

ลักษณะเฉพาะอนาเทสเฟสและรูไทลเฟสของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิในการอบแตกต่างกัน

ณพล บุตราช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีการศึกษา 2561 ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี



CHARACTERIZATION OF ANATASE AND RUTILE PHASES OF TIO_2 NANOSTRUCTURES WITH DIFFERRENT THERMAL ANNEALING

NAPON BUTRACH

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE MAJOR IN PHYSICS FACULTY OF SCIENCES UBON RATCHATHANI UNIVERSITY ACADEMIC YEAR 2018 COPYRIGHT OF UBON RATCHATHANI UNIVERSITY

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับความร่วมมือจากหลาย ๆ ฝ่าย ผู้เขียนขอ กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุทธินาถ หนูทองแก้ว ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญา นิพนธ์เล่มนี้ ที่ได้สละเวลาให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ในการดำเนินงาน ตรวจสอบและ แก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ จนลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ท่านคณะกรรมการในการคุมสอบทุกท่านที่ได้สละเวลามาเป็นกรรมการให้ในวัน สอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน ที่ให้คำชี้แนะสิ่งที่เป็นประโยชน์ทำ ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์มากขึ้น ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ที่คอยเป็นกำลังใจและมีน้ำใจคอยให้ความ เอื้อเฟื้อเผื่อแผ่ช่วยเหลือเสมอมา

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่คอยให้กำลังใจและเป็นแรงบันดาลใจจนสามารถ ทำโครงการสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

> ณพล บุตราช ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

เรื่อง :	ลักษณะเฉพาะอนาเทสเฟสและรูไทลเฟสของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่
	อุณหภูมิในการอบแตกต่างกัน
ผู้วิจัย	ณพล บุตราช
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา:	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทธินาถ หนูทองแก้ว
คำสำคัญ	ไทเทเนียมไดออกไซด์, ท่อนาโน, แอโนไดเซชัน, อบด้วยความร้อน

งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาคุณสมบัติโครงสร้างระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ เตรียมได้โดยวิธีการแอโนไดเซชันที่ใช้อุณหภูมิในการอบแตกต่างกัน โดยทำการสังเคราะห์ไทเทเนียม ไดออกไซด์ด้วยวิธีแอโนไดเซชันและใช้วิธีการอบ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการอบคือ 500 °C - 900 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติโครงสร้างระดับนาโนด้วยเครื่องมือต่างๆ คือ Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, and X-ray spectroscopy (XPS) ผลปรากฏว่า แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทำการ วิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ X-ray diffraction (XRD) และ Raman spectra นั้น เป็นการยืนยันว่า โครงสร้างระดับนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิในการอบ 500 °C - 700 °C เป็น เฟสอนาเทสและจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทลที่อุณหภูมิหลังจาก 700 °C นั่นก็คือ 800 °C และ 900 °C

ABSTRACT

TITLE	: CHARACTERIZATION OF ANATASE AND RUTILE PHASES OF TIO $_{\rm 2}$
	NANOSTRUCTURES WITH DIFFERENT THERMAL ANNEALING
AUTHOR	: NAPON BUTRACH
DEGREE	: MASTER OF SCIENCE
MAJOR	: PHYSICS
ADVISOR	: ASST. PROF. SUTTINART NOOTHONGKAW, Ph.D.
KEYWORDS	: TITANIUM DIOXIDE, NANOTUBES, ANODIZATION, THERMAL ANNEALING

TiO₂ nanostructures were prepared by anodization of Ti foils. The TiO₂ nanostructure films were annealed at the temperature range of 500°C to 900°C for 2 h. The morphology, elemental composition, and crystallization of TiO₂ nanostructures were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, and X-ray spectroscopy (XPS), respectively. XRD and Raman spectra results confirm the presence of the anatase phase for TiO₂ nanostructure films which were annealed at 500°C to 700°C. Furthermore, it found that anatase to rutile phase transition occurred at temperature above 700°C

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ			ก
บทคัดย่อภาษาไทย			ข
บทคัดเ	ย่อ	ภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ູ່ນ		ঀ
สารบัญ	ູ່ນູ	าพ	ຈ
บทที่	1	บทนำ	
		1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
		1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
		1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
		1.4 ขอบเขตของการศึกษาค้นคว้า	2
		1.5 สถานที่ทำการวิจัย	2
บทที่	2	ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	
		2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	3
		2.2 กระบวนการทำแอโนไดเซชัน (Anodization)	5
		2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)	6
		2.4 X-Ray Diffraction (XRD)	7
		2.5 Raman spectroscopy	8
_		2.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	9
บทที่ 🛛	3	วัสดุ อุปกรณ์ สารเคมีและวิธีการทดลอง	
		3.1 วัสดุอุปกรณ์	10
		3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	10
		3.3 วิธีการทดลอง	11
บทที่	4	ผลการทดลอง	
		4.1 Field emission scanning electron microscopy (FESEM)	14
		4.2 X-Ray Diffraction (XRD)	15
		4.3 Raman spectroscopy	16
		4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	17
บทที่	5	สรุปและข้อเสนอแนะ	
เอกสาร	รอ้	างอิง	19
ภาคผเ	กาคผนวก		23
ประวัติ	ประวัติผู้วิจัย		29

ঀ

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	
	แบบรูไทล (Rutile)	3
2.2	แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	
	แบบอนาเทส (Anatase)	4
2.3	แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	
	แบบบรูไคต์ (Brookite)	4
2.4	การทำแอโนไดเซชัน (Anodization)	5
2.5	หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	6
2.6	หลักการทำงานของเครื่อง XRD	7
2.7	หลักการทำงานของเทคนิค Raman spectroscopy	8
2.8	หลักการทำงานของเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy	9
3.1	การทำแอโนไดเซชัน (Anodization) ด้วยสารละลายที่เตรียมขึ้นมาเอง	11
4.1	แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชัน	
	เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	12
4.2	แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา	
	2 ชั่วโมงและนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900° ⊂ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	13
4.3	ลักษณะท่อนาโนของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำ	
	แอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900° C	
	เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	14
4.4	ผล XRD ของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชัน	
	เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°⊂	
	เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	15
4.5	ผล Raman spectra ของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำ	
	แอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900 [°] C	
	เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	16
4.6	ผล XPS ที่มีความละเอียดสูงของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์	
	หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ	
	500, 700, 800, 900 [°] ⊂ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	17

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

TiO₂ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) มีแถบช่องว่างพลังงานกว้างคือ (Wide energy bandgap) 3.2 และ 3.0 eV สำหรับโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส (Anatase) และ รูไทล (Rutile) [1-6] ตามลำดับ เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างจึงได้รับรับความสนใจและ ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแสงยูวีในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 380 นาโนเมตร กันอย่าง แพร่หลายหรือแม้แต่นำมาประยุกต์ใช้ในโซล่าเซลล์ (Solar cells) และตัวตรวจจับแก๊ส (Gas sensors) [7-10] นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพ (Physical) ทางเคมี (chemical) และสมบัติทางแสง (Optical properties) ที่ดี [11-13] อีกทั้งไทเทเนียมไดออกไซด์ถูก จัดอยู่ในกลุ่มของสารที่ปลอดภัยไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีความเสถียรภาพต่ออุณหภูมิสูงและมี ต้นทุนการผลิตที่ต่ำ

้ ปัจจุบันนี้ลักษณะโครงสร้างระดับนาโนเมตรของไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกได้รับความสนใจเป็น อย่างมากเช่นเส้นลวดนาโน (Nanowires) แท่งนาโน (Nanorods) หรือท่อนาโน (Nanotubes) [14-17] จากทั้งหมดนี้ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจมากที่สุดเนื่องจากมีอัตราส่วน พื้นที่ผิวต่อปริมาตรมากและลักษณะการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ จึงเหมาะสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ ทำเป็นตัวตรวจวัดแสงยูวี ซึ่งได้มีการรายงานว่ามีความไวสูงและแสดงสมรรถนะที่ดีเมื่อเปรียบกับฟิล์ม ้ไทเทเนียมไดออกไซด์ อย่างไรก็แล้วแต่ปัจจุบันนี้ได้มีนักวิจัยพยายามพัฒนาปรับปรุง TiO₂ nanostructure based UV photodetector [14-19] ให้มีสมรรถนะดีขึ้นโดยการนำมาสร้างเป็น สารประกอบหรือนำมาสร้างเป็นโครงสร้างรอยต่อแบบพี-เอ็น (P-N heterojunctions) [18-20] ร่วมกับสารประกอบอื่น เช่น noble metals หรือโลหะออกไซด์ (Metal oxide, MO) หรือสารกึ่ง ้ตัวน้ำที่มีแถบช่องว่างพลังงานแคบ เช่น FeO2, CdS, CuO, NiO และ WO3 [18-22] เป็นต้น ซึ่งได้มี การรายงานว่า UV photodetector ที่สร้างจาก P-type MO/N-type TiO₂ heterojunctions [20-22] อุปกรณ์จะแสดงความไวสูงและมีสมรรถนะที่ดีกว่า UV photodetector ที่สร้างจากบนฐาน ของ TiO₂ เพียงอย่างเดียว แต่จากการศึกษาพบว่าการศึกษาสมบัติพื้นฐานและความแตกต่างของ เฟสอนาเทสและรูไทลสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ข้างต้นที่ได้กล่าวไว้แล้วนั้นยังมีอยู่น้อย ้ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติพื้นฐานและความแตกต่างของเฟสอนาเทสและรูไทล รวมถึงช่วง อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนเฟส เพื่อจะนำมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวตรวจวัด แสงยูวีต่อไปใน อนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมสารประกอบนาโนของ N-type TiO₂ แบบเฟสอนาเทสและรูไทลที่
 อบด้วยอุณหภูมิตั้งแต่ 500°C – 900°C โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแอโนไดเซชัน (Anodization)

1.2.2 ตรวจสอบลักษณะบ่งชี้โดยเทคนิคต่าง ๆ เช่น X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray spectroscopy (XPS) หรือ Raman spectroscopy

1.2.3 เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้และประสบการณ์สำหรับการเตรียมและสังเคราะห์ TiO₂ แบบ เฟสอนาเทสและรูไทล์ให้กับผู้ที่สนใจเช่น นักศึกษา

1.2.4 เผยแพร่ผลงานวิชาการระดับชาติ/นานาชาติ อย่างน้อย 1 เรื่อง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถถ่ายทอดองค์ความรู้เกี่ยวกับการเตรียมท่อนาโน TiO₂ ด้วยกระบวนการเตรียมแบ บอโนไดเซชันให้กับนักศึกษาระดับปริญญาตรีและปริญญาโท

1.3.2 ผลสำเร็จในการเตรียม TiO₂ nanotubes ที่มีเฟสแบบอนาเทสและรูไทล และการเปลี่ยน
 เฟสระหว่างอนาเทสและรูไทลที่อุณหภูมิการอบอยู่ในช่วง 500°C — 900°C

1.3.3 ทราบถึงสมบัติพื้นฐานของ TiO₂ แบบเฟสอนาเทสและรูไทล

1.3.4 สามารถเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการภายในประเทศหรือต่างประเทศอย่างน้อย 1 เรื่อง

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย

สร้างระบบพัฒนานักวิจัยที่มีประสิทธิภาพเพื่อพัฒนาขีดความสามารถของนักวิจัยและสร้าง นักวิจัยรุ่นใหม่

1.5 สถานที่ทำการวิจัย

ภาควิชาฟิสิกส์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ชีวภาพ และตึกวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย อุบลราชธานี

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N-type ซึ่งได้รับความสนใจจากนักวิจัย เป็นอย่างมากเนื่องจากสมบัติพื้นฐานที่พิเศษและโดดเด่นสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ในตัวตรวจวัด แก็ส (Gas sensors) Dye sensitized solar cells, Hydrogen generation by water photoelectrolysis หรือ อื่น ๆ [1-4] อย่างไรก็แล้วแต่การนำเอาไทเทเนียมไดออกไซด์มา ประยุกต์ใช้มักจะคำนึงถึงความบริสุทธิ์ กระบวนการสังเคราะห์ ลักษณะโครงสร้างผลึก ขนาด คุณสมบัติบริเวณพื้นผิว ดังนั้นสิ่งสำคัญที่สุดคือต้องควบคุมลักษณะพื้นผิว เฟส โครงสร้างของผลึก

2.1.1 โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Structure of Titanium dioxide)

โครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถแบ่งได้ 3 แบบ คือเฟสของรูไทล อนา เทสและบรูไคต์

2.1.1.1 รูไทล (Rutile)

มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล (Tetragonal) เป็นชนิดที่พบมากที่สุดใน ธรรมชาติ มีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิที่สูง



ภาพที่ 2.1 แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) แบบรูไทล (Rutile) [23]

จากภาพที่ 2.1 เป็นการแสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน (Oxygen) และอะตอมไทเทเนียม (Titanium) ภายในโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) 1 unit cell โดยอะตอมของออกซิเจนจะแทนด้วยสีแดง และอะตอมของไทเทเนียมจะแทนด้วยสีเทา

2.1.1.2 อนาเทส (Anatase)

มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล (Tetragonal) เป็นชนิดที่พบในธรรมชาติปาน กลาง หากให้ความร้อนสูงกว่า 915[°]C จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล



ภาพที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) แบบอนาเทส (Anatase) [24]

จากภาพที่ 2.2 เป็นการแสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน (Oxygen) และอะตอมไทเทเนียม (Titanium) ภายในโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) 1 unit cell โดยอะตอมของออกซิเจนจะแทนด้วยสีแดง และอะตอมของไทเทเนียมจะแทนด้วยสีเทา

2.1.1.3 บรูไคต์ (Brookite)

มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) เป็นชนิดที่พบได้น้อยใน ธรรมชาติ มีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำ หากได้รับความร้อนมากกว่า 750°C จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึก เป็นแบบรูไทล



ภาพที่ 2.3 แบบจำลองโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) แบบบรูไคต์ (Brookite) [25]

จากภาพที่ 2.3 เป็นการแสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน (Oxygen) และอะตอมไทเทเนียม (Titanium) ภายในโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) 1 unit cell โดยอะตอมของออกซิเจนจะแทนด้วยสีแดง และอะตอมของไทเทเนียมจะแทนด้วยสีเทา

2.2 กระบวนการทำแอโนไดเซชัน (Anodization) เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ใช้ในการขึ้นรูปท่อนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์



ภาพที่ 2.4 การทำแอโนไดเซชัน (Anodization)

กลไกหลักที่ทำให้เกิดเป็นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นที่ขั้วแอโนดแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน หลักคือ ดังนี้

 (1) การเกิดชั้นฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบอยู่ที่ผิวของโลหะหลังจากที่มีการให้ ศักย์ไฟฟ้าแก่ ระบบปฏิกิริยาของไทเทเนียมไอออน (Ti⁴⁺) ออกซิเจนไอออน (O²⁻) หรือ ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ในอิเล็กโทรไลต์ดังสมการ

$$2H_{2}O \rightarrow O_{2} + 4e^{-} + 4H^{+}$$
(2.1)

$$Ti + O_2 \longrightarrow TiO_2$$
 (2.2)

(2) การเกิดรูพรุนขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนชั้นฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องมาจากสภาวะการละลายทางเคมีของผิวนอกของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ แอมโมเนียม ฟลูออไรด์ (NH₄F) เนื่องจากฟลูออไรด์ไอออน (F⁻) ที่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีคุณสมบัติกัดกร่อน โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกัดกร่อนจะสลายตัวออกมารวมกับฟลูออไรด์ไอออน (TIF₆²⁻) ดังสมการ

$$\mathrm{Ti}^{4+} + 6\mathrm{F}^{-} \longrightarrow \mathrm{TiF}_{6}^{2-} \tag{2.3}$$

$$\Pi F_{6}^{2-} + 2H_{2}O \longrightarrow \Pi O_{2} + 6F^{-} + 4H^{+}$$
(2.4)

(3) เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้ขณะทำแอโนไดเซชันจะทำให้เกิดการสร้างและสลายตัวของชั้น ออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ทำให้รูพรุนขนาดเล็กบนพื้นผิวของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์กลายเป็นรูที่ มีขนาดใหญ่ขึ้น

(4) ในการทำแอโนไดเซชันแบบให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ ระบบจะพยายามปรับตัวเข้าสู่สมดุลโดยชั้น ออกไซด์กั้นขวาง (Barrier oxide layer) จะมีค่าคงที่หรือหนาเท่ากันทั่วพื้นผิวที่ถูกแอโนไดซ์ โดย ปฏิกิริยาออกซิเดชันและการละลายก็จะเป็นไปอย่างสมดุลด้วย เกิดพัฒนาเป็นท่อนาโนไทเทเนียมได ออกไซด์ที่มีขนาดเท่ากันกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นที่ผิว

2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM)

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ10 nm) การเตรียม ตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นต้องที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM ก็ได้ (เพราะไม่ได้ตรวจวัดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง) การสร้างภาพทำได้ โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จาก เครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐาน และรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น



ภาพที่ 2.5 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [26]

2.3.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อน ให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่ม อิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำ อิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพ ที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัส โดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูก กราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจาก อิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็น ภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

2.4 X-Ray Diffraction (XRD)

XRD เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ในกลุ่มนักวัสดุศาสตร์ ธรณีวิทยา โลหะวิทยา เพราะเป็น เครื่องมือที่ใช้ ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ สารประกอบและแร่ ทำให้นักวิทยาศาสตร์กลุ่มนี้ สามารถแยกแยะประเภท และชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติ ว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด หรือ จำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นแร่ชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุม ต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่าง กัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว เปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 2.6 หลักการทำงานของเครื่อง XRD [27]

2.4.1 หลักการทำงานของเครื่อง X-Ray Diffraction

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดย อาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ 2dsin $\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ยิ่งผ่านขั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้เครื่องรับสัญญาณรับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ที่เกิดจากการ เลี้ยวเบนในมุมต่างๆของการทดสอบ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสาร ตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของ ตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

2.5 Raman spectroscopy

เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจยืนยัน เอกลักษณ์ของสาร โดยอาศัยหลักการทางแสง โดยที่สารแต่ละตัวจะมีลักษณะการกระเจิงแสงไม่ เหมือนกัน ข้อดีของเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี คือไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-Destructive) และไม่ ต้องสัมผัสสารโดยตรง สามารถวัดสารผ่านภาชนะบรรจุที่มีลักษณะใส (Transparent) เช่น ขวดแก้ว ใส ขวดพลาสติกใส ถุงพลาสติก ในปัจจุบันนิยม ในปัจจุบันได้มีการนำเอาเทคนิครามานสเปกโทรสโค ปี ไปตรวจยืนยันสาร เช่น สารเสพติด สารระเบิด สารตั้งต้น ฯลฯ เนื่องจากมีความรวดเร็วในการออก ผล และถูกต้อง แม่นยำ



ภาพที่ 2.7 หลักการทำงานของเทคนิค Raman spectroscopy [28]

2.5.1 หลักการของ Raman spectroscopy

ปรากฏการณ์รามานเกิดจากการที่เรายิงแสงเลเซอร์ความเข้มสูงเข้าสู่วัสดุ โมเลกุลในวัสดุจะถูกกระตุ้นแล้วทำให้เกิดการกระเจิงของแสงออกมา ซึ่งเป็นเหตุการณ์ปกติของวัสดุ ทั่วไป โดยแสงที่กระเจิงออกมานี้จะมีค่าความยาวคลื่นเดียวกันกับลำแสงของเลเซอร์ที่มากระตุ้น ใน ที่นี้จะเรียกเสียงนี้ว่าแสงเรย์ไล (Rayleigh scatter) ส่วนลำแสงอีกส่วนที่มีปริมาณน้อยมากจะมี การกระเจิงแสงที่มีความยาวคลื่นต่างออกไปซึ่งเราจะเรียกลำแสงนี้ว่ารามาน (Raman scatter)

2.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

เทคนิค XPS หรือที่รู้จักกันในชื่อ Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ใช้แสงในย่านของ Soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่า พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่า เฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึง สามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการ วิเคราะห์ได้



ภาพที่ 2.8 หลักการทำงานของเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy [29]

บทที่ 3 วัสดุอุปกรณ์ สารเคมีและวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุอุปกรณ์

- 3.1.1 เครื่องจ่ายไฟ (Power supply)
- 3.1.2 สายไฟ (Wire)
- 3.1.3 บีกเกอร์พลาสติก (Plastic beaker)
- 3.1.4 กระปุกพลาสติก (Plastic jar)
- 3.1.5 แผ่นไทเทเนียม (Titanium sheet)
- 3.1.6 แท่งแกรไฟต์ (Graphite)
- 3.1.7 เตาอบ (Oven)
- 3.1.8 เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner)
- 3.1.9 จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
- 3.1.10 เครื่อง FESEM
- 3.1.11 เครื่อง XRD

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 Ethylene glycol (EG)
- 3.2.2 Ammonium fluoride
- 3.2.3 Deionized water
- 3.2.4 Acetone
- 3.2.5 Ethanol

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 ผสมสารละลายโดยใช้ Ethylene glycol (EG) 131.55 กรัม, Ammonium fluoride 0.45 กรัม และ DI water 18 กรัม

3.3.2 ต่อวัสดุอุปกรณ์ต่างๆไว้ดังรูป



ภาพที่ 3.1 การทำแอโนไดเซชัน (Anodization) ด้วยสารละลายที่เตรียมขึ้นมาเอง

3.3.3 ใช้แรงดันไฟของแหล่งจ่ายไฟที่ 30 ∨ และแช่แผ่นไทเทเนียมทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง

3.3.4 เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว นำแผ่นไทเทเนียมที่ได้มาทำความสะอาดด้วย Ultrasonic cleaner ที่ใส่ Deionized water 10 นาที, แช่ใน Acetone 10 นาที, แช่ใน Ethanol อีก 10 นาที และแช่ใน Deionized water 10 นาที แล้วนำไปทำให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

3.3.5 นำไปอบในเตาอบ โดยให้อุณหภูมิของเตาอบอยู่ที่ 500, 700, 800, 900° ⊂ เป็นเวลา
 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.3.6 นำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง FESEM, XRD, Raman spectroscopy และ XPS





ภาพที่ 4.1 a, b, c และ d แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.2 a, b, c และ d แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมงและนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ





ภาพที่ 4.3 a, b, c และ d ลักษณะท่อนาโนของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโน ไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ อาศัยการยิ่งลำอิเล็กตรอนไปกระทบกับพื้นผิวของวัตถุแล้วสะท้อนออกมายังเครื่องรับแล้วแสดง ออกมาเป็นภาพ ดังนั้นเมื่อนำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้จากการทดลองไปทำการตรวจวัดด้วย เทคนิค Field emission scanning electron microscopy (FESEM) จากภาพที่ 4.3 พบว่าที่ อุณหภูมิการอบใน 500°C ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีการจัดเรียงตัวกัน ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างเป็นระเบียบ แต่ในทางกลับกันที่อุณหภูมิในการอบจาก 700°C — 900°C ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความเสียหายเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิในการเผา



ภาพที่ 4.4 ผล XRD ของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการ วิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้ง สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสาร ตัวอย่างจากภาพที่ 4.4 พบว่าแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนการอบด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ จะพบพีคของเฟสอนาเทสที่ (004) และ (105) และจะเกิด การเปลี่ยนแปลงจากเฟสอนาเทส ไปเป็นเฟสรูไทลที่อุณหภูมิในการอบระหว่าง 700°C – 900°C สังเกตได้จากพีคที่ (110), (220), และ (301) เป็นพีคของเฟสรูไทล และพบว่าการเปลี่ยนเฟสอนาเทส เป็นเฟสรูไทล จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิในการเผา 500°C สังเกตได้จากพีคที่ (101), (004), (200), (105), และ (204) เป็นพีคของเฟสอนาเทส และในการแอโนไดเซชันของแผ่นไทเทเนียมไม่พบ ยอดเจือปนต่าง ๆ ในสเปกตรัม XRD แสดงให้เห็นว่าเราได้แผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างบริสุทธิ์

4.3 Raman spectroscopy



ภาพที่ 4.5 ผล Raman spectra ของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำแอโนไดเซชันเป็น เวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

เทคนิค Raman spectroscopy ใช้หลักการตรวจสอบโดยวัดเปรียบเทียบสเปกตรัมการกระเจิง แสงแบบรามาน (Raman Light Scattering) ของวัสดุ หรือสารที่กำลังตรวจสอบกับสเปกตรัมของ สารมาตรฐานที่ได้บันทึกไว้หรือที่มีอยู่แล้วใน ของฐานข้อมูลจากภาพที่ 4.5 พบว่าแผ่นไทเทเนียมได ออกไซด์ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 500°C และ 700°C แสดงให้เห็นถึงสเปกตรัมของรามานที่ สอดคล้องกับเฟสอนาเทสที่พีค ~147, ~395.7, ~516.6, และ ~637.5 cm⁻¹ ในขณะที่สเปกตรัมของ รามานที่อุณหภูมิ 800°C และ 900°C สอดคล้องกับข้อมูลที่สังเกตได้จากสเปกตรัมของเฟสรูไทล์ ที่พีค 445.3, และ 625 cm⁻¹ เพราะฉะนั้นเทคนิค Raman spectroscopy จึงเป็นการยืนยันผลของ เทคนิค XRD

4.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



ภาพที่ 4.6 a และ b ผล XPS ที่มีความละเอียดสูงของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์หลังจากการทำ แอโนไดเซชันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500, 700, 800, 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

เทคนิค XPS ใช้ในการตรวจสอบองค์ประกอบพื้นผิวและสภาวะทางเคมีของโครงสร้างนาโนของ TiO_2 จากภาพที่ 4.5 แสดงสเปกตรัม XPS ระดับหลักของ O1s ก่อนและหลังการอบอุณหภูมิที่ 500 - 900° C ภาพที่ 4.5 (a) แสดงจุดพีคที่พลังงานพันธะ 529.5 eV จุดพีคจะถูกเลื่อนสูงขึ้นเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิการอบเนื่องจากเกิดการสร้างพันธะกันของ Ti - O นอกจากนี้ยอดที่ปรากฏที่ 531.8 eV จะ ถูกกำหนดให้กับสารที่ถูก OH^- ดูดซับบนผิวของ TiO_2 ในสเปกตรัม XPS ของแกนหลักของ Ti2p ดัง แสดงในรูปที่ 4.5 (b) ที่พลังงานพันธะ 457.4 eV และ 463.2 eV ทั้งสองพีคจะถูก เปลี่ยนไปเป็นพลังงานที่สูงขึ้นหลังจากเพิ่มอุณหภูมิการอบของ TiO_2 สามารถกำหนดระดับ $Ti_{2p3/2}^{4+}$ และ $Ti_{2p1/2}^{4+}$ ตามลำดับ

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

โครงสร้างนาโนของไทเท่เนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการแอโนไดเซชันของแผ่นไทเทเนียม โดยวิธีแอ โนไดซ์เป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ เนื่องจากใช้ต้นทุนในการ ทำต่ำ มีวิธีการในการทำไม่ซับซ้อน และวัสดุที่ได้ออกมามีผลเป็นที่น่าพึงพอใจ โดยผ่านสารประกอบที่ แตกตัวเป็นอะตอมในสารละลายที่เป็นตัวนำไฟฟ้าความหนาของการเคลือบผิวและลักษณะพื้นผิวที่มี การควบคุมเฉพาะ เพื่อให้สอดคล้องกับข้อกำหนดของผลิตภัณฑ์ จึงได้นำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 500°C — 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งในการทดลองนี้ได้นำแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 500°C — 900°C เป็นเวลา 2 ชั่นตอน คือ X-Ray Diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy และ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) แสดงให้เห็นว่าจะเกิดเฟสอนาเทสที่อยู่อุณหภูมิในการอบ 500°C และจะมีการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล ที่อุณหภูมิในการอบระหว่าง 800°C — 900°C พื้นที่ผิวทั่วไปของไทเทเนียมได้ออกไซด์จะอยู่ในเฟสอนาเทส อย่างไรก็ตามมี แนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทลที่อุณหภูมิสูงกว่า ดังนั้นพื้นที่ผิวจึงลดลงและทำให้เกิดการสูญเสีย การเร่งปฏิกิริยา

ข้อเสนอแนะนำของผู้ประเมินเพื่อการพัฒนางานวิจัยต่อไป

ควรพัฒนาให้ท่อนาโนของ TiO₂ มีการเรียงตัวอย่างสม่ำเสมอและเป็นระเบียบ เพื่อจะได้ คุณสมบัติตามที่ต้องการ

งานพัฒนาต่อไปของหัวหน้าโครงการ

้ได้พัฒนาสารกึ่งตัวนำชนิด n-type TiO₂ เพื่อใช้ในการสร้าง UV photodetector

เอกสารอ้างอิง

- L. Wang, and etal. "Efficient ultraviolet photodetectors based on TiO₂ nanotube arrays with tailored structures", Royal society of chemistry. 5: 52388-52394; June, 2015.
- [2] J. Zou, and etal. "Ultraviolet Photodetectors Based on Anodic TiO₂ Nanotube Arrays", J. Phys. Chem. C. 114: 10725-10729; June, 2010.
- [3] S. Kathirvel, and etal. "The growth of TiO₂ nanotubes from sputter-deposited Ti film on transparent conducting glass for photovoltaic applications",
 Vacuum. 118: 17-25; August, 2015.
- [4] M. Yang, and etal. "Novel Photodetectors Based on Double-Walled Carbon Nanotube Film/TiO₂ Nanotube Array Heterodimensional Contacts", Nano Res. 4(9): 901-907; May, 2011.
- [5] S. Chu, and etal. "Chem", Mater. 14: 266, 2002.
- [6] D. V. Bavykin, and etal. "Chem", J. Mater. 14: 3370, 2004.
- [7] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang. "Preparation of graphene-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity", New J. Chem, 35: 353-359; November, 2011.
- [8] X. Li, and etal. "Transfer of large area graphene films for high performance transparent conductive electrodes", Nano Lett. 9(12): 4359-4363; October, 2009.
- [9] K. Li, Z. Xie, S. Adams. "A reliable TiO₂ nanotube membrane transfer method and its application in photovoltaic devices", Electrochimica Acta, 62: 116-123; February, 2012.
- [10] R. Passalacqua, and etal. "Self-Standing TiO₂ nanotubular Membranes for Sustainable Production of Energy", Chemical Engineering Transsactions, 41: 319-324; October, 2014.
- [11] H. Rath, and etal. "Effect of thermal annealing on the structure and microstructure of TiO₂ thin films", Indian J. Phys. 83(4): 559-565; August, 2009.
- [12] H. I. Hsiang, S. C. Lin. "Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile", Ceramics International. 34: 557–561; April, 2008.
- [13] M. Suzana, P. Francisco and V. R. Mastelaro. "Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies phase transformation kinetics", Chem. Mater. 14: 2514-2518; May, 2002.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [14] C. Liu, and etal. "Fabrication of graphene films on TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic application", Carbon 49: 5312-5320; December, 2011.
- [15] N. R. Khalid, and etal. "Enhanced photocatalytic activity of graphene TiO₂ composite under visible light irradiation", Current Applied Physics.
 13: 659-663; June, 2013.
- [16] Q. Zhou, Z. Fang. "Graphene modified TiO₂ nanotube arrays as an adsorbent in micro solid phase extraction for determination of carbamate pesticides in water samples", Analytica Chimica Acta. 8(69): 43-49; April, 2015.
- [17] M. J. McAllister, and etal. "Chem", Mater. 19: 4396, 2007.
- [18] Haripriya Rath, and etal. "Effect of thermal annealing on the structure and microstructure of TiO₂ thin films", Indian J. Phys. 83(4): 559-565; August, 2009.
- [19] Y. Jin, J. Wang, B. Sun, "Solution-Processed Ultraviolet Photodetectors Based on Colloidal ZnO nanoparticles", Nano Lett. 8: 1649-1653; May, 2008.
- [20] M. Z. Wang, F. X. Liang, B. Nie, "TiO₂ Nanotube Aarry/Monolayer Graphene Film Schottky Junction Ultraviolet Light Photodetectors", Part. Syst. Charact. 30: 630-636; April, 2013.
- [21] S. Noothongkaew, O. Thumthan, Ki-Seok An, "Minimal layer graphene/TiO₂ nanotube membranes used for enhancement of UV photodetectors", Materials Letters 2(18): 274–279; May, 2018.
- [22] J. Lin, J. Chen, X. Chen, "Facile fabrication of free-standing TiO₂ nanotube membranes with both ends open via self-detaching anodization",
 Electrochemistry Communications. 12: 1062-1065; August, 2010.
- [23] R. T. Downs, M. Hall-Wallace. (2003)"The American Mineralogist Crystal Structure Database", **Titanium dioxide.**
 - https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide. March 5, 2018.
- [24] Ben. (2007)"Anatase-unit-cell-3D-balls.png", Anatase. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anatase-unit-cell-3D-balls. March 5, 2018.
- [25] Chin wei Lai. (2015)" Properties of Anatase, Rutile and Brookite of TiO₂", Table
 1. https://www.researchgate.net/figure/Properties-of-Anatase-Rutile-and-Brookite-of-TiO2-1_tbl1_279232065. March 5, 2018.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [26] Shambaditya Goswami, M.Pharm. "Scanning Electron Microscope", SEM. https://shambaditya2014.wordpress.com/scanning-electron-microscope. March 5, 2018.
- [27] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี. "x ray diffraction", **อภิธานศัพท์ฟิสิกส์.** http://www.neutron.rmutphysics.com/physicsglossary/index.php?option=com_content&task=view&id=1324&Itemid=57. March 5, 2018.
- [28] Mahidol University. "นาโนเทคโนโลยี", Surface Enhance Raman Spectroscopy. https://il.mahidol.ac.th. March 5, 2018.
- [29] Wikipedia (2009)"Basic components of a monochromatic XPS system", X-ray photoelectron spectroscopy. https://en.wikipedia.org/wiki/Xray_photoelectron_spectroscopy. March 5, 2018.

ภาคผนวก

วัสดุ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย











ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ ประวัติการศึกษา

นายณพล บุตราช พ.ศ. 2556 – 2559 มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์