



การสังเคราะห์และศึกษาลักษณะบ่งชี้ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สำหรับ ผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ บัวกัน สำราญ^{1*} และศรีญญ ชัยวิเชียร²

Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanotubes for Solar-hydrogen Production

Buagun Samran^{1*} and Saranyoo Chaiwichian²

¹สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครพนม อำเภอเมือง จังหวัดนครพนม 48000

²สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ คณะอุตสาหกรรมและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตสกลนคร อำเภอพังโคน จังหวัดสกลนคร 47160

¹Division of Physics, Faculty of Science, Nakhon Phanom University, Muang District, Nakhon Phanom, 48000

²Major of Science and Mathematics, Faculty of Industry and Technology, Rajamangala University of Technology Isan, Phangkon, Sakon Nakhon, 47160

* Corresponding author. E-mail address: Buagun@hotmail.com

Received: 30 May 2017; Accepted: 4 August 2017

บทคัดย่อ

ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ nanotubes) ถูกสังเคราะห์ ศึกษาลักษณะบ่งชี้ และทดสอบประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ โดยท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการแอโนไดเซชัน หลังจากการแอโนไดเซชันตัวอย่างถูกบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ (300-800 องศาเซลเซียส) และท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่องเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง ขั้นตอนสุดท้ายตัวอย่างถูกทดสอบประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ ผลการทดลองพบว่า ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นไททาเนียมบริสุทธิ์และมีการเปลี่ยนผลึกจากแบบออสติเนียนเป็นอนาเทสเฟสที่อุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส และมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ของตัวอย่างที่ถูกการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส สำหรับลักษณะพื้นผิวของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เริ่มถูกทำลายที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป และท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์พื้นผิวสมบูรณ์ที่สุดคือผ่านการบำบัดด้วยความร้อนอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สำหรับประสิทธิภาพการผันพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ คือ 3.90 เปอร์เซ็นต์ และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด คือ 3.17 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด และยังเป็นแนวทางสำหรับการพัฒนาพลังงานทดแทนที่ใช้ประโยชน์ได้จริงในอุตสาหกรรมรถยนต์ต่อไป

คำสำคัญ: การผลิตไฮโดรเจน การบำบัดทางความร้อน ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ พลังงานทดแทน

Abstract

Titanium dioxide nanotubes (TiO₂ nanotubes) were successfully synthesized, characterized and tested for solar-hydrogen production. Titanium nanotubes were synthesized by anodization method. The samples were annealed between 300-800 °C for 2 hours. X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-vis DRS) techniques were used to characterize the TiO₂ nanotubes. Finally, the samples were tested for solar-hydrogen production and their conversion efficiencies were calculated. According to the results, amorphous TiO₂ transformed into the crystalline anatase phase after heat treatment in the temperature range 300-600 °C. The transformation from anatase phase to rutile phase was observed for annealing temperatures within 700-800 °C. We noticed that for annealing temperatures over 600 °C, the surface of the TiO₂ nanotubes appeared to be damaged. Under the given experimental conditions, our optimal results were obtained for the TiO₂ nanotubes annealed at 400 °C, with a corresponding maximum photocurrent density of 3.17 mA/cm², and a solar-hydrogen conversion efficiency of 3.90 %. The findings of this paper provide significant guidelines for current and future research in the development of renewable energy. And the results of this work will serve as guidelines for developing alternative energy sources in the automobile industry.

Keywords: Hydrogen production, Annealing, TiO₂ nanotubes, Renewable energy



บทนำ

พลังงานมีความสำคัญต่อกิจกรรมของมนุษย์ในปัจจุบันเกือบทุกด้าน มนุษย์รู้จักนำพลังงานซากดึกดำบรรพ์ในรูปแบบของถ่านหิน น้ำมันและก๊าซธรรมชาติ มาใช้เป็นพลังงานในการผลิต การขนส่งและกิจกรรมทางสังคมอื่นๆ ของมนุษย์ ซึ่งเชื้อเพลิงเหล่านี้ นอกจากจะมีอยู่น้อยและอาจจะหมดไปในอนาคตอันใกล้แล้ว การเปลี่ยนแปลงเชื้อเพลิงเหล่านี้ไปเป็นพลังงานยังก่อให้เกิดการปลดปล่อยของก๊าซเรือนกระจกซึ่งส่งผลกระทบต่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศของโลกและเกิดมลภาวะด้านสิ่งแวดล้อม (Gratzel, 2005) จากความจำเป็นที่ต้องมีพลังงานเพื่อใช้ประโยชน์ทางด้านเศรษฐกิจและความสะดวกสบายในการดำรงชีพมากขึ้น ปัญหาด้านพลังงานจึงจำเป็นอย่างหนึ่งที่มีมนุษย์ต้องเผชิญมากกว่า 50 ปี และมีการทำนายอนาคตสัดส่วนเชื้อเพลิงฟอสซิลจะลดลงกว่าร้อยละ 50 การค้นหาพลังงานทดแทนอื่นมาใช้แทนพลังงานซากดึกดำบรรพ์ จึงเป็นแนวทางแก้ปัญหาอย่างหนึ่งแต่ยังไม่เกิดผลในเวลาอันใกล้ การวิจัยและพัฒนาจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะดำเนินการก่อนการนำพลังงานทดแทนอื่นมาใช้เพื่อที่จะให้มั่นใจว่าคุณภาพ ปริมาณและราคาสามารถแข่งขันได้กับพลังงานแบบดั้งเดิม (Conventional energy) เช่น พลังงานนิวเคลียร์ และพลังงานซากดึกดำบรรพ์รวมทั้งจะต้องมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด ดังนั้น พลังงานจากแสงอาทิตย์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะสามารถตอบสนองความต้องการทางด้านพลังงานของมนุษย์ในอนาคต เนื่องจากพลังงานจากแสงอาทิตย์สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ ถือได้ว่าเป็นการนำพลังงานธรรมชาติมาใช้ประโยชน์และยังเป็นแหล่งพลังงานทดแทนและยั่งยืนไม่มีวันหมดด้วย (Bin, Liduo, Bonan, Peng, & Yong, 2006) วิธีการผลิตพลังงานจากแสงอาทิตย์วิธีการหนึ่งที่สำคัญ ก็คือ วิธีการเปลี่ยนน้ำหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพื่อให้ได้ก๊าซไฮโดรเจนเพื่อใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้าหรือเรียกว่าการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์นั่นเอง เพื่อใช้ในการขนส่งและกิจกรรมอื่นๆ ต่อไป

วิธีการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ ที่ราคาถูก และมีประสิทธิภาพ ให้ได้ปริมาณเพียงพอจาก Non-fossil resources เป็นความใฝ่ฝันของนักวิทยาศาสตร์และ

วิศวกรมายาวนานและยังเป็นเป้าหมายที่สำคัญของนักวิจัยในศตวรรษที่ 21 การแยกน้ำไปเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนด้วยแสงอาทิตย์เป็นการพัฒนาที่มีประโยชน์และมีศักยภาพมากที่สุดวิธีหนึ่ง ซึ่งมีผลมาจากการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ Semiconductor และ Photocatalysts (Bak, Nowotny, Rekas, & Sorrell, 2002) ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำที่จะทำหน้าที่เป็น Photocatalysts ในการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ และเป็น Photocatalytic hydrogen production ที่ดีที่สุดตัวหนึ่ง เนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์มี High catalytic activity มากกว่าสารอื่นๆ และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม งานวิจัยส่วนใหญ่จึงได้จำกัดอยู่ที่ฟิล์มบางของนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ แต่การใช้ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 nanotubes) ในการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์จะสามารถแยกน้ำได้ดีกว่าอนุภาคนาโน (Nanoparticles) และลวดนาโน (Nanowires) (Hee, Arun, Dong, & Kap, 2011)

การสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 nanotubes) มีหลายวิธี เช่น โซเจล การระเหยทางความร้อน และการแอโนไดเซชัน แต่วิธีการสังเคราะห์โดยแอโนไดเซชันเป็นวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้ง่าย สะดวก และประหยัด (Chang, Chen, Kao, Chien, & Chou, 2013) แต่ได้ประสิทธิภาพของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สำหรับผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ดีกว่า ซึ่งตัวแปรที่สำคัญสำหรับการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้า ระยะเวลาในการแอโนไดเซชัน และส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Lei, Luo, Sun, Kuang, & Su, 2013) และตัวแปรที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งก็คืออุณหภูมิที่ใช้ในการบำบัดทางความร้อนของตัวอย่างท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากการแอโนไดเซชัน เพราะว่าอุณหภูมิในการบำบัดด้วยความร้อนของตัวอย่างจะทำให้โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งโครงสร้างของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีอยู่ 3 โครงสร้างหลัก คือ อนุาเทส รูทล์ และบรูคไคท์ ซึ่งแต่ละโครงสร้างจะทำให้คุณสมบัติอื่นๆ ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์แตกต่างกันตามโครงสร้างหรือการจัดเรียงตัวของผลึก (Phase) นั้นๆ

ปี ค.ศ. 2011 Yan Sun และคณะ ได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยทำการแอนโนไดเซชันที่ระยะเวลา 10, 30, 60 และ 120 นาทีตามลำดับ ที่แรงดันไฟฟ้า 60 โวลต์ ของการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่า ประสิทธิภาพของการผลิตพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ให้ประสิทธิภาพสูงสุด คือ 4.13 เปอร์เซ็นต์ ของเวลาการแอนโนไดเซชัน 60 นาที (Sun, Wang, & Yan, 2011) และต่อมาปี ค.ศ. 2014 Yan Sun และ Kang Yan ได้ทำการศึกษาการผลิตไฮโดรเจนด้วยท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยทำการศึกษาแรงดันไฟฟ้าในการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ต่างกัน 10, 20, 30, 40 และ 50 โวลต์ ตามลำดับ ใช้ระยะเวลาการแอนโนไดเซชัน 30 นาที พบว่าประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ให้ประสิทธิภาพสูงสุดคือ 3.51 เปอร์เซ็นต์ ที่แรงดันไฟฟ้า 50 โวลต์ (Sun & Yan, 2014) และปี ค.ศ. 2015 Yujing Xue และคณะ ได้ศึกษาผลของระดับความเข้มข้นของแอมโมเนียฟลูออไรด์ (NH_4F) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับการแอนโนไดเซชันของกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สำหรับการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ พบว่าประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สูงสุด คือ 4.39 เปอร์เซ็นต์ ที่ระดับความเข้มข้น 0.5 wt% NH_4F (Xue, Sun, Wang, Yan, & Zhao, 2015) และล่าสุดปี ค.ศ. 2016 Udom Tipparach และคณะ ได้ศึกษาระดับความเข้มข้นของการเติมด้วย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลงบนท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าความเข้มข้นที่ 0.03M Fe-doped TiO_2 nanotubes ได้ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ดีสุดคือ 3.70 เปอร์เซ็นต์ (Tipparach, Samran, & Kodtharin, 2016) จะเห็นว่าลักษณะของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกศึกษาด้วยเวลาในการแอนโนไดเซชัน แรงดันไฟฟ้าในการแอนโนไดเซชัน ระดับความเข้มข้นของแอมโมเนียฟลูออไรด์ และระดับความเข้มข้นของการเติมด้วยไอออน (III) ในเตรท ทำให้ได้ตัวแปรที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อนำไปทำการวิจัยให้ได้ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สูงสุด และคณะผู้วิจัยเห็นว่าตัวแปรที่สำคัญอีกอันหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงคืออุณหภูมิใน

การบำบัดด้วยความร้อนของตัวอย่างที่ถูกแอนโนไดเซชันเสร็จแล้ว ซึ่งจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะบ่งชี้ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยวิธีการแอนโนไดเซชัน และมุ่งศึกษาผลของการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิต่างๆ สำหรับนำไปผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์และทดสอบการเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Photocatalysis test) ผลจากความรู้ความเข้าใจนี้จะนำไปสู่การผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพ และจะเป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาพลังงานหมุนเวียนและพลังงานทดแทนในอนาคตอันใกล้

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการศึกษา

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติบ่งชี้ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 Nanotubes) โดยวิธีแอนโนไดเซชัน ซึ่งเริ่มจากการนำแผ่นไททาเนียมบริสุทธิ์ร้อยละ 99.7 ที่มีความหนา 0.25 มิลลิเมตร ที่ซื้อมาจากบริษัท Aldrich โดยนำมาตัดเป็นแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร และนำไปขัดด้วยกระดาษทรายที่ความละเอียดต่างๆ จากนั้นตัวอย่างถูกทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออน สารละลายไฮโปฟานอล และสารละลายเอทานอลด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลาตัวอย่างละ 10 นาที ตามลำดับ สำหรับการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยแอมโมเนียฟลูออไรด์ (0.5 wt% NH_4F) เอทาลีนไกลคอล (EG) และน้ำปราศจากไอออน (3 V% D.I. H_2O) จากนั้นทำการป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงเข้ากับขั้วลบที่แผ่นแพททินัมและป้อนแรงดันไฟฟ้าขั้วบวกเข้ากับแผ่นไททาเนียมบริสุทธิ์ที่ตัดไว้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมไว้แล้ว สำหรับการแอนโนไดเซชันตัวอย่างถูกจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่ 50 โวลต์ และใช้เวลาการแอนโนไดเซชัน 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่แอนโนไดเซชันเสร็จเรียบร้อยแล้วไปทำความสะอาดในเครื่องอัลตราโซนิคในสารละลายเอทานอล 10 นาที (Xao, Qian, Chunli, Wei, & Wei, 2011) ขั้นตอนถัดไป นำตัวอย่างที่ได้หลังจากการแอนโนไดเซชันไปทำความสะอาดและบำบัดความร้อนด้วยอุณหภูมิต่างๆ 300, 400, 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็น



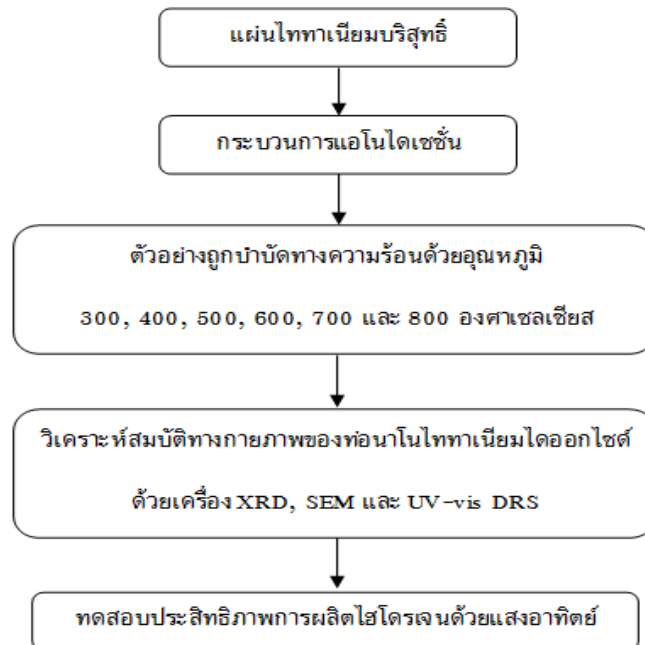
เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นตัวอย่างถูกศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) และเครื่องวิเคราะห์การดูดกลืนแสง (UV-Vis diffuse reflectance spectra, UV-vis DRS) ตามลำดับ และขั้นตอนสุดท้ายทำการทดสอบประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ สำหรับประสิทธิภาพของการผันพลังงานแสงอาทิตย์ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกวัดโดยเซลล์ชีวไฟฟ้าพื้นฐานสามขั้วที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความเข้มของแสงที่ 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 1 โมล (1 M KOH solution) และได้ใส่ความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไป โดยใช้หลอดแก้วขนาดความจุ

10 มิลลิลิตร เพื่อวัดปริมาตรของก๊าซ O_2 และ H_2 ที่เกิดขึ้น จากนั้นหาประสิทธิภาพของเซลล์เพื่อการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์และทดสอบการเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยการวัดใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ของ Princeton Applied Research รุ่น 173 ที่ต่อเข้ากับเซลล์เพื่อวัดความหนาแน่นกระแส (Current density) ในหน่วย มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร หรือ (mA/cm^2) และคำนวณหาค่าประสิทธิภาพของเซลล์ในการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์จากสมการที่ (1) (Kelly & Gibson, 2006) และได้ทำการทดลองเพื่อคำนวณหาค่าประสิทธิภาพของการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์จำนวน 3 ครั้ง จากนั้นนำข้อมูลมาหาค่าเฉลี่ย ทำการพล็อตกราฟ และวิเคราะห์ผลการทดลองต่อไป

$$\eta(\%) = \left(\frac{E_{rev}^0 \times J}{P_{in}} \right) \times 100 = \left(\frac{1.23V \times J}{P_{in}} \right) \times 100 \quad (1)$$

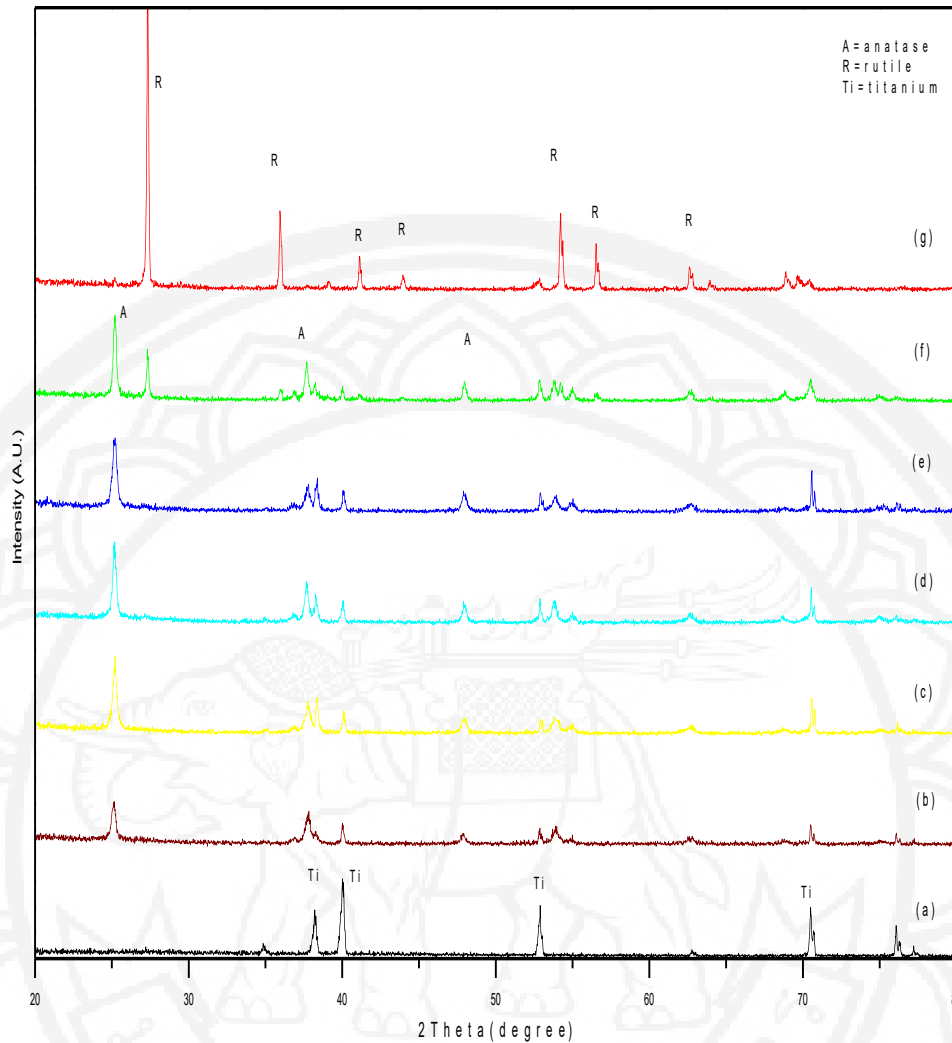
เมื่อ J คือ ความหนาแน่นกระแส (Current density, mA/cm^2) E_{rev}^0 คือ ศักย์ไฟฟ้าพื้นฐานที่ย้อนกลับ เท่ากับ 1.23 โวลต์ (V) และ P_{in} คือ กำลัง

แสงที่ตกกระทบบน Photoanode เท่ากับ 100 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร (mW/cm^2) สำหรับขั้นตอนการทดลองทั้งหมดถูกแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ขั้นตอนการทดลองทั้งหมด

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากการแอนโนไดเซชันและผ่านการบำบัดทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ (a) ไททาเนียมบริสุทธิ์ (b) 300 (c) 400 (d) 500 (e) 600 (f) 700 และ (g) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยที่ Ti คือ โครงสร้างไททาเนียมบริสุทธิ์

จากการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากการแอนโนไดเซชันและผ่านการบำบัดด้วยความร้อนอุณหภูมิต่างๆ (a) ไททาเนียมบริสุทธิ์ (b) 300 (c) 400 (d) 500 (e) 600 (f) 700 และ (g) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ถูกแสดงในรูปที่ 2 พบว่า ก่อนการแอนโนไดเซชันของตัวอย่าง (a) เป็นไททาเนียมบริสุทธิ์และมีโครงสร้างของไททาเนียมบริสุทธิ์เป็นแบบออสถัญฐาน (Tipparach, Wongwanwatthana, Sompan, Saipin, & Krongkitsiri, 2008) แต่หลังจากการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600 องศา

เซลเซียส ตามลำดับ พบว่าท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นไททาเนียมบริสุทธิ์และมีการเปลี่ยนรูปร่างของผลึกจากแบบออสถัญฐานเป็นผลึกแบบอานาเทสเฟส (Liu, Hsieh, Yang, Qiang, & Wu, 2011) ยังไม่พบเฟสของรูไทล์ และยังไม่พบพีคของอานาเทสเฟสมีการกระเจิงของมุมที่ 25.27° 48.65° 53.46° 54.75° และ 55.25° ตามลำดับของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ สำหรับตัวอย่างที่ถูกการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียสนั้น พบว่าโครงสร้างเป็นไททาเนียมบริสุทธิ์ซึ่งมีเฟสของรูไทล์เกิดขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากอานาเทสเฟส



เป็นผลึกแบบรูโทล์เฟส โดยตัวอย่างที่ถูกบำบัดทางความร้อนอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้น จะพบแต่รูโทล์เฟสอย่างเดียวยที่มีการกระเจิงของมุม 2θ 27.33° 36.01° 41.15° 44.05° 54.32° 56.56° และ 62.73° ตามลำดับ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของผลึกจากอนาเทสเฟสไปเป็นรูโทล์เฟสทั้งหมด เพราะว่ากระบวนการบำบัดทางความร้อนทำให้พีคไททาเนียมบริสุทธิ์ค่อยๆ หายไปและออกซิเจน O_2 ก็ถูกออกซิเดชั่นทำให้เหลือแต่พีคไททาเนียมเล็กน้อยส่งผลทำให้เกิด

รูโทล์เฟส ซึ่งตรงกับรายงานของ Li และคณะ (Li, Cao, Liu, Su, & Dong, 2012) และจากการสังเกตการทดลองจะเกิดฟองแก๊สอากาศในขณะที่ทำการแอโนไดเซชันแสดงว่าเกิดก๊าซออกซิเจน แต่เมื่อถูกบำบัดทางความร้อนจะทำให้ออกซิเจนหายไปเหลือแต่พีคของไททาเนียมและกระบวนการเริ่มต้นแอโนไดเซชันจะเกิดชั้นของออกไซด์นำไปสู่ปฏิกิริยาบนพื้นผิวของไอออน Ti^{4+} และรวมกับไอออนของ O^{2-} ทำให้ได้ชั้นของ TiO_2 ซึ่งถูกอธิบายดังสมการที่ (2) และสมการที่ (3)

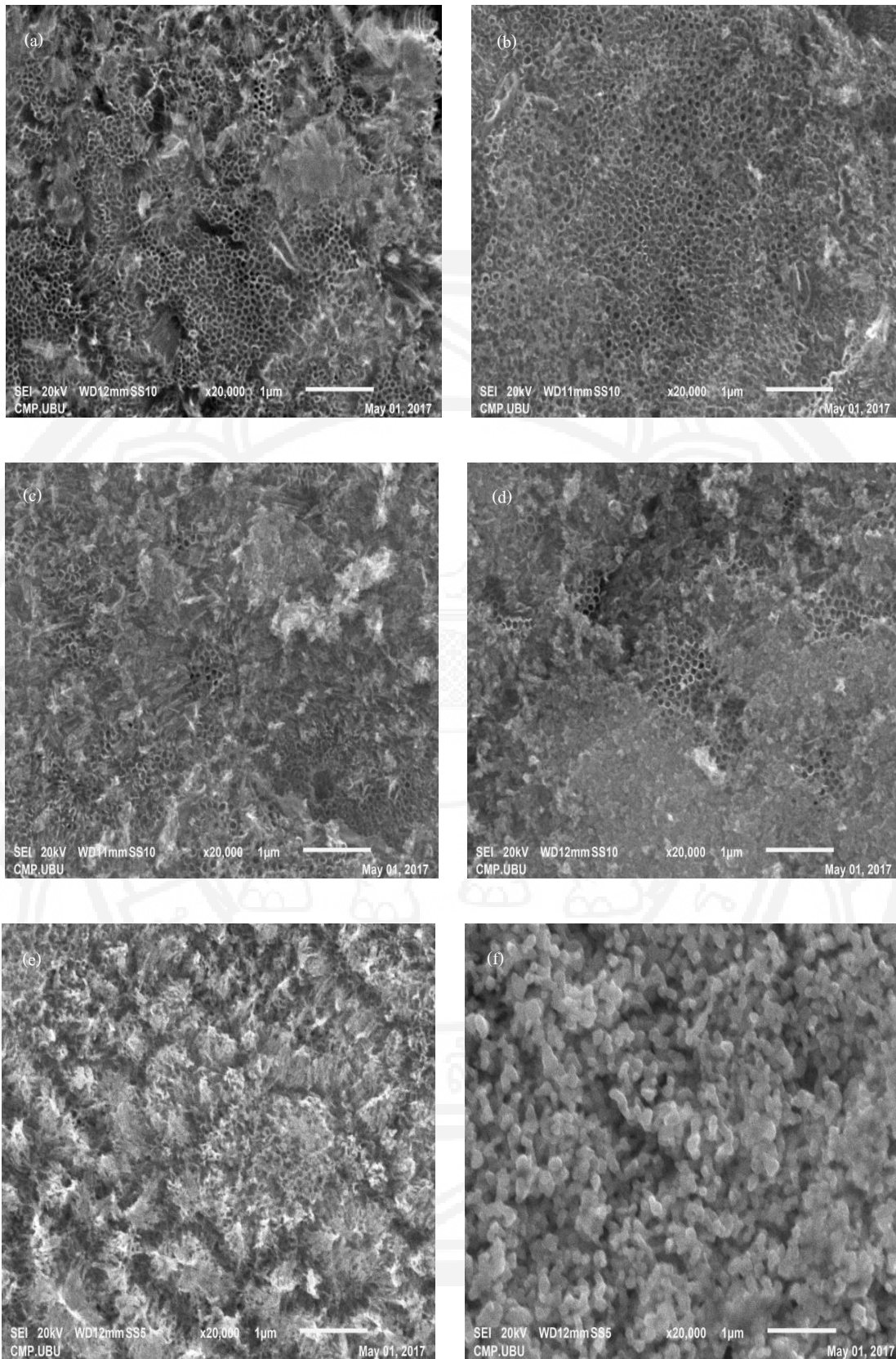


ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากการแอโนไดเซชันและผ่านการบำบัดความร้อนด้วยอุณหภูมิต่างๆ (a) 300 (b) 400 (c) 500 (d) 600 (e) 700 และ (f) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 3 พบว่าทุกเงื่อนไขตัวอย่างมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ประมาณ 87 นาโนเมตร และตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดความร้อนด้วยอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ถึง 600 องศาเซลเซียส เกิดท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากรูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากตัวอย่างที่มีผลึกแบบอนาเทสเฟสจะเกิดท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (Li, Cao, Liu, Su, & Dong, 2012) แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้น 700 องศาเซลเซียส ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เริ่มถูกทำลาย และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ส่งผลทำให้โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำลายทั้งหมดอย่างสมบูรณ์เนื่องจากการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิสูงเกินไปทำให้ผลึกมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอนาเทสเฟสเป็นรูโทล์เฟส (Lin, Chou, Shen, Wu, & Ko, 2011) และขนาดของเกรนขยายใหญ่ขึ้นซึ่งตรงกับรายงานของ Sreekantan และคณะ (Sreekantan, Hazan, & Lockman, 2009) ที่บ่งบอกว่าการบำบัดความร้อนด้วยอุณหภูมิสูงทำให้ขนาดเกรนของท่อนาโนไททาเนียมได

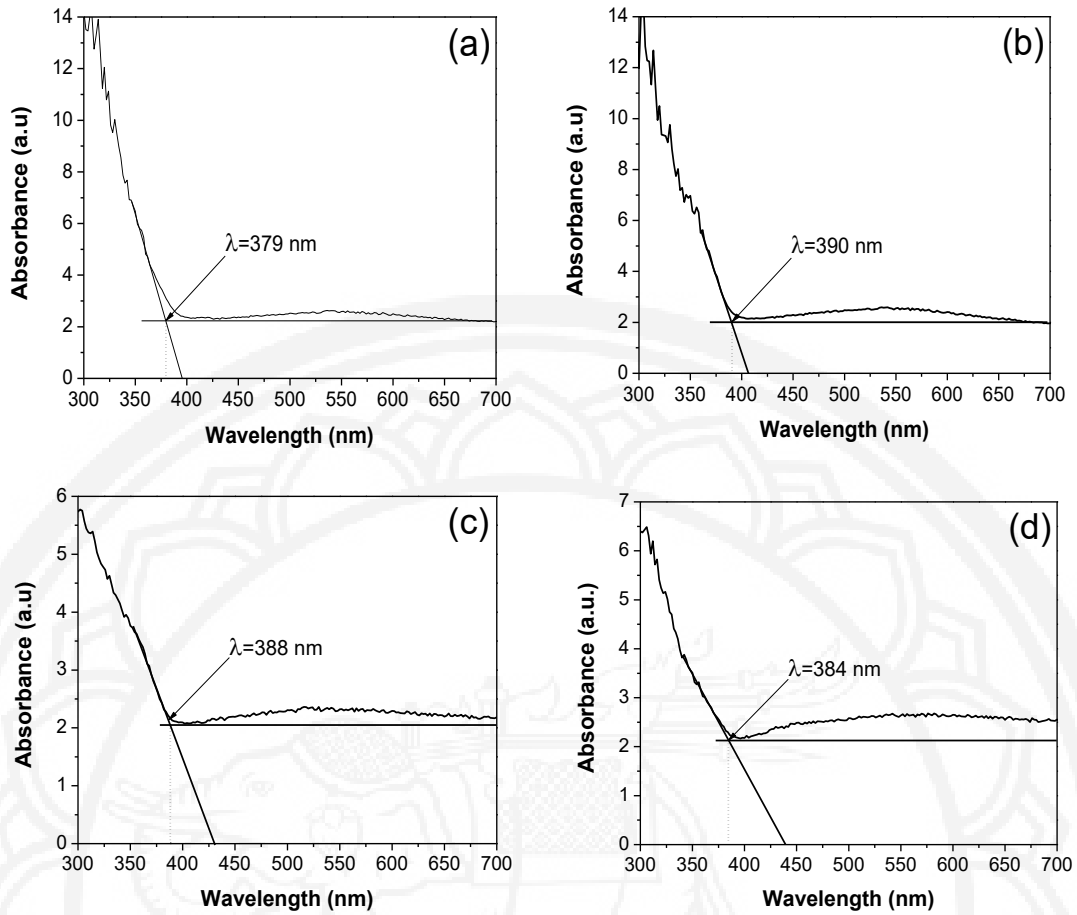
ออกไซด์ขยายขอบเกรนอย่างรวดเร็วส่งผลทำให้ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำลาย สำหรับท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์คือตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

การศึกษาค่าพลังงานและค่าการดูดกลืนแสงของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิต่างๆ (a) 300 (b) 400 (c) 500 และ (d) 600 องศาเซลเซียส ถูกวัดคุณสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-vis DRS แสดงในรูปที่ 4 จะเห็นว่าค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงมีค่า 379, 390, 388 และ 384 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะสามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้จากสมการของ Plank ดังสมการที่ (4) โดยที่ E_g คือ ค่าแถบพลังงาน (eV), h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.67×10^{-34} J.s), c คือ ความเร็วของแสง (3×10^8 m/s) และ λ คือ ค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสง ดังนั้นจะได้ค่าแถบพลังงานของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 300, 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส คือ 3.27, 3.18, 3.20 และ 3.23 eV ตามลำดับ จะเห็นว่าตัวอย่างที่ถูกบำบัดด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่าแถบพลังงานต่ำสุด ทำให้อิเล็กตรอนเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชันได้ดี ส่งผลทำให้ได้ค่าการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์มากขึ้นตามไปด้วย (Mohamed, Yousef, & Zohre, 2015)

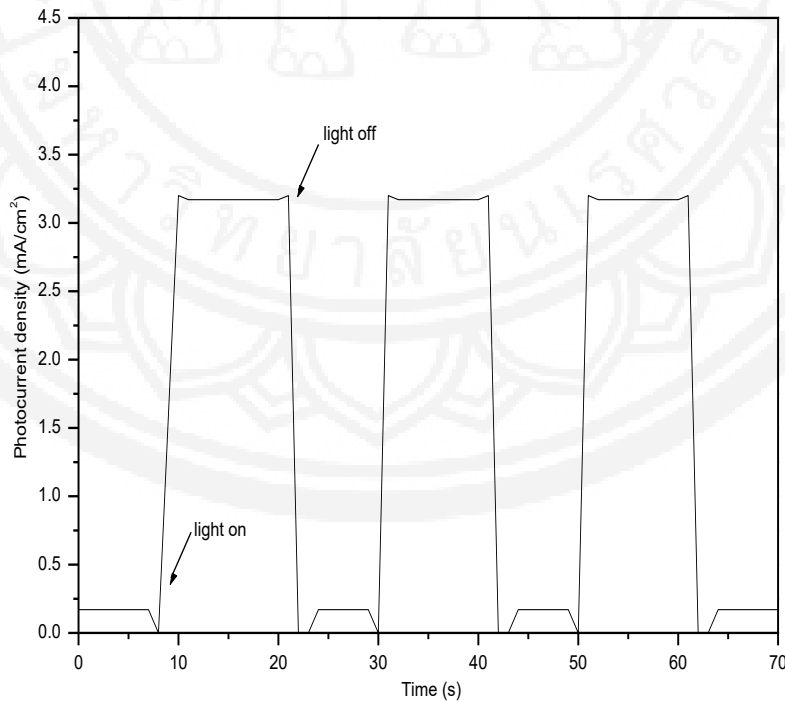
$$E_g = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4)$$



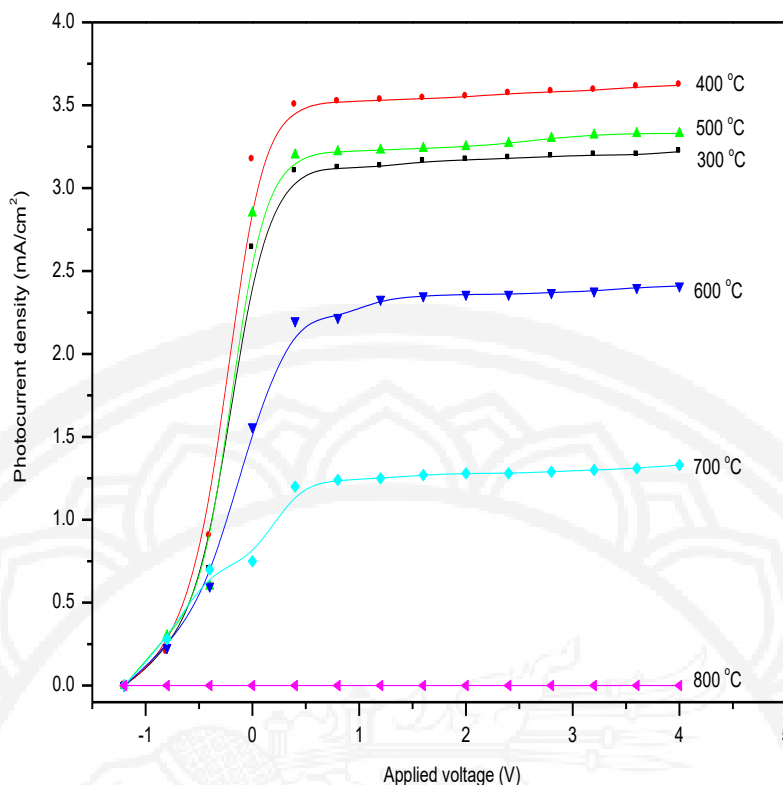
รูปที่ 3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์หลังจากการแอนโนไดเซชันและผ่านการบำบัดทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 300 (b) 400 (c) 500 (d) 600 (e) 700 และ (f) 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการบำบัดทางความร้อนอุณหภูมิต่าง ๆ (a) 300 (b) 400 (c) 500 และ (d) 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 5 กราฟความหนาแน่นกระแสกับเวลาภายใต้การผลิตไฮโดรเจนเมื่อได้รับแสงอาทิตย์ของตัวอย่างที่ดีที่สุดที่ถูกบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 6 ความหนาแน่นกระแสกับความต่างศักย์ไฟฟ้าของการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ ตัวอย่างที่ถูกบำบัดทางความร้อนอุณหภูมิต่าง ๆ 300 400 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 1 การผลิตพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ของตัวอย่างที่ถูกบำบัดด้วยความร้อนอุณหภูมิต่าง ๆ 300 400 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตัวอย่างที่ถูกบำบัดด้วยความร้อน (°C)	ความหนาแน่นกระแส (mA/cm ²)	ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจน (%)
300	2.64 ± 0.21	3.25 ± 0.23
400	3.17 ± 0.25	3.90 ± 0.26
500	2.85 ± 0.14	3.51 ± 0.17
600	1.56 ± 0.17	1.92 ± 0.19
700	0.75 ± 0.20	0.92 ± 0.22
800	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00

จากผลการทดลองของรูปที่ 5 และรูปที่ 6 แสดงค่าของตัวแปรที่วัดได้จากการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สำหรับตัวอย่างที่ถูกบำบัดทางความร้อนอุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์คือ 3.25, 3.90, 3.51, 1.92, 0.92 และ 0.00 เปอร์เซ็นต์ ของอุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ถูกแสดงใน

ตารางที่ 1 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส พบว่าประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนลดลงเนื่องจากอุณหภูมิมสูงขึ้นทำให้โครงสร้างของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลง และลักษณะพื้นผิวของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำลายด้วยดังรูปที่ 2 และรูปที่ 3 ส่งผลทำให้การแยกไฮโดรเจนผ่านท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้น้อย และประสิทธิภาพการผลิต



ไฮโดรเจนก็ลดลง สำหรับประสิทธิภาพการผันพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สูงสุด คือ 3.90 เปอร์เซ็นต์ ของตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เพราะว่าพื้นผิวของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์และมีพื้นที่ผิวมากทำให้การแยกไฮโดรเจนได้มากและอิเล็กตรอนผ่านท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ได้มาก ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นและเคลื่อนย้ายจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) สู่อุปกรณ์นำไฟฟ้า (Conduction band) มาก ซึ่งสอดคล้องกับค่าการดูดกลืนแสง (UV-vis DRS) ของรูปที่ 4 ทำให้ผลการรวมกันอีกครั้งของอิเล็กตรอนและโฮลส่งผลทำให้ไฮโดรเจนแยกตัวได้มากขึ้นและประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สูงขึ้นด้วย (Sun & Yan, 2014) และอีกเหตุผลหนึ่งเนื่องจากการรีดักชันแถบช่องว่างพลังงานของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้ในไฮโดรเจนจากแอมโมเนียฟลูออไรด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถดูดกลืนสเปกตรัมของแสงได้มากขึ้นส่งผลทำให้การผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์สูงขึ้นด้วย จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นว่าประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการบำบัดด้วยความร้อน ถ้าอุณหภูมิมากเกินไปท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกทำลาย ซึ่งผลการทดลองใกล้เคียงกันกับการศึกษาด้วยเวลาในการแอนโนไดเซชันแรงดันไฟฟ้าในการแอนโนไดเซชัน ระดับความเข้มข้นของแอมโมเนียฟลูออไรด์ และระดับความเข้มข้นของการเติมด้วยไอออน (III) ในเตรท ซึ่งอยู่ระหว่าง 3.00-4.00 เปอร์เซ็นต์ แต่งานวิจัยนี้ได้ประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ค่อนข้างสูงกว่าต่อแปรอื่น เพราะว่า การบำบัดความร้อนด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสมทำให้ได้ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์และส่งผลดีต่อการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ แต่ถ้าท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกทำลายก็จะทำให้ไม่สามารถผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ได้ จึงเป็นข้อดีของงานวิจัยนี้เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานและแนวทางสำหรับการพัฒนาพลังงานทดแทนให้ใช้ประโยชน์ได้จริงในอนาคตต่าง ๆ ที่ใช้พลังงานไฮโดรเจนต่อไป

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการแอนโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบด้วยแอมโมเนียฟลูออไรด์ เอทาลีนไกลคอล และน้ำปราศจากไอออน และตัวอย่างถูกบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า ท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างเป็นไททาเนียมบิสฟลูออไรด์และมีการเปลี่ยนแปลงจากแบบบอสมันฐานเป็นอนาเทสเฟสและมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากอนาเทสเฟสเป็นรูไทล์ด้วย สำหรับลักษณะพื้นผิวของท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์ที่สุดและมีค่าแถบพลังงาน 3.18 eV คือตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดด้วยความร้อนอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และประสิทธิภาพการผันพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ คือ 3.90 เปอร์เซ็นต์ ของตัวอย่างที่ผ่านการบำบัดทางความร้อนด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะเป็นอีกตัวแปรที่สำคัญอันหนึ่งสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ได้ แต่จากการทดลองข้างต้นนี้ตัวแปรที่มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์ยังมีอีกหลายตัวแปร เวลาการแอนโนไดเซชัน แรงดันไฟฟ้า ส่วนประกอบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และอื่น ๆ คณะผู้วิจัยจะต้องศึกษาหาเงื่อนไขต่าง ๆ ที่เหมาะสมสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฮโดรเจนด้วยแสงอาทิตย์และนำมาประยุกต์ใช้ทางด้านการผลิตไฟฟ้า เชื้อเพลิงยานพาหนะ เชื้อเพลิงครัวเรือน และอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการใช้พลังงานไฮโดรเจนต่อไป เพราะว่าพลังงานไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง ทั้งนี้ยังสามารถนำท่อนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในด้านการผลิตพลังงานเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสงและการผลิตปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง (Photocatalysts) เพื่อใช้ในการบำบัดน้ำเสียได้ เพราะว่าพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานสะอาด ยั่งยืน และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่อุดหนุนทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560 รหัสโครงการ 2560A13402014 และขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครพนม สดุดทัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องทดสอบต่างๆ

เอกสารอ้างอิง

Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C. C. (2002). Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(10), 991-1022.

Bin, L., Liduo, W., Bonan, K., Peng, W., & Yong, Q. (2006). Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. *Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), 549-573.

Chang, H., Chen, C. H., Kao, M. J., Chien, S. H., & Chou, C. Y. (2013). Photoelectrode thin film of dye-sensitized solar cell fabricated by anodizing method and spin coating and electrochemical impedance properties of DSSCs. *Applied Surface Science*, 275(15), 252-257.

Gratzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem*, 44(20), 6841-6851.

Hee, Y. H., Arun, A. P., Dong, Y. K., & Kap, J. K. (2011). Influence of the organic electrolyte and anodization conditions on the preparation of well-aligned TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 85(7), 1551-1559.

Kelly, N. A., & Gibson, T. L. (2006). Design and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 31(12), 1658-1673.

Lei, B. X., Luo, Q. P., Sun, Z. F., Kuang, D. B., & Su, C. Y. (2013). Fabrication of partially crystalline TiO₂ nanotubes arrays using 1, 2-propanediol electrolytes and application in dye-sensitized solar cells. *Advanced Power Technology*, 24(1), 175-182.

Li, H., Cao, L., Liu, W., Su, G., & Dong, B. (2012). Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 38(7), 5791-5797.

Lin, J. Y., Chou, Y. T., Shen, J. L., Wu, C. H., & Ko, C. H. (2011). Effects of rapid thermal annealing on the structural properties of TiO₂ nanotubes. *Applied Surface Science*, 258(1), 530-534.

Liu, R., Hsieh, C. S., Yang, W., Qiang, L., & Wu, J. F. (2011). Applying the statistical experimental method to evaluate the process conditions of TiO₂ nanotube arrays by anodization method. *Current Applied Physics*, 11(6), 1294-1298.

Mohamad, M.M., Yousef, G., & Zohre, G. (2015). Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst. *Ceramics International*, 41, 8735-8741.

Sreekantan, S., Hazan, R., & Lockman, Z. (2009). Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes



- formed by anodization method. *Thin Solid Films*, 518(1), 16–21.
- Sun, Y., & Yan, K. P. (2014). Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of hydrogen energy*, 39(22), 11368–11375.
- Sun, Y., Wang, G., & Yan, K. (2011). TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of hydrogen energy*, 36(24), 15502–15508.
- Tipparach, U., Samran, B., & Kodtharin, N. (2016). Fabrication and characterization Titania nanotubes by anodization for hydrogen generation. *Suranaree J. Sci. Technol*, 23(1), 37–43.
- Tipparach, U., Wongwanwathana, P., Sompan, T., Saipin, T., & Krongkitsiri, P. (2008). Preparation and characterization of nano-TiO₂ thin films by sol-gel dip-coating method. *J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*, 7(1), 129–136.
- Xao, X., Qian, Z., Chunli, Z., Wei, Y., & Wei, C. (2011). Application of ultrasonic wave to clean the surface of the TiO₂ nanotubes prepared by the electrochemical anodization. *Applied Surface Science*, 257, 8478–8480.
- Xue, Y. J., Sun, Y., Wang, G. X., Yan, K. P., & Zhao, J. Y. (2015). Effect of NH₄F concentration and controlled-charge consumption on the photocatalytic hydrogen generation if TiO₂ nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 155, 312–320.