

อิทธิพลของปริมาณน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ต่อโครงสร้าง  
ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมโดยการแอโนไดเซชัน  
Influence of Water Content in Electrolyte Solution on  
Structure of  $\text{TiO}_2$  Nanotubes Prepared by Anodization

ปฐมพร จันทร์บาง และกมล เอี่ยมพนาภิจ

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ฉันทนา เอี่ยมพนาภิจ\*

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

ตำบลคลองหก อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12110

Pathomporn Chunbang and Kamon Aiempanakit

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

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

Chantana Aiempanakit\*

Division of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology

Thanyaburi, Khlong Hok, Khlong Luang, Pathum Thani 12110

**บทคัดย่อ**

ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เตรียมจากแผ่นไทเทเนียมโดยการแอโนไดเซชันด้วยการเปลี่ยนค่าของสัดส่วนน้ำในช่วงร้อยละ 0-20 โดยน้ำหนักที่ผสมในกลีเซอรอล และควบคุมแอมโม่เนียมฟลูออไรด์ไว้ที่ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กระบวนการแอโนไดเซชันดำเนินการด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้า 30 โวลต์ เป็นเวลา 60 นาที สำหรับทุกตัวอย่าง ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างผลึกของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของเส้นผ่านศูนย์กลางและการลดลงของความหนาแน่นท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับปริมาณสัดส่วนน้ำ ขณะที่โครงสร้างผลึกของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจากไทเทเนียมไปเป็นไทเทเนียมออกไซด์เมื่อเติมน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ผลที่ได้เหล่านี้เป็นผลกระทบมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสที่น้ำแตกตัวเป็นไอออนระหว่างกระบวนการแอโนไดเซชันเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำที่ผสมในกลีเซ

อรอล ยิ่งไปกว่านั้น การเพิ่มของปริมาณน้ำยังส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของมุมสัมผัสหยดน้ำบนพื้นผิวท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแสดงถึงสมบัติพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ

**คำสำคัญ :** ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์; แอนโนไดเซชัน; อิเล็กโทรไลต์ ; มุมสัมผัสหยดน้ำ

## Abstract

Titanium dioxide nanotubes (TNTs) were prepared from titanium (Ti) plate by anodization with varying proportions of water (0-20 wt%) mixed in glycerol (GR), and fixed  $\text{NH}_4\text{F}$  concentration at 2.5 wt% as electrolyte. Anodization process was carried out at potentiostatic of 30 V for 60 min of all samples. The surface morphology and crystal structure of TNTs were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results showed that the increase of diameter and decrease of density of TNTs were strongly depended on the increase of water proportion. The crystal structure of TNTs was slightly changed from Ti to  $\text{TiO}$  when adding water in the electrolyte solution. These results were affected from an increase of current density by ionized water during anodization process when increasing water mixture in GR. Moreover, the increase of water affected the increase of water drop angle on TNTs surface, which showed hydrophobic property of the surface.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$  nanotube; anodization; electrolyte; water contact angle

## 1. บทนำ

ปัจจุบันนับได้ว่าโลหะไทเทเนียม (Ti) เป็นโลหะที่สำคัญต่อการนำไปใช้งานด้านทันตกรรม และศัลยกรรมกระดูก เช่น การทำรากฟันเทียมหรือกระดูกเทียม โดย Ti เป็นวัสดุชนิดพิเศษที่มีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม และที่สำคัญ คือ มีความเข้ากันได้กับร่างกาย ไม่เป็นพิษ เนื่องจาก Ti เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อการตอบสนองทางชีวภาพ [1] เหมาะสมสำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุฝังเข้าไปในร่างกาย โดยส่วนใหญ่ก่อนนำไปใช้งาน Ti จะเคลือบด้วยสารที่เรียกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ (hydroxyapatite, HA) ซึ่งเป็นสารออกฤทธิ์ทางชีวภาพที่ทำให้อวัยวะเทียมกับเนื้อเยื่อมีความเข้ากันได้ และยังสามารถเหนี่ยวนำในการสร้างกระดูกขึ้นมาใหม่ ทำให้อวัยวะเทียมกับกระดูกยึดกันได้ดีมากยิ่งขึ้น

นอกจากนั้นยังมีการสังเคราะห์ Ti ให้อยู่ในของรูปไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เนื่องจากของเหลวในร่างกาย เช่น เลือดหรือเนื้อเยื่อ เมื่อสัมผัสกับ  $\text{TiO}_2$  จะสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างหมู่ฟังก์ชันไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ (Ti-OH) บริเวณพื้นผิวของชั้น  $\text{TiO}_2$  โดยเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญและจับตัวกับแคลเซียมไอออน ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ที่อยู่ในของเหลวของร่างกายและเนื้อเยื่อในการสร้าง HA [2] ทั้งนี้การสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  ทำได้หลายวิธี โดยลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดสาร HA นั้นพบว่า การสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  ให้อยู่ในรูปแบบท่อนาโน (titanium dioxide nanotubes, TNTs) เพราะมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง [3] อีกทั้งลักษณะดังกล่าวยังส่งผลต่อการเปียกผิว โดยดูได้จากค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำ และค่า

มุมสัมผัสของหยดน้ำยังสามารถบอกค่าการยึดเกาะของของเหลวกับพื้นผิวสัมผัส เมื่อค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าสูงขึ้นจะส่งผลให้ของเหลวยึดเกาะกับพื้นผิวสัมผัสได้ดี ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพใน TNTs สำหรับการเกิดสาร HA [4] อย่างไรก็ตาม การศึกษาหาลักษณะโครงสร้างของ TNTs เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุกับเนื้อเยื่อของร่างกายและสมบัติความชอบน้ำบนพื้นผิวของวัสดุที่ส่งผลต่อสภาวะการเปียกและค่าการยึดเกาะของของเหลว ถ้าพิจารณาถึงโครงสร้างลักษณะของ TNTs ที่มีลักษณะแบนนาเทสหรือรูทูล์ ยังมีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกายดีกว่าแบบอะมอร์ฟัสอีกด้วย

การสังเคราะห์พื้นผิวโลหะ Ti ให้มีโครงสร้างแบบ TNTs นั้นทำได้โดยวิธีการแอโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีฟลูออไรด์เป็นองค์ประกอบ [5] เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและสามารถควบคุมปัจจัยที่สำคัญในกระบวนการที่ส่งผลต่อลักษณะท่อที่เกิดขึ้นได้แก่ ความเข้มข้นของแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า เวลา ปริมาณน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น กลีเซอรอล (glycerol, GR) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG) [6-10] โดยปัจจัยดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงต่อลักษณะทางกายภาพของ TNTs ดังนั้นจุดมุ่งหมายของรายงานวิจัยนี้จึงแสดงให้เห็นถึงการสังเคราะห์ลักษณะของ TNTs ให้มีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกันออกไป เช่น ความหนาแน่นของท่อ ความกว้างของปากท่อ ซึ่งส่งผลต่อการสร้าง HA โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย GR,  $\text{NH}_4\text{F}$  และน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ในปริมาณ  $\text{H}_2\text{O}$  ที่แตกต่างกันในช่วง 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและความชอบน้ำ โดยเปรียบเทียบค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิว TNTs ตามลักษณะของท่อที่มีการจัดเรียงตัวแตกต่างกัน

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ

โครงสร้าง TNTs เตรียมจากแผ่น Ti ที่มีความบริสุทธิ์ 99.6 เปอร์เซ็นต์ หนา 0.125 มิลลิเมตร ขนาด  $1 \times 2$  ตารางเซนติเมตร โดยนำแผ่น Ti ไปล้างในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที และเป่าให้แห้งเป็นเวลา 5 นาที ตามด้วยไอโซโพรพานอล (isopropanol) และ อะซิโตน (acetone) ด้วยเงื่อนไขเดียวกันกับการล้างในน้ำปราศจากไอออน ตามลำดับ หลังจากเตรียมแผ่น Ti เสร็จเรียบร้อยแล้วจะนำไปสังเคราะห์ TNTs โดยวิธีการแอโนไดเซชัน โดยใช้แผ่น Ti เป็นขั้วแอโนด และแผ่นตะกั่ว (Pb) ที่มีขนาดเท่ากับแผ่น Ti เป็นขั้วแคโทด โดยมีระยะห่างระหว่างขั้วเป็น 4 เซนติเมตร ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 30 โวลต์ ดังรูปที่ 1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ขั้วทั้งสองจะจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ประกอบด้วยสาร GR มีความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์  $\text{NH}_4\text{F}$  เข้มข้น 2.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักและ  $\text{H}_2\text{O}$  ปริมาณที่แตกต่างกัน คือ 0, 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาตรรวม 55 มิลลิลิตร การจัดอุปกรณ์แสดงดังรูปที่ 1 (ซ้าย) โดยกระบวนการแอโนไดเซชันจะเกิดปฏิกิริยาเคมีดังรูปที่ 1 (ขวา) ซึ่งเกิดจากการสร้างชั้นออกไซด์โดยฟลูออไรด์ไอออน ( $\text{F}^-$ ) จากพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นรู (pore) ในช่วงเริ่มต้นและพัฒนากลายเป็น TNTs จากนั้นนำแผ่น Ti ที่ผ่านการแอโนไดซ์มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 1 นาที และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [field emission scanning electron microscope (FE-SEM) รุ่น SU8000 Hitachi] เพื่อวิเคราะห์หาความหนาแน่นและค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางผลึกของชิ้นงานด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [X-ray diffractometer (XRD) รุ่น

TTRAXIII, Rigaku] นอกจากนี้ยังศึกษามุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (contact

angle meter) ที่หยดน้ำลงบนพื้นผิว TNTs ดังรูปที่ 2 เพื่อศึกษาสภาวะการเปียกของพื้นผิว

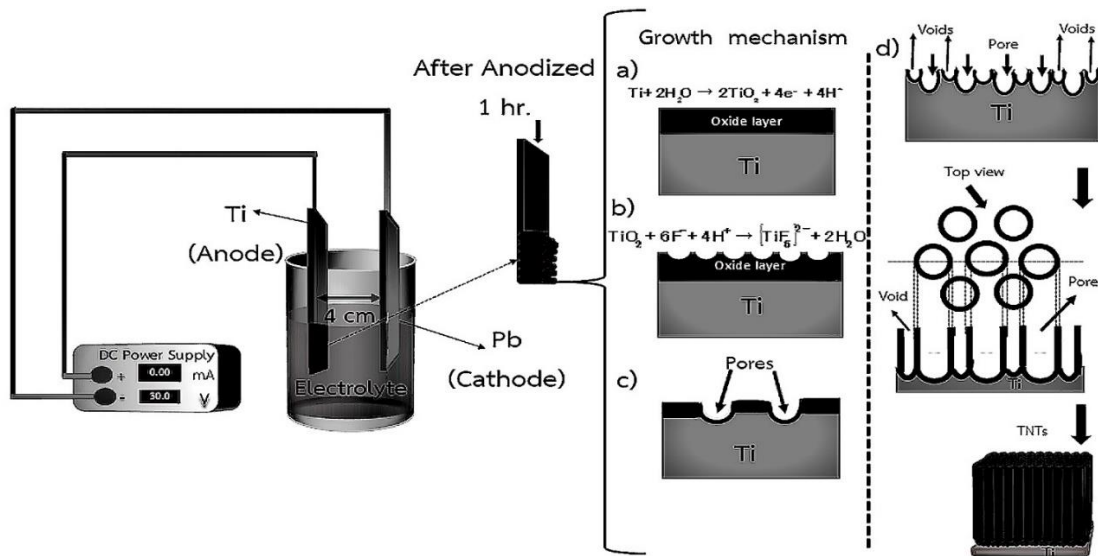


Figure 1 Schematic diagram of apparatus setup (left) and growth mechanism of TNTs (right).

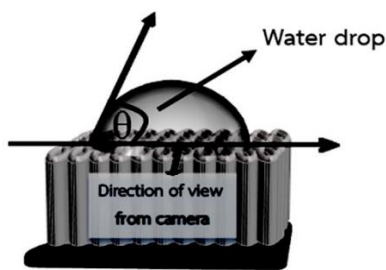


Figure 2 Schematic diagram of water contact angle measurement on the surface of TNTs.

### 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

#### 3.1 ความหนาแน่นของกระแส

ระหว่างกระบวนการแอโนไดเซชันแผ่น Ti ตามเงื่อนไขในขั้นตอนการทดลอง พบว่าเมื่อปริมาณ H<sub>2</sub>O เพิ่มมากขึ้น ความหนาแน่นของกระแสจะมีค่าสูงขึ้น โดยเฉพาะในช่วงเริ่มต้นดังรูปที่ 3 เนื่องจากปริมาณ H<sub>2</sub>O ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ไปเพิ่ม

การแตกตัวการเป็นไอออน (H<sup>+</sup> และ O<sup>2-</sup>) จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สูงขึ้น [13] ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการเกิด TNTs โดยช่วงเริ่มต้นของการแอโนไดเซชันจะเกิดชั้นออกไซด์ (oxide layer) ดังรูปที่ 1a ทำให้ที่ผิวของ Ti ส่งผลให้เกิดความเป็นฉนวนที่ผิวหน้าแผ่น Ti ดังนั้นความหนาแน่นกระแสที่วัดได้จึงมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว (บริเวณ I) ในรูปที่ 3 แล้วจะเกิดรูในระดับนาโนเมตรบนชั้นออกไซด์ เนื่องจากการละลายของ TiO<sub>2</sub> ด้วย F<sup>-</sup> ที่แตกตัวมาจาก NH<sub>4</sub>F ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 1b) (บริเวณที่ II) จากนั้น F<sup>-</sup> จะละลายบริเวณรูลึกไปจนถึงชั้น Ti โดยชั้น Ti ที่อยู่ด้านล่างเริ่มการสร้างชั้นออกไซด์ (barrier layer) ดังรูปที่ 1c เมื่ออัตราการละลายและการสร้าง TiO<sub>2</sub> ที่บริเวณระหว่างชั้น Ti กับ TiO<sub>2</sub> ที่ได้เริ่มค่าเท่ากัน ทำให้ความหนาแน่นชั้นออกไซด์มีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง รูที่มีขนาดใหญ่และลึกลงไปเรื่อย ๆ ทำให้สนามไฟฟ้าที่อยู่บริเวณข้างรูมีค่าเพิ่มมากขึ้น ส่งผล

ให้ F<sup>-</sup> เริ่มละลาย TiO<sub>2</sub> อยู่บริเวณข้างรู จนเกิดเป็นรูที่มีขนาดเล็ก (void) โดยที่บริเวณรูที่มีขนาดเล็กจะมีการสร้างชั้นออกไซด์เช่นเดียวกับบริเวณรูที่มีขนาดใหญ่ โดยจะส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสเริ่มคงที่ซึ่งปฏิกิริยาที่บริเวณรูที่มีขนาดใหญ่และรูที่มีขนาดเล็กจะดำเนินต่อไปและเริ่มมีการพัฒนาเปลี่ยนไปเป็นท่อ (tube) โดยที่เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลบริเวณผนังท่อจะมีความหนาแน่นที่ แม้จะแอนโอดซ์ด้วยเวลานานเท่าไรก็ตาม และปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลต่อความหนาแน่นของกระแสในระหว่างการแอนโอดซ์ให้มีค่าคงที่ โดยมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ตลอดช่วงเวลาในการแอนโอดซ์ในทุกเงื่อนไขของการเพิ่มปริมาณน้ำ (บริเวณ III) เมื่อสิ้นสุดการแอนโอดซ์จะทำให้ได้ลักษณะท่อ TNTs ที่สมบูรณ์ ดังรูปที่ 1d [11,12]

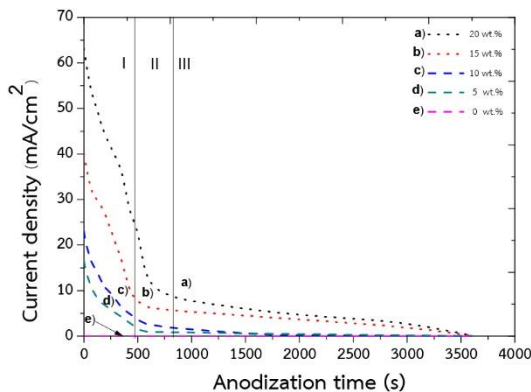


Figure 3 Relation of current density and anodization time of different H<sub>2</sub>O at 0-20 wt%.

### 3.2 ลักษณะสัณฐานพื้นผิว

ลักษณะสัณฐานของ TNTs ตรวจสอบโดยเครื่อง FE-SEM ทั้งด้านบนและภาคตัดขวางของตัวอย่าง ดังรูปที่ 4 พบว่ามี TNTs เกิดขึ้นในทุกเงื่อนไข โดยมีลักษณะของท่อแยกตัวออกจากกันอย่างชัดเจน และมีความยาวของท่อขนาด 1.03 ไมโครเมตร ใน

เงื่อนไขของการเติมน้ำที่ปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อวัดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของท่อดังกราฟที่แสดงในรูปที่ 5 พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเป็น 32.80, 55.65, 72.36, 85.37 และ 115.78 นาโนเมตร ที่ปริมาณ H<sub>2</sub>O เพิ่มขึ้นจาก 0, 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยสูงสุดที่ปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นของจำนวนท่อจะมีค่าลดลงจาก 345.00, 168.57, 87.30, 41.10 และ 26.33 ตารางไมโครเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อความหนาแน่นของท่อลดลงเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะเพิ่มมากขึ้น และระยะห่างระหว่างท่อจะมากขึ้น ทำให้เห็นเป็นช่องว่างมากขึ้น แต่ถ้าความหนาแน่นของท่อมากขึ้น ระยะห่างระหว่างท่อจะลดลง ช่องว่างอากาศก็จะน้อยลง ท่อมีขนาดกว้างขึ้น เกิดจากเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำจะไปลดความหนืดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ F<sup>-</sup> ที่ทำหน้าที่ในการละลาย TiO<sub>2</sub> บริเวณรูขนาดใหญ่และรูขนาดเล็กแพร่เข้าไปได้มากขึ้น ทำให้ F<sup>-</sup> เข้าไปละลาย TiO<sub>2</sub> ที่บริเวณดังกล่าวได้มาก ทำให้ท่อมีขนาดใหญ่และระยะระหว่างท่อมากขึ้น [14-16]

รูปที่ 6 เมื่อนำค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของ TNTs มาวิเคราะห์การกระจายตัวพบว่าค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) ของเงื่อนไขที่ปริมาณ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานต่ำสุด คือ 4.4 แสดงว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อมีขนาดใกล้เคียงกันจากจำนวนท่อทั้งหมดที่วัดในพื้นที่จากภาพ FE-SEM โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 32.80±4.44 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำเป็น 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจะมีค่ามากขึ้นและมากกว่าตอนที่ไม่ได้ใส่น้ำในทุกเงื่อนไขโดยมีค่าเส้นผ่าน

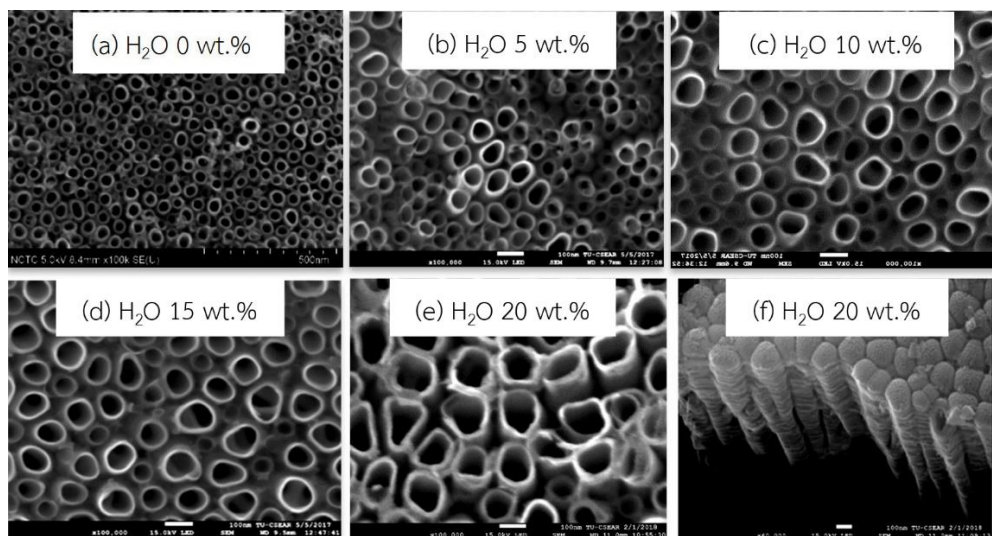


Figure 4 FE-SEM images of TNTs anodized in electrolyte with varying H<sub>2</sub>O at (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 wt% and (f) side and bottom image of TNTs for H<sub>2</sub>O at 20 wt%.

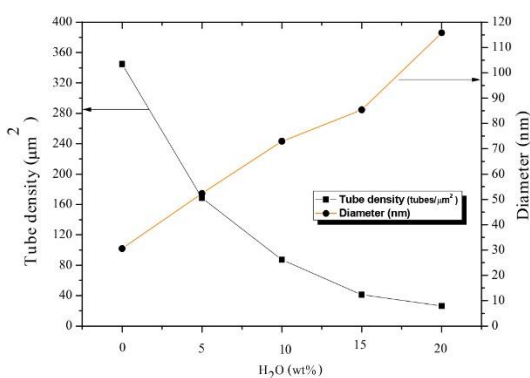


Figure 5 Relation of tube density and diameter of TNTs anodized in electrolyte with varying H<sub>2</sub>O at 0-20 wt%.

ศูนย์กลาง ± ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน เท่ากับ 55.65 ±13.15, 72.36±14.72, 85.37±18.38 และ 115.78± 20.47 นาโนเมตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาถึงการแจกแจงแบบเกาส์เซียนพบว่ากราฟที่มีการกระจายตัวที่กว้าง ซึ่งมีลักษณะขนาดของท่อที่แตกต่างกันมาก จะส่งผลต่อค่าความขรุขระพื้นผิว (surface roughness) ของ TNTs ที่สูงขึ้น [17,18] และค่าความขรุขระพื้นผิวนี้จะ

ไปส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ ซึ่งจะวิเคราะห์ในตอนท้าย

### 3.3 โครงสร้างผลึก

เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 7 พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างผลึกตรงกับ Ti ในทุกเงื่อนไข และพบพีคขนาดเล็กของไทเทเนียมออกไซด์ (TiO) ที่มีมุม 2θ เท่ากับ 43.00 องศา ตรงกับระนาบ (200) แสดงว่าโครงสร้าง TNTs ยังคงเป็นผลึก Ti ทั้งนี้การเพิ่มปริมาณ H<sub>2</sub>O ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลให้ความเข้มพีคที่ระนาบ (200) สูงขึ้นเล็กน้อยกว่าเงื่อนไขที่ไม่ใส่ H<sub>2</sub>O ส่วนพีคของ Ti ที่เกิดขึ้นในทุกเงื่อนไขมีความเข้มใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นถึงปริมาณน้ำไม่ได้ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกในการเกิด TNTs แต่ส่งผลต่อขนาดของท่ออย่างมาก งานวิจัยของ Narayanan และคณะ [19] พบว่าเมื่อค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของการแอนโนไดซ์สูงขึ้นจะส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ TNTs อย่างชัดเจน โดยค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้นสามารถเตรียม TNTs ให้เป็นโครงสร้างผลึกของ TiO<sub>2</sub> เฟสอนาเทส

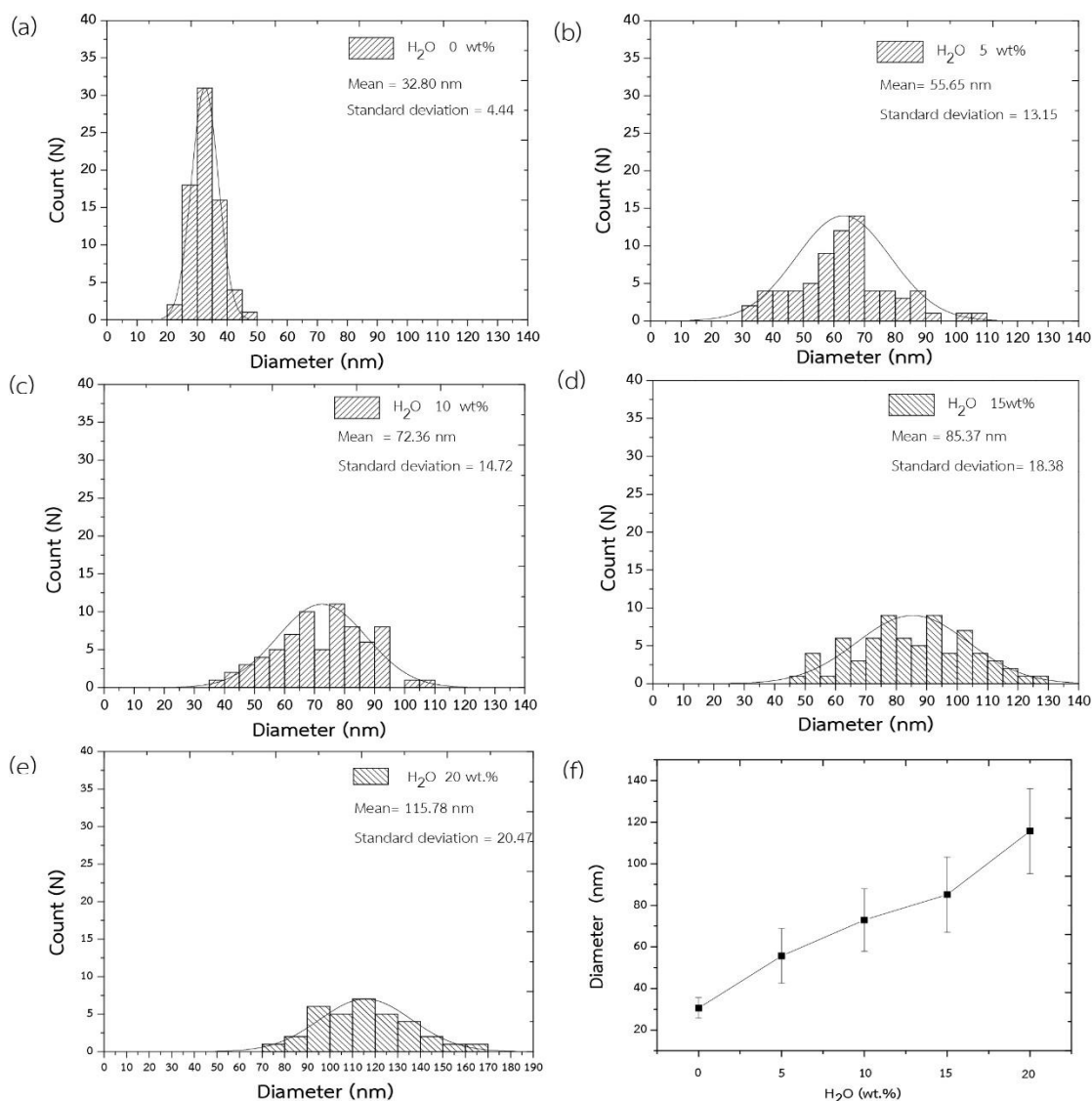


Figure 6 Histograms of diameter of TNTs anodized in electrolyte with varying H<sub>2</sub>O at (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 wt% and (f) average diameter of TNTs.

### 3.4 ผลการวิเคราะห์ค่ามุมสัมผัสผิวน้ำ

รูปที่ 8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่ามุมสัมผัสผิวน้ำบนพื้นผิว TNTs ที่เตรียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีปริมาณ H<sub>2</sub>O แตกต่างกัน พบว่าค่ามุมสัมผัสผิวน้ำของ TNTs มีค่าเพิ่มมากขึ้นตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Khudhair และคณะ [20]

และเมื่อดูจากภาพ FE-SEM ในรูปที่ 4 พบว่าระยะห่างระหว่างท่อเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากมีท่อที่มีขนาดเล็กกว่าแทรกตัวอยู่ลึกลงไปอีกเมื่อเปรียบเทียบกับระดับของท่อที่ใหญ่กว่า จึงส่งผลต่อค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งทำให้ค่าความหยาบของ TNTs เพิ่มมากขึ้นตามค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่เพิ่มขึ้น โดยอธิบายได้จากสมการที่ (1) (Wenzel's model) ดังนี้

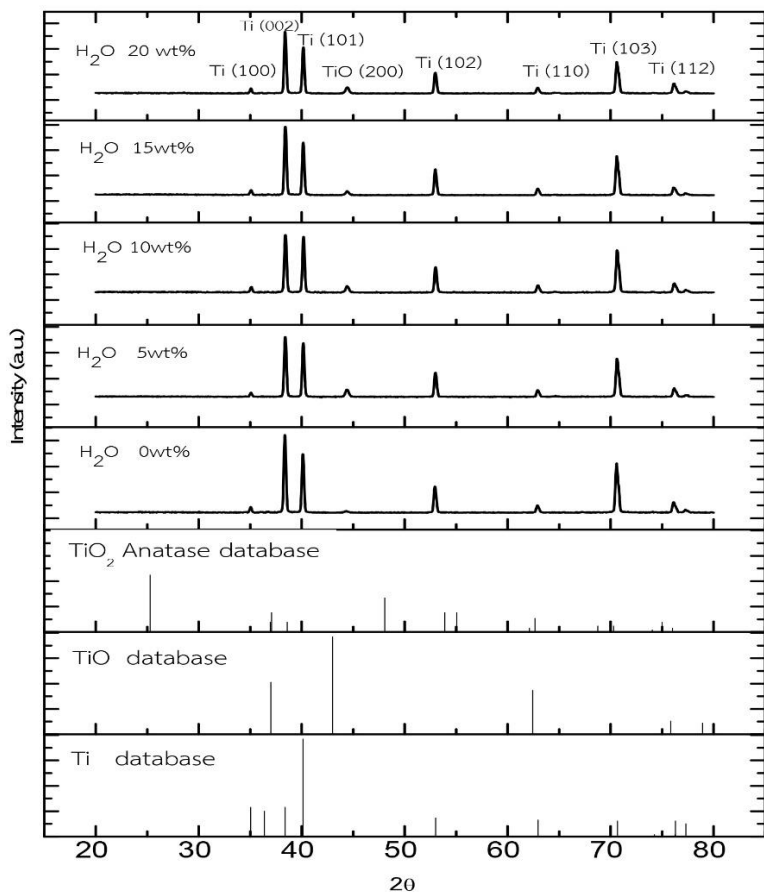


Figure 7 XRD patterns of TNTs anodized in electrolyte with varying H<sub>2</sub>O at 0-20 wt%.

$$\cos(\theta) = r \cos(\theta_0) \tag{1}$$

เมื่อ  $\theta$  คือ ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบน TNTs;  $\theta_0$  คือ ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำบนแผ่น Ti;  $r$  คือ สัมประสิทธิ์ของความหยาบ

เมื่อค่าสัมประสิทธิ์ความหยาบ ( $r$ ) มีค่าสูงขึ้นจะส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำให้มีค่าสูงขึ้น และทำให้ของเหลวยึดเกาะกับพื้นผิวสัมผัสได้ดี โดยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดสาร HA ได้มาก ทำให้นำไปประยุกต์ใช้ในการทำวัสดุเทียมได้ดี [21] แต่ในรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่าค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของ TNTs ที่ H<sub>2</sub>O เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากชั้นของออกไซด์ยังปกคลุมบริเวณผิวหน้าของ TNTs เมื่อเปรียบเทียบกับรูปอื่น โดยชั้นดังกล่าวไปลดค่า  $r$  ลง ส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำมีค่าลดลง ดังรูปที่

9 [22]

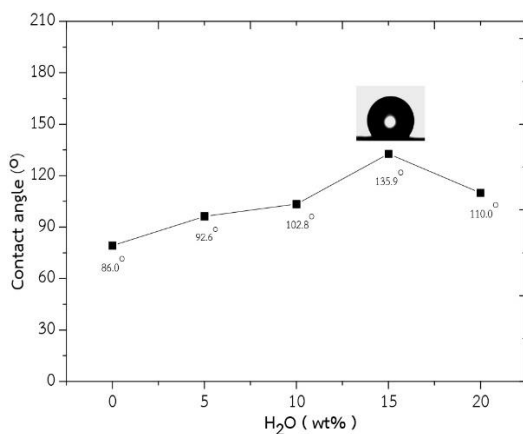
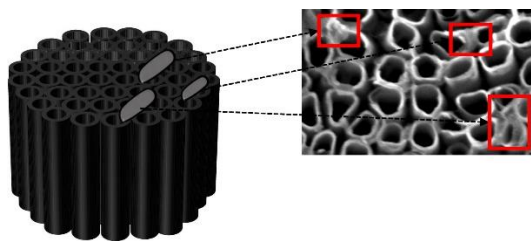


Figure 8 Water contact angle on TNTs anodized in electrolyte with varying H<sub>2</sub>O at 0-20 wt%.





**Figure 9** Schematic diagram of oxide covered on TNTs anodized in electrolyte with  $H_2O$  at 20 wt%.

#### 4. สรุปผลการทดลอง

โครงสร้าง TNTs ที่เตรียมโดยวิธีแอโนไดเซชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ประกอบด้วย  $GR NH_4F$  และ  $H_2O$  ปริมาณแตกต่างกัน พบว่าค่าของความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $H_2O$  เนื่องจากปริมาณไอออนที่แตกตัวในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ มีมากขึ้น เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ TNTs พบว่าปริมาณ  $H_2O$  ทำให้พีคที่ระนาบ (200) เกิดสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกของ  $TiO$  และยังคงมีผลึก  $Ti$  นอกจากนั้นปริมาณ  $H_2O$  ที่สูงขึ้นจะส่งผลให้ลักษณะของท่อมีการจัดเรียงตัวของท่อแบบไม่สม่ำเสมอ โดยสามารถวิเคราะห์จากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความกว้างของท่อในแต่ละเงื่อนไขของการเติมน้ำลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้มีผลต่อค่าความหยาบสูงขึ้น โดยเป็นไปตามสมการของ Wenzel's model ทั้งนี้ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำที่สูงจะส่งผลต่อการยึดเกาะของของเหลว ทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการกักตัวของสาร HA ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้งานในวัสดุเทียมได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณทุนวิจัยจากงบประมาณแผ่นดินปี พ.ศ. 2559 คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

ราชมงคลธัญบุรี ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ NECTEC ที่อนุเคราะห์ในการถ่ายภาพ FE-SEM และภาพมุมสัมผัสของหยดน้ำ

#### 6. References

- [1] Williams, D., 2003, Biomaterials and tissue engineering in reconstructive surgery, Sādhanā 28: 563-574.
- [2] Escada, A.L., Nakazato, R.Z., Claro, A.P.R.A., Escada, A.L., Nakazato, R.Z., Yin, H., Liu, H. and Shen, W.Z., 2017, Influence of anodization parameters in the  $TiO_2$  nanotubes formation on Ti-7.5Mo alloy surface for biomedical application, Mater. Res. 21(3): 035601.
- [3] Oh, S. and Jin, S., 2006, Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth, Mater. Sci. Eng. 26: 1301-1306.
- [4] Ishizaki, T., Saito, N. and Takai, O., 2010, Correlation of cell adhesive behaviors on superhydrophobic, superhydrophilic, and micropatterned superhydrophobic/super hydrophilic surfaces to their surface chemistry, Surf. Sci. 26: 8147-8154.
- [5] Sreekantan, S., Saharudin, K.A., Lockman, Z. and Tzu, T.W., 2010, Fast-rate formation of  $TiO_2$  nanotube arrays in an organic bath and their applications in photocatalysis, Nanotechnology 21: 56-79.
- [6] Tsuchiya, H., Macak, J., Taveira, L., Balaur, E., Ghicov, A., Sirotna, K. and Schmuki, P., 2005, Self-organized  $TiO_2$  nanotubes

- prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes, *Electrochem* 7: 576-580.
- [7] Alivov, Y., Pandikunta, M., Nikishin, S. and Fan, Z., 2009, The anodization voltage influence on the properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes grown by electrochemical oxidation, *Nanotechnology* 20: 63-90.
- [8] Li, S., Zhang, G., Guo, D., Yu, L. and Zhang, W., 2009, Anodization fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Phys. Chem.* 113: 12759-12765.
- [9] Hassan, F.M.B., Nanjo, H., Kanakubo, M., Ishikawa, I. and Nishioka, M., 2009, Effect of ultrasonic waves on the formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes by electrochemical anodization of titanium in glycerol and NH<sub>4</sub>F, *Surf. Sci. Nanotech.* 7: 84-88.
- [10] Yoriya, S., Mor, G., Sharma, S. and Grimes, C., 2008, Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes, *Mater. Chem.* 18: 3332-3336.
- [11] Kubiak, K., Wilson, M.C.T., Mathia, T. and Carval, P., 2011, Wettability versus roughness of engineering surface, *Surf. Sci.* 271: 523-528.
- [12] Hossain, F. and Ahasan, S., 2015, Investigation of NH<sub>4</sub>F concentration effects on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by anode oxidation method, *Thin Solid Films* 517: 561-566.
- [13] Sreekantan, S., Lockman, Z., Hazan, R., Tasbihi, M., Tong, L., Lee, K. and Mohamed, A.R., 2009, Influence of electrolyte pH on TiO<sub>2</sub> nanotube formation by Ti anodization, *J. Alloys Comp.* 485: 478-483.
- [14] Simi, V.S. and Rajendran, N., 2017, Influence of tunable diameter on the electrochemical behavior and anti bacterial activity of titania nanotube arrays for biomedical applications, *Mater. Charact.* 129: 67-79.
- [15] Yin, H., Liu, H. and Shen, W.Z., 2010, The large diameter and fast growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays achieved via electrochemical anodization, *Nanotechnology* 21: 035601.
- [16] Yang, W., Peng Q., Chen, R., Wen, Y., Shab, B., 2013, Correlation between hydrophilicity and surface aggregation in anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Phys. Proc.* 48: 220-227.
- [17] Lorenzetti, M., Bernardini, G., Luxbacher, T., Santucci, A., Kobe, S. and Novask, S., 2016, Electrokinetic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubular surfaces, *Nanoscale Res. Lett.* 11: 378.
- [18] Yu, W.Q., Jiang X.Q. and Xu, L., 2010, The effect of anatase TiO<sub>2</sub> nanotube layers on MC3T3-E1 preosteoblast adhesion, proliferation and differentiation, *J. Biomed. Mater.* 94: 1012-1022.
- [19] Narayanan, R., Kwon, T.Y. and Kim, K.H.,

- 2009, Anodic TiO<sub>2</sub> from stirred Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /NaF electrolytes: Effect of applied voltage and stirring, Mater. Lett. 63: 2003-2006.
- [20] Khudhair, D., Amani, H., Gaburro, J., Shafei, S., Garmestani, H. and Bhatti, A., 2017, Enhancement of electro-chemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for biological interfacing, Mater. Sci. Eng. 77: 111-120.
- [21] Bhushan, B. and Jung, Y.C., 2011, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, Prog. Mater. Sci. 56: 1-108.
- [22] Ye, J., Yin, Q. and Zhou, Y., 2009, Superhydrophilicity of anodic aluminum oxide, Thin Solid Films 517: 6012-6015.