ของโลหะ ดังสมการที่ (2.9)

$$r = \frac{m}{tA} \quad (2.9)$$

แทนค่า  $m$  จากสมการที่ (2.8) ลงใน (2.9) จะได้

$$r = \frac{ita}{tAnF} \quad (2.10)$$

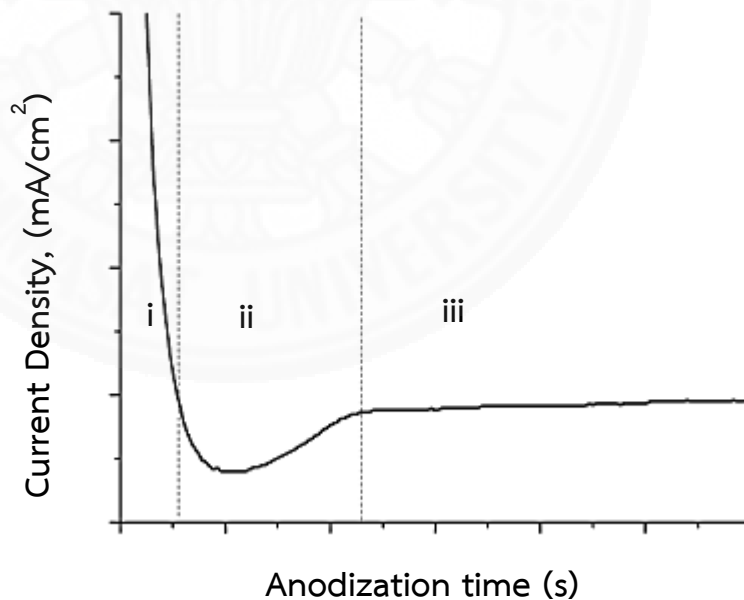
$$r = \frac{ja}{nF} \quad (2.11)$$

เมื่อ  $j$  คือ ความหนาแน่นของกระแส มีค่าเป็น  $\frac{i}{A}$

จากสมการที่ (2.11) แสดงว่าอัตราการกัดกร่อน หรือ มวลโลหะออกไซด์ที่สูญเสียไป (mass loss) จากการกัดกร่อนต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา มีค่าแปรผันตามความหนาแน่นของกระแสโดยมีค่าคงที่ของการแปรผัน คือ  $\frac{a}{nF}$  โดยความหนาแน่นของกระแสมีลักษณะความสัมพันธ์กับกับเวลาในการ แอนโนไดเซชันดังกราฟในภาพที่ 2.13

ภาพที่ 2.13

กราฟความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสกับเวลาที่ใช้ในกระบวนการแอนโนไดเซชัน [17]



จากกราฟในภาพที่ 2.13 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและเวลาที่ใช้ในการแอนโนไดเซชัน ซึ่งสามารถอธิบายการเกิด TNTs ได้ดังนี้

ช่วงที่ i คือช่วงที่เกิดชั้นออกไซด์ (oxide barrier type) ที่ผิวของ Ti ส่งผลให้เกิดความเป็นฉนวนที่ผิวหน้าแผ่น Ti ดังนั้นความหนาแน่นกระแสที่วัดได้จึงมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว

ช่วงที่ ii คือช่วงที่เกิดรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรบนชั้นออกไซด์เนื่องจากการละลาย  $\text{TiO}_2$  ด้วยฟลูออไรด์ไอออนทำให้เกิดลักษณะของ TNTs มากขึ้นส่งผลให้ไอออนสามารถเคลื่อนที่ผ่านช่องว่างระหว่างชั้น Ti และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เกิดขึ้นตามหัวข้อที่ 2.4 ซึ่งส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสสูงขึ้น

ช่วงที่ iii คือช่วงที่อัตราการสร้าง TNTs และความหนาของชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ได้รู้มีค่าคงที่โดยเกิดจากสมดุลระหว่างการสร้าง  $\text{TiO}_2$  และการละลาย  $\text{TiO}_2$



## 2.4 อิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิด TNTs ในกระบวนการแอนโนไดเซชัน ได้แก่ ส่วนประกอบของสารละลาย ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับขั้วอิเล็กโทรด และการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการแอนโนไดเซชัน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ส่วนประกอบของสารละลาย เนื่องจากสารละลายที่ใช้ในกระบวนการแอนโนไดเซชันจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการแตกตัวอันจะก่อให้เกิดชั้นออกไซด์บนผิวโลหะได้ ดังนั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์จึงสามารถเลือกใช้สารละลายที่เป็นกรด (acid anodization) หรือ สารละลายที่เป็นด่าง (alkaline anodization) ก็ได้ อีกทั้งความหนืดของสารละลายที่ใช้ที่ไม่เท่ากันยังส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างของท่อนาโน เช่น สารเอทิลีนไกลคอลที่มีค่าความหนืดต่ำกว่ากลีเซอรอล โดยมีค่าเป็น  $0.016 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$  และ  $1.49 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$  ตามลำดับ

2. ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ไอออน โดยถ้าปริมาณความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์มากจะมีปริมาณฟลูออไรด์ไอออนที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้กัดชั้น  $\text{TiO}_2$  จะมากตามซึ่งส่งผลต่อการเกิดจำนวนท่อเนื่องมาจากมีปริมาณฟลูออไรด์ไอออนมากในการเกิดรู และช่องว่างระหว่างรูมากด้วยตามสมการที่ (2.6) ในหัวข้อ 2.2 รูและช่องว่างระหว่างรูมากส่งผลให้ความหนาแน่นกระแสมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณฟลูออไรด์ไอออนมากขึ้น

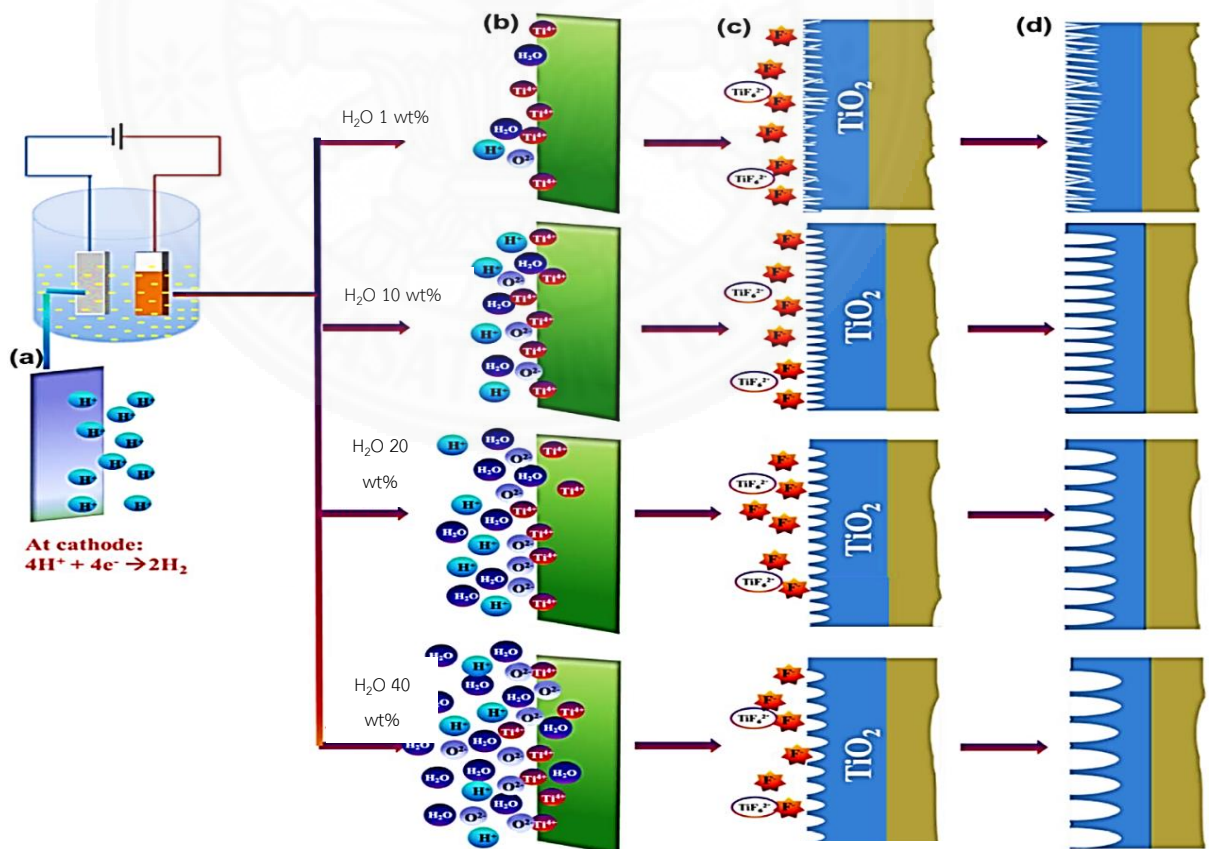
3. ปริมาณกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการแอนโนไดเซชันเป็นแหล่งจ่ายพลังงานภายนอกมีทั้งศักย์สูงและศักย์ต่ำ หรือขั้วแอโนด และขั้วแคโทดตามลำดับ เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไปในสารละลายจะเกิดการทำให้พันธะของ น้ำ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ และ หมู่  $-\text{OH}$  ในสารละลายเอทิลีนไกลคอลหรือกลีเซอรอล ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แตกตัวออก อีกทั้งโลหะ Ti ยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไปได้เป็น  $\text{Ti}^{4+}$  และไอออนดังกล่าวนำไปสู่การสร้างชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ผิวของโลหะ Ti ที่ขั้วแอโนดได้ และ เมื่อความต่างศักย์เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลต่อการเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนในอัตราการสร้างชั้น  $\text{TiO}_2$  และอัตราการละลาย  $\text{TiO}_2$  ในระหว่างการสร้าง TNTs ทำให้ท่อยาวมากขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเพิ่มขึ้น และระยะห่างระหว่างท่อสูงขึ้น

4. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบปริมาณของน้ำจะส่งผลต่อการเกิดปริมาณออกซิเจนไอออน ( $\text{O}^{2-}$ ) และ ไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) โดยตรงซึ่งได้มาจากการแตกตัวของน้ำใน

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการที่ (2.2) และ (2.3) ทำให้ส่งผลต่อการเกิด  $\text{TiO}_2$  ที่ผิวของโลหะ Ti ถ้ามีปริมาณน้ำมากขึ้นของ  $\text{TiO}_2$  จะหนาและปริมาณไอออนที่ได้จากการแตกตัวของน้ำยังส่งผลให้ไปละลายชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ทำให้เกิดเป็นรูและช่องว่างระหว่างรูกว้างขึ้นส่งผลทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อสูงขึ้น ดังภาพที่ 2.14

ภาพที่ 2.14

ความกว้างของท่อที่มากขึ้นจากการสังเคราะห์ TNTs ในสารละลาย GR และค่าความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  1 wt% ที่ ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 1 10 20 และ 40 wt% (a) การเกิดแก๊สไฮโดรเจน (b) ออกซิเจนไอออน และไฮโดรเจนไอออนโดยได้มาจากการแตกตัวของน้ำเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำ (c) ขนาดของปากท่อที่ใหญ่ขึ้นโดยเกิดจากการละลาย  $\text{TiO}_2$  (d) ท่อมีขนาดยาวขึ้นเนื่องมาจากการละลายด้วยฟลูออไรด์ไอออน [25]



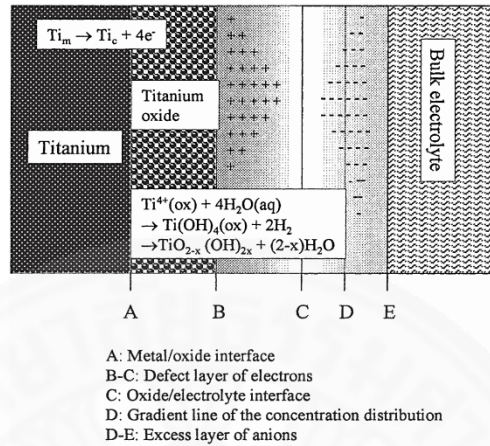
จากภาพที่ 2.14 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของปริมาณน้ำที่มีผลต่อความกว้างของ TNTs ในระหว่างการแอนโดเซชัน ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

- (a) เป็นกระบวนการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เมื่อน้ำมีการแตกตัวได้ไฮโดรเจนไอออน และไปรีดิวซ์อิเล็กตรอนที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ (2.5) ในหัวข้อที่ 2.2
- (b) เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้นน้ำจะแตกตัวเป็น ออกซิเจนไอออน และไฮโดรเจนไอออน ดังสมการที่ (2.12) และ (2.13) มากขึ้นเนื่องจากความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไป อีกทั้งความต่างศักย์ที่ใส่เข้าไปยังเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิด  $Ti^{4+}$  ที่ขั้วแอโนด
- (c) เมื่อมีปริมาณออกซิเจนไอออน และไฮโดรเจนไอออนสูงขึ้นโดยออกซิเจนไอออน จะสร้างชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ตามสมการที่ (2.4) ส่วนไฮโดรเจนไอออนจะช่วยเร่งการละลาย  $TiO_2$  ตามสมการที่ (2.6) ในหัวข้อ 2.2 ทำให้มีขนาดรูใหญ่ขึ้น และฟลูออไรด์ไอออนจะละลาย  $TiO_2$  ได้เป็น  $[TiF_6]^{2-}$
- (d) จากนั้นเกิดการละลาย  $TiO_2$  ที่รูลึกลงไปเรื่อยๆจนปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์จึงทำให้มีความยาว TNTs เพิ่มมากขึ้น

5. การปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ด้วยแท่งแม่เหล็กในระหว่างการแอนโดเซชันทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีการไหลผ่านแผ่น Ti ได้หลายแบบ เช่น การไหลแบบรามินาร์ หรือ เทอร์บูลเลนต์ แต่จะเป็นการไหลแบบใดนั้น ทั้งนี้พิจารณาจากค่า เรโนลด์เบอร์ (Re) โดยการไหลที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อโครงสร้างที่ต่างกัน เช่น จำนวนของท่อ ความสม่ำเสมอของท่อ และค่าความหนาแน่นกระแส โดยในระหว่างการแอนโดเซชันในสารละลายเมื่ออยู่ในสภาวะปกติไม่มีการปั่นจะเกิดการขึ้นการแพร่ของไอออนที่เกิดการแตกตัวบริเวณ B-E ขึ้นเรียกว่าชั้น Nernst diffusion layer เกิดขึ้นระหว่างชั้นของ  $TiO_2$  กับชั้นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพที่ 2.15

ภาพที่ 2.15

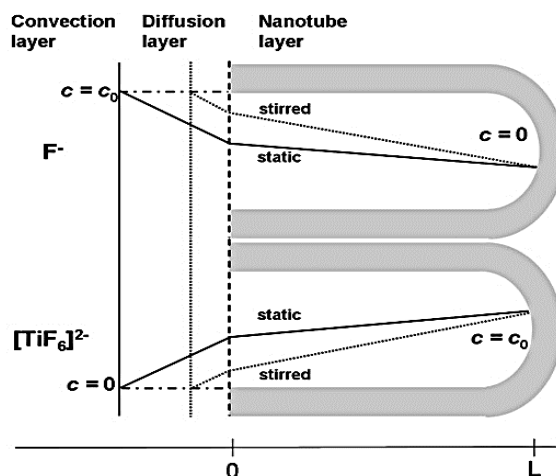
การเกิดขึ้น Nernst diffusion layer [26]



เมื่อป้อนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชั้น Nernst diffusion layer ดังภาพที่ 2.16 จะแคบลงโดยอยู่ใกล้ TNTs มากขึ้นทำให้ฟลูออไรด์ไอออนสามารถแพร่เข้าไปกัดไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เร็วขึ้นและ  $[TiF_6]^{2-}$  ที่เกิดจากการกัดด้วยฟลูออไรด์ไอออนสามารถแพร่ออกมาได้เร็วดังภาพที่ 2.16 ให้อัตราการเกิด TNTs สูงขึ้นและส่งผลทำให้กระแสในช่วงที่มีการป้อนสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้นนั้นคือและทำให้ TNTs มีความยาวมากขึ้น

ภาพที่ 2.16

ภาพการเคลื่อนที่ของฟลูออไรด์ไอออน และ  $[TiF_6]^{2-}$  ในชั้น Nernst diffusion layer ในระหว่างการป้อนเทียบกับไม่มีการป้อน [27]



## 2.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.5.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายกรด

Liu และคณะ [29,28] ได้ทำการศึกษาโดยใช้แผ่นไทเทเนียมในการสังเคราะห์ TNTs โดยใช้วิธีการแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{NH}_4\text{F}$  กับ (hydrogen phosphorus,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ความต่างศักย์ 20 V อัตราการปั่นสารละลาย 150 rpm เวลาในการแอนโนไดซ์ 120 min และอุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์ม  $500^\circ\text{C}$  พบว่าเมื่อใช้  $\text{H}_3\text{PO}_4$  เท่ากับ 0.2 M และ เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  จาก 0.1 M ไปเป็น 0.3 0.5 และ 0.7 M ตามลำดับ จะทำให้ได้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่ลดลงจาก 68 62 59 และ 45 nm ตามลำดับ และความยาวของท่อเพิ่มมากขึ้นจาก 0.68 ไปเป็น 0.75 1.22 และ 1.42  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ โดยจากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 0.3 M จะได้โครงสร้างที่ดีที่สุดคือลักษณะพื้นผิวเรียบ และท่อไม่เกิดความเสียหาย แต่หลังจากเพิ่มความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  มากขึ้นจาก 0.5 M ไปเป็น 0.7 M โครงสร้างพื้นผิวจะมีความหยาบเพิ่มมากขึ้นและท่อเกิดความเสียหายเพิ่มมากขึ้น

Paulose และคณะ [30,29] สามารถสังเคราะห์ TNTs โดยใช้เทคนิคแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Dimethyl sulfoxide (DMSO) และในการทดลองแต่ละครั้งจะเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ HF ในช่วง 1-4 vol % ใช้โลหะพลาตินัมเป็นขั้วลบและใช้ไทเทเนียมพอยล์เป็นขั้วบวก โดยให้ความต่างศักย์ 20 V เป็นเวลา 70 hr พบว่า เมื่อความเข้มข้นของ HF เพิ่มขึ้นในช่วงความเข้มข้น 1-4 vol% จะทำให้ความยาวของท่อเพิ่มสูงขึ้น 4.4-8.9  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

### 2.5.2 อิทธิพลของการเติมน้ำลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

Srimuangmak และคณะ [31,30] ได้ทำการศึกษาสังเคราะห์ TNTs โดยวิธีการแอนโนไดเซชัน โดยใช้สารละลาย EG  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 wt% เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่อุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$  ความต่างศักย์ที่ 30 V และเวลา 240 min พบว่า เมื่อใส่  $\text{H}_2\text{O}$  ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 wt % ทำให้ที่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีความสามารถในการสลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่าตอนที่ไม่มีใส่น้ำ [3]



Macak และคณะ [28] ได้ทำการแอนโนไดเซชันสังเคราะห์ TNTs ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย  $\text{GR}$   $\text{NH}_4\text{F}$  0.27 M และ  $\text{H}_2\text{O}$  ที่ความต่างศักย์ 20 V เป็นเวลา 3 hr พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  จาก 0 0.67 6.7 และ 16.7 vol% ส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีค่าเพิ่มมากขึ้น คือ  $45 \pm 6$   $60 \pm 7$   $75 \pm 8$  และ  $105 \pm 10$  nm ตามลำดับ

### 2.5.3 อิทธิพลของความต่างศักย์

Chang และคณะ [32,31] ได้สร้าง TNTs ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันโดยใช้แผ่นไทเทเนียมขนาด 15 mm x15 mm x1 mm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี pH 6.25 ที่อุณหภูมิห้องโดยมี  $\text{NH}_4\text{F}$  3.1 g  $\text{GR}$  136 mL และน้ำปราศจากประจุ 165 mL เป็นส่วนประกอบ โดยจ่ายความต่างศักย์แบบพัลส์ ที่ความต่างศักย์ ( $V_1$ ) 15 20 และ 25 V เป็นเวลา 150 s หลังจากนั้น ทำการสลับขั้วและปรับค่าความต่างศักย์ให้มีค่า -4V เป็นเวลา 2 4 6 และ 8 s พบว่า ที่ความต่างศักย์ที่ใช้ก่อนการกลับขั้ว 25 V เวลา 150 s และ ความต่างศักย์หลังการกลับขั้ว -4 V เวลา 2 s จะให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากที่สุด โดยมีความยาวท่อโดยเฉลี่ย  $1.27 \pm 0.03$   $\mu\text{m}$  เส้นผ่านศูนย์กลางท่อโดยเฉลี่ยมากที่สุด  $155 \pm 0.03$  nm และความหนาของผนังท่อโดยเฉลี่ย คือ  $1.8.5 \pm 1.0$  nm

Paulose และคณะ [30,29] สามารถสังเคราะห์ TNTs โดยใช้เทคนิคแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ DMSO และ HF 2 vol% ใช้โลหะพลาตินัมเป็นขั้วลบและใช้ไทเทเนียมพอยล์เป็นขั้วบวก ที่อุณหภูมิ 20 °C โดยให้ความต่างศักย์ที่ต่างกัน 2 ค่า คือ 20 และ 60V เป็นเวลา 70 hr พบว่าเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ขึ้นจะทำให้ความยาวของท่อมากขึ้นจาก 10 ไปเป็น 93  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

Qing Yun Cai [33,32] ได้ทำการสังเคราะห์ TNTs โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ protassium fluoride (KF) 0.1 M และ sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 M และ ความต่างศักย์ 5 10 15 20 และ 25 V พบว่าเมื่อเพิ่มความต่างศักย์เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่า  $10 \pm 2$   $40 \pm 5$   $80 \pm 9$   $100 \pm 11$  และ  $110 \pm 12$  nm ตามลำดับ

Lidong Sun และคณะ [34] ได้ทำการสังเคราะห์ TNTs โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วย EG  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 wt.% และ น้ำปราศจากประจุ 2 vol% หลังจากนั้น เปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ที่ 25 40 50 และ 60 V เมื่อวัดความยาวของ TNTs ที่ได้ปรากฏว่ามีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าความยาวท่ออยู่ในช่วง 8.4 – 12.7  $\mu\text{m}$

#### 2.5.4 อิทธิพลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

Rui และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาโดยใช้ไทเทเนียมฟอสเฟตในการสังเคราะห์ TNTs โดยใช้วิธีการแอนโนไดเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิห้อง โดยมี  $\text{NH}_4\text{F}$  0.3 M กับ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.2 M เป็นส่วนประกอบ ที่ความต่างศักย์ 20 V และ เวลาในการแอนโนได 120 min ในระหว่างกระบวนการแอนโนไดเซชันในแต่ละครั้งได้มีการเพิ่มอัตราการปั่นในสารละลายโดยใช้แท่งแม่เหล็กที่ค่า 0 rpm ไปเป็น 150 300 และ 600 rpm พบว่าจำนวนรอบในการปั่นมีผลต่อโครงสร้างของ TNTs โดยเมื่อเพิ่มอัตราการปั่นสารละลายเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะมีค่าเป็น 60 nm ที่ 0 rpm 62 nm ที่ 150 rpm หลังจากนั้นก็เริ่มคงที่ ที่ 62 nm ที่ 300 rpm และ ลดลงเหลือ 61 nm  $\mu\text{m}$  ที่ 600 rpm และ ความยาวของท่อเพิ่มขึ้น จาก 0.66  $\mu\text{m}$  ไปเป็น 0.75  $\mu\text{m}$  หลังจากนั้นจะลดลงเหลือ 0.71  $\mu\text{m}$  และ 0.67  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ ดังนั้นอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ 150 rpm ได้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อใหญ่และมีความยาวมากที่สุดเหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์

Chang และคณะ [31] ได้สร้าง TNTs ด้วยวิธีแอนโนไดเซชันโดยใช้ไทเทเนียมขนาด 15 mm x15 mm x1 mm ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ pH 6.25 ที่อุณหภูมิห้อง ที่มี  $\text{NH}_4\text{F}$  3.1 g GR 136 mL และ  $\text{H}_2\text{O}$  165 mL ในระหว่างกระบวนการแอนโนไดเซชันในแต่ละครั้งได้เปรียบเทียบการกวนสารละลายและไม่กวนสารละลาย พบว่าความต่างศักย์ที่ใช้ก่อนการกลับขั้ว 20 และ 25 V เวลา 150 s และ ความต่างศักย์หลังการกลับขั้ว -4 V เวลา 2 s และทำการปั่นสารละลาย สามารถย่อยสลายสารเมทิลินบลู ได้ดีกว่าตอนไม่ปั่นสารละลาย

Karolin และคณะ [35,34] ได้ทำการสังเคราะห์ TNTs โดยวิธีการแอนโนไดเซชันโดยการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0 100 300 และ 500 rpm ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย EG  $\text{NH}_4\text{F}$  0.38 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  1.79 wt% ที่ความต่างศักย์ 30 V ในเวลา 10 min พบว่า จำนวนท่อและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการปั่นมากกว่า 300 rpm

### 2.5.5 อิทธิพลของอุณหภูมิ

Chin-Jung Lin และคณะ [36,35] ได้ทำการสังเคราะห์ TNTs โดยวิธีการแอนโนไดเซชัน โดยใช้ไทเทเนียมฟอยด์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วย EG  $\text{NH}_4\text{F}$  0.5 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  0.5 wt% ที่ อุณหภูมิ 10 20 และ  $30^\circ\text{C}$  และใช้ค่าความต่างศักย์ 80 V ในเวลา 60 min พบว่าเมื่ออุณหภูมิของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง ความหนาของผนังท่อจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 10 15 และ 35 nm ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของพื้นผิวมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนเกือบจะคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ โดยมีค่าความยาวเท่ากับ 8.4 8.8 และ 8.9  $\mu\text{m}$  เส้นผ่านศูนย์กลางมีค่า 99 102 และ 105 nm และ ค่าความหนาของพื้นผิวมีค่าเท่ากับ 12.6 13.1 และ 13.8  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

### 2.5.6 อิทธิพลของค่า pH ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

Muniyappan และคณะ [37,36] ได้ทำการศึกษาผลของค่า pH ที่มีผลต่อความยาวรัศมีภายใน และความหนาของผนัง TNTs โดยใช้ไทเทเนียมฟอยด์ เตรียมด้วยวิธีการแอนโนไดเซชันในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิห้อง โดยมี EG  $\text{NH}_4\text{F}$  0.5 wt% น้ำปราศจากประจุ 2 wt% และเติม  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่ความเข้มข้น 1 0.5 0.25 และ 0.5M ตรงกับค่า pH อยู่ในช่วง 1-2 3-4 5-6 และ 7-8 ที่ความต่างศักย์ 30 V และเวลาในการแอนโนได 5 hr พบว่าเมื่อ pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น รัศมีภายในและความหนาของผนังท่อมีค่าเพิ่มขึ้น และความยาวของท่อมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 4 เป็น 6  $\mu\text{m}$

### 2.5.7 อิทธิพลของระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด

Sorachon Yoriya [38,37] ได้ทำการสังเคราะห์ TNTs โดยการแอนโนไดเซชันในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยไปด้วย DEG-2.0 % HF ใช้ความต่างศักย์ 60 V เป็นเวลา 24 hr จากนั้นเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างขั้วแอนโนด และ แคโทดเป็น 0.5 1.5 2 2.5 3 และ 4.5 cm พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง โดยมีค่า 192.0 172.5 141.5 125.9 93.3 และ 40.9 nm ตามลำดับ และมีความยาวของท่อลดลงโดยมีค่า 155.7 86.4 76.6 67.84 39.9 และ 10.3 nm ตามลำดับ

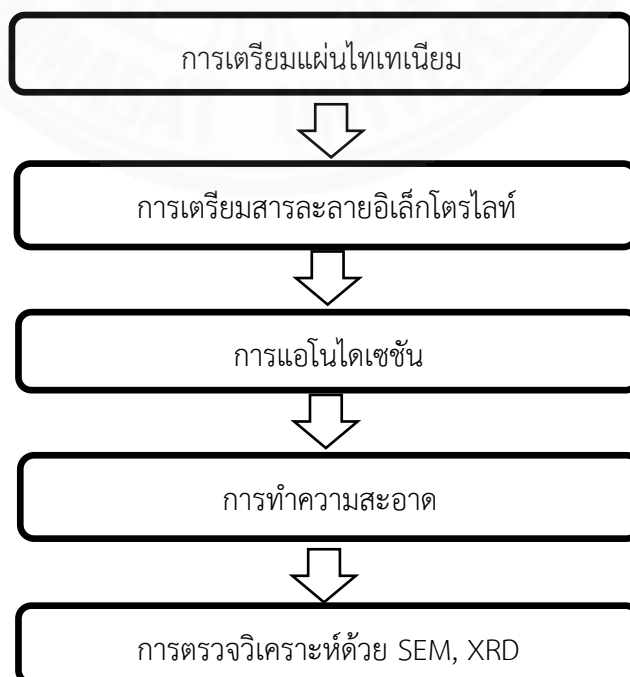
### บทที่ 3

#### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การสังเคราะห์ TNTs มีวิธีการและกระบวนการหลายขั้นตอน ตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมแผ่นไทเทเนียม การแอโนไดเซชัน และการทำความสะอาด โดยในกระบวนการสังเคราะห์พบว่า มีตัวแปรหลายตัวที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของท่อนาโน ทั้งชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณของ  $\text{H}_2\text{O}$  และอัตราการป้อนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปัจจัยเหล่านี้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อลักษณะทางกายภาพของ TNTs เช่น จำนวนความหนาแน่นของท่อและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ ในงานวิจัยนี้จึงพยายามที่จะศึกษาอิทธิพลของตัวแปร เพื่อให้เกิดองค์ความรู้พื้นฐานในการสร้าง TNTs สามารถออกแบบ เพื่อเพิ่มปริมาณการสร้างท่อให้มากขึ้น หรือเพิ่มขนาดของท่อได้ตามต้องการ และเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้สามารถสังเคราะห์ TNTs เพื่อนำไปใช้งานได้เหมาะสมต่อไป โดยมีขั้นตอน ดังภาพที่ 3.1

ภาพที่ 3.1

แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์และการวิเคราะห์ TNTs

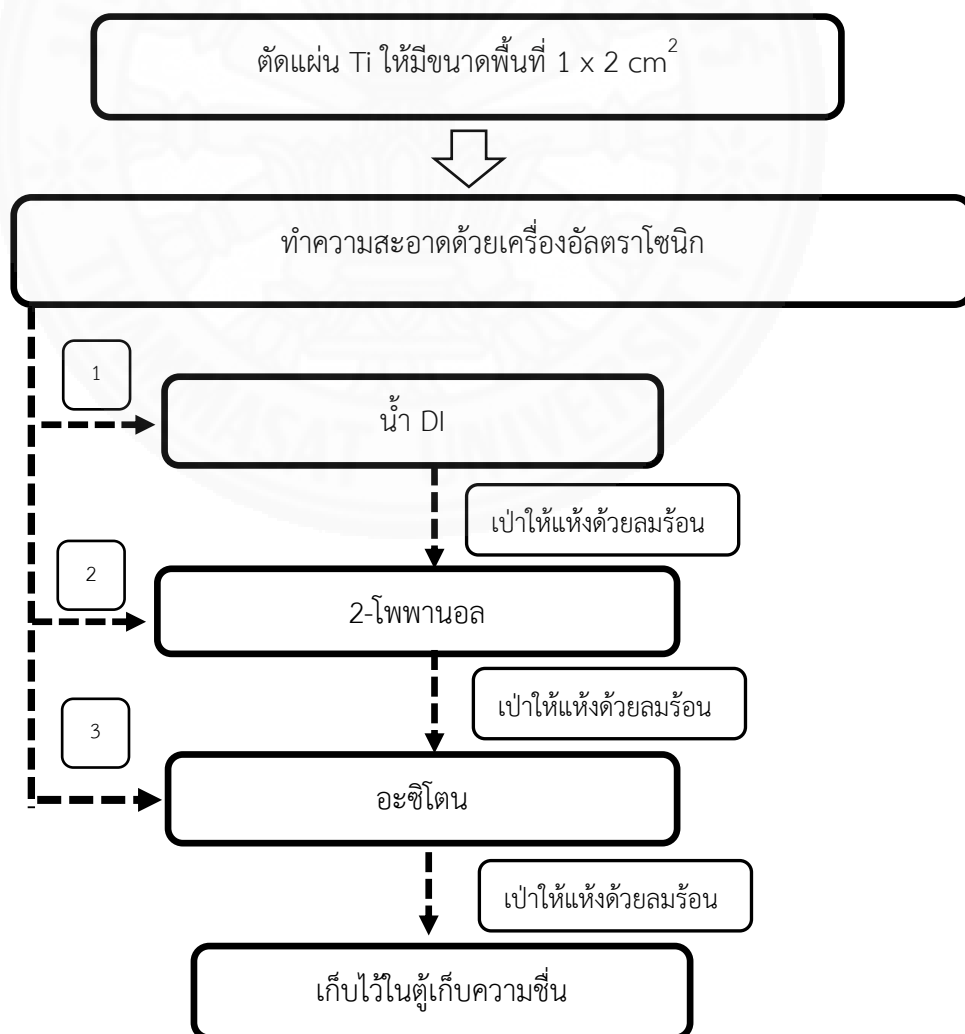


### 3.1 การเตรียมแผ่นไทเทเนียม

ภาพที่ 3.2 เป็นขั้นตอนการเตรียมแผ่นไทเทเนียมโดยเริ่มจากนำแผ่น Ti มีความบริสุทธิ์ 99.6% หนา 0.125 mm ตัดให้มีขนาดพื้นที่  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  จากนั้นนำแผ่น Ti ที่ผ่านการตัดให้ได้ขนาดตามที่ต้องการไปล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ตามด้วย 2-propanol และ acetone (จากบริษัท EMSURE ประเทศเยอรมัน) ตามลำดับด้วยเครื่องอัลตราโซนิก รุ่น wuc-A03H/A06H ของบริษัท DAIHAN SCIENTIFIC เป็นเวลาอย่างละ 15 นาที โดยในการล้างแต่ละครั้งเมื่อครบ 15 นาทีนำไปเป่าให้แห้งด้วยลมร้อนก่อนทำการล้างในครั้งต่อไปเมื่อล้างจนครบ 3 ครั้ง แล้วจึงนำแผ่น Ti ใส่ในภาชนะแล้วนำไปเก็บตู้เก็บความชื้นเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์

ภาพที่ 3.2

แผนภาพขั้นตอนการเตรียมแผ่น Ti



### 3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญในกระบวนการแอนโนไดเซชันจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันซึ่งมีค่าความหนืดไม่เท่ากัน จะส่งผลต่อโครงสร้างลักษณะของท่อ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารละลาย EG (บริษัท EMD Milipore ประเทศเยอรมัน) และ GR (จากศึกษาภัณฑ์ ประเทศไทย) เป็นส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ อีกทั้งยังพบว่า ปริมาณ  $\text{NH}_4\text{F}$  (บริษัท EMD Milipore ประเทศเยอรมัน) และ  $\text{H}_2\text{O}$  ยังส่งผลต่อโครงสร้างของท่อ TNTs ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ปัจจัยที่ส่งผลต่อโครงสร้างท่อหลังจากการแอนโนไดเซชันจึงแบ่งการผสมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ออกเป็น 4 ตอน โดยแต่ละตอนจะมีส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ดังนี้

ตอนที่ 1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ มี 5 เงื่อนไขจะประกอบไปด้วย สารละลาย EG และ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 wt%

ตอนที่ 2 สารละลายอิเล็กโทรไลต์มี 5 เงื่อนไขจะประกอบไปด้วย สารละลาย GR และ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 wt%

ตอนที่ 3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์มี 5 เงื่อนไขจะประกอบไปด้วย สารละลาย GR และ ปริมาณ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% และน้ำ 0 5 10 15 และ 20 wt%

ตอนที่ 4 สารละลายอิเล็กโทรไลต์มี 1 เงื่อนไขจะประกอบไปด้วย สารละลาย GR และ ปริมาณ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% และน้ำ 5 wt%

โดยทั้ง 4 ตอนมีปริมาตรของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 60 mL เพื่อป้องกันไม่ให้ความเข้มข้นของสารละลายที่ผสมในแต่ละครั้งมีความแตกต่างกันจึงควรผสมครั้งละปริมาณมาก ๆ แล้วจึงแบ่งออกมาใช้งานในแต่ละครั้งโดยเก็บสารละลายที่ผสมไว้แล้วในภาชนะปิด

### 3.2.1 ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณสารละลายอิเล็กโทรไลต์

1. ถ้าต้องการสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบไปด้วยสารละลาย GR และ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ 2.5 wt% ปริมาตร 60 mL วิธีการคำนวณทำได้ดังนี้

$\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% ในสารละลาย GR หมายถึง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 100 g จะประกอบไปด้วย  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 g ซึ่งเป็นตัวถูกละลาย และตัวทำละลายซึ่งเป็น GR 97.5 g เนื่องจากสารละลายเป็นของเหลวการเปลี่ยนเป็นหน่วย mL จะสามารถผสมสารได้ง่าย

GR มีความหนาแน่น (D) = 1.257 g/mL หมายความว่า GR 1 mL มีน้ำหนัก 1.257 g

เทียบบัญญัติไตรยางค์หา GR ว่าจะใช้กี่ mL จากสารละลายหน่วย g

$$\begin{array}{l} \text{GR} \quad \text{หนัก} \quad 1.257 \text{ g} \quad \text{มีปริมาตร} \quad 1 \quad \text{mL} \\ \text{ถ้า GR} \quad \text{หนัก} \quad 97.5 \text{ g} \quad \text{มีปริมาตร} \quad \frac{97.5 \text{ g} \times 1 \text{ mL}}{1.257 \text{ g}} = 77.56 \text{ mL} \end{array}$$

ดังนั้น ถ้าต้องการ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% ในสารละลาย GR ต้องชั่ง  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 g แล้วใส่สารละลาย GR 77.56 mL

แต่ถ้าต้องการให้สารละลาย GR 60 mL ต้องใช้  $\text{NH}_4\text{F}$  กี่กรัมเพื่อให้มีความเข้มข้น 2.5 wt% ในสารละลาย GR

เทียบบัญญัติไตรยางค์หาปริมาณ  $\text{NH}_4\text{F}$  ในสารละลาย GR 60 mL ให้มีความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt%

$$\begin{array}{l} \text{จากสารละลาย GR} \quad 77.56 \text{ mL} \quad \text{ต้องชั่ง} \quad \text{NH}_4\text{F} \quad 2.5 \text{ g} \\ \text{ถ้าต้องการสารละลาย GR} \quad 60 \text{ mL} \quad \text{ต้องชั่ง} \quad \text{NH}_4\text{F} \quad \frac{60 \text{ mL} \times 2.5 \text{ g}}{77.56 \text{ mL}} = 1.93 \text{ g} \end{array}$$

ดังนั้น ถ้าต้องการสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 60 mL ให้มีความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% ในสารละลาย GR ต้องชั่ง  $\text{NH}_4\text{F}$  1.93 g และใส่สารละลาย GR 60 mL

2. ถ้าต้องการสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบไปด้วยสารละลาย GR และ  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ 2.5 wt% และมี  $\text{H}_2\text{O}$  5 wt% ปริมาตร 60 mL การคำนวณสามารถทำได้ดังนี้

$\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  5 wt% ในสารละลาย GR หมายถึง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 100 g จะประกอบไปด้วย  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 g ซึ่งเป็นตัวถูกละลาย และตัวทำละลายซึ่งเป็น GR 92.5 g และ  $\text{H}_2\text{O}$  5 g ( $\text{H}_2\text{O}$  มีความหนาแน่น (D) 1 g / 1 mL เพราะฉะนั้นน้ำ 5 g มีปริมาตร 5 mL

ทำการเทียบสารละลาย GR จากหน่วย g ให้เป็นหน่วย mL เหมือนในข้อที่ 1 จะได้สารละลาย GR 77.56 mL รวมกับ  $\text{H}_2\text{O}$  5 mL และชั่ง  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 g สารละลายถึงจะมี  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ 2.5 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  5 wt%

แต่ถ้าต้องการให้สารละลาย GR 55 mL ต้องใช้  $\text{NH}_4\text{F}$  กี่กรัมเพื่อให้มีความเข้มข้น 2.5 wt% ในสารละลาย GR

$$\begin{array}{r} \text{จากสารละลาย GR } 77.56 \text{ mL ต้องชั่ง } \text{NH}_4\text{F} \quad 2.5 \text{ g} \\ \text{สารละลาย GR } 55 \text{ mL ต้องชั่ง } \text{NH}_4\text{F} \quad \frac{55 \text{ mL} \times 2.5 \text{ g}}{77.56 \text{ mL}} \text{ g} \end{array}$$

ดังนั้น ถ้าต้องการสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 60 mL ให้มีความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  5 wt% ในสารละลาย GR ต้องชั่ง  $\text{NH}_4\text{F}$  1.77 g และ และใส่สารละลาย GR 55 mL และ  $\text{H}_2\text{O}$  5 mL



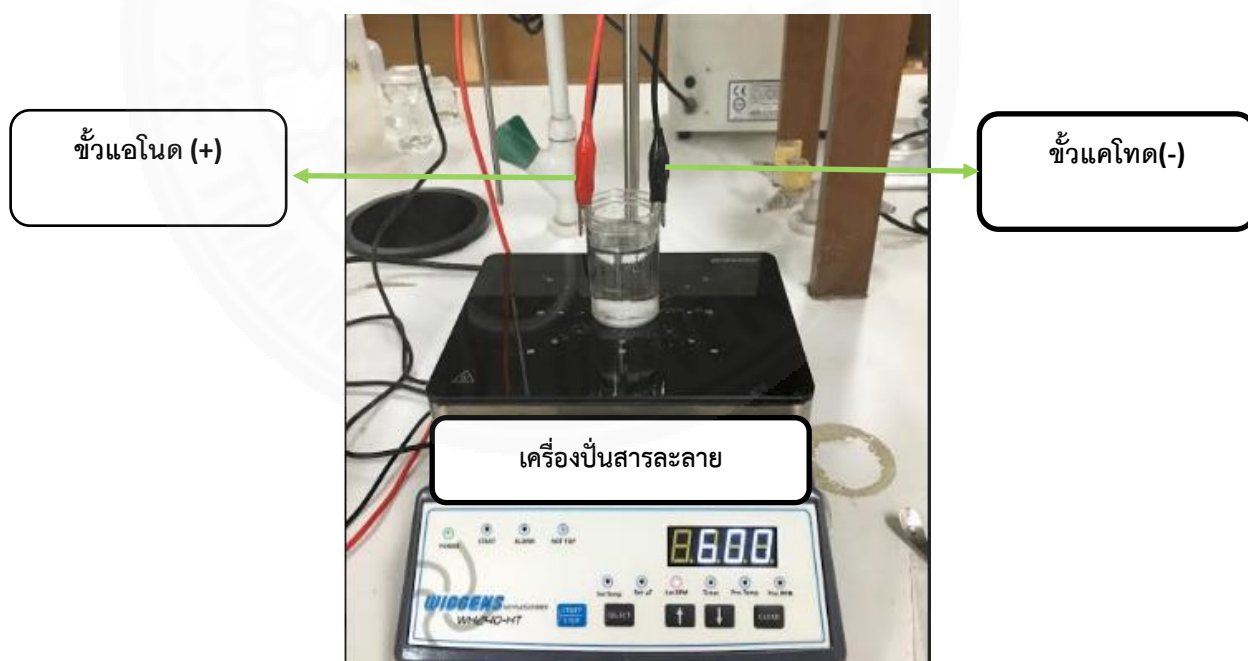
### 3.3 การแอนโดเซชัน

#### 3.3.1 การจัดเตรียมอุปกรณ์

นำภาชนะถ้วยพลาสติกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4 cm ซึ่งใช้เป็นระยะห่างระหว่างขั้ววางอยู่บนเครื่องปั่นสารละลาย (Magnetic stirrer) ยี่ห้อ WIGGENS รุ่น WH240-HT โดยสามารถควบคุมการปั่นได้ในช่วง 0-1200 rpm และนำแผ่นไทเทเนียมต่อเข้ากับขั้วแอนโด และที่ขั้วแคโทดใช้เป็นแผ่นตะกั่ว (Pb) ดังภาพที่ 3.3

ภาพที่ 3.3

การจัดอุปกรณ์ในวิธีการแอนโดเซชัน



โดยที่ขั้วบวก และขั้วลบ จะถูกต่อเข้ากับแหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC) ซึ่งสามารถปรับค่าความต่างศักย์ได้อยู่ระหว่าง 0-60 V ภาชนะการแอนโนไดเซชันในงานวิจัยนี้จะใช้ความต่างศักย์คงที่ที่ 30 V ดังภาพที่ 3.4

ภาพที่ 3.4

แหล่งจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง



### 3.3.2 เงื่อนไขในการทดลอง

ในการทำแอนโนไดเซชันจะทำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันด้วยปริมาณ 60 mL โดยนำแผ่น Ti จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่พื้นที่  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  และบันทึกค่ากระแสที่เกิดขึ้นในระหว่างการแอนโนไดเซชันตลอดระยะเวลา 3600 s เพื่อหาความหนาแน่นกระแสโดยมีเงื่อนไขดังต่อไปนี้

#### 1. ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{F}$

ตารางที่ 3.1

แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (60 mL)			ความต่างศักย์ (V)	เวลาในการแอนโนไดเซชัน (s)
สารละลาย	$\text{NH}_4\text{F}$ (wt%)	$\text{H}_2\text{O}$ (wt%)		
EG	0.5	-	30	3600
	1.0	-	30	3600
	1.5	-	30	3600
	2.0	-	30	3600
	2.5	-	30	3600
GR	0.5	-	30	3600
	1.0	-	30	3600
	1.5	-	30	3600
	2.0	-	30	3600
	2.5	-	30	3600

## 2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 3.2

แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ  $H_2O$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (60 mL)			ความต่างศักย์ (V)	เวลาในการแอนโนไดเซชัน (s)
สารละลาย	$NH_4F$ (wt%)	$H_2O$ (wt%)		
GR	2.5	0	30	3600
		5	30	3600
		10	30	3600
		15	30	3600
		20	30	3600

### 3. ศึกษาอิทธิพลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ตารางที่ 3.3

แสดงเงื่อนไขการศึกษาอิทธิพลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (60 mL)			ความต่างศักย์ (V)	เวลาในการแอนโดเซชัน (s)	อัตราการปั่นสารละลาย (rpm)
สารละลาย	NH <sub>4</sub> F (wt%)	H <sub>2</sub> O (wt%)			
GR	2.5	5	30	3600	0
			30	3600	150
			30	3600	300
			30	3600	450
			30	3600	600

### 3.4 การทำความสะอาดพื้นผิวตัวอย่างหลังการแอนโดเซชัน

หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการแอนโดเซชัน พบว่ามีชั้นฟิล์มที่เป็นสิ่งตกค้าง เรียกว่า Debris ติดอยู่บริเวณด้านบนของ TNTs เมื่อนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะมองไม่เห็นผิวบนปากท่อได้มีงานวิจัยที่ใช้ระยะเวลาในการทำความสะอาดผิวหน้าด้วยคลื่นความถี่สูงและใช้สารเคมี เช่น น้ำ DI Alcohol หรือ acetone ที่แตกต่างกัน เช่น 30 s [38] หรือ 60 s [39] เนื่องจากเครื่องอัลตราโซนิคบางรุ่นบางยี่ห้อไม่เท่ากัน ทำให้มีเวลาทำความสะอาดที่ไม่แน่นอน

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องอัลตราโซนิคที่ใช้ในการศึกษา คือรุ่น wuc-A03H/A06H ของบริษัท DAIHAN SCIENTIFIC ที่ให้ความถี่ 40,000 Hz พบว่าใช้เวลาเพียง 30 s ใน น้ำ DI หลังจากนั้นเป่าด้วยลมร้อนให้แห้ง ดังภาพที่ 3.5 และ ภาพที่ 3.6 โดยลักษณะของแผ่นไทเทเนียมที่ได้หลังการแอนโดเซชันจะมีลักษณะเป็นสีทอง ดังภาพที่ 3.7 เมื่อนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หลังทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคพบว่าสามารถกำจัดชั้น Debris ได้หมดดังภาพที่ 3.8

ภาพที่ 3.5

เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นความถี่สูง



ภาพที่ 3.6

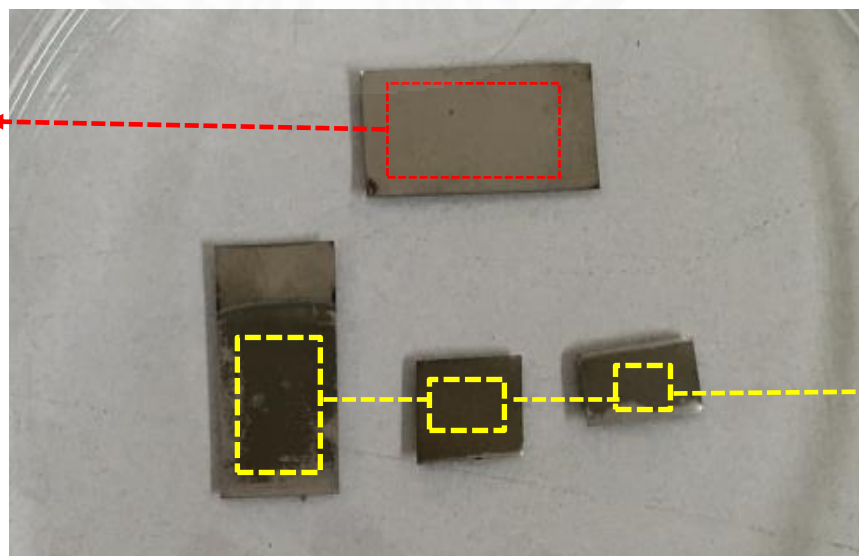
เป่าด้วยลมร้อนหลังการทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



ภาพที่ 3.7

ลักษณะแผ่น Ti ก่อนและหลังจากการแอนโนไดเซชัน

แผ่น Ti ก่อนการ  
แอนโนไดเซชัน

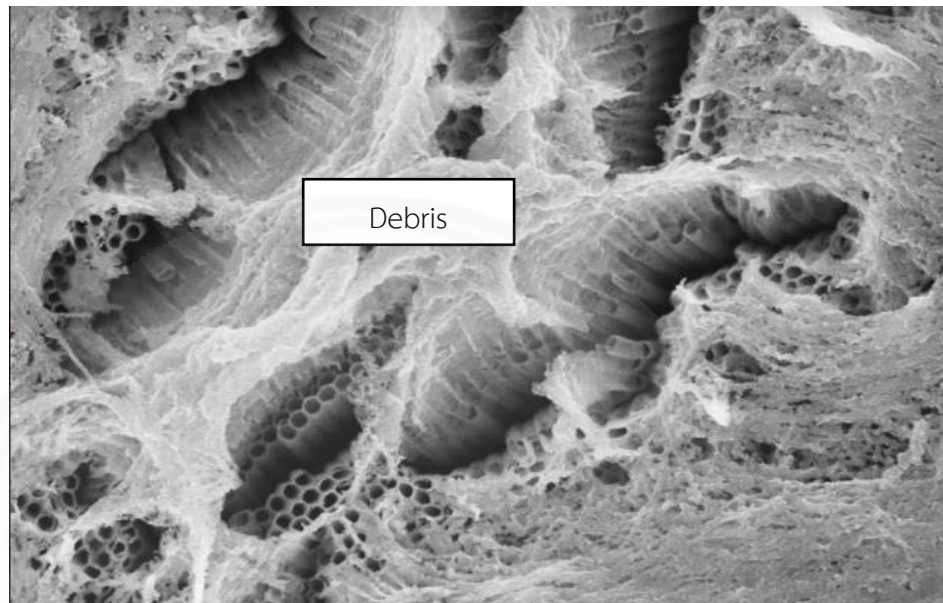


แผ่น Ti หลังการ  
แอนโนไดเซชัน

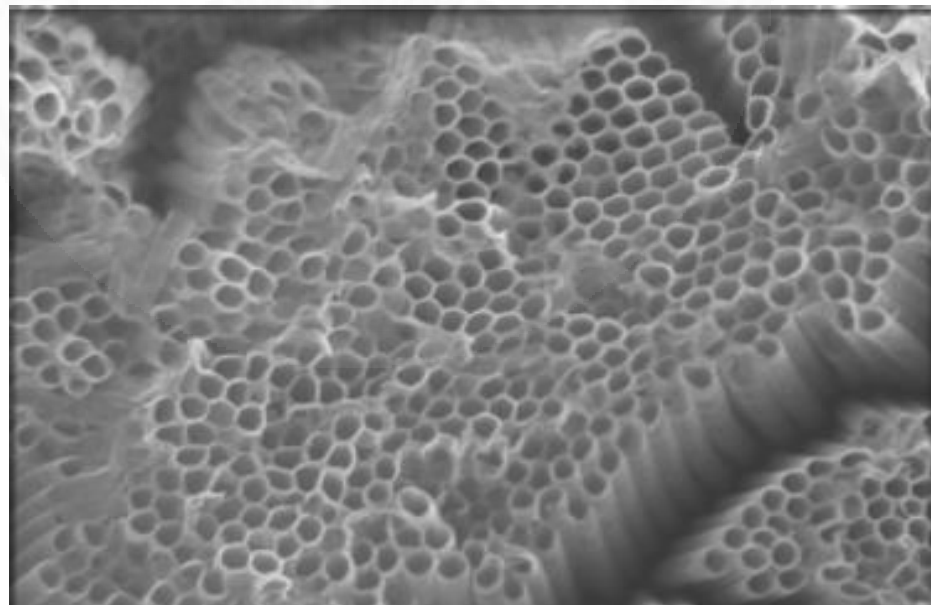
ภาพที่ 3.8

เปรียบเทียบก่อน (a) และ หลัง (b) ทำความสะอาดชั้นฟิล์ม

(a)



(b)





### 3.5 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

หลังจากทำความสะอาดตัวอย่างเรียบร้อยแล้วนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ ลักษณะสัญญาณ วิทยาโดยดูความหนาแน่นของจำนวนท่อ และ ความกว้างของปากท่อ ด้วยเครื่อง FESEM และ วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD โดยมีหลักการทำงานดังต่อไปนี้

#### 3.5.1 การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง FESEM [40]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอน เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะของวัสดุในระดับจุลภาค และเนื่องจากข้อจำกัด ของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงมากกว่าลักษณะทางสัญญาณบางชนิดที่ต้องการ ศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้วัตถุได้ เล็กสุด 2  $\mu\text{m}$  และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของ วัตถุที่มีขนาดเล็กมาก ๆ ได้จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มี กำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดได้ดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการ วิเคราะห์ลักษณะทางสัญญาณของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยาย มากกว่า 3,000 เท่า ไปจนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการ วิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่ นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้เป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิด อิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจาก ขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการ เลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบชิ้นงานเกิด วัฏจักรของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมี พลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้ 3 แบบ

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้น แถบการนำ (conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงาน สูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่า อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งมีช่วงพลังงาน 10 ถึง

50 eV อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2. อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงานนั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงออกมาในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

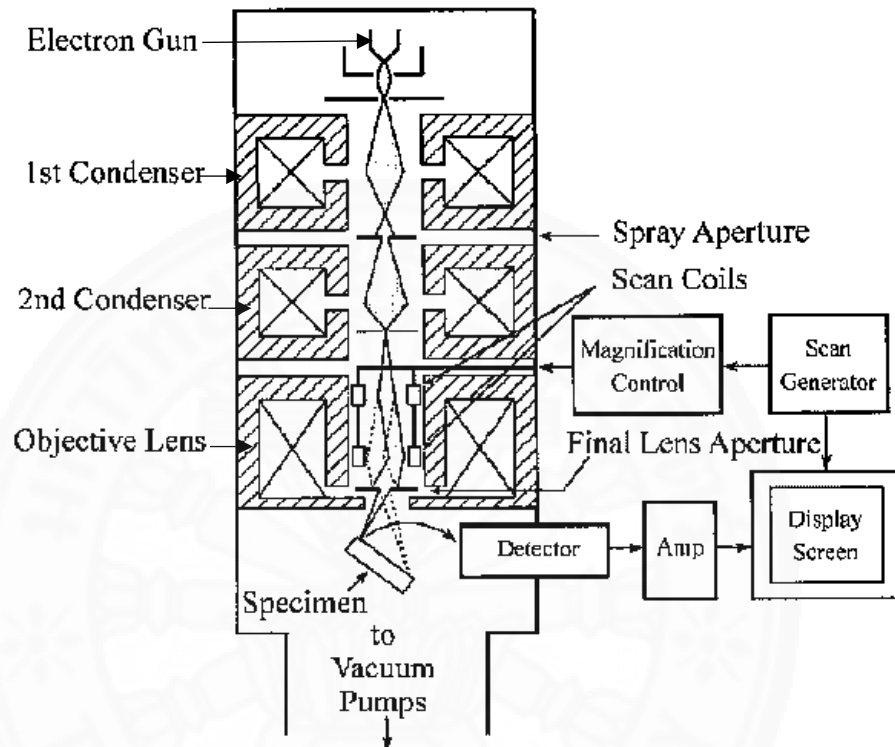
3. รังสีเอ็กซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงานทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ของภายในอะตอม (K,L,M.....) ได้รับความร้อนจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอ็กซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอ็กซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.5.1.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบและหลักการทำงานโดยสังเขปของเครื่อง FESEM แสดงดังภาพที่ 3.9 โดยส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่าปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ ซึ่งมีสภาพสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating voltage) ในช่วง 0-30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV ) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดย ช่องเปิด (Aperture) ซึ่งมีขนาดต่างๆ กันตามลักษณะการใช้งาน

ภาพที่ 3.9

โครงสร้างการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด FESEM



เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก ที่เรียกว่าเลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมแสงอิเล็กตรอน (Electron optics) เนื่องจากเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง (Demagnification) ส่วนเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายนั้นจะทำหน้าที่ในการโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นพื้นที่ของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณ (signal) ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และ FESEM จะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (detector) ชนิดต่างๆ เหล่านั้นแล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป

โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง FESEM ของ บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800F ดังภาพที่ 3.10 ในการตรวจสอบโครงสร้างขอท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 3.10

เครื่อง SEM ของ บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800 โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์



### 3.5.2 การวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง XRD

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกของชิ้นงานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้จะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ 3.1

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

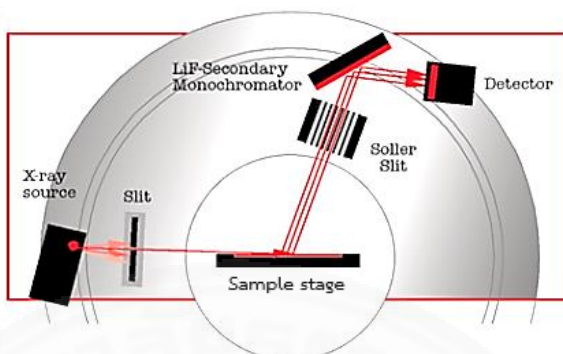
เมื่อ	$\theta$	คือ	มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา
	$d_{hkl}$	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)
	n	คือ	ลำดับของการสะท้อน (n=1)
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (nm)

และมีรายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรย์ ดังภาพที่ 3.11

1. X-ray source แหล่งกำเนิดรังสีที่ใช้ในเครื่องนี้สามารถใช้หลอดรังสีเอกซ์หรือหลอดคูลิลิจ์ (Coolidge tube) ประกอบด้วยหลอดสุญญากาศ ซึ่งภายในบรรจุแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน แอโนด คือโลหะที่เป็นเป้า โดยแอโนดที่ใช้ในหลอดรังสีเอกซ์ต้องเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี โลหะที่นิยมใช้ ได้แก่ ทองแดง และโมลิบดีนัม
2. Silt ทำหน้าที่บังคับทิศทางของรังสีที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดของรังสีเอกซ์ให้ขนานกันตลอดเส้นทางก่อนตกกระทบตัวอย่าง
3. Sample stage สำหรับวางตัวอย่างที่จะทำการวัดโดยสามารถปรับให้หมุนได้
4. Soller slit มีหน้าที่สำหรับจำกัดเรียงรังสีให้ขนานกันตลอดเส้นทาง
5. Monochromator มีหน้าที่ไว้สำหรับเลือกความยาวคลื่น
6. Detector มีหน้าที่วัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่าง ๆ ทำให้หาค่า  $2\theta$  โดยจะสามารถเคลื่อนที่ได้

ภาพที่ 3.11

ส่วนประกอบของเครื่อง XRD [41]



ผลการวิเคราะห์แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของหัววัดรังสีที่กวาดไป สำหรับการตรวจสอบตัวอย่างในรูปแบบของฟิล์มบางมักจะใช้โหมด Grazing incidence diffraction โดยกำหนดมุมของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ประมาณ 0.4 องศา โดยธาตุซึ่งเป็นสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกันจึงต้องกำหนดช่วงมุมในการวัดสำหรับแผ่น Ti หลังจากการแอนโนไดเซชัน ทำการตรวจสอบมุม  $2\theta$  ในช่วง 20 – 80 องศา ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น TTRAXIII ของบริษัท Rigaku แสดงดังภาพที่ 3.12 โดยใช้ทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่ค่าความยาวคลื่น 1.5406 Å

ภาพที่ 3.12

เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น TTRAXIII ของบริษัท Rigaku



## บทที่ 4

### ผลการดำเนินงานวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองทั้งหมดที่เกิดขึ้นที่ได้จากการศึกษาวิจัย รวมถึงการอธิบายในสิ่งที่เกิดขึ้นและวิเคราะห์ผลการวิจัยที่ได้ตามตัวแปรที่ส่งผล ดังต่อไปนี้

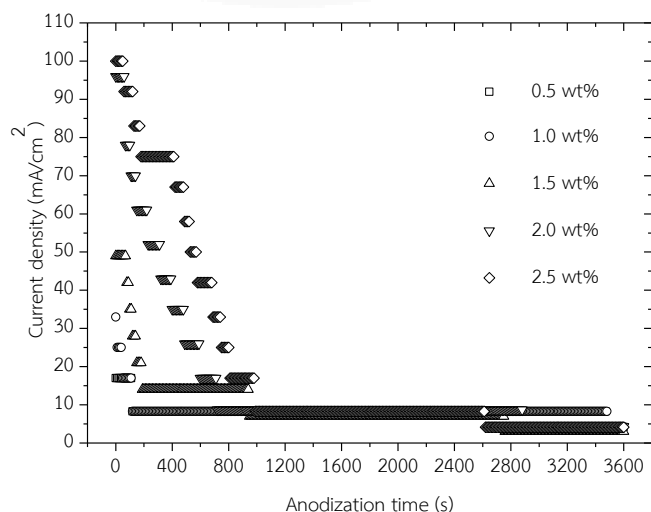
#### 4.1 ผลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์

##### 4.1.1 ความหนาแน่นกระแส

ภาพที่ 4.1 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ากับเวลาระหว่างการแอนโนไดเซชันบนแผ่น Ti ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยสารละลาย EG กับ  $\text{NH}_4\text{F}$  ที่ความเข้มข้น 0.5 -2.5 wt% ด้วยความต่างศักย์ 30 V เป็นเวลา 1 s โดยความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจะลดลงตามเวลาอย่างรวดเร็วในช่วงแรกหลังจากนั้นจะค่อนข้างคงที่ในทุกเงื่อนไข เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ส่งผลให้ความหนาแน่นของกระแสเพิ่มมากขึ้นตาม แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการละลายของชั้นออกไซด์บน Ti นั้นเพิ่มขึ้นเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ (ดูตามหัวข้อ 2.3) ซึ่งในที่นี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณฟลูออไรด์ไอออน ( $\text{F}^-$ ) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และส่งผลต่อการเกิดเป็น TNTs

ภาพที่ 4.1

กราฟความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับเวลาการแอนโนไดเซชันที่ความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  ค่าต่าง ๆ ในสารละลาย EG



เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสตอนเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  อย่างไรก็ตามในกรณีสารละลาย GR ค่าความหนาแน่นกระแสมีค่าต่ำมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ตรวจวัดสามารถวัดได้ต่ำสุดที่  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  เนื่องจากสารละลาย GR มีค่าความหนืดสูงเมื่อเทียบกับ EG ทำให้ไปลดอัตราการละลายของชั้น  $\text{TiO}_2$  ลงส่งผลทำให้มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำมากจนเข้าใกล้ศูนย์ [42]

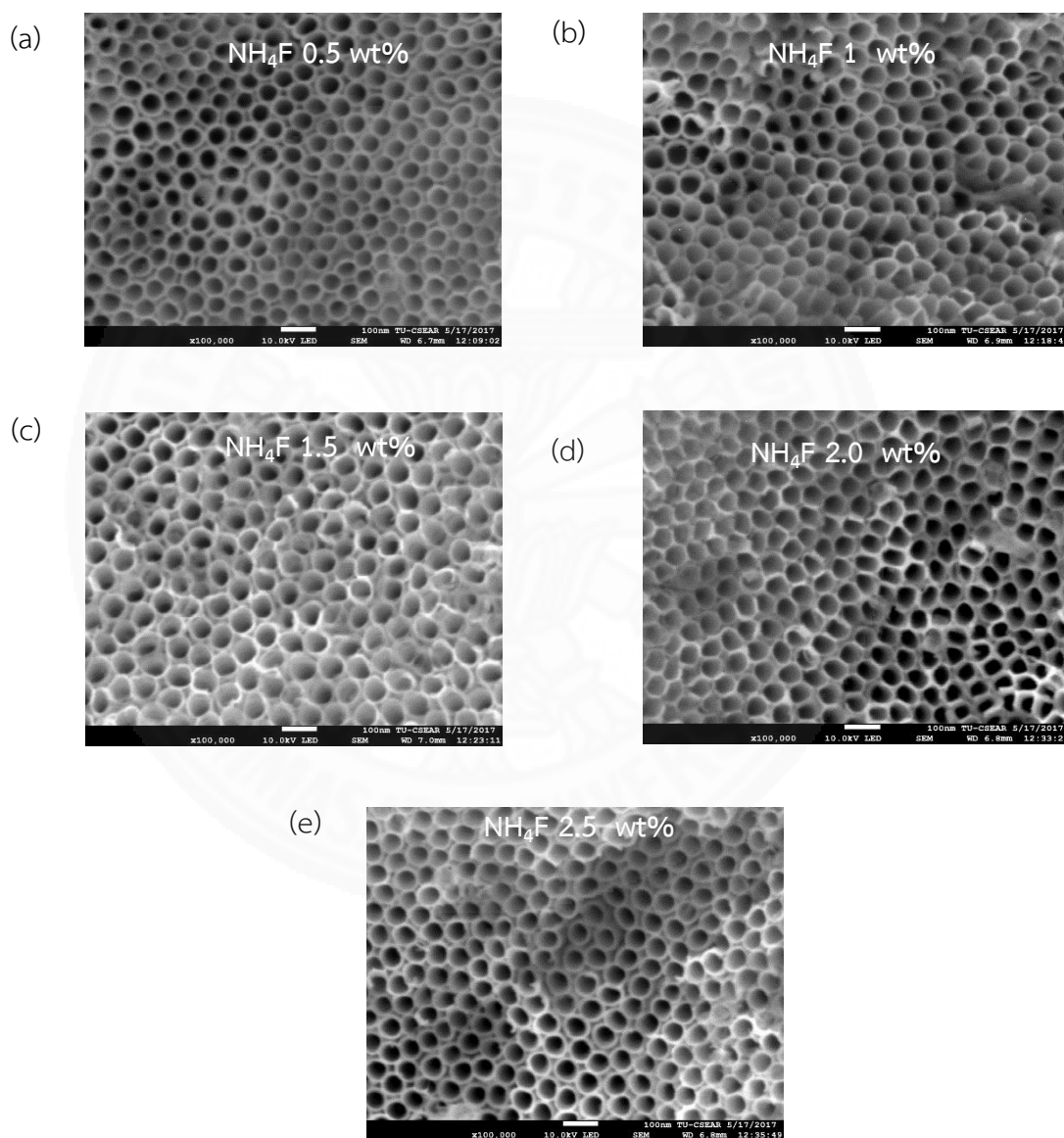
#### 4.1.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.2 และ 4.3 เป็นภาพจาก FESEM โดยทำการถ่ายด้านบนของโครงสร้าง TNTs หลังการแอโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ 30 V เป็นเวลา 3600 s ที่ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ต่างต่างกันในสารละลาย EG และ GR ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าลักษณะของท่อที่เกิดขึ้นในสารละลาย EG จะเกิดอยู่กันชิดกันมากจนเห็นปากท่อของแต่ละท่อติดกัน ส่วนในสารละลาย GR นั้น จะเห็นลักษณะของท่อแยกออกจากกันอย่างชัดเจน โดยที่เส้นผ่านศูนย์กลางท่อที่เตรียมในสารละลาย GR จะสูงกว่าในสาร EG ส่วนลักษณะการเรียงตัวของท่อในสารละลาย EG จะมีความเป็นระเบียบสูงกว่าในสารละลาย GR การเรียงตัวของท่ออย่างไม่เป็นระเบียบในสารละลาย GR อาจเกิดจากอัตราการละลายของชั้นออกไซด์เพื่อให้เกิดโครงสร้างของท่อช้ากว่าในสารละลาย EG โดย  $\text{F}^-$  ซึ่งทำหน้าที่ในการกัดชั้นออกไซด์เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีความหนืดสูง (GR) ทำให้การกัดชั้นออกไซด์ด้วย  $\text{F}^-$  เกิดทั่วบริเวณมากกว่า และทำให้  $\text{F}^-$  กัดบริเวณขอบผนังของท่อลงไปด้วย [43]



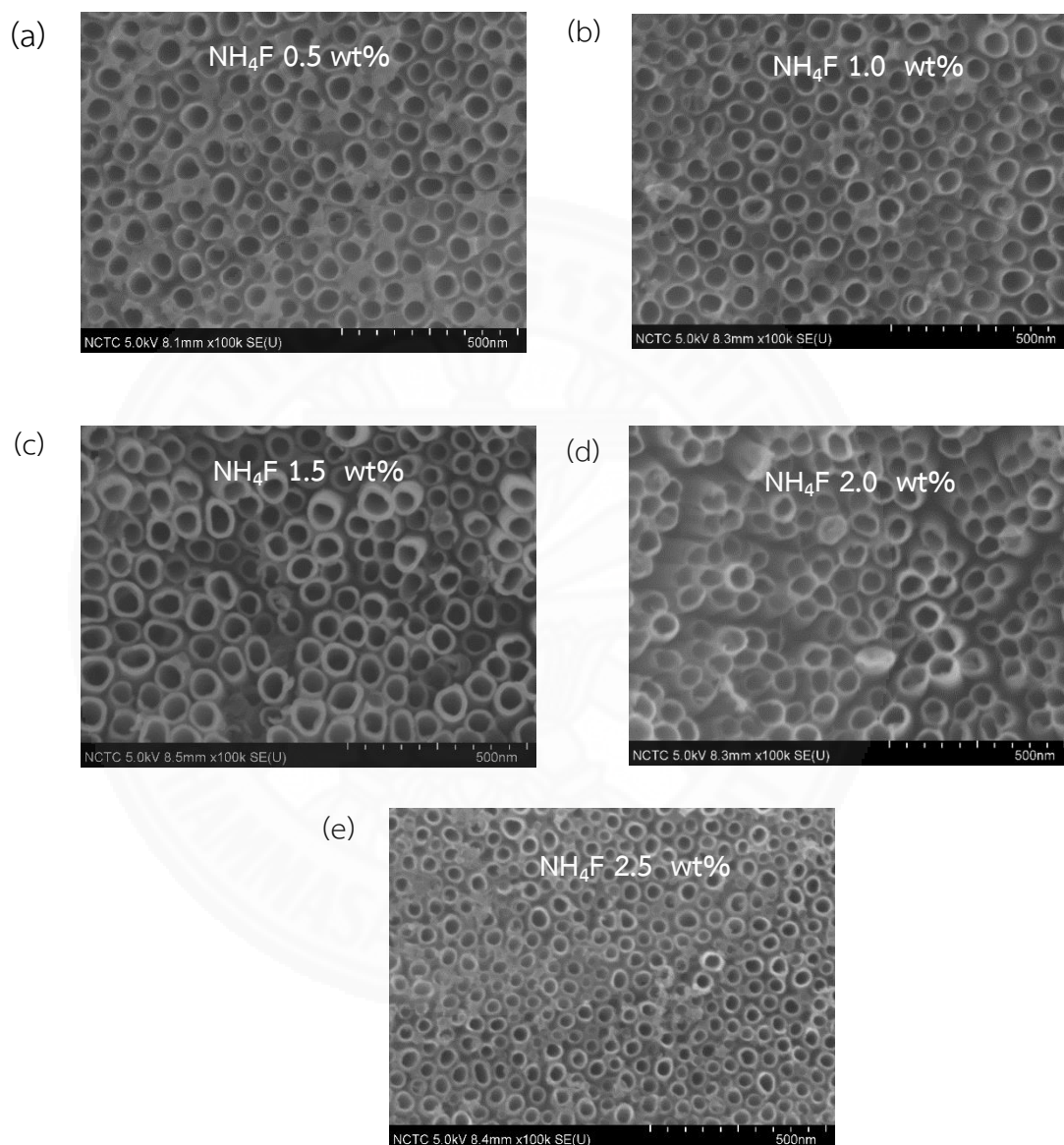
## ภาพที่ 4.2

โครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย EG ที่ค่าความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  ค่าต่างๆ (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 (d) 2.0 และ (e) 2.5 wt%



ภาพที่ 4.3

ภาพถ่ายโครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย GR ที่ค่าความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  ต่างๆ (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 1.5 (d) 2.0 และ (e) 2.5 wt%



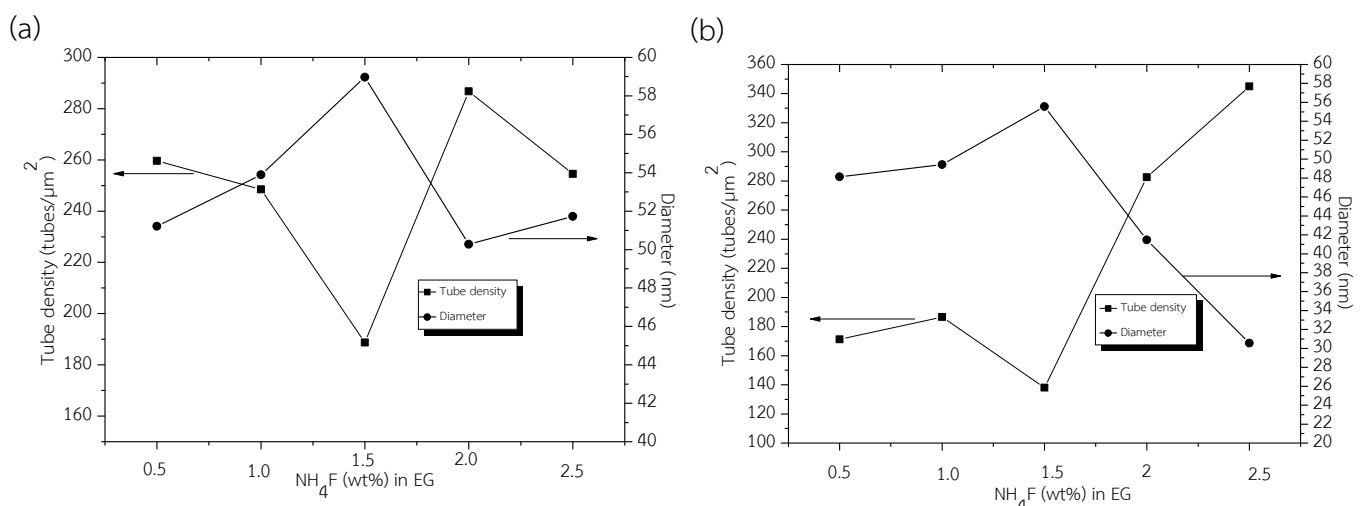
ภาพที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นของท่อ (จำนวนท่อต่อพื้นที่) กับเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ ในสารละลาย EG และ GR ที่ค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ต่างๆ พบว่าในสารละลาย EG ที่ความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  0.5-1.5 ความหนาแน่นของท่อจะลดลงโดยอยู่ในช่วง 188-259 tubes/ $\mu\text{m}^2$  และมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางท่อเพิ่มมากขึ้น อยู่ในช่วง 51-58 nm หลังจากนั้นเมื่อเพิ่ม

ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เป็น 2 และ 2.5 wt% จำนวนท่อจะมีค่าเป็น 286.73 และ 254.55 tubes/ $\mu\text{m}^2$  ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะเริ่มมีค่าเข้าใกล้เมื่อใช้  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 0.5 wt% คือมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเท่ากับ 51 nm โดยค่าความหนาแน่นของท่อจะมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 286.73 tubes/ $\mu\text{m}^2$  ที่ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2 wt% ส่วนในสารละลาย GR จะพบว่า ความหนาแน่นของท่อที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  โดยมีค่าอยู่ในช่วง 177-345 tubes/ $\mu\text{m}^2$  ส่วนค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะลดลงโดยอยู่ในช่วง 30 - 48 nm ผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเกิดท่อที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยทั่วไปแล้วเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ส่งผลให้  $\text{F}^-$  เพิ่มขึ้นและสามารถละลายผิวของชั้น  $\text{TiO}_2$  ได้เพิ่มขึ้นทำให้มีจำนวนท่อเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนท่อต่อพื้นที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของท่อเล็กลง นั่นคือมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางท่อลดลงด้วย [44]

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 1.5 wt% ในสารละลายอีเล็กโตรไลต์ทั้งสองชนิดพบว่าค่าความหนาแน่นของท่อจะมีค่าต่ำสุดโดยเห็นได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่มีค่าสูงสุด ทั้งนี้ในงานวิจัยผู้วิจัยสนใจในการสร้างโครงสร้าง TNTs โดยเน้นที่พื้นผิวที่สูงหรือพิจารณาที่ความหนาแน่นของท่อสูงสุด โดยจากผลการทดลองจะพบได้ว่าการเตรียม TNTs ด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.5 wt% ในสารละลาย GR จะให้ค่าที่ดีที่สุดตามต้องการ ผู้วิจัยจึงเลือกเงื่อนไขในการเตรียมดังกล่าวไปใช้ในการทดลองต่อไป

ภาพที่ 4.4

กราฟความหนาแน่นกับเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs ในสารละลาย (a) EG และ (b) GR ที่ค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ค่าต่าง ๆ



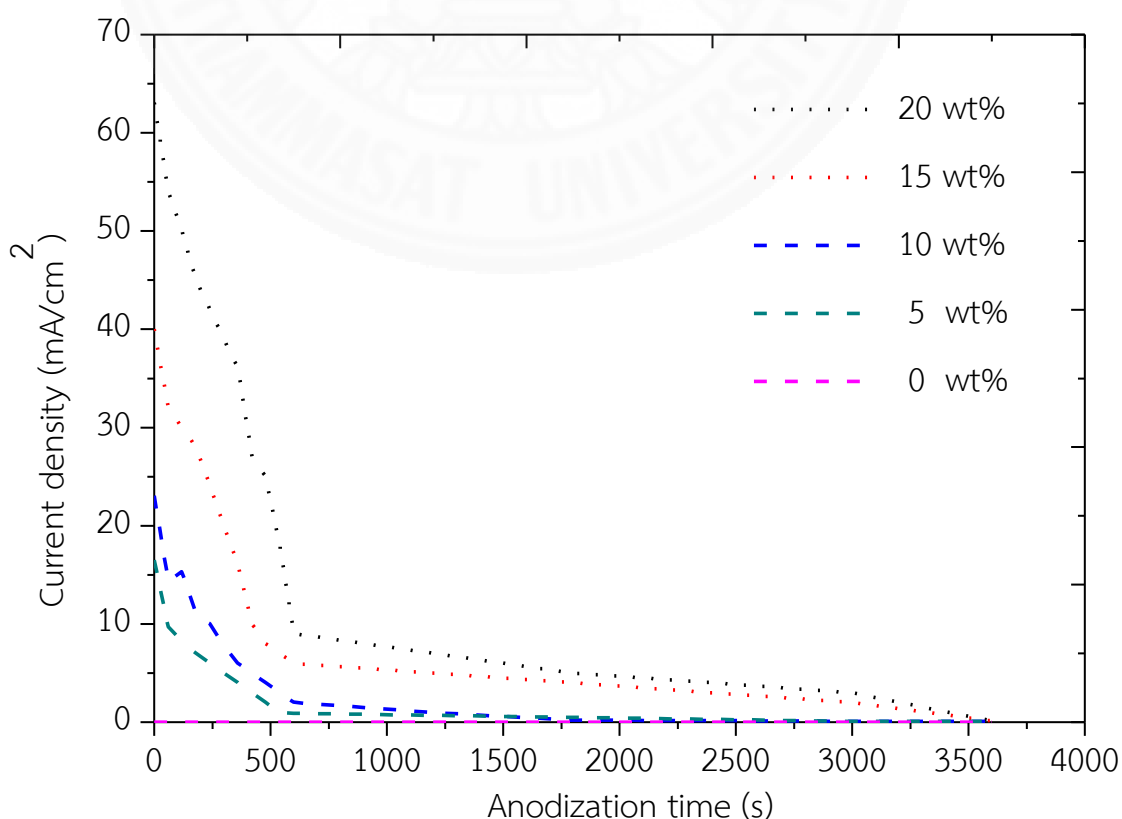
## 4.2 ผลของปริมาณน้ำ

### 4.2.1 ความหนาแน่นกระแส

เมื่อทำการแอโนไดเซชันแผ่น Ti ที่ความต่างศักย์ 30 V เป็นเวลา 1 hr ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย GR กับ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.5 wt% และ เปลี่ยนแปลงปริมาณของ  $\text{H}_2\text{O}$  เป็น 0 5 10 15 และ 20 wt% ตามลำดับ พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มมากขึ้นความหนาแน่นของกระแสในช่วงเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้น ดังภาพที่ 4.5 เนื่องจากปริมาณน้ำที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปเพิ่มการแตกตัวเป็นไอออน ( $\text{H}^+$  และ  $\text{O}^{2-}$ ) สูงขึ้นตามหัวข้อที่ 2.4 ข้อ 4 ดังนั้นจึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้น ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของกระแสในระหว่างการแอโนไดเซชันสูงขึ้น [45]

ภาพที่ 4.5

กราฟความหนาแน่นกระแสกับเวลาในการแอโนไดเซชันที่ ในสาร GR และ ค่าความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% ที่มีปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 0 5 10 15 และ



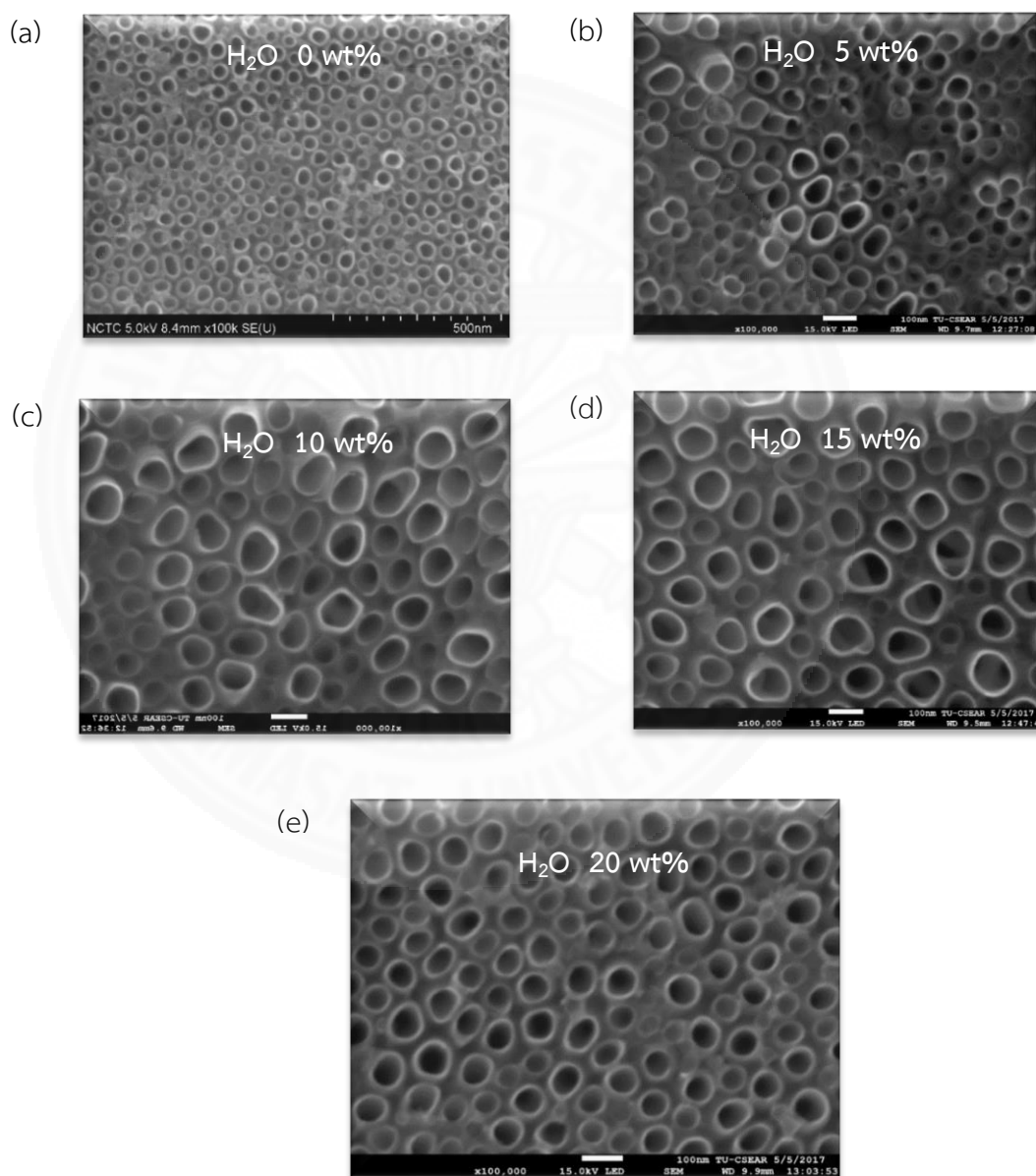
#### 4.2.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ TNTs ตรวจสอบด้วยเครื่อง FE-SEM ดังภาพที่ 4.6 พบว่า มี TNTs เกิดขึ้นในทุก ๆ เงื่อนไขโดยมีลักษณะของท่อแยกตัวออกจากกันอย่างชัดเจน เมื่อวัดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความหนาแน่นของท่อ ดังกราฟในภาพที่ 4.7 โดยพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าเป็น 32.80 55.65 72.36 และ 85.37 nm ที่ปริมาณ  $H_2O$  เพิ่มขึ้นจาก 0 5 10 และ 15 wt% โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุดที่ปริมาณ  $H_2O$  เท่ากับ 15 wt% ตามลำดับหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ  $H_2O$  เป็น 20 wt% พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเหลือ 64.32 nm เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของจำนวนท่อจะมีค่าลดลง จาก 345 168 87 และ 41.1 tubes/ $\mu m^2$  จากนั้นจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเป็น 105.46 tubes/ $\mu m^2$  ที่ปริมาณ เท่ากับ  $H_2O$  20 wt% โดยจะเห็นว่าเมื่อความหนาแน่นของท่อลดลงเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะเพิ่มมากขึ้นและระยะห่างระหว่างท่อจะมากขึ้นทำให้เห็นเป็นช่องว่างมากขึ้นแต่ถ้าความหนาแน่นของท่อมากขึ้นระยะห่างระหว่างท่อจะลดลงช่องว่างอากาศก็จะน้อยลง ท่อมีขนาดกว้างขึ้นเกิดจากเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำจะมากขึ้นทำให้ไปช่วยในกักชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์นอกจากฟลูออไรด์ ไอออนเกิดเป็นลักษณะ pore void ที่มีขนาดใหญ่ทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้น ดังหัวข้อที่ 2.4 ข้อ 4 [25,45,46]

จากรูปที่ 4.8 เมื่อนำค่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs มาวิเคราะห์การกระจาย ตัวพบว่าค่า ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation, SD) ของเงื่อนไขที่ปริมาณ  $H_2O$  เท่ากับ 0 wt% มีค่า SD ต่ำสุดคือ 4.4 แสดงว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดใกล้เคียงกันจากจำนวนท่อทั้งหมดที่วัดในพื้นที่จากภาพ SEM ภาพที่ 4.6 (a) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่  $32.80 \pm 4.44$  nm และเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำเป็น 5 10 15 และ 20 wt% ค่า SD จะมีค่ามากกว่าจากตอนที่ไม่ได้ใส่น้ำในทุกเงื่อนไข โดยมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลาง  $\pm$  SD เท่ากับ  $55.65 \pm 13.15$   $72.36 \pm 14.72$   $85.37 \pm 18.38$  และ  $64.32 \pm 7.47$  ตามลำดับ ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของการเติม  $H_2O$  คือ 5 wt% ความหนาแน่นของท่อมากที่สุดเมื่อเทียบกับกรณีที่มีการเติม  $H_2O$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

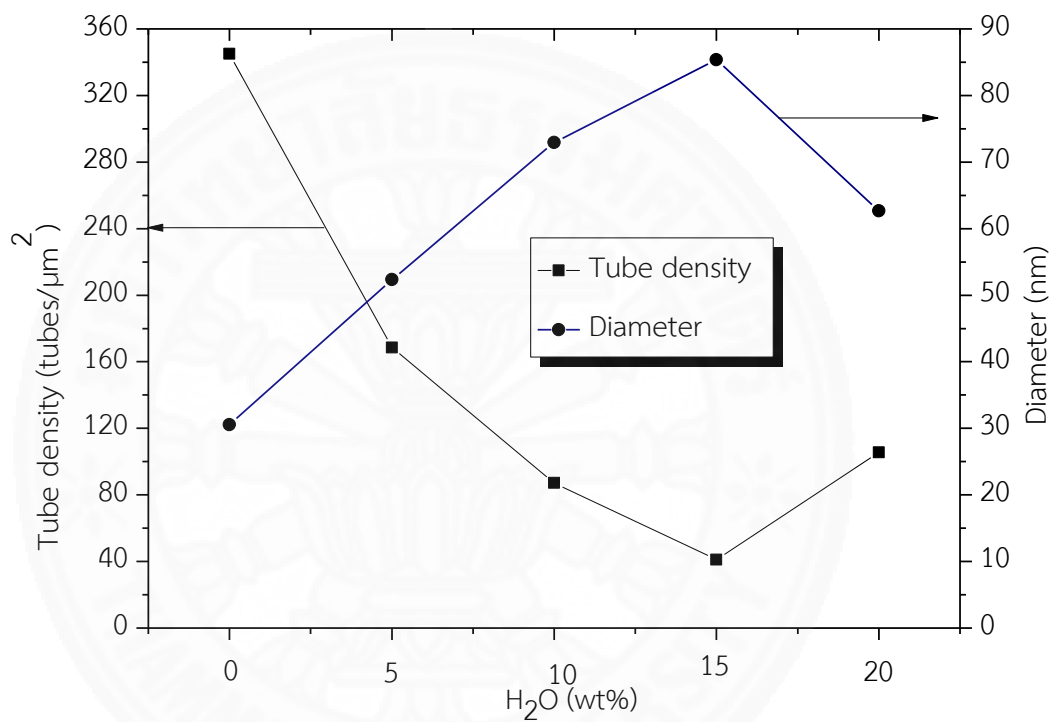
ภาพที่ 4.6

ภาพถ่ายโครงสร้างของ TNTs ในสารละลาย GR ที่ค่าความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% ที่ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ (a) 0 5 10 15 และ e) 20 wt%



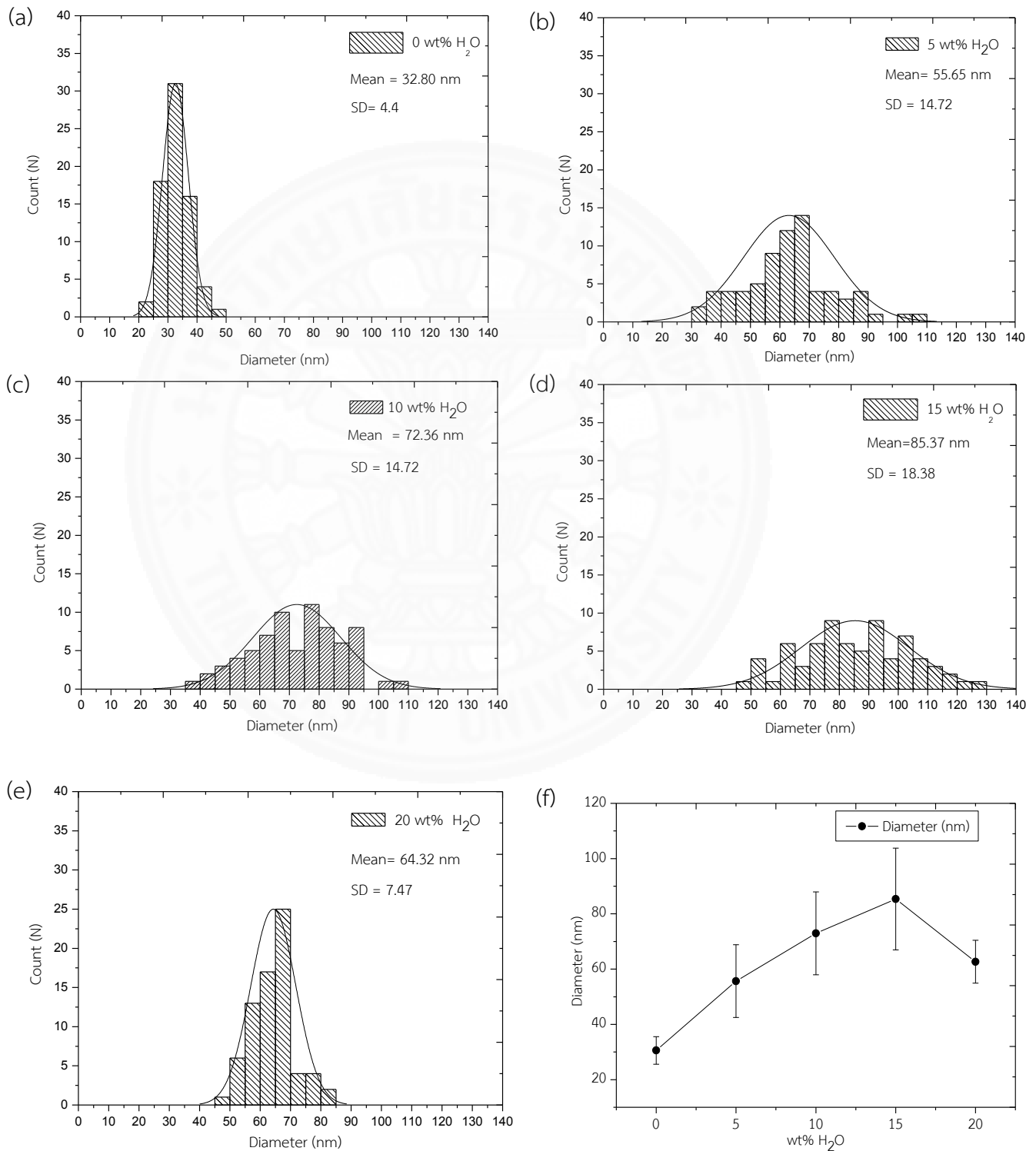
ภาพที่ 4.7

ความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลาง TNTs โดยการแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยสารละลาย GR ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% และปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 0 5 10 15 และ 20 wt%



ภาพที่ 4.8

ฮิสโทแกรมของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs (a)-(e) ที่ปริมาณน้ำ 0-20 wt% ตามลำดับ และ (f) แสดงค่าเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลาง

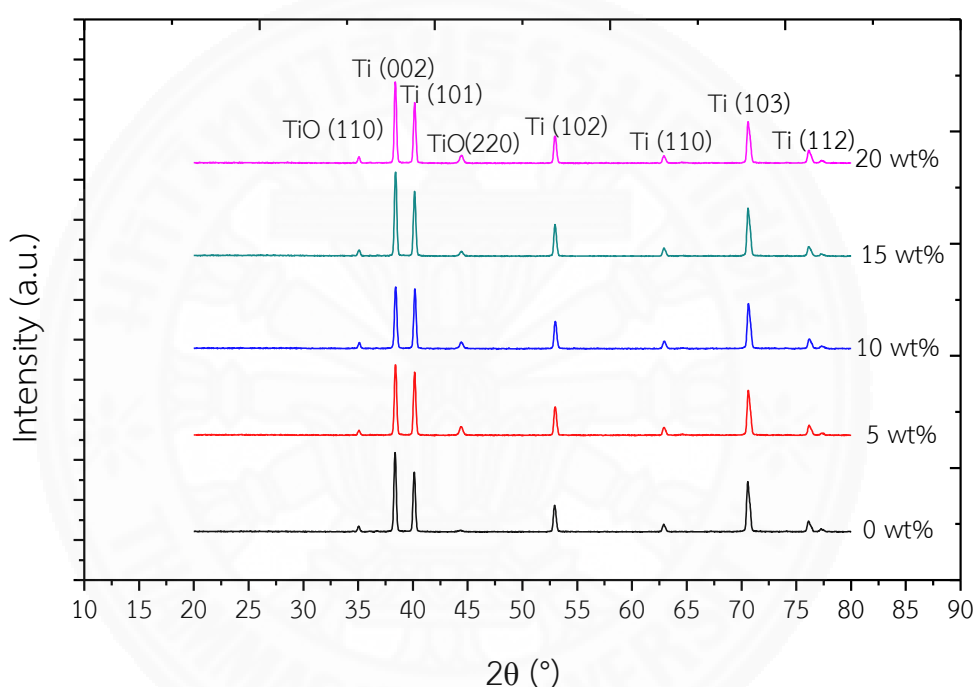




### 4.2.3 ผลการวิเคราะห์ XRD

ภาพที่ 4.9

การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของแผ่น Ti ที่ผ่านการแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย GR มีความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.5wt% และ ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ในช่วง 0-20 wt%



เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.9 พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างผลึกตรงกับไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ 35.06 และ 44.9 องศา ตรงกับระนาบ (110) และ (220) ตามลำดับแสดงว่า โครงสร้าง TNTs เป็นไทเทเนียมออกไซด์

ทั้งนี้การเพิ่มปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลให้ความเข้มพีคที่ระนาบ (220) สูงขึ้นอย่างชัดเจนกว่าเงื่อนไขที่ไม่ใส่  $\text{H}_2\text{O}$  ส่วนพีคของ Ti ที่เกิดขึ้นในทุกเงื่อนไขมีความเข้มใกล้เคียงกันเนื่องมาจากแผ่น Ti ที่ใช้ทดลองมีความหนามาก

### 4.3 ผลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

#### 4.3.1 ความหนาแน่นกระแส

ค่าความหนาแน่นกระแสที่ได้จากการทดลองนี้มีความเหมือนกันกับผลการทดลองภาพที่ 4.5 โดยที่ใช้เงื่อนไขของการเพิ่ม  $H_2O$  เท่ากับ 5 wt% ทั้งนี้เมื่อมีการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วง 150-600 rpm ผลของความหนาแน่นกระแสยังเหมือนเดิม ผลของความหนาแน่นกระแสยังคงเหมือนเดิมทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ถึงความแตกต่างได้อาจเป็นเพราะอุปกรณ์ที่ใช้วัดกระแสมีความละเอียดไม่พอเลยไม่เห็นถึงความแตกต่าง อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยของ Macak และคณะ [27] การปั่นสารละลายจะส่งผลให้ค่ากระแสเพิ่มขึ้นและส่งผลกระทบต่อลักษณะการเกิดท่อซึ่งจะพิจารณาในหัวข้อต่อไป

#### 4.3.2 ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

เมื่อนำแผ่น Ti ที่ผ่านการแอนโนไดเซชันโดยใช้ความต่างศักย์คงที่ 30 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย GR และ  $NH_4F$  เท่ากับ 2.5 wt% และเติม  $H_2O$  เท่ากับ 5 wt% และทำการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ค่าต่าง ๆ คือ 0 150 300 450 และ 600 rpm เป็นเวลา 1 hr มาตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง FESEM ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.10 พบว่าลักษณะของท่อแต่ละท่อจะเรียงตัวโดยมีท่อแยกห่างออกจากกันชัดเจนในทุกเงื่อนไข การจัดเรียงตัวของท่อมีความเป็นระเบียบในเงื่อนไขการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 300 rpm ส่วนในเงื่อนไขอื่น ๆ มีลักษณะการเรียงตัวของท่อไม่เป็นระเบียบมีความสูงต่ำของท่อที่ชัดเจนเนื่องจากมีลักษณะท่อที่ใหญ่อาจเกิดจากอัตราการเคลื่อนที่ของไอออนที่จะเข้าไปเกิดการละลายที่ด้านล่างของ TNTs มีน้อย ดังนั้น  $F^-$  จึงเกิดการละลายทางเคมีอยู่ที่ขอบท่อทำให้ท่อเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ [47]

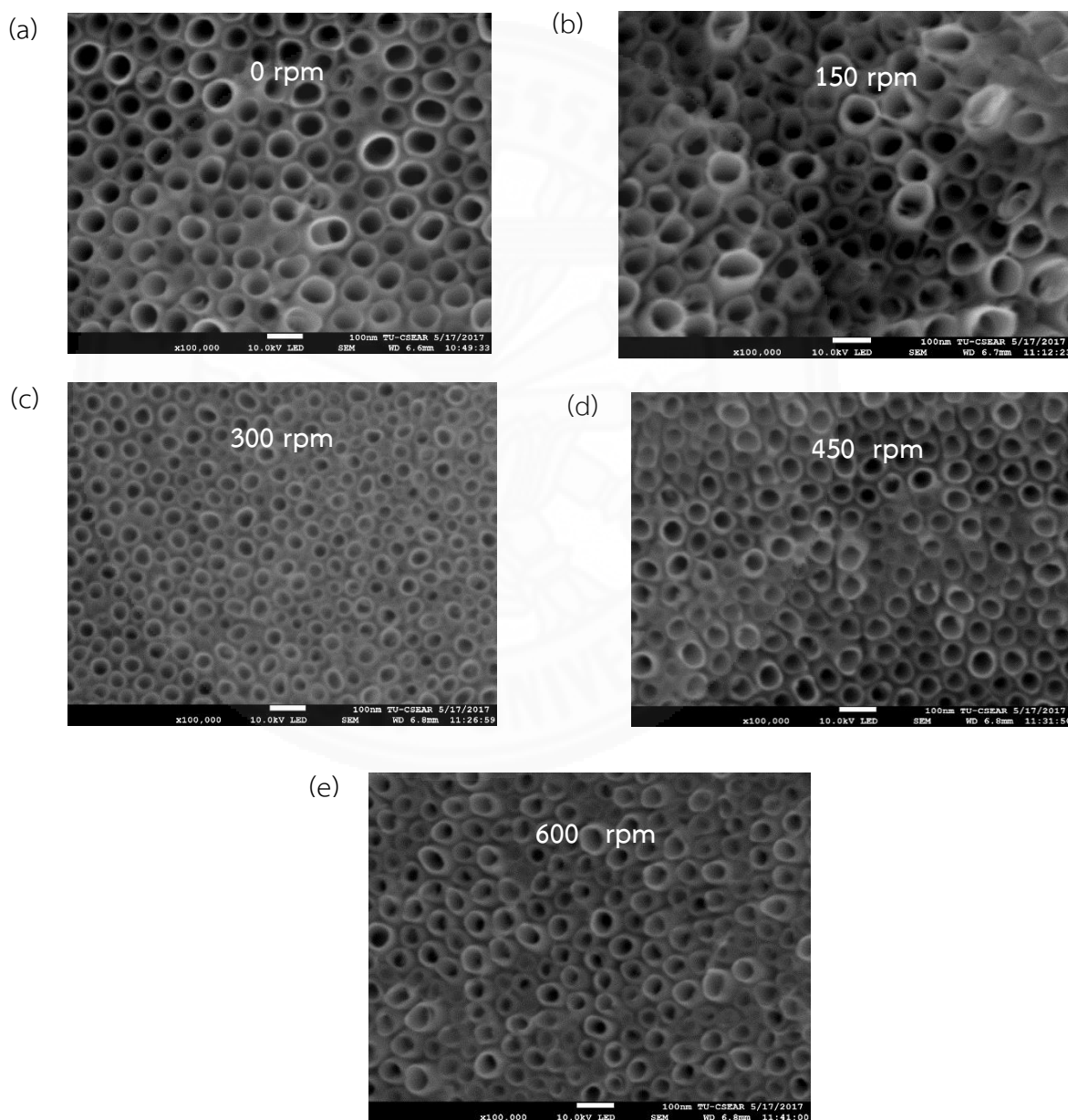
จากการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของ TNTs ผลที่ได้แสดงดังกราฟในภาพที่ 4.11 พบว่าความหนาแน่นของ TNTs ที่เงื่อนไข 0-300 rpm มีความหนาแน่น 145-292 tubes/ $\mu m^2$  โดยมีค่าความหนาแน่นมากที่สุดอยู่ที่อัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 300 rpm มีค่าเป็น 292 tubes/ $\mu m^2$  หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็น 450 และ 600 rpm พบว่าความหนาแน่นของ TNTs เริ่มลดลงจากอัตราการปั่น 300 rpm โดยมีค่าเท่ากับ

194 และ 209 tubes/ $\mu\text{m}^2$  ตามลำดับ ส่วนค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อสำหรับช่วงการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0-300 rpm มีค่าเป็น 41.15-69.65 nm โดยมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำสุดอยู่ที่ 41.15 nm ที่ อัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 300 rpm เมื่อเพิ่มอัตราการปั่นมากขึ้นจาก 300 rpm ไปเป็น 450 และ 600 rpm พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลาง TNTs เริ่มเพิ่มสูงขึ้นจากอัตราการปั่น 300 rpm โดยมีค่าเป็น 50.41 และ 48.07 nm ตามลำดับ เนื่องจากการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ไปทำให้ความหนาชั้น Nernst diffusion layer ลดลงที่ได้อธิบายไว้ในตามหัวข้อที่ 2.4 ข้อ 5 ทำให้อัตราการละลายด้วย  $\text{F}^-$  มากขึ้นทำให้ไปเพิ่มอัตราการเกิดท่อมากขึ้น นั่นคือจะส่งผลต่อความหนาแน่นของท่อมากขึ้น ในช่วง 0-300 rpm แต่ภายหลังจากนั้นจะลดลง ความหนาแน่นของท่อมากที่สุดเมื่อปั่นสารละลาย 300 rpm [35]

จากภาพที่ 4.8 เมื่อนำค่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs ของจากเงื่อนไขการแอโนไดเซชันทั้ง 5 ตัวอย่างไปวิเคราะห์การกระจายตัวพบว่าเมื่อดูจากค่า SD ได้เงื่อนไขอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ 300 rpm มีค่าต่ำสุดคือ 6.42 แสดงว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดใกล้เคียงกันจากจำนวนท่อทั้งหมดที่วัดในพื้นที่จากภาพ FESEM ในภาพที่ 4.10 (c) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่  $41.15 \pm 6.42$  nm และที่อัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่มีค่าเป็น 0 150 450 และ 600 มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่  $55.46 \pm 13.15$   $69.65 \pm 15.20$   $50.41 \pm 7.22$  และ  $48.07 \pm 6.51$  ตามลำดับ ดังนั้นอัตราการปั่นสารละลายที่ 300 rpm สามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อได้ต่ำและใกล้เคียงกันมากที่สุด

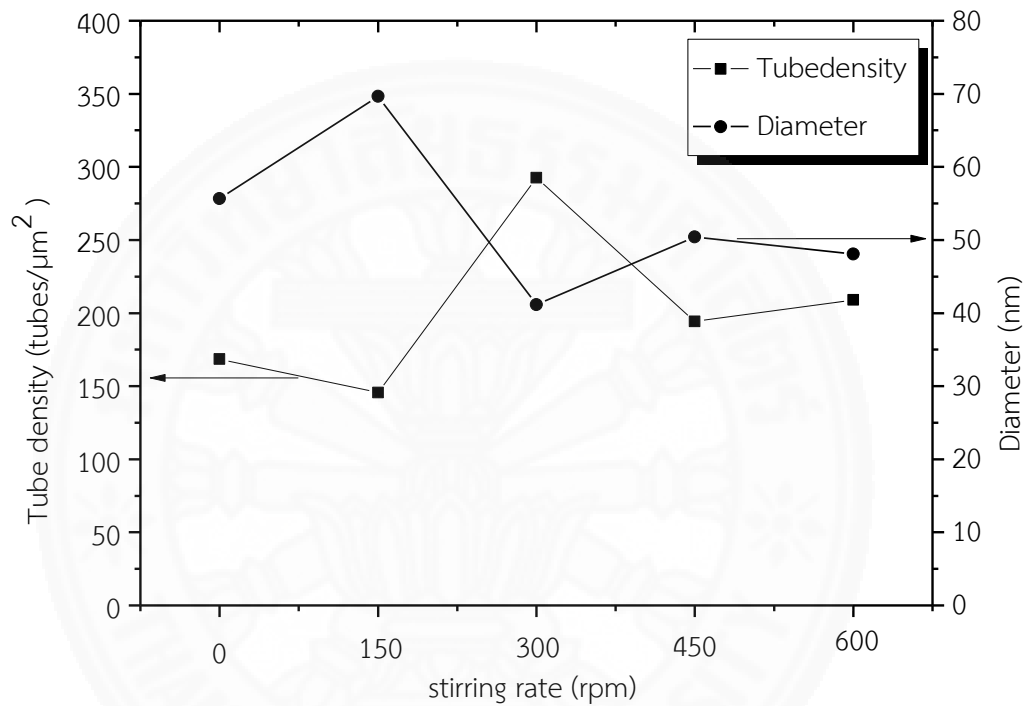
ภาพที่ 4.10

ภาพถ่ายโครงสร้าง TNTs โดยการเอโนโตเซชัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วย สารละลาย GR และ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.5 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 5 wt% ด้วยอัตราการปั่น สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) 0 (b) 150 (c) 300 (d) 450 และ (e) 600 rpm



ภาพที่ 4.11

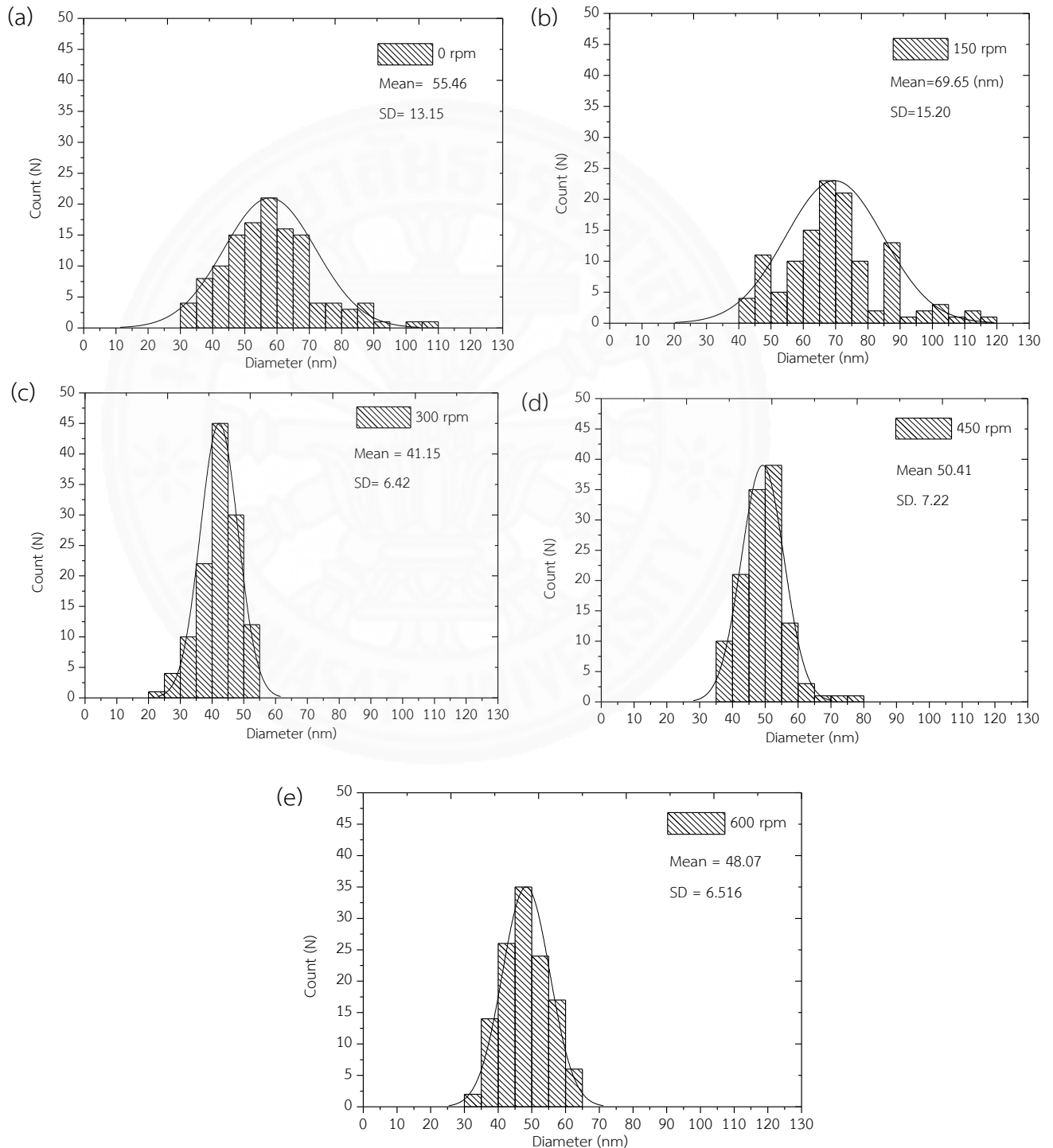
กราฟแสดงความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลาง TNTs โดยการแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสารละลาย GR และ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.5 wt% และ  $\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 5 wt% ด้วยอัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วง 0-600 rpm



ภาพที่ 4.12

ฮิสโทแกรมของเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs โดยการปั่นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ 0-600 rpm

(a) 0 (b) 150 (c) 300 (d) 450 และ(e) 600 rpm



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ TNTs ด้วยวิธีการแอนโนโดเซชันที่ความต่างศักย์ 30 V เป็นเวลา 1 hr โดยใช้แผ่นไทเทเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มี  $\text{NH}_4\text{F}$  เป็นส่วนประกอบเพื่อศึกษา ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  และ อัตราการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ส่งผลต่อโครงสร้างของ TNTs โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. TNTs ถูกเตรียมโดยวิธีแอนโนโดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันโดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ความหนาแน่นของกระแสในช่วงเริ่มต้นสูงขึ้นโดยในสารละลาย EG จะมีค่าสูงกว่าที่เตรียมในสารละลาย GR ทุกเงื่อนไข ซึ่งบอกได้ถึงอัตราการละลายของ  $\text{TiO}_2$  และการสร้างเป็นท่อที่มีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยพบว่าจำนวนความหนาแน่นของท่อที่เตรียมในสารละลาย EG จะลดลงในช่วงของความเข้มข้น  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 0.5-1.5 wt% และมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  เท่ากับ 2.0 และ 2.5 wt% จะมีค่าความหนาแน่นของท่อและเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าเข้าใกล้ค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ที่ความเข้มข้น 2.5 wt% ผลที่ได้เป็นไปในทางตรงกันข้ามกับการเตรียมในสารละลาย GR เป็นผลเนื่องจากความหนืดที่แตกต่างกันส่งผลต่อลักษณะการเกิดท่อ ดังนั้นการสังเคราะห์ TNTs ในสารละลาย GR ที่ความเข้มข้น 0.5 wt% จึงให้จำนวนท่อมากที่สุด โดยมีค่า  $345 \text{ tubes}/\mu\text{m}^2$  และเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อต่ำที่สุดประมาณ 30 nm เหมาะสำหรับการประยุกต์การใช้งานที่ต้องการพื้นที่ผิวมาก ๆ

2. เมื่อเพิ่มปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลต่อความหนาแน่นกระแสในช่วงเริ่มต้นโดย  $\text{H}_2\text{O}$  สามารถเพิ่มไอออนที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ยังส่งผลต่อความกว้าง และความหนาแน่นของ TNTs โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ไอออนที่เกิดจากการแตกตัวจะมากขึ้นทำให้ไปละลายชั้น  $\text{TiO}_2$  เกิดเป็นลักษณะรูและช่องว่างระหว่างรูทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้นและส่งผลให้ความหนาแน่นของท่อลดลงโดยเงื่อนไขที่ดีที่สุดคือที่

ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  0.5 wt% โดยให้ค่าความหนาแน่นของท่อมากที่สุดเมื่อเทียบเงื่อนไขกับที่ปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  อื่นๆและยังให้เส้นผ่านศูนย์กลางที่กว้างกว่าตอนที่ไม่มี  $\text{H}_2\text{O}$

3. ผลของการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้ชั้น Nernst diffusion layer ที่เกิดใกล้กับบริเวณ TNTs มีความหนาลดลงส่งผลให้  $\text{F}^-$  แพร่เข้าไปกัดชั้น  $\text{TiO}_2$  ได้มากขึ้นทำให้ไปเพิ่มอัตราการเกิด TNTs มากขึ้นดังนั้นความหนาแน่นของท่อจะมากขึ้นโดยมีค่าความหนาแน่นของท่อมากที่สุดเมื่อปั่นสารละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 300 rpm

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากงานวิจัยนี้ใช้แผ่น Ti ซึ่งค่อนข้างแข็งและหนาดังนั้นการตัดแผ่น Ti เพื่อวิเคราะห์ความยาวของท่อทำได้ยาก ดังนั้นจึงอาจจะเปลี่ยนเป็นแผ่นพอลิเมอร์หรือฟิล์ม Ti ที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกินทำให้สามารถตัดเพื่อดูภาพตัดขวางในการวัดความยาวของท่อได้

2. เนื่องจากมีตัวแปรอีกหลายตัวที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของท่อ เช่น ชนิดของขั้วแคโทด ระยะห่างระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด ขนาดของพื้นที่ของแผ่น Ti ดังนั้นการทำวิจัยในอนาคตสามารถศึกษาเพิ่มเติมได้อีก เพื่อหาโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานต่อไป

3. ในการวิเคราะห์ TNTs ยังมีอีกหลายวิธี เช่น XPS เพื่อตรวจสอบปริมาณธาตุที่อยู่ในชั้นฟิล์ม หรือ AFM เพื่อวิเคราะห์ความหยาบของพื้นผิว เป็นต้น เพื่อนำผลมายืนยันโครงสร้างท่อที่เตรียมได้และสามารถนำมาวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อให้มีความสอดคล้องกับเงื่อนไขต่างๆที่ใช้ประกอบการอธิบาย หรือการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป



## รายการเอกสารอ้างอิง

- [1] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shanka, K., Shankar, K., Grimes, C. A. A review on highly ordered Vertically oriented  $TiO_2$  nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy Applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006. 90: p. 2011-2075.
- [2] Varghese, O., Gong, D., Paulose, M., Ong, K G., Grimes, C. A. *Hydrogen sensing using Titania Nanotubes*. *Sensors and Actuators*, 2003. 93: p. 338-344.
- [3] Sreekantan, S., Saharudin, K.A., Lockman, Z., Tzu, T.W. *Fast-rate formation of  $TiO_2$  nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis*. *Nanotechnology*, 2010. 21: p.56-79.
- [4] Brinda, B. Lakshmi R., Charles, J., Patrissi., R., Martin, Y. *Sol-Gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures*. *Chemistry of materials*, 1997. 9(11): p. 2544-2550.
- [5] Miao, Z., Xu, D., Ouyang, Guo, G., Zhao, X., Tang, Y. *Electrochemically induced Sol-gel preparation of single crystalline  $TiO_2$  nanowires*. *Nano Lett*, 2002. 2(7): p. 717-720.
- [6] Zwilling, V., Aucouturier, M., Darque-Ceretti, E. *Anodic oxidation of titanium and TA-6-V alloy in chromic media. An electrochemical approach*. *Electrochimica Acta*, 1999. 45(6): p. 921-929.
- [7] Macak, J.M., K. Sirotna, and P. Schmuki, *Self-organized porous titanium oxide prepared in  $Na_2SO_4/NaF$  electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2005. 50(18): p. 3679-3684.
- [8] Ghicov, A., et al., *Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes*. *Electrochemistry Communications*, 2005. 7(5): p. 505-509.
- [9] Macak, J.M. and Schmuki, P. *Anodic growth of self-organized anodic  $TiO_2$  nanotubes in viscous electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. 52(3): p. 1258-1264.

- [10] Mohapatra, S.K., et al., Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti-8Mn alloy. *Electrochimica Acta*, 2007. 53(2): p.134-158
- [11] Matthew J. Titanium : A Technical Guide. 2<sup>nd</sup> edition. USM: ASM International, 2000.
- [12] Guo, Qing., Zhou, Chuan-Yao., MA, Zhi-Bo., Ren, Ze-Feng., Fan, Hong-Jun., Yang, Xue-Ming. *Fundamental Processes in Surface Photocatalysis on TiO<sub>2</sub>*. Physico-Chimica Sinica, 2016. 32(1): p. 28-47
- [13] Horn, M., Schwerdtfeger, C.F. and Meagher, E.P. *Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures*. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 1972. 136: p. 273-281.
- [14] Meagher, E.P. and Lager G.A. *Polyhedral Thermal Expansion in The TiO<sub>2</sub> Polymorphs: Refinement of the crystal Structures of Rutile and Brookite at High Temperature*. *The Canadian Mineralogist*. 1979. 17: p. 77-85.
- [15] Narayanan, R., T.-Y. Kwon, and Kim, K.-H. *TiO<sub>2</sub> nanotubes from stirred glycerol/NH<sub>4</sub>F electrolyte: Roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications*. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. 117(2): p. 460-464
- [16] Wang, W.K., et al., *Self-induced synthesis of phase-junction TiO<sub>2</sub> with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature*. *Journal of Materials Science*, 2016. 6: p. 2049-2064
- [17] Kang, X. and S. Chen, *Photocatalytic reduction of methylene blue by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: effects of TiO<sub>2</sub> crystalline phase*. *Journal of Materials Science*, 2010. 45(10): p. 2696-2702.
- [18] Sedghi, R., et al., *A one step electrospinning process for the preparation of polyaniline modified TiO<sub>2</sub> /polyacrylonitrile nanocomposite with enhanced photocatalytic activity*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 695: p. 1073-1079.

- [19] Nyein, N., et al., *TiO<sub>2</sub> nanotube arrays formation in fluoride/ethylene glycol electrolyte containing LiOH or KOH as photoanode for dye-sensitized solar cell*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. 343: p. 33-39.
- [20] Macak J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., et al. *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2007. 11(1-2): p. 3-18.
- [21] Tong, T., et al., *Cytotoxicity of commercial nano-TiO<sub>2</sub> to Escherichia coli assessed by high-throughput screening: Effects of environmental factors*. Water Research, 2013. 47(7): p. 2352-2362.
- [22] Neupane, M., Park, I., Bae, T., Yi, H., Watari, F., Lee., M. *Synthesis and Morphology of TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodic Oxidation Using Surfactant Based Fluorinated Electrolyte*. J. Electrochem. Soc. 2011. 158: P. C242-C245.
- [23] Mor, G.K., et al., *A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. 90(14): p. 2011-2075.
- [24] York, R., et al. *Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays : Anodic synthesis and their photo Electro catalytic applications*. Materials, 2013. 6: p. 2892-2957
- [25] Simi, V.S. and N. Rajendran, *Influence of tunable diameter on the electrochemical behavior and antibacterial activity of titania nanotube arrays for biomedical applications*. Materials Characterization, 2017. 129: p. 67-79
- [26] Zainovia, L., et al., *The rapid growth of 3 μm long titania nanotubes by anodization of titanium in a neutral electrochemical bath*. Nanotechnology, 2010. 21(5): p. 055601.

- [27] Macak, J.M., et al., *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 621(2): p. 254-266.
- [28] Liu, R., et al., *Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH<sub>4</sub>F/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte*. Thin Solid Films, 2011. 519(19): p. 6459-6466.
- [29] Paulose, M., et al., *Anodic Growth of Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 μm in length*. The Journal of Physical Chemistry, 2006. 110(33): p. 1679-1684.
- [30] Srimuangmak, K. and S. Niyomwas, *Effects of Voltage and Addition of Water on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Prepared by Anodization Method*. Energy Procedia, 2011. 9: p. 435-439.
- [31] Chang, Y.-J., et al., *Photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different microstructures prepared under different pulse anodizations*. Thin Solid Films, 2011. 519(10): p. 3334-3339.
- [32] Qingyun Cai., *The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation*. Journal of Materials Research, 2005. 20(1): p. 230-236.
- [33] Sun, L., et al., *Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. 637(1-2): p. 6-12.
- [34] Syrek, K., et al., *Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties*. Electrochimica Acta, 2015. 180: p. 801-810
- [35] Lin, C.-J., et al., *Anodic growth of highly ordered titanium oxide nanotube arrays: Effects of critical anodization factors on their photocatalytic activity*. Materials and Metallurgical Engineering, 2010. 4(5): p.373-378.

- [36] Sreekantan, S., et al., *Influence of electrolyte pH on TiO<sub>2</sub> nanotube formation by Ti anodization*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 485(1–2): p. 478-483.
- [37] Sorachon Yoriya, *Effect of Inter-Electrode Spacing on Electrolyte Properties and Morphologies of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Films*. Int. J. Electrochem. Sci, 2012. 45: p. 9454 – 9464.
- [38] Tayirjan, T., et al. 2011. *Fabrication Modification and application of visible light responsive TiO<sub>2</sub> nanotubes*. University of western Ontario, London, Cannada.
- [39] Raja, K., et al., *Formation of self-ordered nanotubes of anodic oxide layer on titanium*. Electrochimica Acta, 2005. 56(1): p. 154-155.
- [40] Alongkorn, p., werayut, s., *Review on Micro and nanolithography Techniques and Their Application*. Engineering Journal, 2012. Vol 16.
- [41] Thanat, S. *Fabrication and characterization of WO<sub>3</sub> nanostructures for gas sensing application*. Thammasat University.
- [42] Hareith, I. Jaafar , Abdulalkareem M. A. Alsammerraei , Haidar H. Hamdan. *Study of The Effect of NH<sub>4</sub>F Concentration on The Structure of Electrochemically Prepared TiO<sub>2</sub> Nanotubs*. Iraqi Journal of Science, 2012. 53(2): p. 827-831.
- [43] Macak, J. M., Hildebrand, H., Marten, U., and Jahns, U. *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 621, p.254-266
- [44] Paulose, M., Prakasam, H., Varghese, O., Peng, L., Popat, K., Mor, G., Desai, T., et al. *TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil phenol red diffusion*. The Journal of Physics Chemistry, 2007. 11: p.14992–14997.

- [45] Sreekantan, S., et al., *Influence of electrolyte pH on TiO<sub>2</sub> nanotube formation by Ti anodization*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 485(1–2): p. 478-483.
- [46] Yang, P., et al., *Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O content on anodizing current and morphology evolution of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes*. Materials Research Bulletin, 2016. 83: p. 581-589.
- [47] Syrek, K., et al., *Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties*. Electrochimica Acta, 2015. 180: p. 801-810.



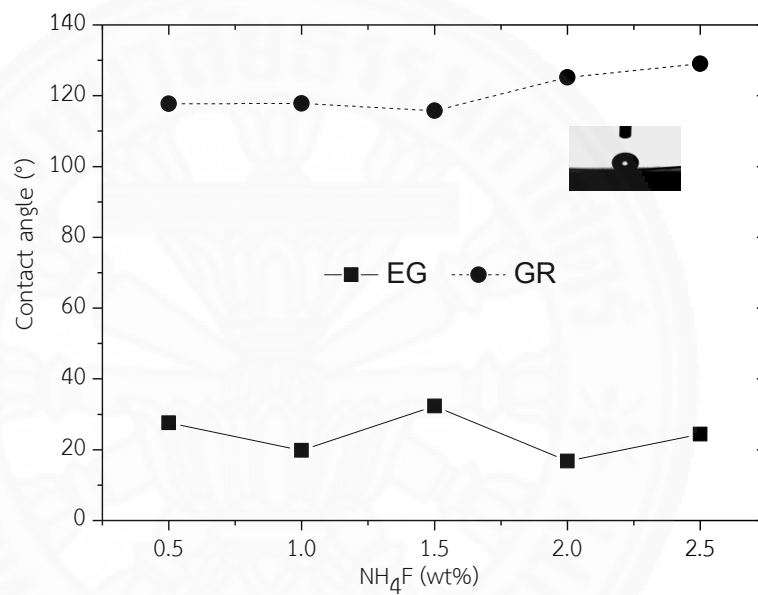
ภาคผนวก

ผลของค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่  
แอนโดเซชันในเงื่อนไขต่าง ๆ

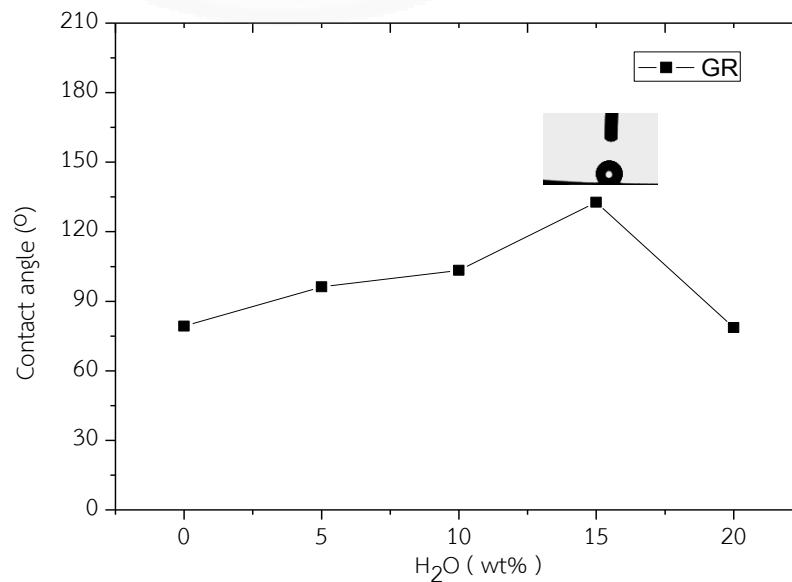
### ภาคผนวก ก

กราฟแสดงค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในเงื่อนไขต่าง ๆ

1. มุมสัมผัสหยดน้ำบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในสารละลาย EG และ GR ที่ค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  ค่าต่าง ๆ



2. มุมสัมผัสหยดน้ำบนท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในสารละลาย GR ที่ค่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 wt% และปริมาณน้ำ 0 5 10 15 และ 20 wt%





## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายปฐมพร จันทร์บาง
วันเดือนปีเกิด	4 กันยายน 2532
ประวัติการศึกษา	ระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนบ้านคอวัง จังหวัดนครปฐม ระดับมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายจากโรงเรียนวัดบ้านโป่ง “สามัคคีคุณูปถัมภ์” จังหวัดราชบุรี ระดับปริญญาตรีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาฟิสิกส์ สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ผลงานทางวิชาการ	
Conference	
	การประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ 9 “วิจัยแบบองค์รวมเพื่อมวลมนุษยชาติ” ในวันที่ 25-26 พฤษภาคม 2560 ณ มหาวิทยาลัยบูรพา นายปฐมพร จันทร์บาง อาจารย์ชั้นหนา เอี่ยมพนากิจ ผศ.ดร. กมล เอี่ยมพนากิจ : ผลของความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์และชนิดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยการแอโนไดเซชัน
ประสบการณ์ทำงาน	18 พ.ค. 2555 - 31 สิงหาคม 2557 เป็นหัวหน้าหมวด กลุ่มสาระการเรียนรู้วิชาคณิตศาสตร์ และครูสอนวิชา คณิตศาสตร์ ฟิสิกส์ เคมี ระดับ ม.4-6 โรงเรียนสาธิต ปทุม จังหวัดปทุมธานี