

การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธีแอโนไดเซชัน  
สำหรับการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง  
Synthesis of Titanium Dioxide Nanotube by Anodization  
Method for Photocatalytic Activity

ปฐมพร จันท์บาง<sup>1</sup>, กมล เอี่ยมพานากิจ<sup>2</sup> และฉันทนา เอี่ยมพานากิจ<sup>3</sup>

Pathomporn Junbang<sup>1</sup> Kamon Aiempanakit<sup>2</sup> and Chantana Aiempanakit<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ศูนย์พลีคลินิก คณะสาธารณสุขศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพธนบุรี 16/10 แขวงทวีวัฒนา เขตทวีวัฒนา กรุงเทพฯ 10170

<sup>1</sup>Preclinical Sciences Center, Faculty of Public Health, Bangkokthonburi University

Thawiwatthana, Thawiwatthana, Bangkok 10170

e-mail: Pathomporn.jun@bkkthon.ac.th

<sup>2</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 99 ม.18 ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

e-mail: akamon@tu.ac.th

<sup>3</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ถ.รังสิต-นครนายก ต. คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี

<sup>3</sup>Division of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi,

Khlong Hok, Khlong Luang, Pathum Thani 1211

e-mail: Chantana\_sa@rmutt.com

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีการแอโนไดเซชันจากแผ่นไทเทเนียมเพื่อทดสอบการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู กระบวนการแอโนไดเซชันถูกทำการศึกษาภายใต้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคงที่ 30 V เป็นเวลา 1 hr ด้วยการเพิ่มปริมาณน้ำในช่วง 10 – 60 wt% ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยกลีเซอรอลและแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกนำมาตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างสัญญาณวิทยาและโครงสร้างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำในช่วง 10 – 30 wt% สามารถเตรียมโครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นส่งผลให้ท่อมีขนาดใหญ่ขึ้น โครงสร้างท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทสถูกตรวจพบภายหลังการอบที่อุณหภูมิ 500 °C เมื่อนำท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่าภายใต้การแอโนไดเซชันด้วยเงื่อนไขน้ำเท่ากับ 30 wt% มีการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด

**คำสำคัญ:** ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์, การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง, แอโนไดเซชัน

## Abstract

In this work, TiO<sub>2</sub> nanotubes (TNTs) were prepared by anodization from Ti plate for testing degradation of methylene blue (MB). Anodization process was carried out at potentiostatic of 30 V for 1 hour with varying a water dissolved in the range of 10 – 60 wt% in electrolyte which consisted of glycerol and ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F). The TNTs were obtained surface morphology and crystal structure by field emission scanning electron microscope and x-ray diffractometer, respectively. The results showed that TNTs are promoted for condition of water in the range 10 – 30 wt%. Increase of water content in electrolyte affected on increasing diameter of TNTs. Anatase phase structure of the TNTs is determined after annealing in air at 500°C. Finally, the photocatalytic activity of TNTs is tested for degradation of MB. The TNTs for anodization condition at water of 30 wt% showed the highest degradation of MB.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, photocatalytic, anodization

## บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) เป็นสารที่น่าสนใจและมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างประมาณ 3.2 eV จึงทำให้ TiO<sub>2</sub> มีสมบัติโปร่งแสงสูงในช่วงแสงที่ตามองเห็น มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงทนต่อการกัดกร่อนได้ดีและมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี ในปัจจุบันเป็นที่ยอมรับว่า TiO<sub>2</sub> มีศักยภาพสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางไม่ว่าจะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) [Mor, 2006] อุปกรณ์สำหรับตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) [Varghese, 2003] และยังสามารถนำ TiO<sub>2</sub> ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในกระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (photocatalytic) [Sreekantan, 2010] ทั้งนี้ การนำ TiO<sub>2</sub> ไปประยุกต์ใช้งานต้องคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพของ TiO<sub>2</sub> ได้แก่ โครงสร้างผลึก เช่นเฟสอนาเทส รูไทล์ หรือเฟสผสม และพื้นผิวสัมผัสซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพได้สูงขึ้น ในการสังเคราะห์ TiO<sub>2</sub> ให้มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรรูปแบบต่าง ๆ เช่น อนุภาคนาโน (nanoparticle) แท่งนาโน (nanorods) หรือ ท่อนาโน (nanotubes) จึงมีความสำคัญเนื่องจากสามารถเพิ่มประสิทธิภาพต่อการประยุกต์ใช้งานได้ ทั้งนี้ การสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TNTs) สามารถทำได้โดยกระบวนการแอโนไดเซชัน ซึ่งเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำ กระบวนการไม่ซับซ้อน เตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถควบคุมพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้ง่าย กระบวนการแอโนไดเซชันทำได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) เป็นส่วนประกอบ ซึ่งเป็นกรดแก่โดยมี pH อยู่ที่ 2-4 ทำให้ได้โครงสร้างของ TNTs ที่มีความยาวไม่มาก เนื่องจากการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดสูง (H<sup>+</sup> มีปริมาณมาก) ทำให้ TiO<sub>2</sub> ที่เกิดบนแผ่น Ti จะเกิดการละลายทางเคมีอย่างรวดเร็ว [Zwilling, 1999] แต่เมื่อสังเคราะห์ในสารละลายที่

เป็นกลางจะสามารถทำให้ท่อมีลักษณะยาวมากกว่าในสารละลายที่เป็นกรด [Macak, 2005] เช่น ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) และพบว่าประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ TNTs มีลักษณะการวางตัวของท่ออย่างเป็นระเบียบ [Ghicov, 2005] โดยเฉพาะเมื่อใช้ร่วมกับกลีเซอรอลซึ่งพบว่ามีค่าอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อความกว้างของปากท่อสูง (aspect ratio) ที่สูงถึง 150 ทำให้ได้พื้นที่ผิวสัมผัสสูง เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยแท่งแม่เหล็กโดยส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบไปด้วยโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) รวมกับโซเดียมฟลูออไรด์ ( $\text{NaF}$ ) หรือเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) รวมกับ  $\text{NH}_4\text{F}$  รวมกับน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [Macak, 2006] การปั่นสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้มีผลต่อการเกิดจำนวนรูและการเกิดท่อให้มากยิ่งขึ้น [Mohapatra, 2007] ทั้งนี้ จากรายงานวิจัยใช้ความต่างศักย์ในการแอโนไดซ์เพียง 20 V พบว่าได้โครงสร้างของท่อ TNTs มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) แต่ถ้าใช้ความต่างศักย์ที่ 30 V หรือมากกว่านั้นจะได้ลักษณะที่เป็นโครงสร้างของท่อเป็นแบบโครงสร้างผลึกเฟสอานาเทส ในงานวิจัยนี้ คณะผู้วิจัยได้สนใจศึกษาการเตรียม TNTs จากแผ่นไทเทเนียมโดยวิธีแอโนไดซ์เซชันโดยทำการศึกษาผลของสัดส่วนปริมาณน้ำและกลีเซอรอลต่อลักษณะการเกิดท่อ การจัดเรียงตัว ตลอดจนนำไปตรวจสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาตัวแสง โดยทดสอบการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด

### วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

แผ่นไทเทเนียม (Ti) มีความบริสุทธิ์ 99.6% หนา 0.125 mm ขนาด  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  จากนั้นนำไปล้างทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ตามด้วยโพรพานอล (2-propanol) และอะซิโตน (acetone) ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกอย่างละ 15 min เป่าให้แห้งก่อนนำไปแอโนไดซ์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยเงื่อนไขตามตารางที่ 1 โดยนำแผ่น Ti ต่อเข้ากับขั้วแอโนดและแผ่นตะกั่วต่อเข้ากับขั้วแคโทดในบีกเกอร์ที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ปริมาณ 50 mL จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสตรง (DC) 30 V ตลอดการทดลองเป็นเวลา 1 hr หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปล้างน้ำปราศจากไอออนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 s เพื่อเปิดผิวหน้าของท่อ หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปวิเคราะห์พื้นผิวและลักษณะท่อของ TNTs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission-Scanning Electron Microscope; FE-SEM) บริษัท JEOL รุ่น JSM-7800 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) รุ่น Rigaku, TTRAX III, 18kW วิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลู ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer) บริษัท Thermo Scientific รุ่น Evolution 600

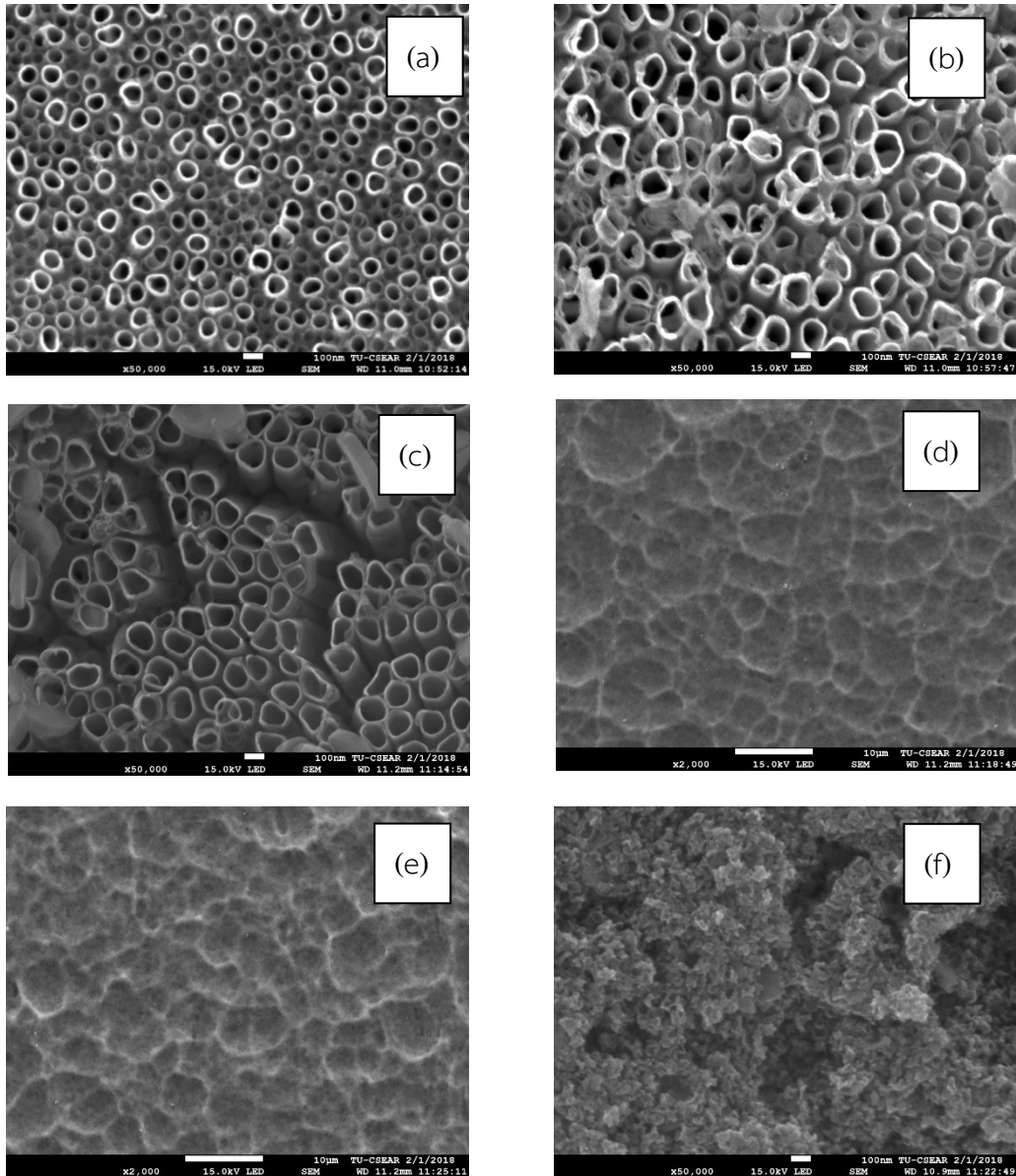
**ตารางที่ 1** สัดส่วนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการแอนโนไดเซชันที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า 30 V นาน 1 hr

| สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (30 mL) |                               |               |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------|
| สารละลายกลีเซอรอล<br>(wt %)   | แอมโมเนียมฟลูออไรด์<br>(wt %) | น้ำ<br>(wt %) |
| 87.5                          |                               | 10            |
| 77.5                          |                               | 20            |
| 67.5                          | 2.5                           | 30            |
| 57.5                          |                               | 40            |
| 47.5                          |                               | 50            |
| 37.5                          |                               | 60            |

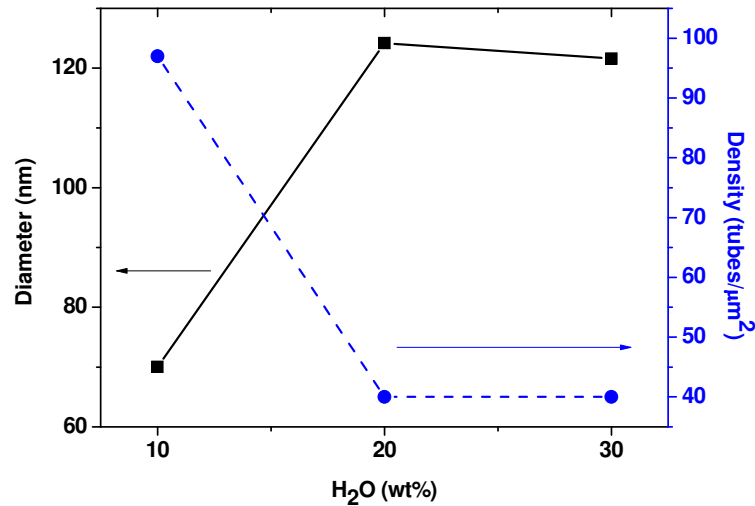
## ผลการวิจัยและการวิจารณ์

### 1. ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 1 แสดงภาพถ่ายจาก FE-SEM โดยทำการถ่ายด้านบนของโครงสร้าง TNTs ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าลักษณะของท่อที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีปริมาณ  $H_2O$  ต่างกันจะเห็นลักษณะของท่อแยกออกจากกันอย่างชัดเจนที่เงื่อนไข  $H_2O$  เท่ากับ 10 และ 20 wt% ส่วนเงื่อนไข  $H_2O$  เท่ากับ 30 wt% ลักษณะท่อจะรวมกลุ่มกัน โดยมีการเรียงตัวของท่ออย่างไม่เป็นระเบียบ เมื่อวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าเป็น  $65.86 \pm 12.91$   $106.73 \pm 26.12$  และ  $103.20 \pm 25.90$  nm ที่ปริมาณ  $H_2O$  เพิ่มขึ้นจาก 10 20 และ 30 wt% ตามลำดับแสดงดังภาพที่ 2 โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุดที่ปริมาณ  $H_2O$  เท่ากับ 20 wt% เมื่อเพิ่มปริมาณ  $H_2O$  เป็น 40 50 และ 60 wt% พบว่าโครงสร้างท่อเกิดการพังทลาย เนื่องจากปริมาณไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีมากขึ้นโดยเฉพาะออกไซด์ที่เข้าไปฟอร์มกับ Ti กระบวนการแอนโนไดเซชันทำได้เพียงปรับปรุงพื้นผิวให้เป็นออกไซด์ที่มีความขรุขระ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของจำนวนท่อจะมีค่าลดลงจาก 97 เป็น 40 และ 40 tubes/ $\mu m^2$  ตามปริมาณ  $H_2O$  ที่เพิ่มขึ้น โดยจะเห็นว่าเมื่อความหนาแน่นของท่อลดลงเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะเพิ่มขึ้น ท่อมีขนาดกว้างขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ  $H_2O$  ไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของ  $H_2O$  จะมากขึ้น ทำให้ไปช่วยเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการแอนโนไดเซชันให้ฟลูออไรด์ไอออนสามารถกัดออกไซด์ให้เป็นลักษณะช่องว่างที่มีขนาดใหญ่ทำให้ท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากขึ้น



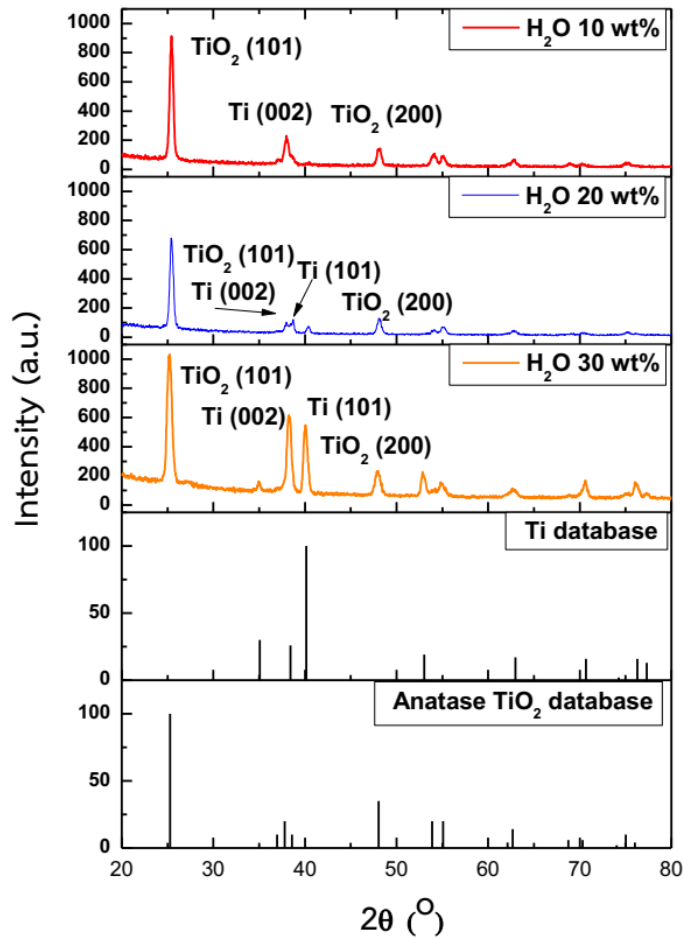
ภาพที่ 1 ภาพถ่าย FE-SEM หลังการแอโนไดเซชันแผ่น Ti (a) – (f)  
ที่ปริมาณน้ำ 10 – 60 wt% ตามลำดับ



ภาพที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของ TNTs กับปริมาณ H<sub>2</sub>O ในช่วง 10 – 30 wt%

## 2. โครงสร้างผลึกของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวอย่าง TNTs ภายหลังจากการอบที่อุณหภูมิ 500 °C ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 3 พบว่าเกิดพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างผลึกตรงกับ TiO<sub>2</sub> เฟสอนาเทสที่มีมุม 2θ เท่ากับ 25.28 และ 48.05 องศา ตรงกับระนาบ (101) และ (200) ตามลำดับ โดยมีพีคระนาบ (101) เป็นพีคหลัก เมื่อพิจารณาความเข้มของพีค XRD จะพบว่า TNTs ที่เงื่อนไขปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 30 wt% จะมีค่าสูงสุดใกล้เคียงกับเงื่อนไข 10 wt% และต่ำสุดที่ปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 20 wt% และในทั้ง 3 เงื่อนไขของปริมาณ H<sub>2</sub>O ยังพบพีคของ Ti ปรากฏอยู่ โดยเฉพาะที่เงื่อนไข H<sub>2</sub>O เท่ากับ 30 wt% ปรากฏอย่างชัดเจนกว่าเงื่อนไขอื่น เนื่องจากลักษณะของท่อที่มีขนาดใหญ่และเกิดรวมกลุ่มกัน และเงื่อนไขของการแอนโนไดเซชันด้วยเวลาเพียง 1 hr ยังมีส่วนด้านล่างท่อที่เป็นชั้นของ Ti อยู่



ภาพที่ 3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ TNTs ภายหลังจากอบภายใต้เงื่อนไขการแอโนไดเซชันด้วย ปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 10 20 และ 30 wt%

### 3. การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

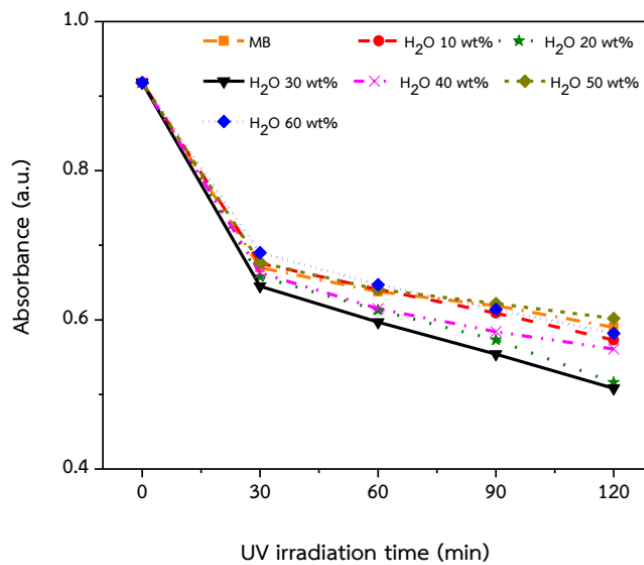
ในการตรวจสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะใช้สารละลายเมทิลีนบลูเป็นสารอินทรีย์มาตรฐานในช่วงที่มีความสัมพันธ์ของความเข้มข้นกับค่าการดูดกลืนเชิงเส้นตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ตโดยนำตัวทั้งหมดขนาด 1 x 1 cm<sup>2</sup> จุ่มในสารละลายเมทิลีนบลูปริมาณ 10 mL ที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 10 ppm และวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดที่ค่า 663 nm ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4 พบว่า TNTs ที่เงื่อนไขปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 30 wt% แสดงค่าการดูดกลืนต่ำสุด จากข้อมูลในภาพที่ 4 สามารถนำมาคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดังสมการที่ (1) โดยพิจารณาที่เวลาในการฉาย UV เท่ากับ 120 min เทียบกับที่เวลาเริ่มต้น

$$\% \text{ degradation} = \left[ \frac{A_0 - A_{\tau=120}}{A_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

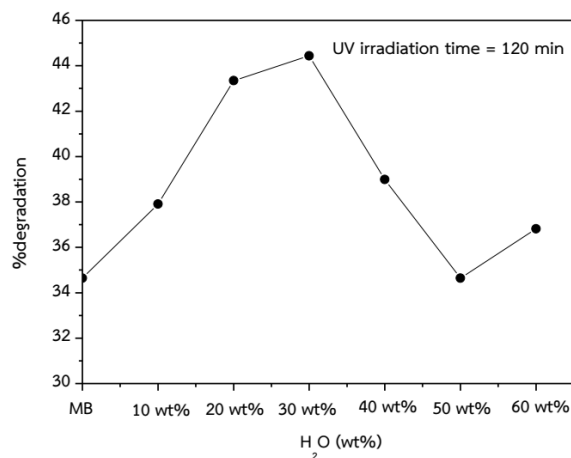
เมื่อ A<sub>0</sub> คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูเริ่มต้น (ที่เวลา τ = 0)

A<sub>τ</sub> คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลู (ที่เวลา τ = 120 min)

ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 5 พบว่า เจือจาง  $H_2O$  เท่ากับ 30 wt% มีการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด รองลงมาเป็น TNTs ที่  $H_2O$  เท่ากับ 20 และ 10 wt% เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของ  $TiO_2$  เฟสอนาเลสจะพบว่าถึงแม้ความเป็นผลึกจะน้อยกว่า กรณีของ  $H_2O$  เท่ากับ 20 wt% เทียบกับ 10 wt% แต่โครงสร้างที่เป็นท่อใหญ่กว่าจะย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูได้ดีกว่า เมื่อพิจารณาที่ขนาดท่อใกล้เคียง คือ เจือจาง  $H_2O$  เท่ากับ 20 และ 30 wt% จะเห็นว่าความเป็นผลึกของ TNTs ที่  $H_2O$  เท่ากับ 30 wt% มีค่าการย่อยสลายดีกว่าทำให้สามารถสรุปได้ว่า TNTs ที่เจือจาง  $H_2O$  เท่ากับ 30 wt% มีความเหมาะสมสุด



ภาพที่ 4 ค่าการดูดกลืนสารละลายเมทิลีนบลู ที่ใส่และไม่ใส่ TNTs ของภายใต้การฉายแสง (UV) ที่ช่วงเวลา 0 30 60 90 และ 120 min



ภาพที่ 5 กราฟความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลู ที่เวลาในการฉายแสง UV เท่ากับ 120 min ของตัวอย่างทั้งหมด