

ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน

Morphological Parameter of Nanotube TiO₂ Thin Films via Anodization Method

วนิดา ลำพล¹, มนตรี เอี่ยมพานากิจ², จรรย์ ศรีธาราธิคุณ³ และ ชีวิตา สุวรรณชวลิต^{1*}
Vanida Lumpol¹, Montri Aiempanakit², Jaran Sritharathikhun³ and Cheewita Suwanchawalit^{1*}

Received: 29 May 2019, Revised: 15 July 2019, Accepted: 27 September 2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันจากฟิล์มบางไทเทเนียมที่เตรียมด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของท่อควบคุมด้วยตัวแปรดังนี้ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ร้อยละ 0.4-1.4 โดยมวล ปริมาณน้ำร้อยละ 1-4 โดยมวล และความต่างศักย์ 20-50 โวลต์ ลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าการเผาฟิล์มด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำให้เกิดผลึกอะนาเทส ผลจากเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์พบว่าองค์ประกอบธาตุของฟิล์มประกอบด้วยธาตุไทเทเนียม ออกซิเจน ฟลูออรีน อินเดียม ดีบุกและคาร์บอน เมื่อนำมาตรวจสอบหุ้ฟังก์ชัน ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี แสดงแถบการยืดของพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจน ซึ่งเป็นพันธะของไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลของภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นท่อนาโนซึ่งขนาดและความยาวของท่อ

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อำเภอเมือง จังหวัดนครปฐม 73000

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Muang, Nakhon Pathom 73000, Thailand.

² ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อำเภอเมือง จังหวัดนครปฐม 73000

² Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Muang, Nakhon Pathom, 73000, Thailand.

³ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ อำเภอลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

³ National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Khlong Luang, Pathum Thani, 12120, Thailand.

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (Corresponding author, e-mail): suwanchawalit_c@su.ac.th

ขึ้นกับความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ปริมาณน้ำและความต่างศักย์ จากการศึกษาผลของตัวแปรดังกล่าว พบว่าที่สภาวะแอมโมเนียมฟลูออไรด์เข้มข้นร้อยละ 0.8 โดยมวล ปริมาณน้ำร้อยละ 1 โดยมวล และความต่างศักย์ 30 โวลต์ ได้ท่อที่มีความยาว 763 นาโนเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อเท่ากับ 38 นาโนเมตร ซึ่งได้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความยาวมากที่สุดและสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นฟิล์ม

คำสำคัญ: ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์, กระบวนการแอนโนไดเซชัน, ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์

ABSTRACT

In this research, TiO₂ nanotubes were fabricated by anodization method using titanium thin films deposited onto ITO substrates by DC magnetron sputtering technique as the Ti source. Diameter and length of TiO₂ nanotubes were controlled by parameters including ammonium fluoride (NH₄F) at 0.4-1.4 wt%, water content at 1-4 wt% and power voltage at 20-50 V. The nanotube TiO₂ films were established by scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Fourier-Transformed Infrared spectrophotometry (FTIR) techniques. XRD pattern data exhibited anatase phase when TiO₂ nanotube were annealed at 400 °C for 3 hrs. The XPS results revealed complement of Ti, O, F, Sn, In and C. The FT-IR spectrum exhibited the characteristic bands of the TiO₂, indicating Ti-O stretching mode. On the SEM images, average diameter and length of TiO₂ nanotubes depend on ammonium fluoride, water content and on power voltage, with optimal condition of TiO₂ nanotubes being at 0.8 wt% ammonium fluoride, 1 wt% water and power voltage at 30 V. TiO₂ nanotubes with diameter 38 nm and length 763 nm could be used as dye sensitized solar cell.

Key words: nanotube TiO₂, anodization process, TiO₂ thin films

บทนำ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นสารที่มีช่องว่างแถบพลังงานสูง 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าดัชนีหักเหแสงที่สูงและทนต่อปฏิกิริยาเคมี (Aiempanakit *et al.*, 2016) ดังนั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถประยุกต์ใช้กับงานได้หลายแบบ เช่น เซนเซอร์ (Kim *et al.*, 2015) การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Chen *et al.*, 2010) และเซลล์แสงอาทิตย์แบบสี

So *et al.*, 2015) สำหรับงานวิจัยด้านเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีข้อมไวแสงได้พัฒนาประสิทธิภาพของเซลล์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างต่างๆ เช่น อนุภาคนาโน (nanoparticle) (Kim *et al.*, 2015) ลวดนาโน (nanowire) (Yu *et al.*, 2013) แท่งนาโน (nanorod) (Wang *et al.*, 2014) และท่อนาโน (nanotube) (Mohammadpour and Moradi, 2015) ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide nanotubes: TNTs) นิยมใช้เป็นขั้วแอโนดเนื่องจากรูปร่างของท่อที่มีความเป็นระเบียบสูง มีคุณสมบัติ

ส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์ได้เร็วกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์แบบอนุภาคนาโน (Zhu *et al.*, 2007; Hossain *et al.*, 2017) ทำให้ประสิทธิภาพของการนำไปใช้งานดีขึ้นสำหรับการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นขั้วแอโนดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีอ้อมไวแสงสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น โพลีเมอร์มอลไฮโดรเทอร์มอล และแอโนไดเซชัน ซึ่งวิธีที่นิยมเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จากแผ่นบางไทเทเนียมด้วยวิธีแอโนไดเซชัน (Macak *et al.*, 2005; Roy *et al.*, 2010; Shankar *et al.*, 2007) เนื่องจากเป็นวิธีที่เตรียมได้ง่ายไม่ต้องเตรียมที่อุณหภูมิสูงและที่สำคัญสามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ด้วยตัวแปรต่างๆ เช่น ความต่างศักย์ (Kim *et al.*, 2014) ปริมาณน้ำ (Wei *et al.*, 2010) และความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Haring *et al.*, 2012)

ในงานวิจัยนี้ศึกษาสภาวะการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์จากฟิล์มบางไทเทเนียมที่เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยกระบวนการแอโนไดเซชัน โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ได้แก่ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ปริมาณน้ำและความต่างศักย์เพื่อใช้ในการประยุกต์กับงานต่างๆ เช่น ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีอ้อมไวแสง

วิธีดำเนินการวิจัย

1. วัสดุและสารเคมีที่ใช้

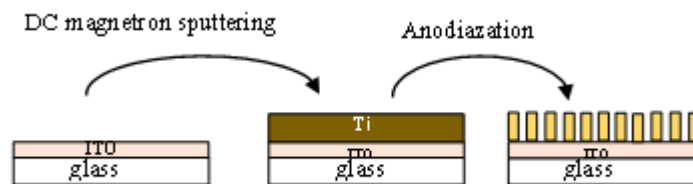
เอทิลีนไกลคอล ($C_2H_6O_2$, Fisher) น้ำกลั่น (Barnstead EASYpure II, USA) และ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F , Merck) สารเคมีทั้งหมดใช้เกรดวิเคราะห์และเตรียมที่อุณหภูมิห้อง

2. การเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียม

การเตรียมฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงลำดับขั้นตอนดังภาพที่ 1 ฟิล์มบางไทเทเนียมสามารถเตรียมด้วยเทคนิคซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงโดยใช้เป้าโลหะไทเทเนียมบริสุทธิ์ร้อยละ 99.995 และใช้กระจกนำไฟฟ้าขนาด 2.50×3.00 ซม. เป็นขั้วสเตรต จากนั้นปรับความดันของระบบให้เป็นสูญญากาศที่ 5×10^{-5} มิลลิบาร์ ปลดปล่อยแก๊สอาร์กอนที่มีอัตราการไหลอยู่ที่ 15 sccm (standard cubic centimeters per minute) โดยคุมความดันของระบบอยู่ที่ 1×10^{-3} มิลลิบาร์ ในการใช้เทคนิคซีแมกนีตรอนสปีดเตอริงนี้จะใช้กำลังไฟอยู่ที่ 200 วัตต์ ใช้เวลาเคลือบนาน 500 วินาที จะได้ฟิล์มบางไทเทเนียมที่หนาประมาณ 1 ไมโครเมตร

3. การเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

เตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอโนไดเซชันโดยใช้ไทเทเนียมฟิล์มขนาด 2.50×1.00 ซม. เป็นขั้วแอโนด โลหะแพลตทินัมเป็นขั้วแคโทดให้ระยะห่างของขั้วอยู่ที่ 3.00 ซม. และใช้เอทิลีนไกลคอลผสมกับน้ำและแอมโมเนียมฟลูออไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นให้ความต่างศักย์กับระบบในการหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยศึกษาผลของความต่างศักย์ ผลของปริมาณน้ำและผลของความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ซึ่งสรุปสภาวะดังตารางที่ 1 หลังจากทำการแอโนไดเซชันแล้วให้ทำความสะอาดด้วยเครื่องทำความสะอาดที่ไซ้คลื่นความถี่สูง ในน้ำเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนและนำฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ($^{\circ}C$) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอโนไดเซชัน

ตารางที่ 1 สภาพที่ใช้ในการศึกษาการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอโนไดเซชัน

สภาวะ	ตัวแปรควบคุม
ความต่างศักย์	- ความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์
- 20 โวลต์	- 30 โวลต์
- 40 โวลต์	- 50 โวลต์
- ความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ร้อยละ	- ความต่างศักย์ 30 โวลต์
- 0.4 โดยมวล	- 0.8 โดยมวล
- 1.2 โดยมวล	- 1.4 โดยมวล
ปริมาณน้ำ ร้อยละ	- ความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์
- 1 โดยมวล	- 2 โดยมวล
- 3 โดยมวล	- 4 โดยมวล
	- ความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ร้อยละ 0.8 โดยมวล
	- ความต่างศักย์ 30 โวลต์

4. การตรวจสอบลักษณะฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากสภาวะต่างๆ นำมาตรวจสอบรูปร่างของท่อด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy : SEM, TESCAN model MIRA3 and FE-SEM, JSM-7001F) วิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS, Kratos Analytical Ltd. AXIS Ultra DLD) ในการตรวจวัดหมู่ฟังก์ชันใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี (Fourier-transformed infrared : FT-IR, Perkin Elmer

Spectrum Bx spectrophotometer) ใช้ในโหมด Attenuated total reflectance (ATR) และใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD, Rigaku MiniFlex II X-Ray diffractometer with Cu K_{α} สแกนจาก 10° - 60° (2θ) อัตราเร็วในการตรวจวัด 1.000 deg/min ในการตรวจสอบผลึกอะนาเทส

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. ผลการตรวจสอบลักษณะของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

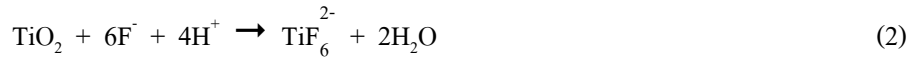
กลไกในการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการแอโนไดเซชันเกิดผ่านกระบวนการดังนี้

(I) ปฏิกริยาออกซิเดชันของโลหะไทเทเนียมภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้า (Field-assisted oxidation)



(II) การละลายของออกไซด์ภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้า (Field-assisted etching)

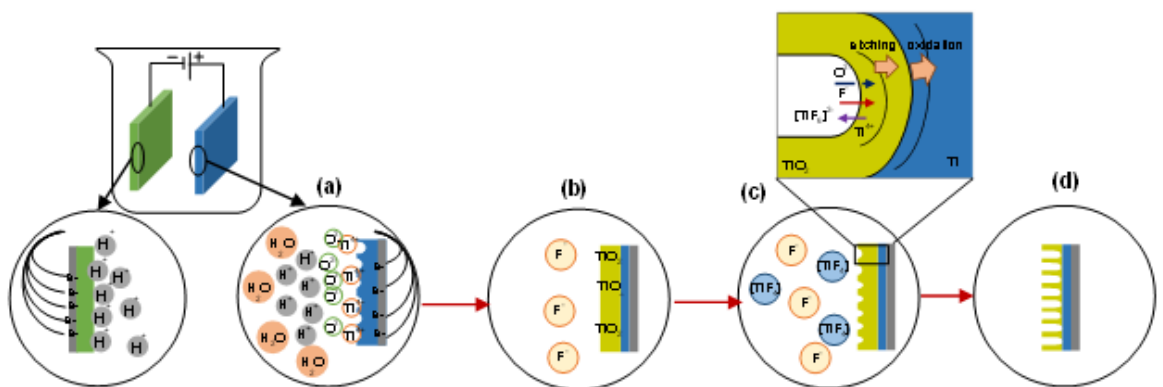
(III) เกิดปฏิกิริยาการกัดเซาะชั้นออกไซด์โดยไอออนฟลูออไรด์ (Chemical dissolution)



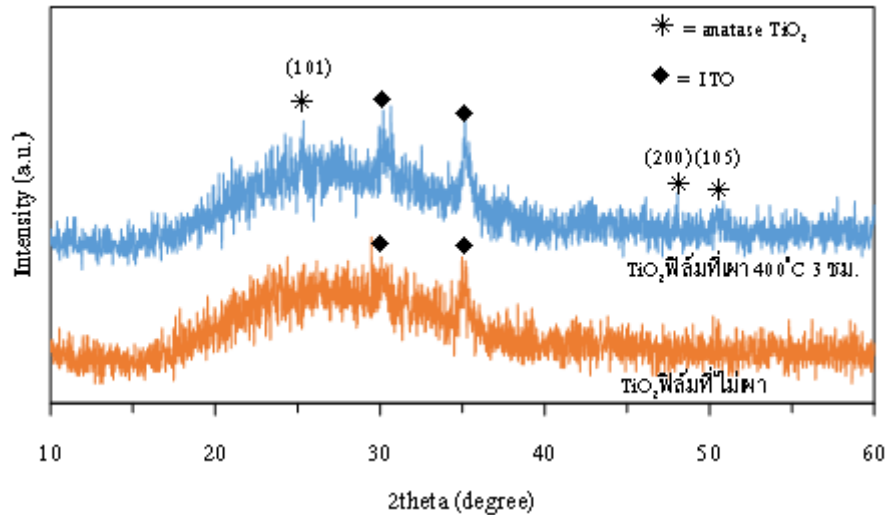
ในการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างโลหะไทเทเนียมและออกซิเจนในสารละลายทำให้เกิดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบที่ผิวของโลหะไทเทเนียมเนื่องจากพันธะ Ti-O ดังภาพ 2 (a, b) ซึ่ง Ti-O เป็นพันธะที่ไม่แข็งแรงจึงทำให้ ไอออนฟลูออไรด์สามารถเกิดปฏิกิริยากัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ ดังภาพ 2 (c) ส่งผลให้มีรูพรุนขนาดเล็กบนผิวของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้เกิดการแข่งขันกันระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะไทเทเนียม (I) และกระบวนการกัดเซาะชั้นออกไซด์โดยไอออน

ฟลูออไรด์ (III) ทำให้เกิดการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสม่ำเสมอส่งผลให้เกิดเป็นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเท่ากันกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ (Aiempanakit *et al.*, 2019; ศรชล, 2554)

จากผลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา พบว่าฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผาในอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เปลี่ยนโครงสร้างจากออสถุฐานไปเป็นออร์โธนาทส



ภาพที่ 2 กระบวนการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (a) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด (b) เกิดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบบนโลหะไทเทเนียม (c) เกิดปฏิกิริยาการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ (d) เกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ภาพนี้ดัดแปลงจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Ge *et al.*, 2016; Rho *et al.*, 2015)



ภาพที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาและไม่ผ่านการเผา

ฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากการแอนโนไดเซชันถูกนำมาตรวจสอบองค์ประกอบธาตุภายในด้วยเทคนิค XPS แสดงดังภาพ 4a ซึ่งประกอบด้วยธาตุ ไทเทเนียม ออกซิเจน ฟลูออรีน ดิบุก อินเดียม และคาร์บอน เมื่อวิเคราะห์ที่ธาตุไทเทเนียม ดังภาพที่ 4b พบว่ามีพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) คือ 464 และ 458 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของธาตุไทเทเนียมที่สร้างพันธะเป็นสารประกอบไทเทเนียมเตตระฟลูออไรด์ (TiF_4) (Limcharoen *et al.*, 2012) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Larsson *et al.*, 1996) ตามลำดับ วิเคราะห์ธาตุออกซิเจน ดังภาพที่ 4c พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยว คือ 530 531 532 และ 532 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของธาตุออกซิเจนที่มาจากสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ (Larsson *et al.*, 1996) ดิบุกออกไซด์ (Barreca *et al.*, 2000) เอทิลีนไกลคอล (Gonzalez-Torres *et al.*, 2014) และน้ำ (Yamamoto *et al.*, 2008) ตามลำดับ วิเคราะห์ธาตุ ฟลูออรีน ดังภาพที่ 4d พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยว คือ 685 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นตำแหน่ง

ของธาตุฟลูออรีนเป็นตำแหน่งที่มาจากสารประกอบไทเทเนียมเตตระฟลูออไรด์ (Sultana *et al.*, 2008) ส่วนผลการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ดังภาพที่ 4e แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) และพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H) ที่พลังงาน 285 อิเล็กตรอนโวลต์ พันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮดรอกซิล (C-OH) ที่พลังงาน 286 อิเล็กตรอนโวลต์ พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) ที่พลังงาน 288 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของสารประกอบเอทิลีนไกลคอล (Wang *et al.*, 2017) จากผลของ XPS เป็นการยืนยันได้ว่าการทำแอนโนไดเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมสามารถเกิดเป็นสารประกอบไทเทเนียมไดออกไซด์ได้และนอกจากนั้นยังมีสารประกอบต่างๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น เอทิลีนไกลคอล น้ำ ไทเทเนียมเตตระฟลูออไรด์ ที่อยู่บนฟิล์มอาจเกิดจากการทำความสะอาดออกไม่หมด จึงยังคงเกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

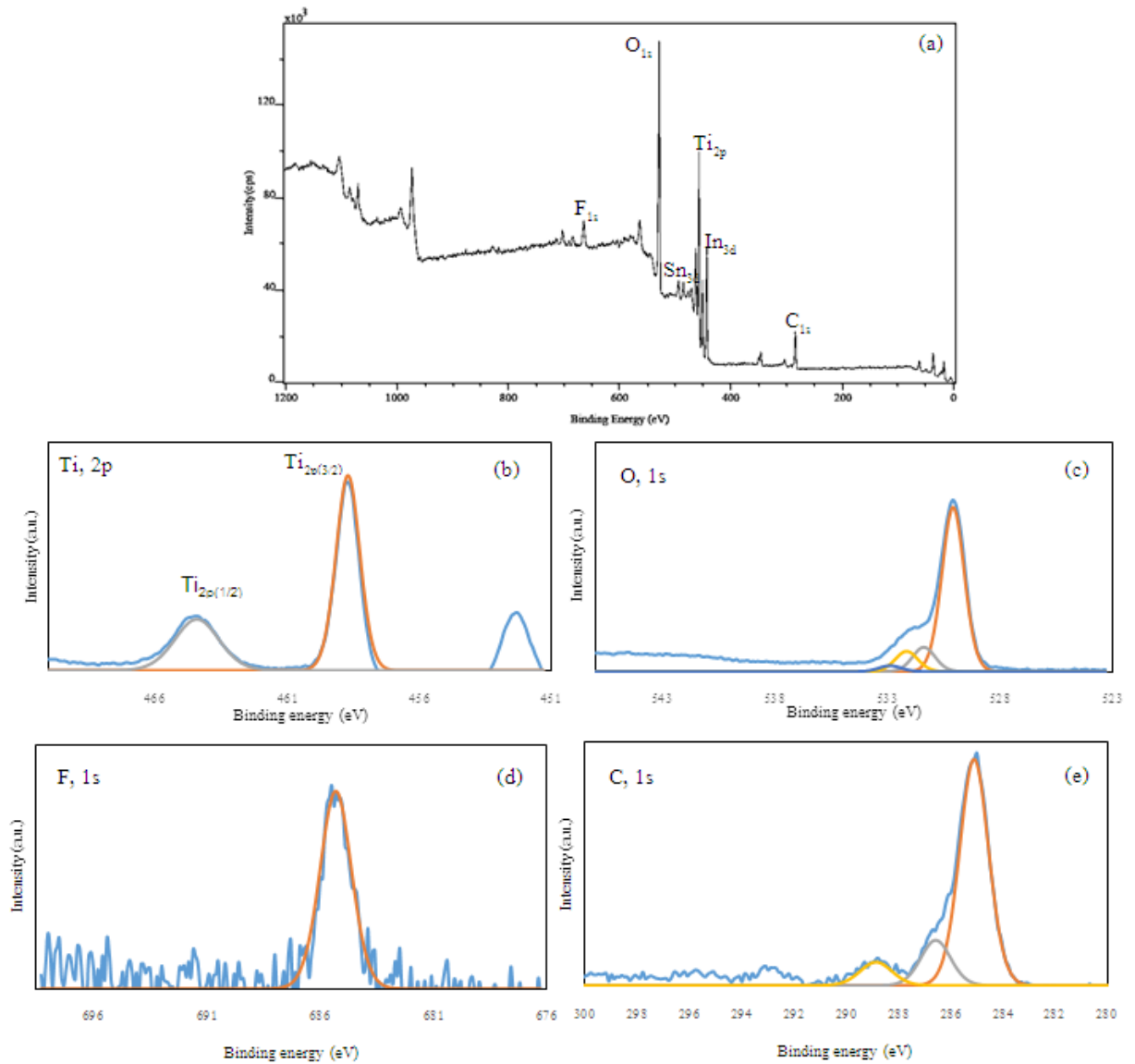
ในการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรเมทรี (FT-IR) ยืนยันการสั่นของพันธะระหว่างไทเทเนียมกับออกซิเจนในช่วงเลขคลื่น 900-400 cm^{-1} (Praveen *et al.*, 2013) และพบการสั่นของพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจน (O-H) ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ในช่วงเลขคลื่น 3600-3000 cm^{-1} (El-Sherbiny *et al.*, 2014; Praveen *et al.*, 2013) นอกจากนี้ยังมีตำแหน่งของสารประกอบอินทรีย์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดจากการกำจัดไม่หมดได้แก่ ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิกและแอลเคน ที่ตำแหน่ง 2926 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน (Praveen *et al.*, 2013) และการสั่นของพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) (Praveen *et al.*, 2013) ที่ตำแหน่ง 1304 cm^{-1} และการสั่นของพันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C-O) ที่ตำแหน่ง 1123 cm^{-1} (Praveen *et al.*, 2013) จากผลการตรวจสอบคุณลักษณะที่กล่าวมาข้างต้นระบุได้ว่าการใช้ฟิล์มบางไทเทเนียมผ่านวิธีการเอโนไลเซชันสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ได้

2. ผลของปัจจัยที่ส่งผลต่อรูปร่างของท่อนาโน

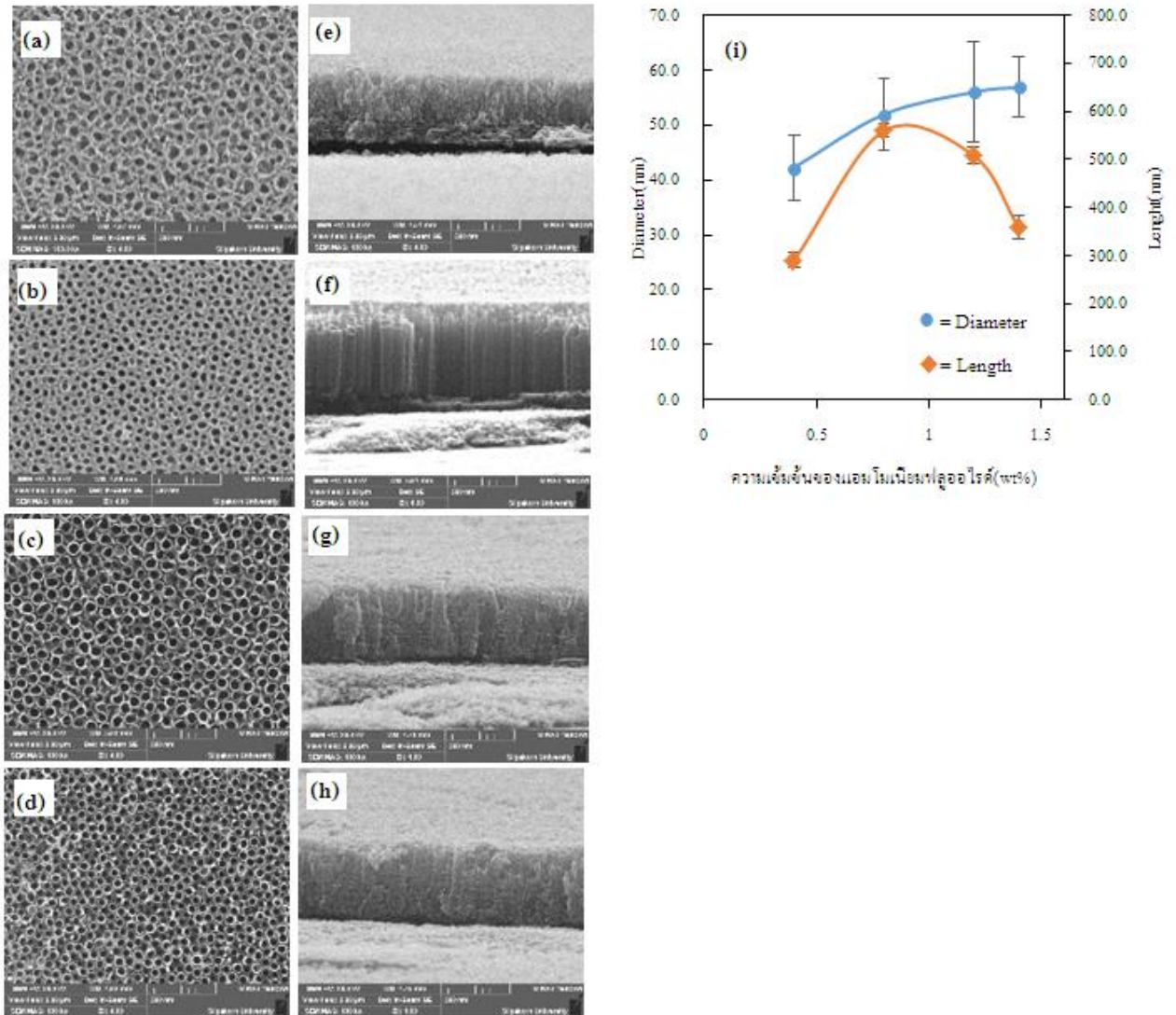
ไทเทเนียมไดออกไซด์

2.1 ผลของความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์

จากการศึกษาผลความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ต่อรูปร่างการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งศึกษาที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.4-1.4 โดยมวล รูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นพิจารณาจากภาพถ่าย SEM ในภาพที่ 5 (a)-(h) แสดงภาพถ่ายของรูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งด้านบนและด้านข้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ จากภาพเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์เข้มข้นร้อยละ 0.4 โดยมวล ไทเทเนียมไดออกไซด์มีรูปร่างเป็นรูพรุนเมื่อความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์เพิ่มขึ้นไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นท่อและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อเพิ่มขึ้นเนื่องจากกระบวนการเกิดท่อนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นกับอัตราการเกิดชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มาจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะไทเทเนียมกับน้ำ และอัตราการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไอออนฟลูออไรด์ที่ทำให้เกิดเป็นท่อ เมื่อความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ต่ำอัตราการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์จึงน้อยส่งผลให้รูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นรูพรุนที่ความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ต่ำ และเมื่อความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์เพิ่มขึ้นอัตราการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการกัดเซาะได้กว้างขึ้นจึงส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นที่ความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์เพิ่มขึ้น (Mohammadpour and Moradi, 2015)



ภาพที่ 4 ผลจากเทคนิค XPS (a) ภาพแสดงองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เผา 400 °C 3 ชม. (b) ภาพแสดงตำแหน่งของธาตุ Ti ที่พบ (c) ภาพแสดงตำแหน่งของธาตุ O ที่พบ (d) ภาพแสดงตำแหน่งของธาตุ F ที่พบ (e) ภาพแสดงตำแหน่งของธาตุ C ที่พบ

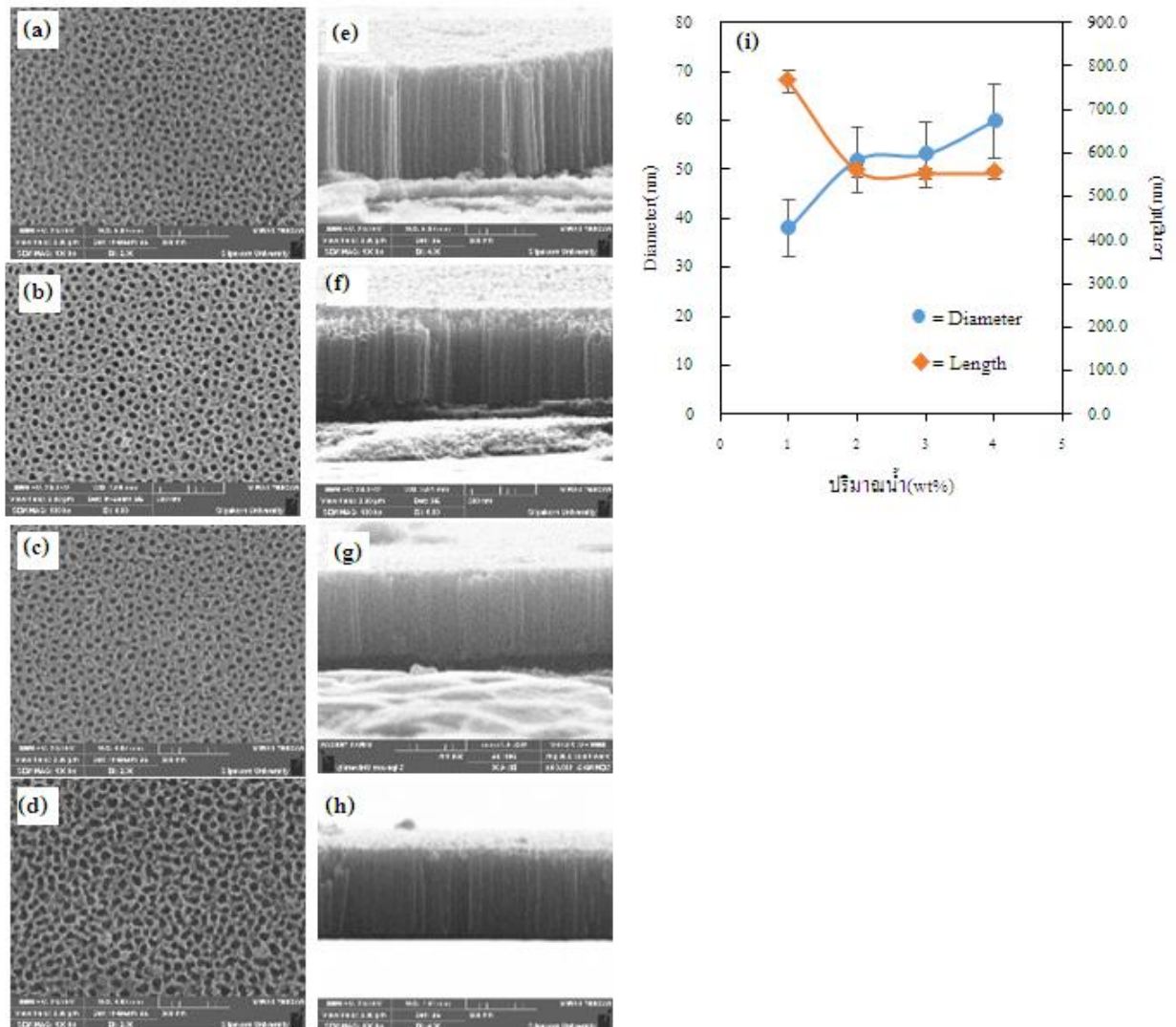


ภาพที่ 5 ผลของความเข้มข้นแอมโมเนียมฟลูออไรด์ที่ส่งผลต่อรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยภาพ (a)-(h) แสดงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของ TiO₂ nanotube ทั้งด้านบนและด้านข้างที่มีความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ต่างกัน ได้แก่ (a) และ (e) ร้อยละ 0.4 โดยมวล (b) และ (f) ร้อยละ 0.8 โดยมวล (c) และ (g) ร้อยละ 1.2 โดยมวล (d) และ (h) ร้อยละ 1.4 โดยมวล ภาพ (i) กราฟแสดงความสัมพันธ์ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์กับเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนและความยาวของท่อนาโน

พิจารณาที่ความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์พบว่าเมื่อความเข้มข้นของฟลูออไรด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.4 - 0.8 โดยมวล ความยาวของท่อนาโนเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นไอออนฟลูออไรด์มากกว่าร้อยละ 0.8 โดยมวล ความยาวของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ส่งผลให้อัตราการกัด

เซาะของชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์บริเวณก้นท่อเพิ่มขึ้นทำให้ความยาวของท่อเพิ่มขึ้นแต่ในขณะเดียวกันความเข้มข้นของไอออนฟลูออไรด์ที่มากเกินไปส่งผลให้เกิดการกัดเซาะบริเวณด้านบนท่อมากขึ้นเช่นเดียวกัน ส่งผลให้เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเกินร้อยละ 0.8 โดยมวล ทำให้ความยาวของท่อลดลง

2.2 ผลของปริมาณน้ำ



ภาพที่ 6 ผลของปริมาณน้ำที่ส่งผลต่อรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยภาพ (a)-(h) แสดงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของ TiO₂ nanotube ทั้งด้านบนและด้านข้างที่มีปริมาณน้ำต่างกัน ได้แก่ (a) และ (e) ร้อยละ 1 โดยมวล (b) และ (f) ร้อยละ 2 โดยมวล (c) และ (g) ร้อยละ 3 โดยมวล (d) และ (h) ร้อยละ 4 โดยมวล ภาพ (i) กราฟแสดงความสัมพันธ์ปริมาณน้ำกับเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนและความยาวของท่อนาโน

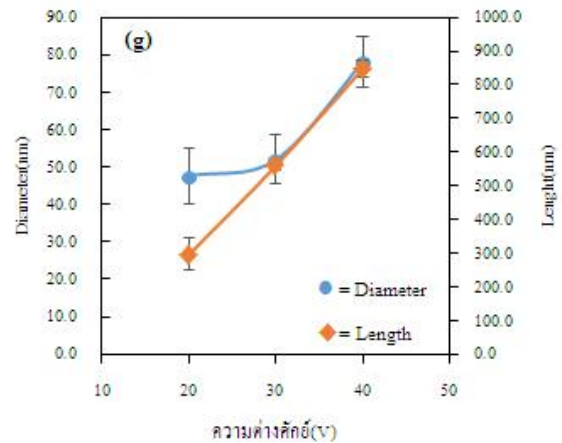
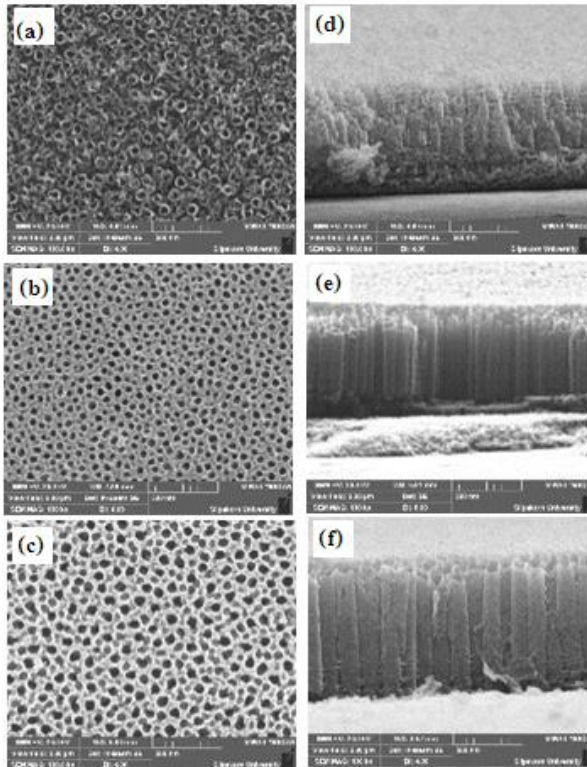
จากการศึกษาผลปริมาณน้ำต่อรูปร่างการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งศึกษาที่ปริมาณน้ำร้อยละ 1 - 4 โดยมวล รูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นพิจารณาจากภาพถ่าย SEM ในภาพที่ 6 (a)-(h) แสดงภาพถ่ายของรูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งด้านบนและด้านข้าง ผลจากภาพ SEM พบว่าที่ปริมาณน้ำน้อยรูปร่างของท่อ

นาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อเล็กและความยาวของท่อสูง เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อใหญ่ขึ้นและความยาวของท่อสั้นลงเนื่องจากการเพิ่มน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมความต้านทาน (IR drop) ลดลง ซึ่งส่งผลต่อความต่าง

ศักยภาพของระบบเพิ่มขึ้นสนามไฟฟ้าภายในระบบจึงเพิ่มขึ้น ซึ่งสนามไฟฟ้าในระบบมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะไทเทเนียมและอัตราการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์โดยไอออนฟลูออไรด์ (Yin *et al.*, 2010) ดังนั้นเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นความหนืดสารละลายลดลง

ไอออนจึงเคลื่อนที่ได้ดีและในขณะเดียวกันอัตราการกัดเซาะและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

2.3 ผลความต่างศักย์



ภาพที่ 7 ผลของความต่างศักย์ที่ส่งผลต่อรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยภาพ (a)-(h) แสดงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของ TiO_2 nanotube ทั้งด้านบนและด้านข้างที่มีความต่างศักย์ต่างกัน ได้แก่ (a) และ (d) 20 โวลต์ (b) และ (e) 30 โวลต์ (c) และ (f) 40 โวลต์ ภาพ (g) กราฟแสดงความสัมพันธ์ความต่างศักย์กับเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนและความยาวของท่อนาโน

จากการศึกษาผลความความต่างศักย์ต่อรูปร่างการเกิดท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งศึกษาที่ความต่างศักย์ 20 - 50 โวลต์ รูปร่างของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นพิจารณาจากภาพถ่าย SEM ในภาพที่ 7 (a)-(f) แสดงภาพถ่ายของรูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความต่างศักย์ 20 - 40 โวลต์ ทั้งด้านบนและด้านข้างของไทเทเนียมไดออกไซด์

ซึ่งที่ความต่างศักย์ 50 โวลต์ พบว่าเกิดการหลุดลอกของโลหะฟิล์มไทเทเนียมจึงไม่แสดงผล จากภาพ SEM เห็นได้ว่าที่ความต่างศักย์ 20 โวลต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยขนาดเล็ก ความยาวของท่อสั้นและไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้นได้เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ขึ้น ความยาวของท่อเพิ่มขึ้นและมีความ

สม่ำเสมอมากขึ้น เนื่องจากความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นทำให้การเคลื่อนที่ของไอออนเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและอัตราการกัดเซาะชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น (Bozkurt Cırak *et al.*, 2017) จึงทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยและความยาวของท่อเพิ่มขึ้นตามความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งให้ผลคล้ายกับงานวิจัยของ Mohammadpour and Moradi (2015) และด้วยเหตุผลที่กล่าวก่อนหน้านี้นี้จึงทำให้ที่ความต่างศักย์ 50 โวลต์เกิดการหลุดของชั้นฟิล์มโลหะไทเทเนียมเนื่องจากไอออนที่เคลื่อนที่เร็วส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วจึงไม่เหมาะสมสำหรับการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนา 1 ไมโครเมตร

สรุป

ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้กระบวนการแอโนไดเซชัน คือ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ปริมาณน้ำและความต่างศักย์ ซึ่งจากผลการทดลองสถานะที่ให้ท่อยาว คือที่สถานะแอมโมเนียมฟลูออไรด์เข้มข้นร้อยละ 0.8 โดยมวล ปริมาณน้ำร้อยละ 1 โดยมวล และความต่างศักย์ 30 โวลต์ได้ท่อที่มีความยาว 763 นาโนเมตร และขนาดของท่อเท่ากับ 38 นาโนเมตร เป็นสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ทุนวิจัยจากโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute Science and Technology, TGIST) ตามสัญญาเลขที่ SCA-CO-2561-6918-TH และศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์

และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่สนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- ศรชล โยริยะ. 2554. ท่อนาโนไทเทเนียม. *เทคโนโลยีวัสดุ* 63: 14-19.
- Aiempanakit, K., Jessadaluk, S., Tongmaha, S., Supati, A., Khemasiri, N., Pornthreeraphat, S., Horprathum, M., Patthanasetakul, V. and Eiamchai, P. 2016. Vertical Alignment TiO₂ Nanotube Based on Ti Film Prepared via Anodization Technique. **Key Engineering Materials** 675: 167-170.
- Aiempanakit, M., Tabtimsri, T., Triamnak, N. and Suwanchawalit, C. 2019. Curcumin modified Titanium Dioxide Nanotubes with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance. **International Journal of Electrochemical Science** 14: 1954-1967.
- Barreca, D., Garon, S., Tondello, E. and Zanella, P. 2000. SnO₂ Nanocrystalline Thin Films by XPS. **Surface Science Spectra** 7: 81-85.
- Bozkurt Cırak, B., Karadeniz, S.M., Kılinc, T., Caglar, B., Ekinci, A.E., Yelgin, H., Kurekci, M. and Cırak, C. 2017. Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages. **Vacuum** 144: 183-189.
- Chen, H., Chen, S., Quan, X. and Zhang, Y. 2010. Structuring a TiO₂-Based Photonic Crystal Photocatalyst with Schottky Junction for Efficient Photocatalysis. **Environmental Science & Technology** 44: 451-455.

- El-Sherbiny, S., Morsy, F., Samir, M. and Fouad, O.A. 2014. Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment. **Applied nanoscience** 4: 305-313.
- Ge, M.Z., Cao, C.Y., Huang, J.Y., Li, S.H., Zhang, S.N., Deng, S., Li, Q.S., Zhang, K.Q. and Lai, Y.K. 2016. Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation applications of TiO₂ nanotube arrays: a review. **Nanotechnology Reviews** 5: 75-112.
- Gonzalez-Torres, M., Olayo, M.G., Cruz, G.J., Gomez, L.M., Sanchez-Mendieta, V. and Gonzalez-Salgado, F. 2014. XPS Study of the Chemical Structure of Plasma Biocopolymers of Pyrrole and Ethylene Glycol. **Advances in Chemistry** 22: 1-8.
- Haring, A., Morris, A. and Hu, M. 2012. Controlling Morphological Parameters of Anodized Titania Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications. **Materials** 55: 1890-1909.
- Hossain, M.A., Oh, S. and Lim, S. 2017. Fabrication of dye-sensitized solar cells using a both-ends-opened TiO₂ nanotube/nanoparticle hetero-nanostructure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 51: 122-128.
- Kim, T.H., Lee, J.W., Kim, B.S., Cha, H. and Nah, Y.C. 2014. Morphological investigation of anodized TiO₂ nanotubes fabricated using different voltage conditions. **Microporous and Mesoporous Materials** 196: 41-45.
- Kim, J.T., Lee, S.H. and Han, Y.S. 2015. Enhanced power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with Li₂SiO₃-modified photoelectrode. **Applied Surface Science** 333: 134-140.
- Larsson, P.O., Andersson, A., Wallenberg, L.R. and Svensson, B. 1996. Combustion of CO and Toluene; Characterisation of Copper Oxide Supported on Titania and Activity Comparisons with Supported Cobalt, Iron, and Manganese Oxide. **Journal of Catalysis** 163: 279-293.
- Limcharoen, A., Pakpum, C. and Limsuwan, P. 2012. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Redeposition from Fluorine-based Plasma Etch on Magnetic Recording Slider Head Substrate. **Procedia Engineering** 32: 1043-1049.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A. and Schmuki, P. 2005. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications** 7: 1133-1137.
- Mohammadpour, F. and Moradi, M. 2015. Double-layer TiO₂ nanotube arrays by two-step anodization: Used in back and front-side illuminated dye-sensitized solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing** 39: 255-264.
- Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S. and Shanmugam, N. 2013. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles-Synthesized via sol-gel route. **Spectrochimica Acta**

- Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 117: 622-629.
- Rho, W.Y., Jeon, H., Kim, H.S., Chung, W.J., Suh, J.S. and Jun, B.H. 2015. Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells for Improving Efficiency: TiO₂ Nanotube Arrays in Active Layer. **Journal of Nanomaterials** 20: 1-17.
- Roy, P., Kim, D., Lee, K., Spiecker, E. and Schmuki, P. 2010. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. **Nanoscale** 2: 45-59.
- Shankar, K., Mor, G.K., Prakasam, H.E., Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A. 2007. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology** 18: 65707-65716.
- So, S., Kriesch, A., Peschel, U. and Schmuki, P. 2015. Conical-shaped titania nanotubes for optimized light management in DSSCs reach back-side illumination efficiencies > 8%. **Journal of Materials Chemistry A** 3: 12603-12608.
- Sultana, T., Georgiev, G.L., Auner, G., Newaz, G., Herfurth, H.J. and Patwa, R. 2008. XPS analysis of laser transmission micro-joint between poly (vinylidene fluoride) and titanium. **Applied Surface Science** 255: 2569-2573.
- Wang, J., Qu, S., Zhong, Z., Wang, S., Liu, K. and Hu, A. 2014. Fabrication of TiO₂ nanoparticles/nanorod composite arrays via a two-step method for efficient dye-sensitized solar cells. **Progress in Natural Science: Materials International** 24: 588-592.
- Wang, Z., Long, P., Feng, Y., Qin, C. and Feng, W. 2017. Surface passivation of carbon dots with ethylene glycol and their high-sensitivity to Fe³⁺. **RSC Advances** 7: 2810-2816.
- Wei, W., Berger, S., Hauser, C., Meyer, K., Yang, M. and Schmuki, P. 2010. Transition of TiO₂ nanotubes to nanopores for electrolytes with very low water contents. **Electrochemistry Communications** 12: 1184-1186.
- Yamamoto, S., Bluhm, H., Andersson, K., Ketteler, G., Ogasawara, H., Salmeron, M. and Nilsson, A. 2008. In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. **Journal of Physics: Condensed Matter** 20: 1-14.
- Yin, H., Liu, H. and Shen, W.Z. 2010. The large diameter and fast growth of self-organized TiO₂ nanotube arrays achieved via electrochemical anodization. **Nanotechnology** 21: 35601-35607.
- Yu, X., Wang, H., Liu, Y., Zhou, X., Li, B., Xin, L., Zhou, Y. and Shen, H. 2013. One-step ammonia hydrothermal synthesis of single crystal anatase TiO₂ nanowires for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A** 1: 2110-2117.

Zhu, K., Neale, N.R., Miedaner, A. and Frank, A.J.
2007. Enhanced Charge-Collection
Efficiencies and Light Scattering in Dye-

Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂
Nanotubes Arrays. **Nano Letters** 7: 69-74.