

การสร้างเมมเบรนของแข็งอนิโคอกไซด์ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร
สำหรับกำจัดไอออนโลหะหนัก

FABRICATION OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE SOLID
MEMBRANE FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL

จามีกร จาดโต

JAMEEKORN JADTO

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาดมหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2558

KMITL-2015-NT-M-001-001

การสร้างเมมเบรนของแข็งอนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร
สำหรับกำจัดไอออนโลหะหนัก

FABRICATION OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE SOLID
MEMBRANE FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL

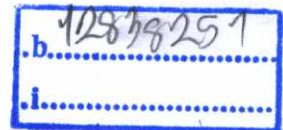


T146100

จามีกร จาดโต

JAMEEKORN JADTO

เลขหมู่.....146100
เลขทะเบียน.....
วันเดือนปี 20 12 2560



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-NT-M-001-001

**FABRICATION OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE SOLID
MEMBRANE FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL**

JAMEEKORN JADTO

**A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2015

KMITL-2015-NT-M-001-001

COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสร้างเมมเบรนของแข็งอนิติกอลูมิเนียมออกไซด์ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรสำหรับกำจัดไอออนโลหะหนัก
Thesis Title Fabrication of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Solid Membrane for Heavy Metal Ions Removal
นักศึกษา นายจามีกร จาดโต
รหัสประจำตัว 55670205
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-NT-M-001-001

| คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ | | ลายมือชื่อ |
|--------------------------|-----------------|-------------------------|
| ผศ.ดร.เบญจพล | ต้นอู๋ | เบญจพล ต้นอู๋ |
| ดร.อภิลักษณ์ | เอียดเอื้อ | อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ |
| ดร.สิรพัฒน์ | ประโทนเทพ | สิรพัฒน์ ประโทนเทพ |
| ผศ.ดร.วินัดดา | วงศ์วิริยะพันธ์ | วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ |
| ดร.ดารินี | พรหมโยธิน | ดารินี พรหมโยธิน |
| ดร.ศุภนิจ | พรธีระภัทร | ศุภนิจ พรธีระภัทร |

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันพฤหัสบดีที่ 30 เมษายน พ.ศ. 2558 เวลา 09.00 น. เป็นต้นไป
สถานที่สอบ ณ อาคารวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ห้องประชุม ชั้น 2
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุชิต จารุณาวัตน์)

คณบดี

วันที่..... 29 เดือน..... กรกฎาคม..... พ.ศ. 2558

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสร้างเมมเบรนของแข็ง โนติกอลูมินัมออกไซด์
ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรสำหรับกำจัดไอออนโลหะ
หนัก

นักศึกษา

นาย จามิกร จาคโต

รหัสประจำตัว

55670205

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2557

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร. สิริพัฒน์ ประโทนเทพ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสถานะที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์เมมเบรนของแข็งที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตร สำหรับการประยุกต์ใช้งานในด้านการกำจัดไอออนของโลหะหนักในน้ำเสีย ซึ่งเมมเบรนที่ได้จะมีราคาถูก ในการทดลองนี้จะทำการสร้างเครื่องมือสำหรับการทำโนโดซ์และศึกษาผลของสถานะต่างๆที่มีผลต่อสัณฐานวิทยาของรูพรุน ทั้งผลของกระบวนการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า กระบวนการอโนโดซ์ครั้งที่หนึ่ง กระบวนการกำจัดชั้นออกไซด์ กระบวนการอโนโดซ์ครั้งที่สอง และกระบวนการขยายรูพรุน สมบัติทางสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของตัวอย่างอโนติกอลูมินัมออกไซด์ถูกทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องทดสอบความแข็งแรงขนาดไมครอน จากการทดลองพบว่า การสร้างอโนติกอลูมินัมออกไซด์ประสบความสำเร็จในการสร้างโดยใช้กระบวนการอโนโดซ์สองครั้งที่อุณหภูมิต่ำ ผลการศึกษากระบวนการการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้าพบว่า การเพิ่มขึ้นของศักย์ไฟฟ้าและเวลาส่งผลให้ความเป็นระเบียบของรูพรุนดีขึ้นแต่ตัวอย่างจะบางลง แต่เมื่อใช้อุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้ได้รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น การจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น การเพิ่มแรงดันไฟฟ้าและอุณหภูมิในกระบวนการอโนโดซ์จะเพิ่มเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขึ้นแต่ความเป็นระเบียบจะลดลง ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของเวลาในการทำอโนโดซ์ครั้งที่หนึ่งส่งผลให้ความแข็งแรงลดลงแต่ในการทำอโนโดซ์ครั้งที่สองจะเพิ่มความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในกระบวนการกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากการอโนโดซ์ครั้งที่หนึ่ง พบว่าการกัดด้วยกรดชนิดเดียวและกรดผสมสามชนิดไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการกำจัดชั้นออกไซด์ การกัดด้วยกรดผสมสองชนิดของกรดฟอสฟอริกและกรดโครมิกเหมาะสมสำหรับการ

นำมาใช้ในการกำจัดชั้นออกไซด์ ในกระบวนการขยายขนาดของรูพรุนด้วยกรดฟอสฟอริก ทำกา
เลือกศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส
ส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มขึ้นจาก 30 นาโนเมตรเป็น 80 นาโนเมตร และเมื่อทำการ
เพิ่มเวลาจาก 10 ถึง 80 นาที พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเวลามากกว่า 20 นาทีจะทำให้รู
พรุนเกิดการพังทลายลง ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการเลือกทำเมมเบรนคือสภาวะศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการจัด
ผิว 10 โวลต์ เป็นเวลา 5 นาที ณ อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โดยใช้กระบวนการอโนไดซ์แบบสอง
ครั้งที่เวลา 4 ชั่วโมงของการอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง และ 48 ชั่วโมงของการอโนไดซ์ครั้งที่สอง ความ
ต่างศักย์ 40 โวลต์ ณ อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส โดยใช้กรดฟอสฟอริกผสมกรดโครมิกในการกำจัด
ชั้นออกไซด์จากการอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง และการขยายรูพรุนใช้เวลา 10 นาที ณ อุณหภูมิ 40 องศา
เซลเซียส ตามลำดับ โดยตัวกรองที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถนำไปกำจัดไอออนของโลหะหนักได้โดย
ความเข้มข้นของโลหะหนักนั้นลดลงจาก 100 ppm เหลือ 54 ppm

คำสำคัญ : อโนไดซ์, อโนดิกอลูมินัมออกไซด์, รูพรุนระดับนาโนเมตร, เมมเบรนของแข็ง, โลหะ
หนัก

| | |
|--------------------------|---|
| Thesis Title | Fabrication of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Solid Membrane for Heavy Metal Ions Removal |
| Student | Mr.Jameekorn Jadto |
| Student ID | 55670205 |
| Degree | Master of Science |
| Program | Nanoscience and Nanotechnology |
| Year | 2014 |
| Thesis Advisor | Asst.Prof.Dr. Apiluck Eiad-ua |
| Thesis Co-advisor | Dr. Sirapat Pratontep |

ABSTRACT

In this research is study parameter for synthesis of nanoporous solid membrane for the removal of heavy metal ions in wastewater. The synthesized solid membrane is low cost. The experimental is a create anodization apparatus and study anodization parameter on morphology of nanoporous such as effect of Electro-polishing process, First-step anodization process, Chemical etching, Second-step anodization process and Pore widening process. The morphology and mechanical property was examined using field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and Micro Hardness Tester. In result anodic aluminum oxide (AAO) templates were successfully fabricated by using a two step anodization process at low temperature. The results of the morphology of AAO with study electro-polishing potential and time found that the pore high uniform with increased potential and time but the aluminum sample is less thickness. But low temperature found that the pore high uniform and increased pore diameter. When increased the anodization potential and temperature resulting the pore diameter is increase and pore is disordered. While the increased first-step anodization time resulting the hardness is decrease but the hardness is increase with increased second-step anodization time. Acid solution for remove AAO from first step anodized found that single acid inappropriate for remove AAO from first step anodized. For AAO from first step

anodized was successful by using binary acid of phosphoric acid and chromic acid. When using the tertiary acid the pore is collapse. From study on effect of pore-widening time and pore-widening temperature on surface morphology of AAO found that pore diameter is increased from 30 to 80 nm with increasing pore-widening temperature from 30 to 60 degree Celsius. The reaction time increased from 10 to 80 min, pore diameter is increased from 45 to 55 nm. On the other hand, with increasing of reaction time from 40 to 80 min, pore is tumbledown. The parameter for synthesis of membrane is electro-polishing process (10 v, 5 min and 0 degree Celsius), first and second-step anodized for 4 and 48 hr, chemical etching (phosphoric acid and chromic acid) and pore widening (10 min and 40 degree Celsius). The AAO membrane synthesized can be remove heavy metal. The concentration of heavy metal reduce from 100 ppm to 54 ppm.

Keyword : Anodization, Anodic aluminum oxide, Nanoporous, Solid membrane, Heavy metal

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เขียดเอื้อ และ ดร.สิรพัฒน์ ประโทนเทพ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้ และประการที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.เบญจพล ต้นอู่ ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ดร.ศุภนิจ พรธีระภัทร และ ผศ.ดร.คารินี พรหมโยธิน ที่ให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ตลอดจนที่ได้กรุณาให้ คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนในที่สุดทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (NANOTEC) โครงการ COE-Nanotec สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณลาดกระบัง และ ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล ที่ให้การสนับสนุนการวิจัยนี้

ขอขอบคุณน้อง พีรวิชญ์ สุ่มทอง ชยางกูร มังกรกาญจน์ และ พิมพ์สุรีย์ โชคสัมฤทธิ์ผล ที่คอย ช่วยเหลือ

สุดท้ายต้องขอขอบคุณ บิดาและมารดาของข้าพเจ้า ที่คอยสนับสนุนและกำเป็นกำลังใจที่ดีตลอด มา

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และ ถิ่นทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

จามีกร จาดโต

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | III |
| กิตติกรรมประกาศ..... | V |
| สารบัญ..... | VI |
| สารบัญตาราง..... | IX |
| สารบัญรูป..... | X |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย..... | 4 |
| 1.3 สมมติฐานของโครงการวิจัย..... | 4 |
| 1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย..... | 5 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 6 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ..... | 7 |
| 2.1 กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้า..... | 7 |
| 2.2 กระบวนการอโนไดซ์..... | 8 |
| 2.3 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี..... | 10 |
| 2.4 กระบวนการขยายรูพรุน..... | 10 |
| 2.5 การเลือกวัสดุ..... | 11 |
| 2.5.1 สังกะสี..... | 11 |
| 2.5.2 ไทเทเนียม..... | 12 |
| 2.5.3 แทนทาลัม..... | 14 |
| 2.5.4 อลูมินัม..... | 15 |
| 2.6 อโนดิกอลูมินัมออกไซด์..... | 17 |
| 2.7 การวัดลักษณะโครงสร้างของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์..... | 19 |
| 2.8 ปัจจัยที่มีผลต่ออโนดิกอลูมินัมออกไซด์ในกระบวนการอโนไดซ์เซชัน..... | 21 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 2.8.1 กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้า..... | 21 |
| 2.8.2 กระบวนการอโนไดซ์..... | 25 |
| 2.8.2.1 ผลของอุณหภูมิ..... | 25 |
| 2.8.2.2 ผลของศักย์ไฟฟ้า..... | 28 |
| 2.8.2.3 ผลของเวลา..... | 32 |
| 2.8.2.4 ผลของจำนวนครั้งในการทำอโนไดซ์..... | 33 |
| 2.8.2.5 ผลของสารละลายที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์..... | 34 |
| 2.8.3 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี..... | 36 |
| 2.8.4 กระบวนการขยายรูพรุน..... | 40 |
| 2.9 สารเคมีที่ใช้ในการจับไอออนของโลหะหนัก..... | 43 |
| 2.10 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในน้ำ..... | 47 |
| บทที่ 3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย..... | 55 |
| 3.1 การออกแบบเครื่องมือสำหรับทำอโนไดซ์..... | 55 |
| 3.2 การเตรียมสารละลาย..... | 56 |
| 3.2.1 สารละลายสำหรับขัดผิวด้วยไฟฟ้า..... | 56 |
| 3.2.2 สารละลายสำหรับทำอโนไดซ์..... | 57 |
| 3.2.3 สารละลายสำหรับกัดด้วยสารเคมีสำหรับกำจัดชั้นออกไซด์..... | 57 |
| 3.2.4 สารละลายสำหรับการขยายรูพรุน..... | 58 |
| 3.2.5 สารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก..... | 58 |
| 3.3 การเตรียมตัวอย่าง..... | 59 |
| 3.4 ขั้นตอนการทำอโนไดซ์..... | 60 |
| 3.4.1 การขัดผิวด้วยไฟฟ้า..... | 60 |
| 3.4.2 การทำอโนไดซ์..... | 62 |
| 3.5 ขั้นตอนการกัดด้วยสารเคมี..... | 64 |
| 3.6 ขั้นตอนการขยายรูพรุน..... | 65 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 3.5 ขั้นตอนการกัดด้วยสารเคมี..... | 64 |
| 3.6 ขั้นตอนการขยายรูพรุน..... | 65 |
| 3.7 ขั้นตอนการเคลือบเอทิลีน ไดเอมีนเตรอะอะซิดิกแอซิดบนผิวของตัวกรองอลูมินัม..... | 67 |
| 3.8 ขั้นตอนการศึกษาความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนัก..... | 67 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล..... | 69 |
| 4.1 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าในการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 69 |
| 4.2 การศึกษาผลของเวลาในการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 69 |
| 4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 72 |
| 4.4 การศึกษาเวลาในการทำโนโดซ์ครั้งที่หนึ่ง..... | 74 |
| 4.5 การศึกษาเวลาในการทำโนโดซ์ครั้งที่สอง..... | 76 |
| 4.6 การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการทำโนโดซ์..... | 77 |
| 4.7 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำโนโดซ์..... | 79 |
| 4.8 การศึกษาจำนวนครั้งที่ใช้ในการทำโนโดซ์..... | 80 |
| 4.9 การศึกษาผลชนิดของกรดและเวลาที่ใช้ในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี..... | 81 |
| 4.10 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุน..... | 85 |
| 4.11 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุน..... | 86 |
| 4.12 การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในการขยายรูพรุน..... | 88 |
| 4.13 การนำไปประยุกต์ใช้งานในการกำจัดไอออนของโลหะหนัก..... | 91 |
| บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ..... | 93 |
| 5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย..... | 93 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 94 |
| อ้างอิง..... | 95 |
| ประวัติผู้เขียน..... | 101 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 ราคาอลูมิเนียมที่ความบริสุทธิ์ต่างๆ..... | 16 |
| 2.2 อัตราการเชื่อมต่อการกัดผิวด้วยไฟฟ้าของอลูมิเนียมที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 22 |
| 2.3 สรุปผลของสภาวะที่ใช้ในการสร้างอนิโคอลูมิเนียมออกไซด์..... | 54 |
| 3.1 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าของการกัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 60 |
| 3.2 การศึกษาผลของเวลาของการกัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 61 |
| 3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิของการกัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า..... | 61 |
| 3.4 การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการอโนไดซ์ครั้งแรก..... | 62 |
| 3.5 การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการอโนไดซ์ครั้งที่สอง..... | 63 |
| 3.6 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์..... | 63 |
| 3.7 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์..... | 63 |
| 3.8 การศึกษาผลของจำนวนครั้งใช้ในกระบวนการอโนไดซ์..... | 64 |
| 3.9 การศึกษาผลของชนิดกรดและเวลาที่ใช้ในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี..... | 64 |
| 3.10 การศึกษาผลของกรดที่ใช้ในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี..... | 65 |
| 3.11 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก..... | 66 |
| 3.12 การศึกษาผลของความเข้มข้นที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก..... | 66 |
| 3.13 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก..... | 66 |
| 3.14 แผนการดำเนินงาน..... | 68 |
| 5.1 สรุปสภาวะที่ใช้ในการสร้างตัวกรองอนิโคอลูมิเนียมออกไซด์..... | 93 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 1.1 โครงสร้างของโหนดกลูมินัมออกไซด์ก่อนและหลังการทำโนไคซ์ | 5 |
| 2.1 เครื่องมือสำหรับการขัดผิวด้วยไฟฟ้า | 7 |
| 2.2 เครื่องมือสำหรับทำไคซ์ | 8 |
| 2.3 ขั้นตอนในกระบวนการอโนไคซ์ | 9 |
| 2.4 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี | 10 |
| 2.5 กระบวนการขยายรูพรุน | 10 |
| 2.6 อโนไคซ์สังกะสีในสถานะโซเดียมไฮดรอกไซด์และบอแรกซ์ | 11 |
| 2.7 การอโนไคซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดซัลฟิวริก | 12 |
| 2.8 การอโนไคซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดฟอสฟอริก | 13 |
| 2.9 การอโนไคซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก | 13 |
| 2.10 การอโนไคซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ | 14 |
| 2.11 การอโนไคซ์แทนทาลัมในกรดซัลฟิวริกผสมกับกรดไฮโดรฟลูออริก | 14 |
| 2.12 การอโนไคซ์อลูมินัมโดยกรดโครมิก | 15 |
| 2.13 การอโนไคซ์อลูมินัมโดยกรดออกซาลิก | 16 |
| 2.14 การประยุกต์ใช้งานโหนดกลูมินัมออกไซด์เป็นเซ็นเซอร์วัดความชื้น | 17 |
| 2.15 การประยุกต์ใช้งานเป็นแม่แบบสำหรับสังเคราะห์ท่อนาโน | 18 |
| 2.16 การเกิดรูพรุนของอลูมินัมออกไซด์ | 19 |
| 2.17 ลักษณะโครงสร้างของโหนดกลูมินัมออกไซด์ | 20 |
| 2.18 การดูดซับของเอทิลแอลกอฮอล์ | 21 |
| 2.19 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้า | 22 |
| 2.20 ผลปัจจัยต่างๆที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้า | 23 |
| 2.21 เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของรูพรุนที่มีค่า RMS ต่างๆก่อนอโนไคซ์ | 24 |
| 2.22 ผลของเวลาต่อกระแสในการทำโนไคซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ | 25 |
| 2.23 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไคซ์ต่อกระแสที่อุณหภูมิต่างๆ | 25 |
| 2.24 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไคซ์ต่อความหนาของชั้นออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ | 26 |
| 2.25 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไคซ์ต่อเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ | 26 |
| 2.26 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไคซ์ต่อระยะห่างระหว่างรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ | 26 |
| 2.27 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอโนไคซ์ที่มีต่อค่าความกลมของรูพรุน | 27 |
| 2.28 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไคซ์ที่มีผลต่อลักษณะรูพรุน | 29 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.29 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ความต่างศักย์ต่างๆ..... | 30 |
| 2.30 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อระยะห่างระหว่างรูพรุน..... | 31 |
| 2.31 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อความหนาแน่นของรูพรุน..... | 31 |
| 2.32 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์..... | 32 |
| 2.33 ผลของเวลาในการทำ โน ไคซ์ที่มีผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์..... | 32 |
| 2.34 การสร้างอโนดิกลูมินัมออกไซด์..... | 33 |
| 2.35 ผลของการอโน ไคซ์แบบสองครั้ง..... | 34 |
| 2.36 ผลของการอโน ไคซ์แบบสามครั้ง (อโน ไคซ์ครั้งแรก 30 นาที)..... | 34 |
| 2.37 ผลของการอโน ไคซ์แบบสามครั้ง (อโน ไคซ์ครั้งแรก 60 นาที)..... | 34 |
| 2.38 การอโน ไคซ์ด้วยกรดซัลฟิวริก..... | 35 |
| 2.39 การอโน ไคซ์ด้วยกรดฟอสฟอริก..... | 35 |
| 2.40 การอโน ไคซ์ด้วยกรดโครมิก..... | 35 |
| 2.41 การอโน ไคซ์ด้วยกรดออกซาลิก..... | 36 |
| 2.42 ผลของเวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์ a) 5, b) 15, c) 30 และ d) 60 นาที..... | 37 |
| 2.43 ผลของเวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์ a) 60, b) 210 และ c) 420 นาที..... | 38 |
| 2.44 ผลของความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้นต่างๆ..... | 39 |
| 2.45 ผลของความเข้มข้นของกรดโครมิกที่ความเข้มข้นต่างๆ..... | 39 |
| 2.46 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์..... | 40 |
| 2.47 ผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุน..... | 41 |
| 2.48 ผลของเวลาที่ใช้ในการกัดเปิดด้านล่างของรูพรุน..... | 42 |
| 2.49 สูตร โครงสร้างของโรดานีน..... | 43 |
| 2.50 สูตร โครงสร้างของเอทิลีน ไดเอมีนเตตระอะซิติก..... | 43 |
| 2.51 การสร้างเส้นใย PMMA/Rhodanine ด้วยวิธีการอิเล็กโทรสปิน..... | 44 |
| 2.52 ปริมาณการดูดซับและความสามารถในการดูดซับโลหะหนักของ PMMA/Rhodanine..... | 44 |
| 2.53 ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่..... | 44 |
| 2.54 การนำไปใช้และการเก็บอนุภาคแม่เหล็กนาโนในน้ำ..... | 45 |
| 2.55 ปริมาณการดูดซับโลหะหนักต่อเวลา..... | 45 |
| 2.56 ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่..... | 46 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.57 การนาเอทีลีนไดเอมีนเตรอะซีติกไปใช้ในการจับไอออนของโลหะหนัก | 46 |
| 2.58 ความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะหนักและนากลับมาใช้ใหม่ | 47 |
| 2.59 ส่วนประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 48 |
| 2.60 แหล่งกำเนิดแสงชนิด EDL | 48 |
| 2.61 แหล่งกำเนิดแสงชนิด HCL | 48 |
| 2.62 ส่วนประกอบของเครื่องอะตอมมิกอิมิตชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 49 |
| 2.63 ลักษณะของเฟรมอะตอมไมเซอร์ | 50 |
| 2.64 ลักษณะของกราฟต์เฟอร์เนส | 50 |
| 2.65 การทำไฮดรายเจนเนอร์เนชัน | 51 |
| 2.66 การทำเทคนิคโคลด์เวปเปอร์ | 51 |
| 2.67 การแยกแสงของโมนโครเมเตอร์ | 52 |
| 2.68 การทำงานของโฟโตมัลติพายเออร์ ทิวป์ | 52 |
| 2.69 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ | 53 |
| 3.1 เครื่องอโนไดซ์ | 56 |
| 3.2 สูตรโครงสร้างของกรดเปอร์คลอริกและเอทิลแอลกอฮอล์ | 56 |
| 3.3 สูตรโครงสร้างของกรดออกซาลิก | 57 |
| 3.4 สูตรโครงสร้างของกรดไนตริก | 57 |
| 3.5 สูตรโครงสร้างของกรดฟอสฟอริก | 58 |
| 3.6 สูตรโครงสร้างของกรดโครมิก | 58 |
| 3.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทำอโนไดซ์ | 59 |
| 3.8 ตัวอย่างหลังการขัดผิวด้วยไฟฟ้า | 61 |
| 3.9 ชุดกรองสำหรับการกำจัดไอออนของโลหะหนัก | 67 |
| 4.1.1 ลักษณะของรูพรุน โดยทำการขัดผิวที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ | 70 |
| 4.1.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าในการขัดผิวต่างๆ | 71 |
| 4.2.1 ลักษณะของรูพรุน โดยทำการขัดผิวที่เวลาต่างๆ | 71 |
| 4.2.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เวลาในการขัดผิวต่างๆ | 72 |
| 4.3.1 ลักษณะของรูพรุน โดยทำการขัดผิวที่อุณหภูมิต่างๆ | 73 |
| 4.3.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิในการขัดผิวต่างๆ | 73 |

สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.4.1 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในการทำโนไคซ์ครั้งแรกที่เวลาต่างๆ..... | 74 |
| 4.4.2 ลักษณะของรูพรุนที่เวลาต่างๆ..... | 75 |
| 4.4.3 ค่าความแข็งของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ..... | 75 |
| 4.5.1 ลักษณะของรูพรุนในการทำโนไคซ์ครั้งที่สองที่เวลาต่างๆ..... | 76 |
| 4.5.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนในการทำโนไคซ์ครั้งที่สองที่เวลาต่างๆ..... | 77 |
| 4.5.3 ค่าความแข็งของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ..... | 77 |
| 4.6.1 ลักษณะของรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 78 |
| 4.6.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 78 |
| 4.7 ลักษณะของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ..... | 79 |
| 4.8.1 ลักษณะของรูพรุนที่จำนวนครั้งต่างๆ..... | 80 |
| 4.8.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่จำนวนครั้งต่างๆ..... | 81 |
| 4.9.1 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดชนิดต่างๆ..... | 82 |
| 4.9.2 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดไนตริกที่เวลาต่างๆ..... | 83 |
| 4.9.3 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดฟอสฟอริกที่เวลาต่างๆ..... | 83 |
| 4.9.4 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดโครมิกที่เวลาต่างๆ..... | 84 |
| 4.9.5 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดผสมชนิดต่างๆ..... | 84 |
| 4.10.1 ลักษณะของรูพรุนที่เวลาในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 86 |
| 4.10.2 ค่าความแข็งของรูพรุนที่เวลาในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 86 |
| 4.11.1 ลักษณะของรูพรุนที่อุณหภูมิในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 87 |
| 4.11.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 88 |
| 4.11.3 ค่าความแข็งที่อุณหภูมิในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 88 |
| 4.12.1 ลักษณะของรูพรุนที่ความเข้มข้นในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 89 |
| 4.12.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ความเข้มข้นในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 90 |
| 4.12.3 ค่าความแข็งที่ความเข้มข้นในการขยายรูพรุนต่างๆ..... | 90 |
| 4.12.4 รูปชิ้นงานอโนไคซ์ที่ใช้สภาวะตามที่เลือก..... | 91 |
| 4.13.1 กราฟมาตรฐานของสารละลายเหล็ก..... | 92 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในปัจจุบันความเจริญทางด้านอุตสาหกรรมก่อให้เกิดมลภาวะทางน้ำเป็นอย่างมาก โดยสารพิษส่วนใหญ่ เช่น กลุ่มของสารที่มีองค์ประกอบของยาฆ่าแมลง หรืออนุพันธ์ของยาฆ่าแมลง รวมไปถึงโลหะหนักต่างๆ ที่ถูกปล่อยออกมาจากกลุ่มของโรงงานอุตสาหกรรมนั้นมักจะส่งผลกระทบต่อชีวิตของมนุษย์ พืช และสัตว์ที่อาศัยอยู่บริเวณแหล่งน้ำนั้นๆ ถึงแม้ว่าจะมีการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติก็ตาม หากสารพิษดังกล่าวหลุดลอดปะปนลงมาในแหล่งน้ำของชุมชน จะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตต่างๆ ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยและพัฒนาวิธีการต่างๆ ขึ้นมาเพื่อใช้ในการหาปริมาณและดักจับสารที่มีความเป็นพิษต่างๆ เพื่อหลีกเลี่ยงและควบคุมไม่ให้มีสารพิษเกินปริมาณที่กำหนดไว้จนก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งมีชีวิตในแหล่งน้ำได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารโลหะหนัก เช่น แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิลและทองแดง ซึ่งมีการใช้ในวงการอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง อีกทั้งยังมีความเป็นพิษต่อมนุษย์และสภาพแวดล้อมโดยรอบอีกด้วยด้วย ซึ่งรูปแบบและลักษณะการใช้งานของโลหะหนักแต่ละชนิดที่ได้กล่าวในข้างต้นนั้นสามารถอธิบายเพิ่มเติมตามรายละเอียดด้านล่างดังนี้

แมงกานีส (Manganese, Mn) เป็นโลหะที่มีความจำเป็นต่อชีวิตของมนุษย์ทำหน้าที่ช่วยกระตุ้นเอนไซม์ที่จำเป็นต่อกระบวนการนำ ไบโอดีน, วิตามินบี1, วิตามินซี มาใช้ให้เป็นประโยชน์ต่อร่างกาย โดยมีความสำคัญต่อโครงสร้างกระดูก, การทำงานของระบบสืบพันธุ์และระบบประสาท เป็นต้น แต่หากสะสมในร่างกายมากเกินไปสามารถทำให้เกิดอันตรายต่อระบบประสาทและสมองทำให้เกิดอาการ ประสาทหลอน ซึ่ลิม ระบบประสาทถูกทำลาย เกิดโรคพาร์กินสัน (Parkinson), โรคลิ่มเลือดอุดตันในปอด (Lung embolism) และหลอดลมอักเสบ (Bronchitis) หากผู้ชายสัมผัสแมงกานีสเป็นระยะเวลานานอาจทำให้เป็นหมัน เป็นต้น [1]

เหล็ก (Iron, Fe) เป็นโลหะที่พบเห็นได้ทั่วไปมีความจำเป็นอย่างมากในวงการอุตสาหกรรมต่างๆ นอกจากนั้นเหล็กยังเป็นธาตุที่มีความสำคัญต่อร่างกายเช่นเดียวกัน โดยใช้ในการผลิตไมโอโกลบิน (Myoglobin), ฮีโมโกลบิน (Hemoglobin) และเอนไซม์บางชนิด และมีความจำเป็นต่อกระบวนการเผาผลาญของ วิตามินบี ช่วยเสริมสร้างการเจริญเติบโตของร่างกาย ช่วยป้องกันอาการ

อ่อนเพลียของร่างกาย ช่วยเสริมความต้านทานต่อการเจ็บป่วย ช่วยป้องกันและรักษาภาวะโลหิตจางจากการขาดธาตุเหล็ก ช่วยทำให้ผิวพรรณดูเรียบเนียน ปริมาณที่เป็นพิษ (Toxic dose) ของเหล็กในร่างกาย อยู่ที่ระดับมากกว่า 10 – 20 มิลลิกรัม/กิโลกรัม/วัน การได้รับเหล็กปริมาณกว่า 50 มิลลิกรัม/กิโลกรัม ขึ้นไปจะเกิดอันตรายต่อร่างกายโดยเหล็กมีฤทธิ์กัดกร่อนต่อเยื่อทางเดินอาหาร ซึ่งอาจก่อให้เกิดการตายของเนื้อเยื่อชนิดซ้ำเลือด (Haemorrhagic necrosis) และการทะลุของทางเดินอาหาร นอกจากนี้การกัดกร่อนระคายเคืองอาจทำให้เกิดการสูญเสียน้ำปริมาณมากจากทางเดินอาหาร ซึ่งอาจทำให้ช็อกจากการสูญเสีย (Hypovolemic shock) เป็นต้น [2]

นิกเกิล (Nickel, Ni) เป็นโลหะที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิต เหมืองถ่านหิน สแตนเลสสตีล โลหะอัลลอยด์ แบตเตอรี่นิกเกิล วัสดุฉนวนไฟฟ้า เครื่องประดับ เซรามิก หมึก ส่วนนิกเกิลคาร์บอนิล (Nickel carbonyl) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม พลาสติก และยาง เป็นต้น การเข้าสู่ร่างกายในภาคอุตสาหกรรมนิกเกิลเข้าสู่ร่างกายทางการหายใจและสามารถเข้าสู่ร่างกายทางการกินและทางผิวหนังได้บางส่วน การเข้าสู่ร่างกายทางการหายใจ โดยสูดเอา ผงฝุ่น ละอองและแก๊ส อัตราการดูดซึมขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลาย เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะสะสมที่ปอดและต่อมน้ำเหลืองเป็นส่วนใหญ่ และกระจายไปอวัยวะอื่นผ่านกระแสเลือด การขับออกจากร่างกายจะขับออกทางปัสสาวะ อาการจากการสัมผัสทางการกิน (Oral effect) การกินในปริมาณมากทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน ปวดท้อง และท้องเสีย การกินนิกเกิลคาร์บอนิลอาจทำให้เกิดอาการไอ หายใจไม่อึดและเวียนศีรษะมีรายงานว่ามีการทำลายท่อไตส่วนต้น (Proximal convoluted tubules) จากการกินสารประกอบนิกเกิล [3]

ทองแดง (Copper, Cu) ทองแดงเป็นโลหะค่อนข้างอ่อน มีสีน้ำตาลแดง สามารถตีแผ่เป็นแผ่นและดึงเป็นเส้นได้ หรือทำให้เป็นรูปต่างๆ ได้ง่าย เป็นธาตุที่นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดีมากรองจากเงิน มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดค่อนข้างสูง เนื่องจากเป็นโลหะอ่อน จึงจัดเป็นรูปร่างต่างๆ ได้ง่าย นำไฟฟ้าได้ดี ประโยชน์ส่วนใหญ่จึงใช้ในแง่ของงานด้านไฟฟ้า เช่น ทำสายไฟฟ้า อุปกรณ์และเครื่องมือไฟฟ้าต่างๆ หม้อนำรถยนต์ ทำกลอนประตู ปลอกกระสุนปืน กุญแจ กระจุม และใบพัดเรือ เป็นต้น ทองแดงมีประโยชน์ต่อร่างกายของมนุษย์โดยช่วยเปลี่ยน ธาตุเหล็ก ให้เป็นเฮโมโกลบิน ช่วยทำให้ร่างกายใช้กรดแอมิโนไทโรซินได้โดยไทโรซินคือส่วนหนึ่งของการสร้างเม็ดสีที่เส้นผมและผิวหนัง ทองแดงมีความจำเป็นต้องใช้เป็นตัวประกอบในการนำวิตามินซีไปใช้งาน การเกิดพิษของทองแดงต่อร่างกายขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับเข้าไป ช่องทางที่ได้รับและสภาพร่างกายของแต่ละบุคคล เมื่อได้รับทองแดงในปริมาณมากจะทำให้เกิดความเป็นพิษต่อร่างกาย คือ

กลืนใส่อาเจียน เกิดการอักเสบในช่องท้องและกล้ามเนื้อ ท้องเสีย การทำงานของหัวใจผิดปกติ กระบวนการภูมิคุ้มกันของร่างกายและอาจส่งผลให้เกิดความผิดปกติทางจิต ทำให้ดับทำหน้าที่บกพร่อง ไม่สามารถขับทองแดงออกจากร่างกายได้ตามปกติ จึงทำให้มีการสะสมอยู่ในร่างกายเป็นปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดความผิดปกติของร่างกาย หรือกลุ่มอาการ Wilson' Diseases คือ ร่างกายสิ้นเทาอยู่ตลอดเวลา กล้ามเนื้อแข็งเกร็ง มีน้ำมูกน้ำลายไหล ควบคุมการพูดลำบาก [4]

โดยวิธีการกำจัดไอออนของโลหะหนักปนเปื้อนในน้ำเสียในวงการอุตสาหกรรมนั้นมีวิธีการกำจัดอยู่ 3 วิธี ได้แก่ วิธีทางกายภาพ (Physical process), วิธีทางเคมี (Chemical process) และวิธีทางชีวภาพ (Biological Process) เทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ วิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี โดยวิธีการทางกายภาพยกตัวอย่างเช่น วิธีออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis), การกรอง (Filtration) เป็นต้น ส่วนวิธีการทางเคมียกตัวอย่างเช่น การแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange), การตกตะกอนด้วยวิธีทางเคมีโดยทั่วไป วิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมีมีข้อเสียคือ ไม่สามารถกำจัดโลหะหนักออกได้อย่างสมบูรณ์ จึงมีการใช้วิธีทางชีวภาพเป็นทางเลือก ได้แก่ เทคโนโลยีดูดซับทางชีวภาพ โดยใช้มวลชีวภาพธรรมชาติในการดูดซับ เป็นมิตรกับระบบนิเวศน์ โดยการสะสมสารพิษในสิ่งมีชีวิต (Bioaccumulation) และ/หรือทางอ้อมโดยการดูดซับทางชีวภาพ (Biosorption) ในการบำบัดน้ำเสียที่มีปริมาณมากพบว่าการดูดซับทางชีวภาพ จะมีประสิทธิภาพดีกว่าการสะสมสารพิษในสิ่งมีชีวิตแต่วิธีทางชีวภาพต้องใช้เวลาในการบำบัดนานกว่าวิธีทางกายภาพและเคมี

จากที่กล่าวมาพบว่าแต่ละวิธีนั้นก็ยังมีข้อดีข้อเสียและข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ได้สังเกตเห็นถึงข้อดีและข้อเสียของแต่ละวิธี โดยสนใจวิธีการใช้ตัวกรองเนื่องจากสามารถนำมาใช้งานได้ง่ายวิธีการจัดเก็บและกำจัดสามารถทำได้ง่ายและสะดวกแต่ก็มีข้อเสียที่ไม่สามารถจับกับไอออนของโลหะหนักได้โดยตรงและถ้าเป็นตัวกรองที่มีประสิทธิภาพดีก็จะมีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงสนใจที่จะใช้วิธีการที่เป็นการผสมกันระหว่างวิธีทางเคมีและวิธีทางกายภาพเข้าด้วยกัน โดยใช้เป็นตัวกรองเคลือบด้วยสารเคมีที่มีความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนัก ซึ่งทางผู้ทำการวิจัยได้สังเกตเห็นถึงวัสดุที่จะนำมาใช้ทำตัวกรองโดยใช้เป็นอโนดิกอลูมินัมออกไซด์

อโนดิกอลูมินัมออกไซด์ (Anodic aluminum oxide หรือ AAO) นั้นเป็นออกไซด์ของโลหะอลูมินัมซึ่งสามารถสร้างได้โดยวิธีการอโนไดซ์ ซึ่งออกไซด์ของโลหะอลูมินัมที่ผ่านการทำอโนไดซ์นั้นจะมีสมบัติที่พิเศษยิ่งขึ้น โดยจะทำให้พื้นผิวนั้นมีความเป็นรูพรุนสูงโดยจะมีรูพรุนอยู่ในช่วง 10-150 นาโนเมตร โดยรูพรุนนั้นสามารถควบคุมขนาดได้จากขั้นตอนการสร้าง จึงส่งผลให้

มีพื้นที่ผิวสูงมากและสามารถทนต่อการกัดกร่อนได้ดียิ่งขึ้น นอกจากสมบัติที่มีความพิเศษแล้ว โลหะอลูมิเนียมเป็นโลหะที่มีราคาไม่แพง สามารถหาซื้อได้ง่าย มีการใช้อย่างกว้างขวาง

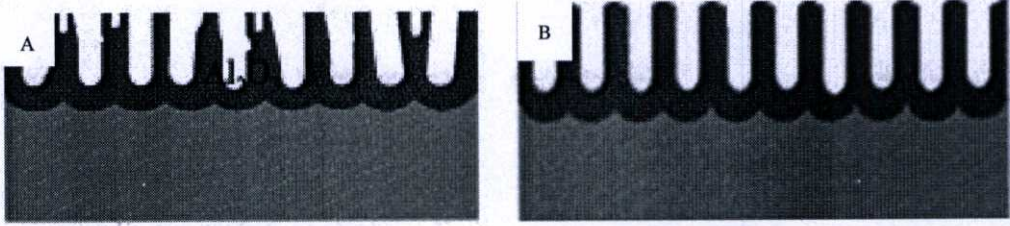
สารเคมีที่นำมาใช้เคลือบบนผิวเพื่อใช้จับไอออนของโลหะหนักนั้นนิยมใช้เป็นสารพอลิเมอร์ เนื่องจากมีการจับพันธะกันทางเคมีและฟิสิกส์เป็นสายโซ่ยาวไม่ละลายน้ำ โดยในหลายงานวิจัยมีการใช้พอลิเมอร์หลากหลายชนิดยกตัวอย่างเช่น พอลิ-เอ็น-เมทิลอะนิลีน (Poly(N-methylaniline)), พอลิไฮดรอกซี เอทิลเมทาคริเลต/กรดมาลิก (Poly(Hydroxyethyl methacrylate/Maleamic acid)), พอลิไวนิลไพริดีน-พอลิเอทิลีน ไกลคอล เมทาคริเลต-เอทิลีน ไกลคอล ไดเมทาคริเลต (Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate)), พอลิเอทิลีนอิมีน ใน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(ethyleneimine) ใน Poly(vinyl alcohol)), พอลิโรดานีน (Poly(Rhodanine)), พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol)), กรดอคริลิก (Acrylic acid , AAc) และ เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก เป็นต้น ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก เนื่องจากหาซื้อได้ง่าย ราคาไม่แพง และยังมีการใช้ในการจับไอออนของโลหะหนักอย่างกว้างขวาง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 สามารถสังเคราะห์วัสดุตัวกรองที่มีรูพรุนในระดับนาโนเมตรที่มีราคาถูก
- 1.2.2 สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้
- 1.2.3 สามารถนำตัวกรองที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้ในงานเป็นตัวกรองสำหรับดักจับไอออนของโลหะหนัก

1.3 สมมุติฐานของโครงการวิจัย

กรอบแนวความคิดในการศึกษาวิจัยวิธีการสร้าง อโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์แสดงไว้ใน รูปที่ 1.1A และ 1.1B รูพรุนของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ในรูปA นั้นจะ ไม่มีความเป็นระเบียบและมีขนาดของรูพรุนที่มีความแตกต่างกัน จึงต้องมีการทำ โนไดซ์ครั้งที่สองเพื่อให้เกิดรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบ เมื่อผ่านการทำโนไดซ์ครั้งที่สองจะได้รูพรุนมีความเป็นระเบียบสามารถควบคุมการกระจายของขนาดของรูพรุนให้มีขนาดใกล้เคียงกันได้และยังควบคุมความหนาของชั้น AAO รวมถึงขนาดของรูพรุนได้ตามที่ต้องการจากการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผล ในการทดลอง เช่น เวลา, กระแส, อุณหภูมิ, ความเข้มข้น, ชนิดของสารละลายที่ใช้และอื่นๆ เป็นต้น



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์โดยที่ A) ก่อนทำการอโนไดซ์, B) หลังทำการอโนไดซ์

เมื่อได้รูพรุนขนาดที่ต้องการทำการจะทำการลอกชั้นอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ออกจากโลหะอลูมินัมโดยวิธีการกัดด้วยสารเคมี เช่น คอปเปอร์(II)คลอไรด์ เป็นต้น หรือใช้วิธี continues voltage detachment and etching ซึ่งเป็นการใช้สารละลายในขั้นตอนการขัดผิวด้วยไฟฟ้ามาใช้ในการลอกชั้นออกไซด์ออกแต่จะใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่ามาก เมื่อได้ตัวกรองของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์แล้ว จะทำการเคลือบโดยสารที่มีความสามารถในการดักจับไอออนของโลหะหนักได้แก่ เอทิลีน ไดเอมีนเตตระอะซีติก

1.4 ขอบเขตของโครงการวิจัย

โครงการวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของงานในส่วนการวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่อสังเคราะห์ตัวกรองของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยวิธีการอโนไดซ์แบบสองครั้ง ซึ่งสามารถควบคุมทั้งความหนาและขนาดของรูพรุน เงื่อนไขที่จะทำการทดลองเพื่อศึกษา คือ เวลา, ศักย์ไฟฟ้า, อุณหภูมิของการทำอโนไดซ์, ระยะเวลาของการกัดด้วยสารเคมีเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์จากการอโนไดซ์ครั้งแรกโดยกรดโครมิกผสมกับกรดฟอสฟอริก, อุณหภูมิที่ใช้ และศึกษาเวลาของการขยายรูพรุนด้วยกรดฟอสฟอริก, ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่ใช้ ซึ่งมีผลต่อความหนาและขนาดของรูพรุน จากนั้นจึงนำตัวกรองอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปเคลือบพื้นผิวด้วยสารที่ใช้ดักจับ ไอออนของโลหะหนักและประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกรองสำหรับดักจับโลหะหนักต่อไป

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ เช่น ด้านวิชาการ ด้านนโยบาย ด้านเศรษฐกิจ/พาณิชย์ ด้านสังคม และชุมชน รวมถึงการเผยแพร่ในวารสาร จดสิทธิบัตร ฯลฯ และหน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

2. สามารถสร้างเมมเบรนของแข็ง (Solid membrane) ที่มีราคาถูกได้ ลดการนำเข้าจากต่างประเทศและยังสามารถเพิ่มรายได้ให้แก่ประเทศอีกทางหนึ่งด้วย

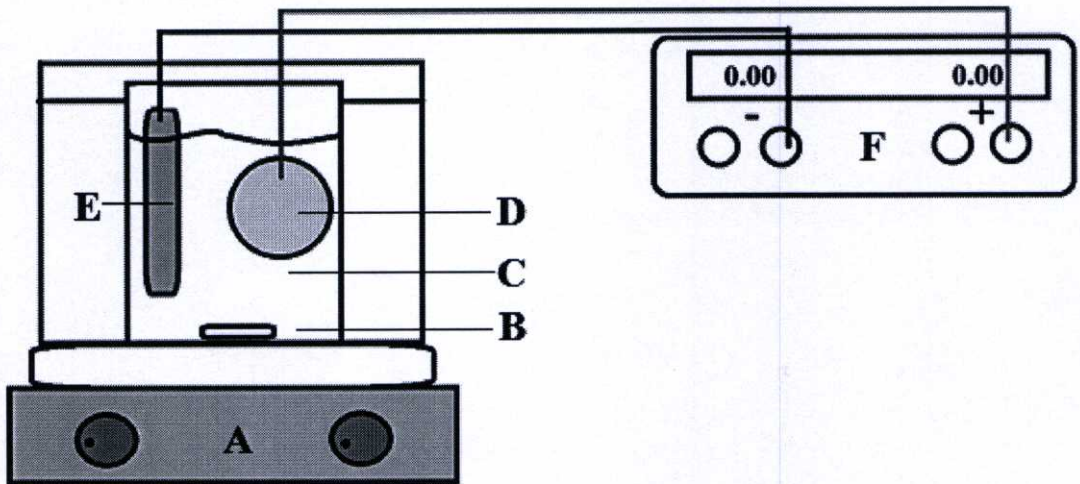
3. เป็นการสร้างฐานงานวิจัยภายในประเทศ ผ่านขบวนการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษาของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทั้งระดับปริญญาตรีและปริญญาโท ซึ่งนักศึกษาที่สำเร็จการศึกษาและองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยชิ้นนี้ จะมีส่วนสำคัญในการส่งเสริมและการรณรงค์การลดลงของสารปนเปื้อนต่างๆ โดยเฉพาะโลหะหนักที่ปนเปื้อนมากับน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม

4. ส่งเสริมและให้ความรู้ของการสร้างเมมเบรนของแข็ง แก่นักศึกษาและบุคคลทั่วไปผ่านรายงานการวิจัยและบทความของงานวิจัยที่นำเสนอในวารสารและสัมมนาในระดับชาติหรือระดับนานาชาติ ซึ่งจะทำให้คนมีความรู้เกี่ยวกับเทคโนโลยีกำจัดโลหะหนักจากโรงงานอุตสาหกรรมอีกทางเลือกหนึ่งมากยิ่งขึ้น

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้า (Electro-polishing process)

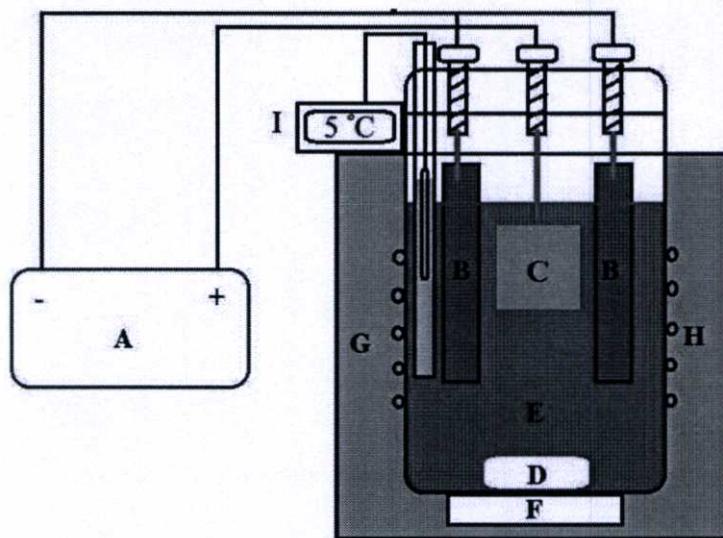
กระบวนการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้านั้นเป็นหนึ่งในวิธีการที่ใช้สำหรับการเตรียมตัวผิวหน้าของตัวอย่างให้เหมาะสมสำหรับนำตัวอย่างไปใช้ในกระบวนการต่อไป การขัดผิวโดยอาศัยไฟฟ้านั้นมีข้อดีคือ สามารถขัดผิวหน้าของตัวอย่างให้มีความเรียบกว่าวิธีการขัดด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical polishing) อีกทั้งกระบวนการนี้ยังเป็นกระบวนการที่ง่ายต่อการทำและยังสามารถทำให้ผิวหน้าของตัวอย่างเรียบได้อย่างรวดเร็วและมีความสม่ำเสมอทั้งทั้งแผ่น เนื่องจากถูกควบคุมโดยศักย์ไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป ความเรียบของพื้นผิวของตัวอย่างขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น อุณหภูมิ, ศักย์ไฟฟ้า หรือ เวลาที่ใช้ในการขัดผิวซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อปัจจัยที่มีผลกระทบต่อสถานการณ์ของรูปทรง



รูปที่ 2.1 เครื่องมือสำหรับการขัดผิวด้วยไฟฟ้า A) เครื่องปั่นกวนสาร, B) แท่งแม่เหล็ก, C) สารละลายเปอร์คลอริกผสมกับเอทิลแอลกอฮอล์, D) ตัวอย่าง, E) ขั้วตะกั่ว และ F) แหล่งจ่ายไฟ

2.2 กระบวนการอโนไดซ์ (Anodization process)

การทำอโนไดซ์ (Anodized) คือ กระบวนการป้องกันการผุกร่อนของโลหะ โดยอาศัยหลักการของการทำอิเล็กโทรลิซิส (Electrolysis) ซึ่งเป็นการผ่านไฟฟ้ากระแสตรงเข้าสู่สารละลายโดยตรง ซึ่งจะทำให้เกิดชั้นออกไซด์ของโลหะที่นำมาทำอโนไดซ์และเคลือบอยู่บนพื้นผิวของโลหะนั้น ซึ่งออกไซด์ของโลหะจะมีความเสถียร โดยกระบวนการอโนไดซ์นั้นสามารถนำไปใช้ได้กับหลากหลายวัสดุยกตัวอย่างเช่น สังกะสี[5], ไทเทเนียม[6], แทนทาลัม[7] และอลูมิเนียม[8] เป็นต้น ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการทำอโนไดซ์จะมีลักษณะผิวด้านและมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก ความเป็นระเบียบของรูพรุนที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับหลากหลายปัจจัยเช่น อุณหภูมิที่ใช้[9], ชนิดของสารละลาย[10-13], ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้[14] เป็นต้น

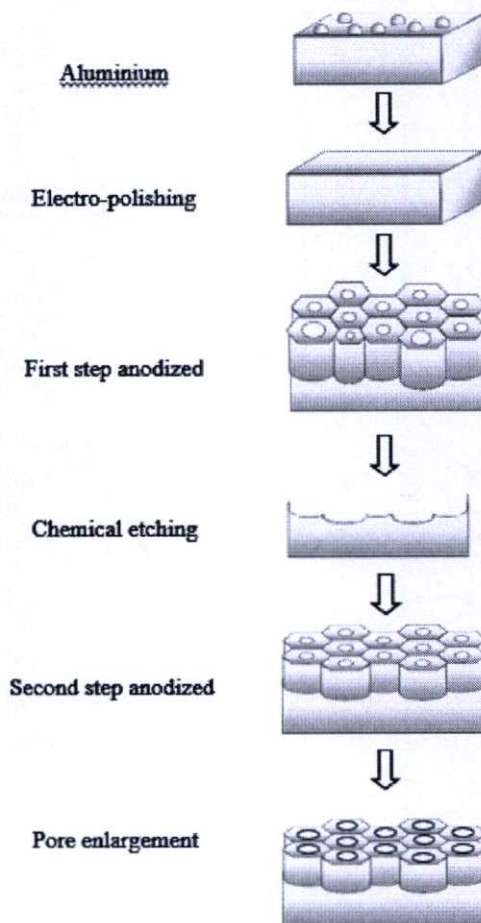


รูปที่ 2.2 เครื่องมือสำหรับทำอโนไดซ์ A) แหล่งจ่ายไฟฟ้า, B) ขั้วตะกั่ว, C) ตัวอย่างอลูมิเนียม, D) แท่งแม่เหล็ก, E) สารละลายกรดออกซาลิก, F) เครื่องปั่นกวน, G) ฉนวนกันความร้อน, H) ท่อทองแดง, I) ดิจิตอลเทอร์โมมิเตอร์.

กระบวนการอโนไดซ์ยังมีการอโนไดซ์ในแบบต่างๆ ทั้งการอโนไดซ์ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้าสูง (Hard anodized)[8],[44-45] หรือ ศักย์ไฟฟ้าต่ำ (Mild anodized)[15],[46] โดยการอโนไดซ์แบบใช้ความต่างศักย์สูงจะสามารถทำให้ชั้นออกไซด์ของโลหะนั้นเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว จึงทำให้มีความหนาของชั้นออกไซด์มากกว่าการทำแบบความต่างศักย์ต่ำ แต่ความเป็นระเบียบของรูพรุนที่เกิดจะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบน้อยและมีเส้นผ่าศูนย์กลางของรูพรุนที่กว้างแต่การทำอโนไดซ์แบบ

ศักย์ไฟฟ้าต่ำจะเกิดการจลน์จลน์ตัวอย่างเป็นระเบียบของรูพรุนแต่ความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นจะน้อย มีเส้นผ่าศูนย์กลางของรูพรุนต่ำและมีความหนาแน่นต่อพื้นที่มากกว่า ดังนั้นถ้าต้องการชั้นออกไซด์ที่หนาจึงต้องอาศัยเวลาให้การทำโนไดซ์เป็นเวลานานกว่าแบบความต่างศักย์สูงและอาศัยกระบวนการการขยายรูพรุน (Pore widening) ช่วยในการขยายรูให้มีเส้นผ่าศูนย์กลางกว้างขึ้นเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว

นอกจากนั้นยังมีการทำโนไดซ์แบบครั้งเดียว (One step anodized)[16], การทำโนไดซ์แบบสองครั้ง (two-step anodized)[17] และ การทำโนไดซ์แบบหลายครั้ง (Multi step anodized)[17] โดยการทำโนไดซ์แบบครั้งเดียวนั้นจะมีข้อดีในเรื่องการทำโนไดซ์ในเวลาอันสั้นเพราะว่าทำโนไดซ์เพียงครั้งเดียวซึ่งแต่ลักษณะการจลน์จลน์ตัวและลักษณะของรูพรุนจะมีความเป็นระเบียบต่ำเพราะฉะนั้นการทำโนไดซ์แบบครั้งเดียวจึงเหมาะกับงานที่ไม่ต้องการรูพรุนที่เป็นระเบียบยกตัวอย่างเช่น งานชุบสีในอุตสาหกรรมซึ่งต้องการเพียงความสวยงามและให้สียึดติดผิวของโลหะได้ดี

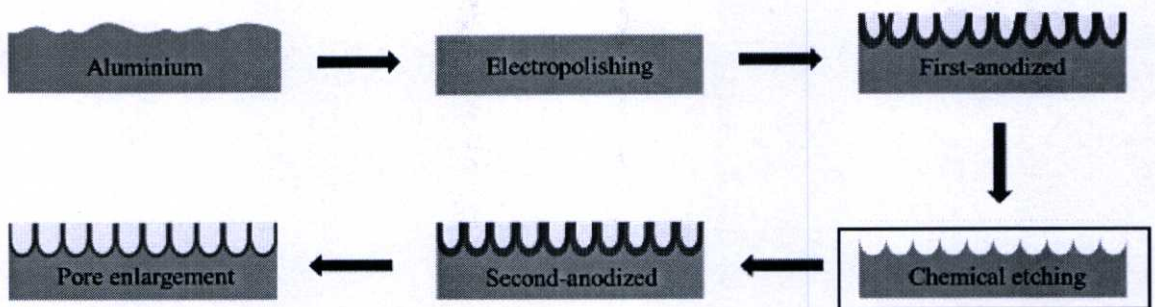


รูปที่ 2.3 ขั้นตอนในกระบวนการอโนไดซ์

ในกระบวนการอโนไดซ์นั้นมีหลากหลายขั้นตอนซึ่งในแต่ละกระบวนการส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้ทุกกระบวนการตั้งแต่กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้าจนถึงกระบวนการการขยายรูพรุน

2.3 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี (Chemical etching process)

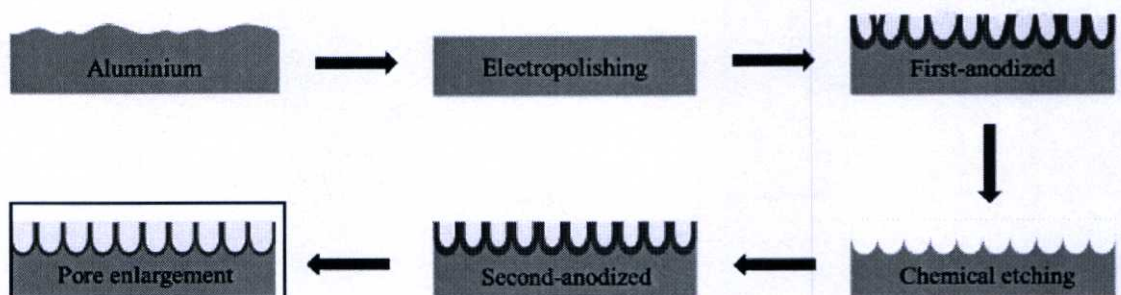
กระบวนการกัดด้วยสารเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ในการกำจัดอโนไดซ์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการทำอโนไดซ์ในครั้งแรกเพื่อให้การทำอโนไดซ์ในครั้งที่สองนั้นได้รูพรุนที่มีความเป็นระเบียบมากกว่าเดิม โดยใช้กรดเป็นตัวกำจัดชั้นออกไซด์ โดยกรดที่เลือกใช้นั้นต้องมีความเจาะจงเฉพาะในการกัดชั้นออกไซด์ออกโดยไม่ทำลายพื้นผิวของอลูมิเนียม



รูปที่ 2.4 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี

2.4 กระบวนการขยายรูพรุน (Pore widening process)

กระบวนการขยายรูพรุนเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับขนาดของรูพรุนให้มีขนาดเพิ่มมากขึ้นและใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวของอลูมิเนียมออกไซด์หลังจากกระบวนการอโนไดซ์เสร็จสิ้นลง โดยใช้กรดในการกัดเพื่อปรับขนาดของรูพรุน โดยกรดที่ใช้ในการกัดขยายรูพรุนแต่ละชนิดจะส่งผลต่อลักษณะรูพรุนที่ได้แตกต่างกันออกไป



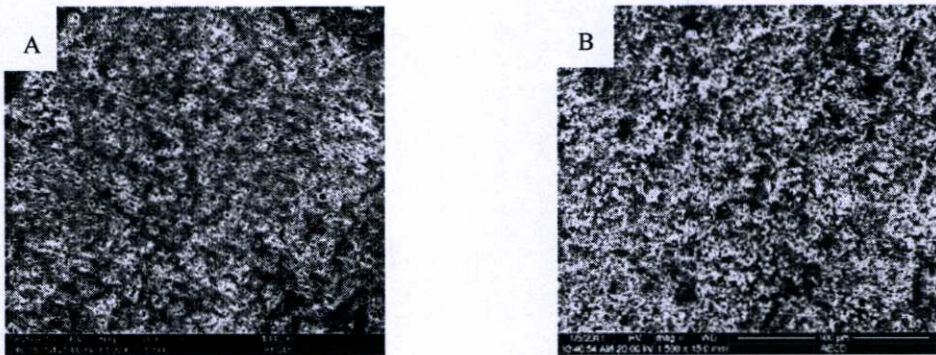
รูปที่ 2.5 กระบวนการขยายรูพรุน

2.5 การเลือกวัสดุ

ในการเลือกโลหะที่นำมาใช้ในการทำอโนไดซ์นั้น สามารถเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสมของงานที่จะนำไปใช้เนื่องจากมีโลหะหลายชนิดที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการอโนไดซ์ได้เช่น สังกะสี (Zinc), ไทเทเนียม (Titanium), แทนทาลัม (Tantalum), อลูมิเนียม (Aluminum) เป็นต้น ซึ่งจะเกิดขึ้นออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันตามชนิดของโลหะ

2.5.1 สังกะสี (Zinc)

สังกะสีเป็นธาตุที่สามารถพบได้ง่ายที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยธาตุสังกะสีนั้นเป็นธาตุประเภทโลหะที่มีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีพอสมควรกับออกซิเจนและธาตุที่ไม่ใช่โลหะ ในกระบวนการทำอโนไดซ์สังกะสีเป็นสังกะสีออกไซด์นั้นจะทำโดยใช้สารละลายที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นส่วนประกอบหลัก และในบางกรณีได้มีการเพิ่มเติมสารบางตัวลงไปเช่น โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3), โซเดียมไนเตรด (NaNO_3), บอแรกซ์ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) โดยออกไซด์ของสังกะสีนั้นนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นกระบวนการโฟโตแคตาไลติก (Photocatalytic) ความต่างศักย์ที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์นั้นใช้ตั้งแต่สิบถึงร้อยโวลต์ โดยชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.6 และ 2.7

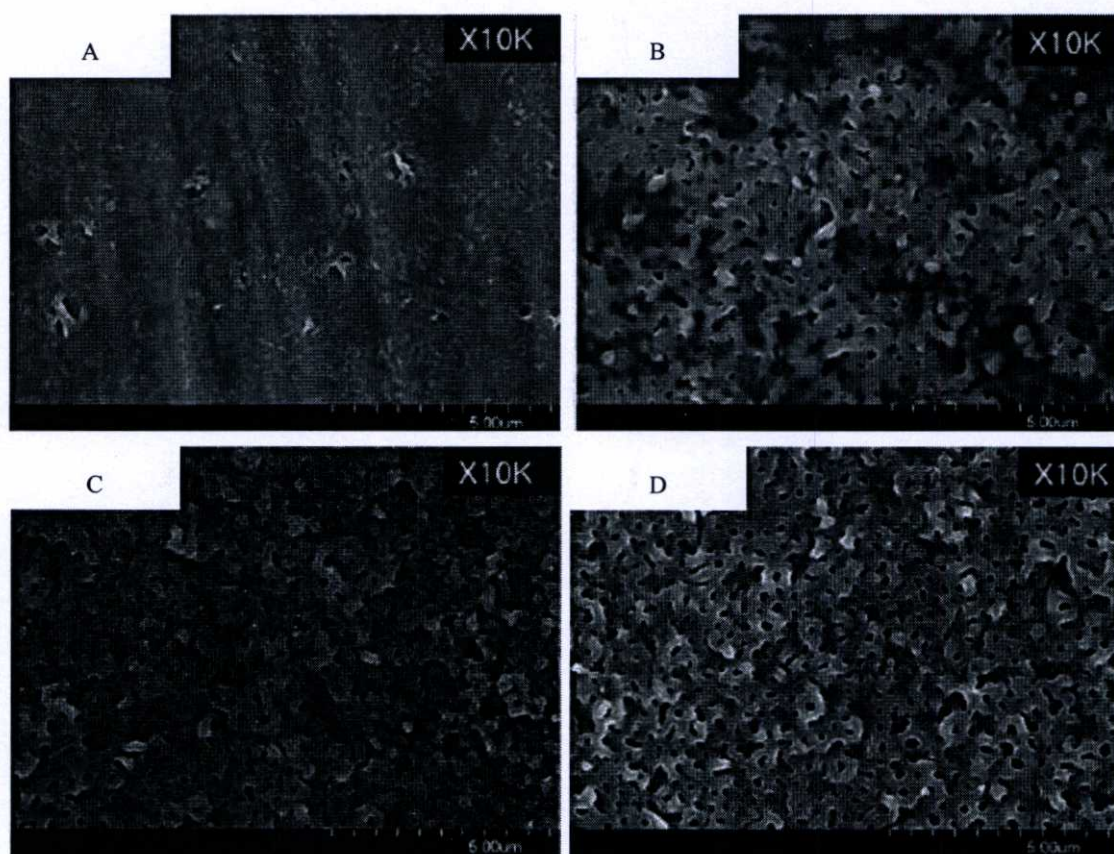


รูปที่ 2.6 อโนไดซ์สังกะสีในสภาวะโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โมลาร์และบอแรกซ์ 0.2 โมลาร์ ที่

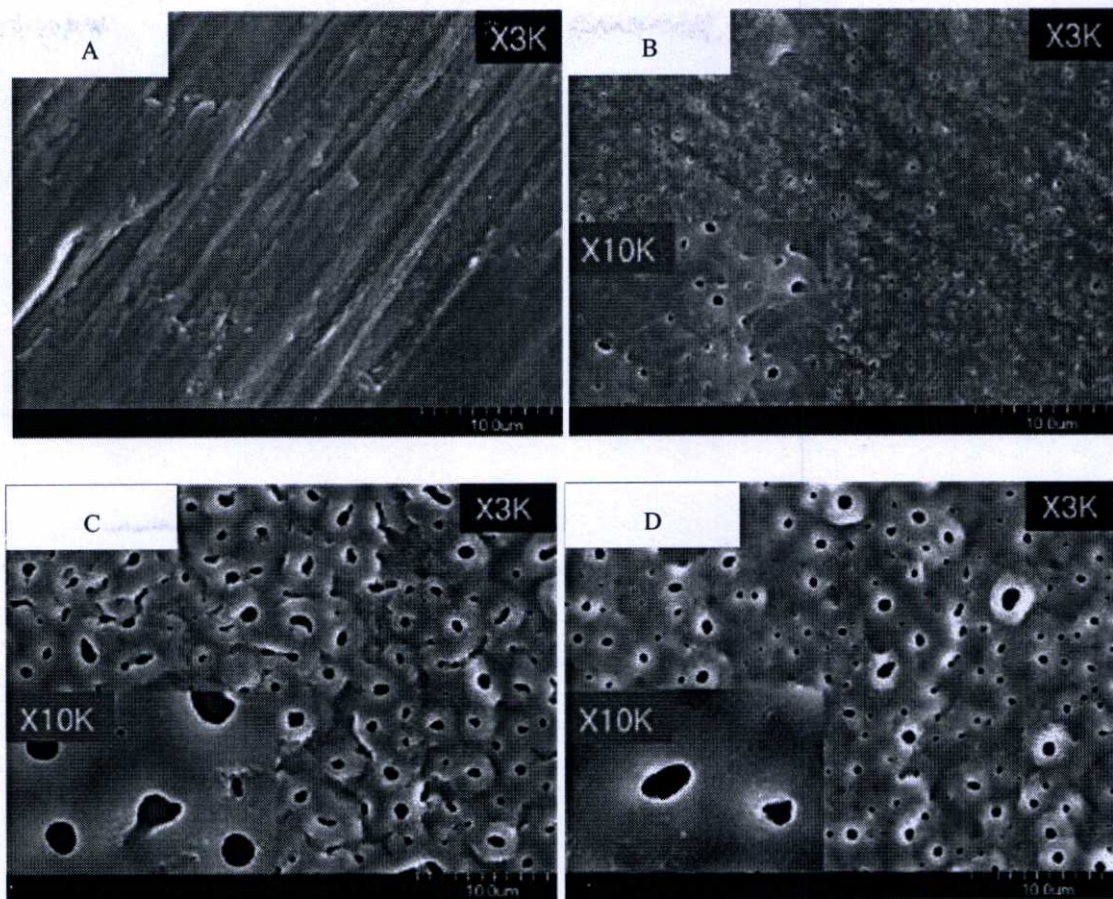
A) 0.2 และ B) 0.3 แอมแปร์ [18]

2.5.2 ไทเทเนียม (Titanium)

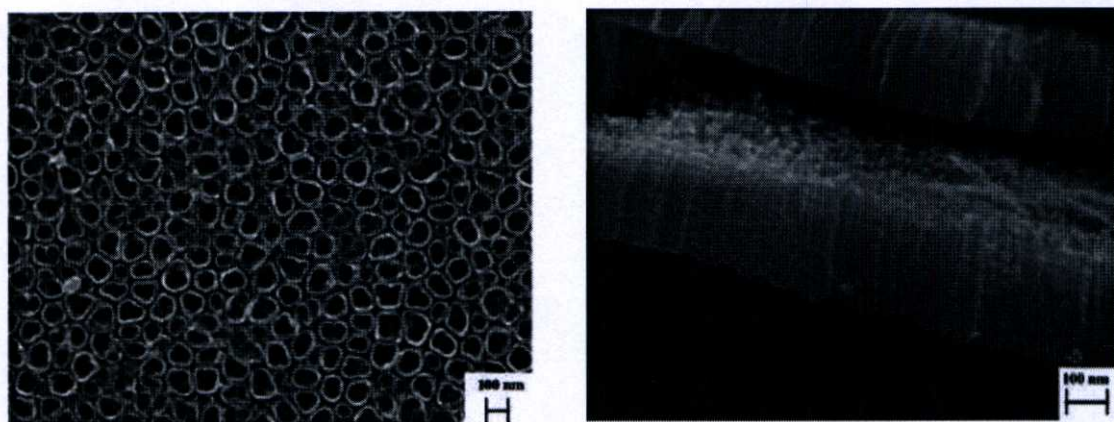
ไทเทเนียมเป็นโลหะชนิดหนึ่งซึ่งได้รับความนิยมในการนำมาทำอโนไดซ์เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลายด้านเช่นเดียวกับอลูมิเนียมยกตัวอย่างเช่น เซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส (Gas sensing), การย่อยสลายด้วยแสง (Photocatalytic degradation), เซลแสงอาทิตย์ (Solar energy conversion) เป็นต้น ในกระบวนการทำไทเทเนียม อโนไดซ์นั้นสามารถใช้สารละลายได้หลากหลายชนิดยกตัวอย่างเช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4), กรดไฮโดรฟลูออริก (HF), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือจะเป็นสารละลายผสมระหว่าง แคลเซียมแอซิเตท กับ อัลฟา กลีเซอโรฟอสเฟต ไดโซเดียมซอลท์ไฮเดรต (α -glycerophosphate disodium salt hydrate), เบต้า กลีเซอโรฟอสเฟต ไดโซเดียมซอลท์ไฮเดรต (β -glycerophosphate disodium salt hydrate), กลีเซอโรฟอสเฟต ไดโซเดียมซอลท์ไฮเดรต (Glycerophosphate disodium salt hydrate), กลีเซอโรฟอสเฟต แคลเซียมซอลท์ไฮเดรต (Glycerophosphate calcium salt hydrate) เป็นต้น โดยลักษณะของออกไซด์ที่ได้นั้นมีหลากหลายรูปแบบแสดงในรูปถ่ายของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด



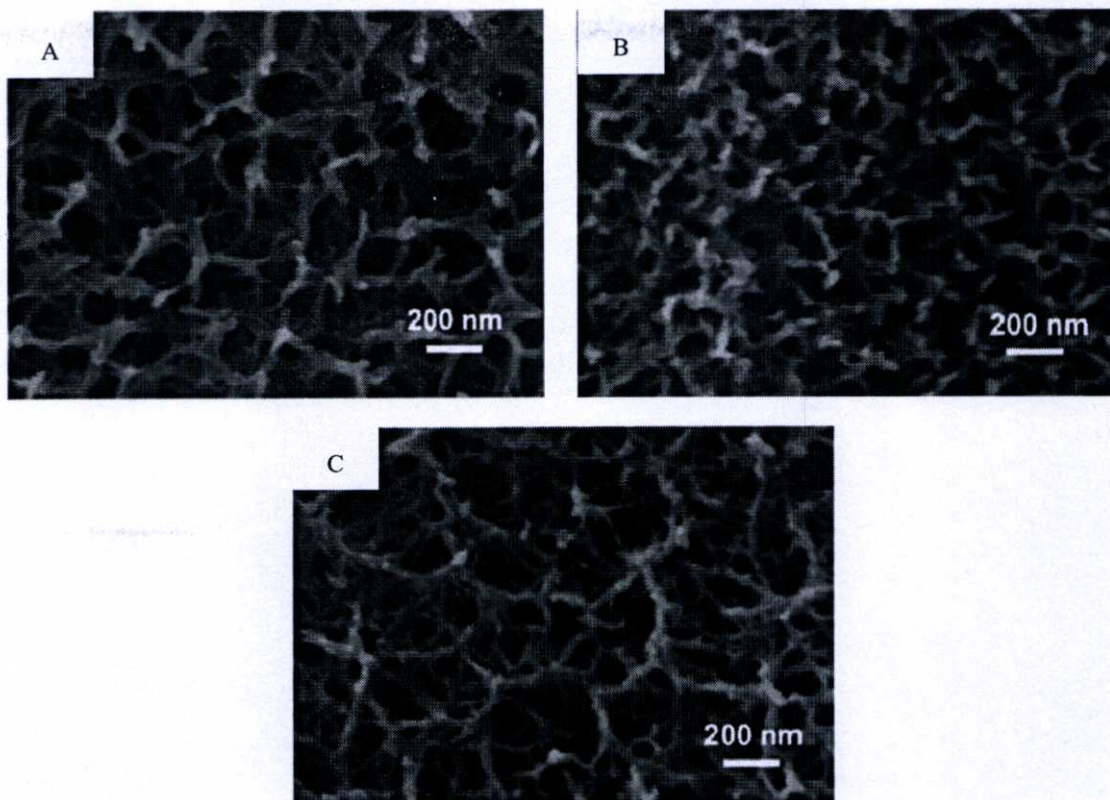
รูปที่ 2.7 การอโนไดซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดซัลฟิวริก 1 โมลาร์, อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เวลา 2 นาทีโดยใช้กระแสที่ A) 2, B) 4, C) 12 และ D) 20 มิลลิแอมแปร์[5]



รูปที่ 2.8 การอโนไดซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดฟอสฟอริก 1 โมลาร์, อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสเวลา 2 นาทีโดยใช้กระแสที่ A) 2, B) 4, C) 12 และ D) 20 มิลลิแอมแปร์ [5]



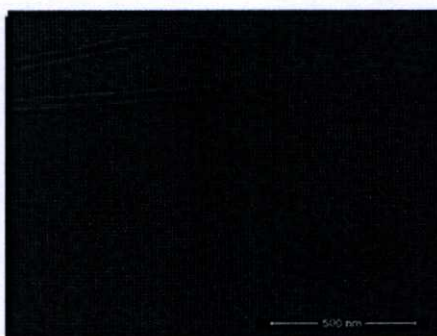
รูปที่ 2.9 การอโนไดซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก 0.5% โดยน้ำหนัก 20 โวลต์ 120 นาที [19]



รูปที่ 2.10 การอโนไดซ์ไทเทเนียมโดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์ 80 องศาเซลเซียส 180 นาที โดยที่ A) 10, B) 20 และ C) 30 โวลต์ [20]

2.5.3 แทนทาลัม (Tantalum)

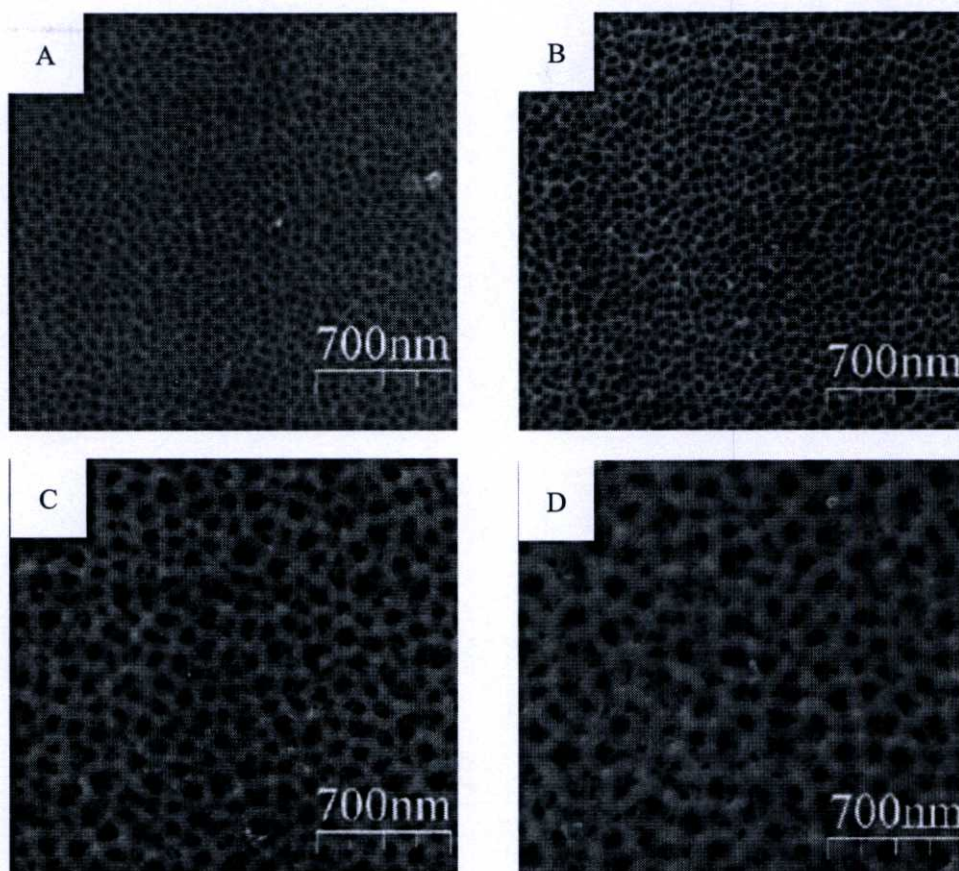
โลหะแทนทาลัม เป็นโลหะทรานซิชัน มักพบในแร่แทนทาลไซด์แต่จะคู่กับโคลัมเบียม โดยทั่วไปจะใช้แทนทาลัมในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์และทำเป็นอุปกรณ์ทางการแพทย์ เช่น มีดผ่าตัดและยังสามารถฝังในร่างกายของมนุษย์ได้เนื่องจากไม่ทำปฏิกิริยากับกระแสเลือดในร่างกายมนุษย์



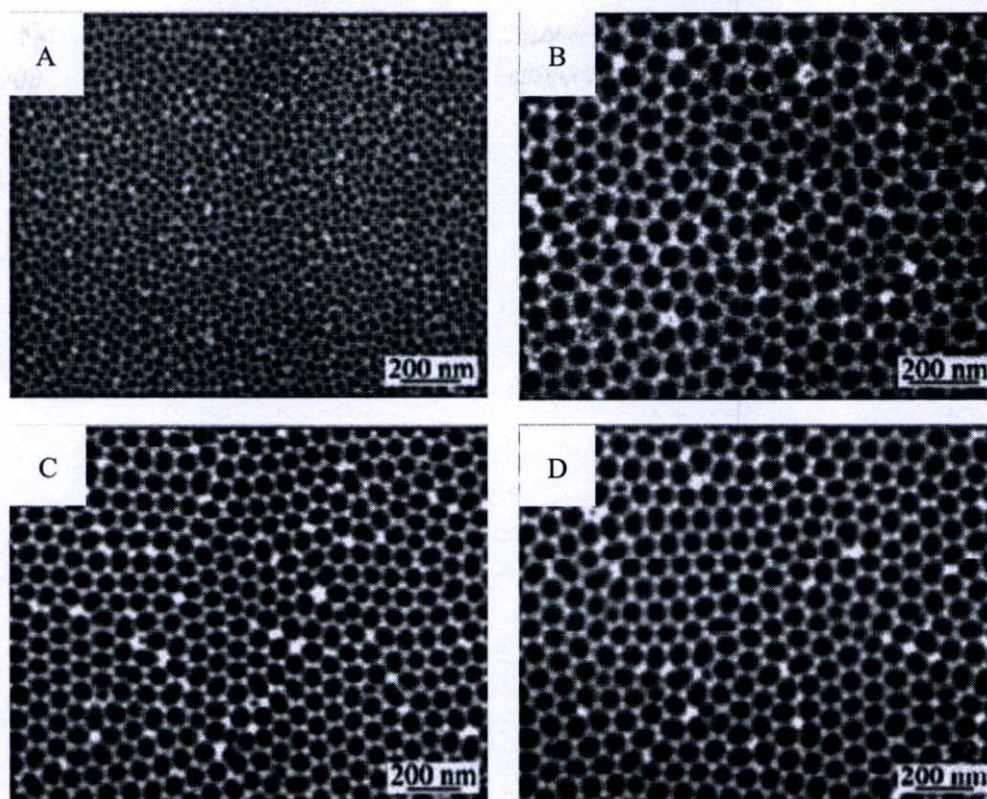
รูปที่ 2.11 การอโนไดซ์แทนทาลัมในกรดซัลฟิวริก 16.4 โมลาร์ ผสมกับ กรดไฮโดรฟลูออริก 2.5 โมลาร์, 15 โวลต์, 2 นาที [21]

2.5.4 อลูมิเนียม (Aluminum)

โลหะอลูมิเนียมเป็นโลหะที่นิยมนำมาทำกระบวนการอโนไดซ์เพื่อสร้างอลูมิเนียมออกไซด์เพราะอลูมิเนียมนั้นมีราคาไม่สูง สามารถหาซื้อได้ง่ายและยังมีการใช้งานอย่างกว้างขวางหลากหลายวงการ โดยออกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการอโนไดซ์ของอลูมิเนียมนี้มีสมบัติที่พิเศษคือ มีความเป็นรูพรุนสม่ำเสมอทั้งชิ้นงาน มีความเป็นรูพรุนสูงและมีพื้นที่ผิวมากเนื่องจากมีรูพรุนจำนวนมาก จึงได้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้านเช่น ตัวกรอง, แม่แบบ, เซ็นเซอร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.12 อโนไดซ์โดยกรดโครมิก 30 องศาเซลเซียส ที่ A) 20, B) 30, C) 40 และ D) 50 โวลต์



รูปที่ 2.13 การอโนไดซ์โดยกรดออกซาลิก ที่ A) 20, B) 30, C) 40 และ D) 45 โวลต์[22]

จากที่แสดงให้เห็นในภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆจะเห็นได้ว่าออกไซด์แต่ละชนิดจะ มีการจัดเรียงตัวและความเป็นระเบียบแตกต่างกัน การจัดเรียงตัวของรูพรุนของอลูมินัมนั้นมีการจัดตัวเรียงตัวที่เป็นระเบียบและโลหะอลูมินัมนั้นสามารถหาได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าโลหะชนิดอื่นๆจึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้มากกว่าโลหะชนิดอื่นที่ได้กล่าวมา โดยราคาของโลหะอลูมินัมจะสูงหรือต่ำนั้นขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของอลูมินัม โดยราคานั้นแสดงดังตารางที่ 2.1 (จาก Alfa Aesar)

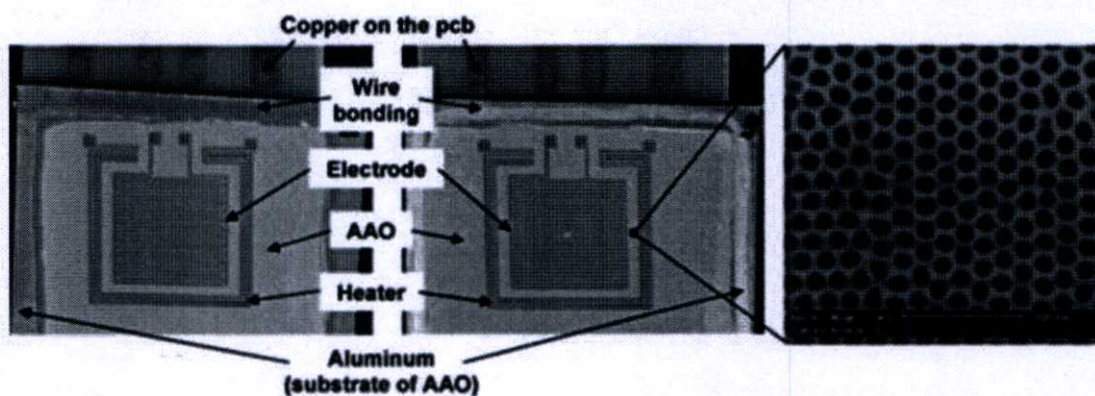
ตารางที่ 2.1 ราคาอลูมินัมที่ความบริสุทธิ์ต่างๆ

| Aluminum Specification | Price (\$) |
|---|------------|
| Aluminum foil 0.5 mm thick 50*100mm (99.9%) | 78 |
| Aluminum foil 0.5 mm thick 100*100mm (99.99%) | 99 |
| Aluminum foil 0.5 mm thick 100*100mm (99.9995%) | 256 |
| Aluminum foil 0.5 mm thick 100*100mm (99.9999%) | 398 |

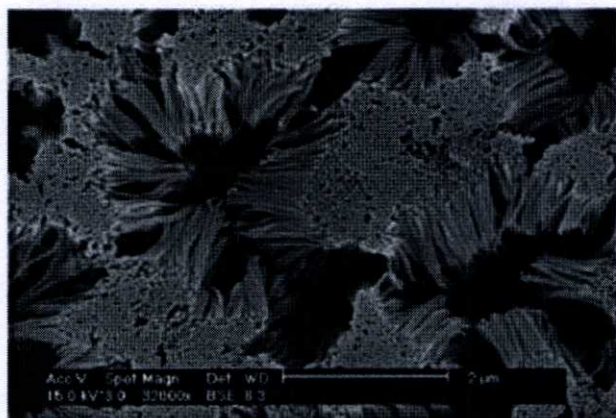
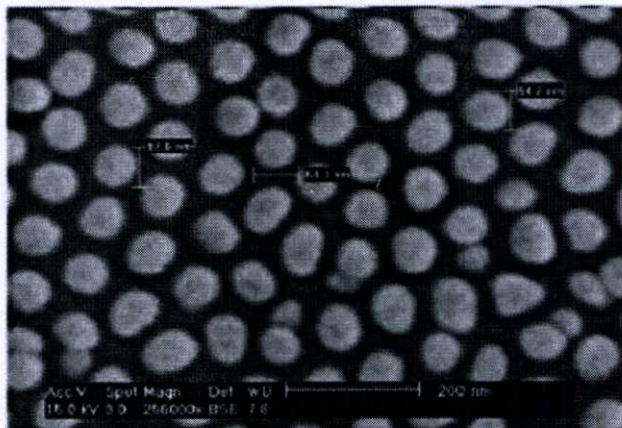
จากราคาดังตารางนั้นจะเห็นว่าเมื่ออลูมิเนียมมีความบริสุทธิ์สูงราคานั้นจะเพิ่มสูงขึ้นมากแต่โลหะอลูมิเนียมที่เลือกใช้นั้นเป็นอลูมิเนียมที่มีความบริสุทธิ์ต่ำจึงทำให้มีราคาไม่สูงแต่สามารถนำมาใช้ในการดักจับไอออนของโลหะหนักได้

2.6 อนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์

อนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์ (Anodic aluminum oxide หรือ AAO) เป็นออกไซด์ของอลูมิเนียมซึ่งเกิดจาก กระบวนการทำโนโคซ์ โดยกระบวนการอโนโคซ์จะทำให้เกิดพื้นผิวชั้นออกไซด์ของอลูมิเนียมบนผิวหน้าของตัวอย่างโดยลักษณะโครงสร้างของอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์นั้นมีลักษณะเป็นโครงสร้างหกเหลี่ยม มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนลักษณะคล้ายรังผึ้งแสดงดังรูปที่ 2.14 ทำให้มีสมบัติที่ทนทานต่อการกัดกร่อน (Corrosion) ได้มากขึ้น, เป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulator), มีความเป็นรูพรุนสูง (High porosity) และมีพื้นที่ผิวมาก (Large surface area) จากสมบัติที่หลากหลาย จึงมีการนำอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์นำไปประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้านเช่น เซ็นเซอร์[23][49-51], ตัวกรอง [31], แม่แบบ[24], เมมเบรน[48], โฟโตนิกส์[52] และ เซลล์แสงอาทิตย์[52] เป็นต้น โดยรูปการประยุกต์ใช้งานอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์เป็นเซ็นเซอร์วัดความชื้นสามารถดูได้จากรูปที่ 2.14 และการรูปการประยุกต์ใช้งานอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์เป็นแม่แบบสามารถดูได้จากรูปที่ 2.15 จากการศึกษาที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายด้าน ทางคณะผู้วิจัยได้มีความสนใจในการนำเอาอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์ มาประยุกต์ใช้งานในด้านตัวกรอง ซึ่งใช้ในการดักจับไอออนของโลหะหนักในน้ำโดยการนำตัวกรองอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์มาทำปฏิกิริยาเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก ให้อยู่บนของอลูมิเนียมออกไซด์และสามารถนำไปดักจับไอออนของโลหะหนักที่ไหลผ่านตัวกรองนี้



รูปที่ 2.14 การประยุกต์ใช้งานอนอดิกอลูมิเนียมออกไซด์เป็นเซ็นเซอร์วัดความชื้น[23]



รูปที่ 2.15 การประยุกต์ใช้งานเป็นแม่แบบสำหรับสังเคราะห์นาโนทิวป์[24]

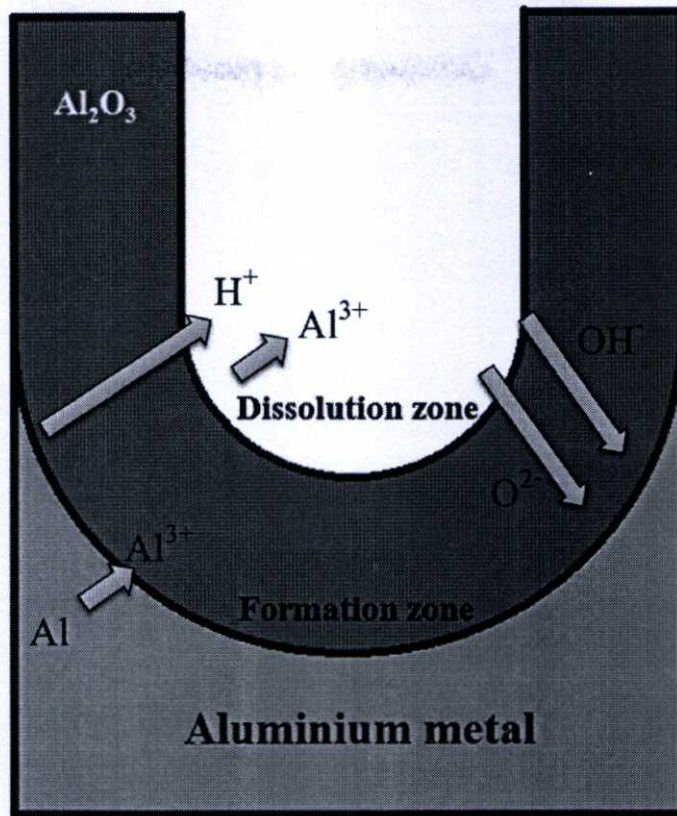
กระบวนการหรือขั้นตอนการเกิด โนดิกอลูมินัมออกไซด์นั้นจะมีกระบวนการที่เกิดแข่งขันกัน อยู่สองกระบวนการคือ กระบวนการเกิดอลูมินัมออกไซด์และกระบวนการสลายอลูมินัมออกไซด์ โดยที่กระบวนการเกิดอลูมินัมออกไซด์นั้นจะเกิดบริเวณรอยต่อของของ โลหะอลูมินัมและชั้น ออกไซด์ ส่วนกระบวนการสลายออกไซด์นั้นจะเกิดบริเวณรอยต่อระหว่างชั้นอลูมินัมออกไซด์กับ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาการเกิดรูพรุนของอลูมินัมออกไซด์แสดงให้เห็นด้านล่าง

ปฏิกิริยาการสลายชั้นออกไซด์



ปฏิกิริยาการสร้างชั้นออกไซด์





รูปที่ 2.16 การเกิดรูพรุนของอลูมินัมออกไซด์

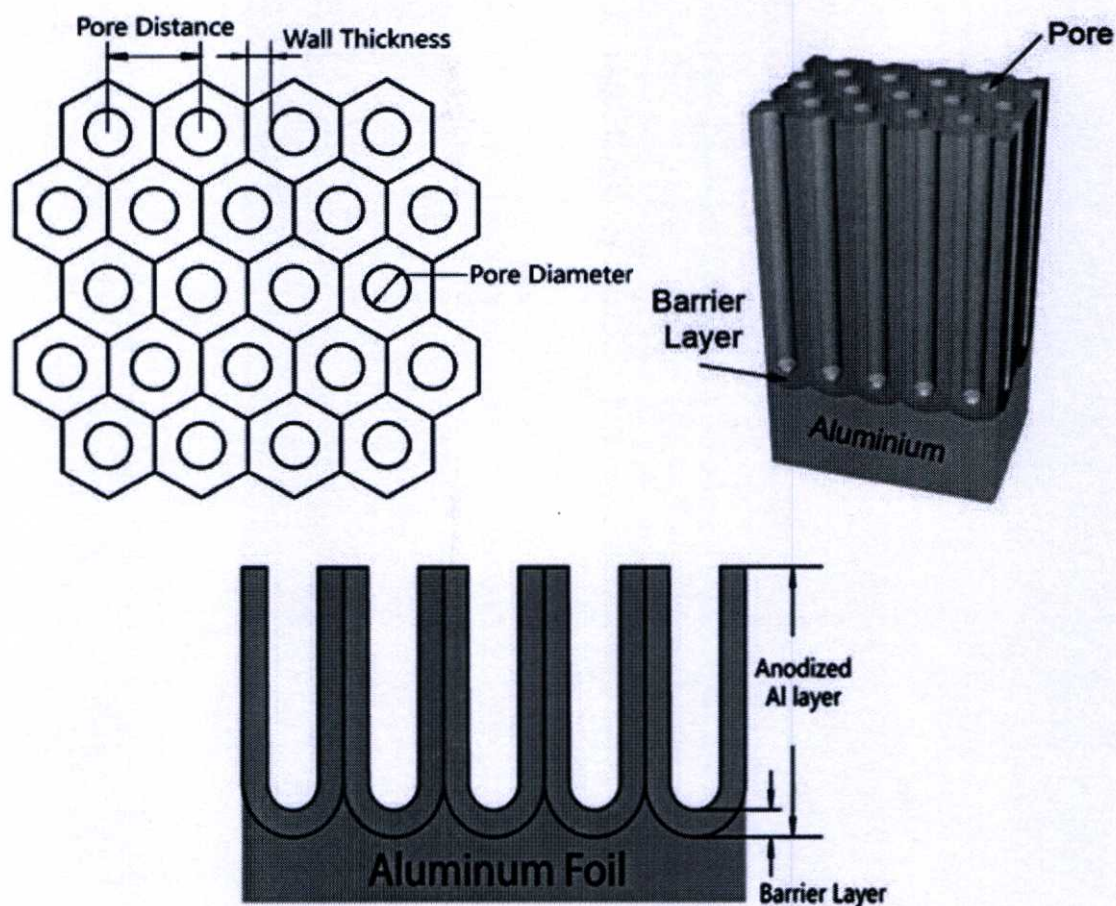
โดยศักย์ไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปในระบบจะใช้ในการสร้างชั้นออกไซด์ประมาณ 70% และอีก 30% ใช้สำหรับการสลายชั้นออกไซด์ทำให้เกิดเป็นรูพรุนขึ้น โดยในการสังเคราะห์อลูมินัมออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบนั้นมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากมายหลายปัจจัย ตั้งแต่กระบวนการเตรียมตัวอย่างไปจนถึงกระบวนการขยายรูซึ่งเป็นการสร้างอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ในลำดับสุดท้าย ยกตัวอย่างเช่น กระบวนการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า กระบวนการอโนไดซ์ กระบวนการกำจัดชั้นออกไซด์จากครั้งแรกและกระบวนการขยายรูพรุน นอกจากกระบวนการที่กล่าวมาแล้ว ในแต่ละกระบวนการยังมีปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องมากมายซึ่งจะกล่าวต่อไป

2.7 การวัดลักษณะโครงสร้างของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์

การวัดอโนดิกอลูมินัมออกไซด์โดยทั่วไปแล้วจะมีการวัดหลักๆคือ การวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน การวัดระยะห่างระหว่างรูพรุน การวัดความหนาของผนังรูพรุน การวัดความหนาของชั้นบาเรียและการวัดความหนาของชั้นออกไซด์ โดยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนนั้นจะทำการ

วัดจากขอบของรูพรุนด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง ในส่วนของการวัดความหนาของผนังรูพรุน สามารถวัดได้โดยการวัดจากขอบของรูพรุนไปยังขอบด้านนอก ในการวัดระยะห่างระหว่างรูพรุน จะทำการวัดจากจุดกึ่งกลางของรูพรุนหนึ่งไปยังจุดกึ่งกลางของอีกรูพรุนหนึ่ง ในการวัดความหนาของชั้นออกไซด์นั้น จะทำการวัดจากด้านบนของรูพรุนจนถึงรอยต่อระหว่างชั้นออกไซด์กับเนื้อตัวอย่างอลูมิเนียม ในส่วนสุดท้ายคือการวัดความหนาของชั้นบาเรีย จะทำการวัดจากกันของรูพรุนไปยังรอยต่อระหว่างชั้นออกไซด์กับเนื้อตัวอย่างอลูมิเนียม โดยวิธีการวัดทั้งหมดแสดงให้เห็นดังรูปที่

2.17



รูปที่ 2.17 ลักษณะ โครงสร้างของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์

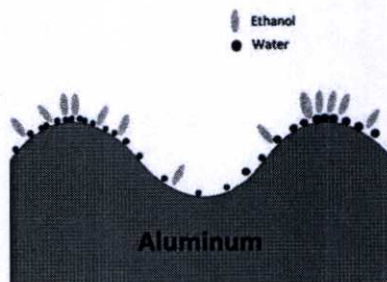
2.8 ปัจจัยที่มีผลต่อสัญญาณวิทยาของอินดิคอลลูมินัมออกไซด์ในกระบวนการอโนไดซ์เซชัน

ในการสร้างอินดิคอลลูมินัมออกไซด์นั้นได้มีกระบวนการที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ มากมายที่ส่งผลกระทบต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการอโนไดซ์ได้แก่

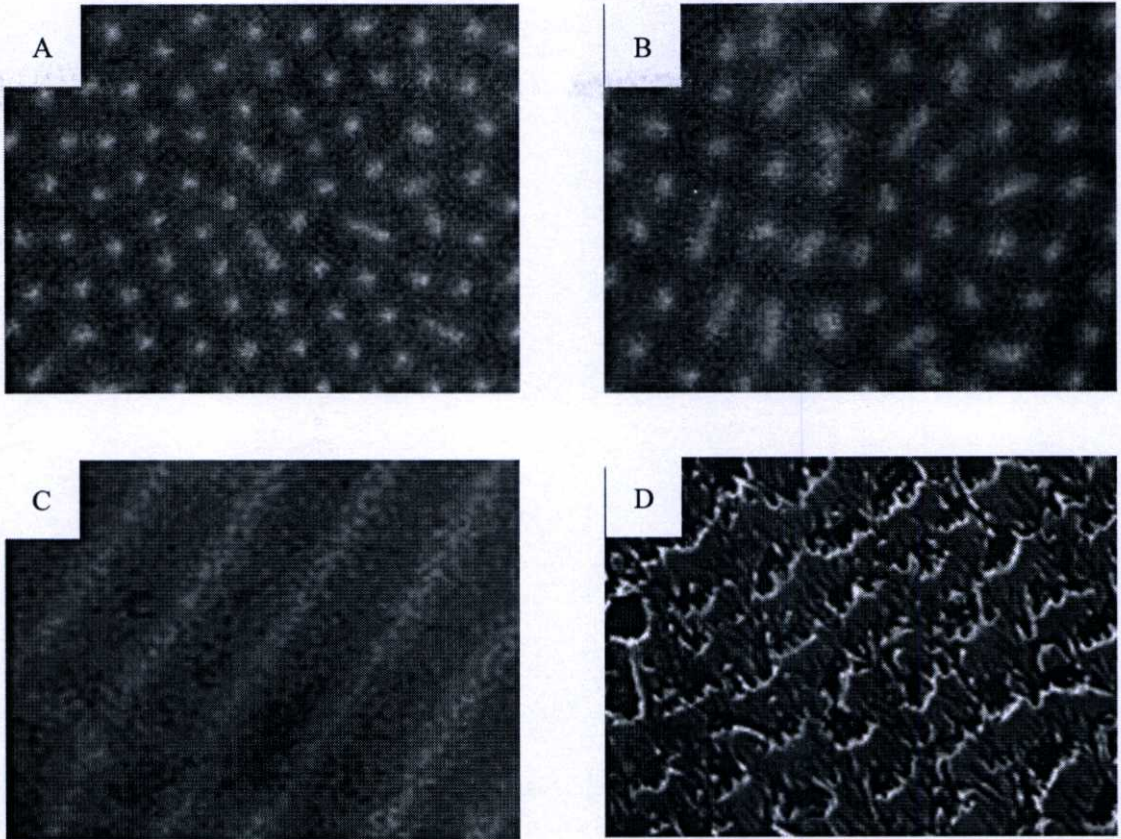
2.8.1 กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้า

กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้านั้นจะเป็นการอาศัยศักย์ไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปในระบบช่วยในการกัดของสารละลายทำให้ผิวของชิ้นงานนั้นเรียบและมีความสม่ำเสมอมากขึ้น โดยการใช้ไฟฟ้าเข้าช่วยนั้นจะทำให้ในบริเวณที่มีส่วนที่นูนออกมา (Hill) จะถูกสารละลายกัดและละลายออกมากกว่าบริเวณอื่นๆ เพราะมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณอื่นๆ แต่บริเวณส่วนที่นูนออกมาจะมีความหนาแน่นของสารลดแรงดึงผิวยกตัวอย่างเช่น เอทิลแอลกอฮอล์ ซึ่งจะเป็ตัวลดความสามารถในการกัดของกรดทำให้อัตราการละลายลดลงแสดงดังรูปที่ 2.18 และเมื่อสองปรากฏการณ์นี้ถึงจุดสมดุลจะทำให้เกิดรูปแบบขึ้น ทำให้ผิวหน้าของชิ้นงานนั้นมีความเรียบมากยิ่งขึ้น เมื่อผิวเรียบมากยิ่งขึ้นจะส่งผลกระทบต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากการทำอโนไดซ์ อีกทั้งกระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้ายังเป็นกระบวนการที่สำคัญ โดยเป็นส่วนช่วยกำหนดลักษณะการจัดเรียงตัวของอินดิคอลลูมินัมออกไซด์ซึ่งจะสร้างหลุมขนาดเล็กเอาไว้เพื่อใช้เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับการก่อตัวของอินดิคอลลูมินัมออกไซด์ ซึ่งการก่อตัวของหลุมเหล่านี้ขึ้นกับปัจจัยที่ใช้ในการทำกระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้ายกตัวอย่างเช่น อุณหภูมิที่ใช้ ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ และ เวลาที่ใช้ในการขัดผิวของสารละลาย

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้า อุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้านั้นจะส่งผลกระทบต่อลักษณะพื้นผิวที่ได้ โดยเมื่อทำการขัดผิวด้วยไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำ จะส่งผลให้พื้นผิวของตัวอย่างที่ได้นั้นจะมีส่วนที่นูนออกมาที่มีความเป็นระเบียบมากซึ่งแสดงในรูปที่ 2.19 จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงขึ้นจะทำให้ส่วนที่นูนออกมานั้นไม่มีความเป็นระเบียบซึ่งจะมีลักษณะเชื่อมต่อกันเป็นแนวยาว



รูปที่ 2.18 การดูดซับของเอทิลแอลกอฮอล์[25]



รูปที่ 2.19 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าที่ a) 20 , b) 40, c) 60 และ (d) 80 องศาเซลเซียส [25]

ตารางที่ 2.2 อัตราการเชื่อมต่อการขัดผิวด้วยไฟฟ้าของอุณหภูมิต่างๆ[25]

| อุณหภูมิ (°C) | อัตราการเชื่อมต่อ (%) |
|---------------|-----------------------|
| 0 | 0 |
| 20 | 3 |
| 40 | 26 |
| 60 | 73 |
| 80 | ไม่สามารถคำนวณได้ |

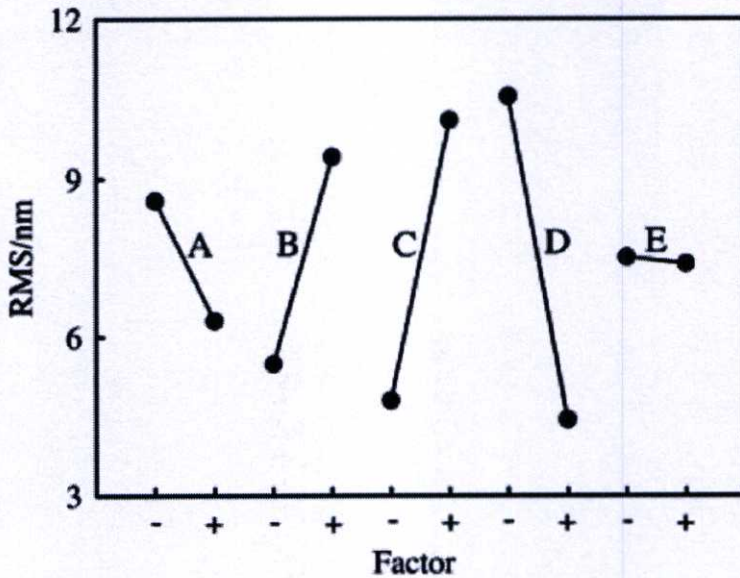
โดยอัตราการเชื่อมต่อของส่วนที่นูนออกมาแสดงในตารางที่ 2.2 โดยการคำนวณอัตราการเชื่อมต่อนั้นสามารถคำนวณได้จากสูตร[25]

$$C_R = \frac{S_{con}}{S_{sum}}$$

โดยที่ C_R คือ อัตราการเชื่อมต่อ

S_{con} คือ จำนวนของบริเวณที่นูนออกมาที่ต่อกับอันอื่น

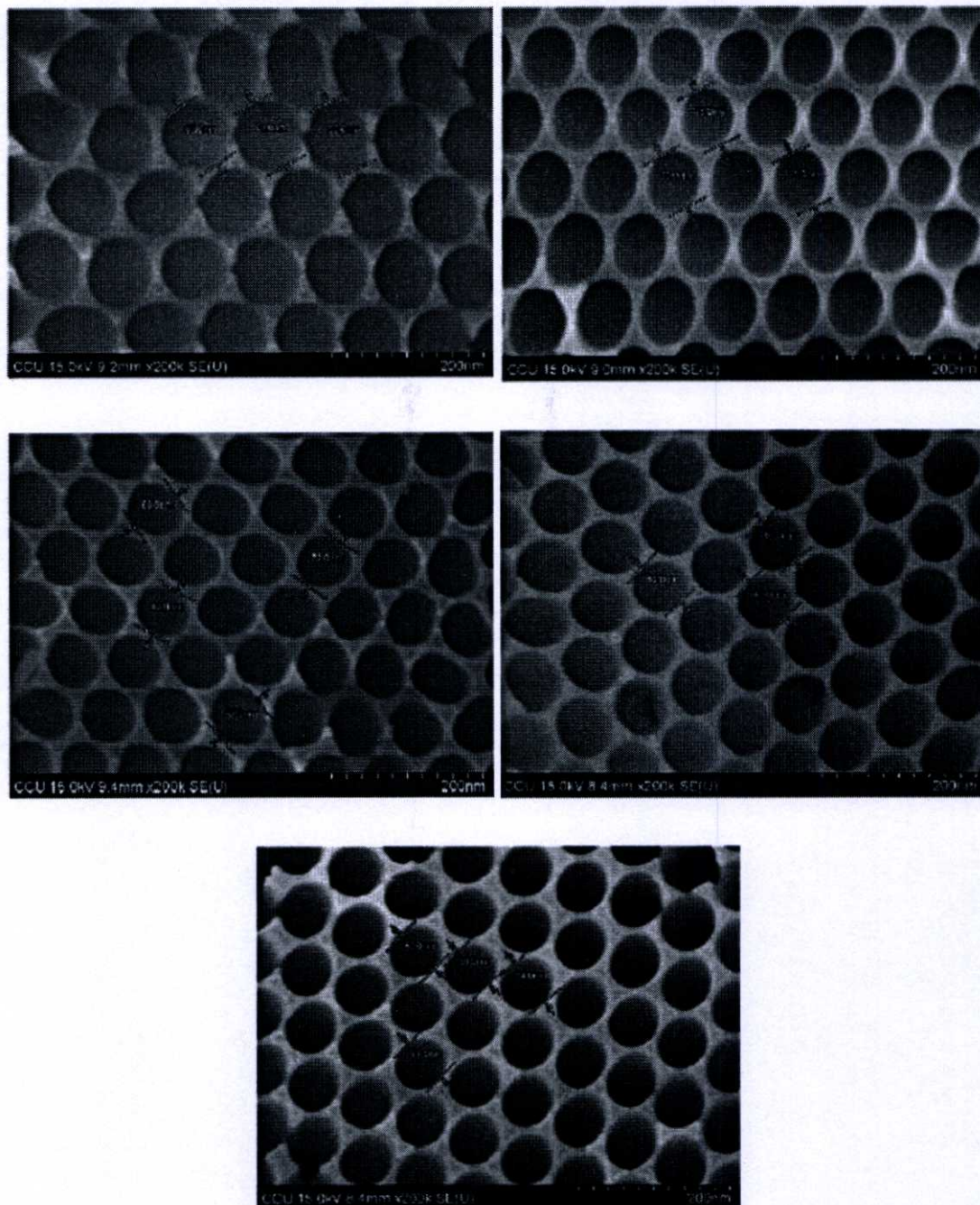
S_{sum} คือ จำนวนของบริเวณที่นูนออกมาทั้งหมด



รูปที่ 2.20 ผลปัจจัยต่างๆที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้า A) ความเร็วในการปั่นกวาน, B) อุณหภูมิของสารละลาย, C) ศักย์ไฟฟ้า, D) เวลา และ E) ความเข้มข้นสารละลาย [26]

จากค่าอัตราการเชื่อมต่อที่แสดงในตารางเห็นได้ชัดว่าที่อุณหภูมิค่าจะมีอัตราการเชื่อมต่อกันน้อยมากและที่ 0 องศาเซลเซียสนั้นจะไม่มีการเชื่อมต่อกัน ผลของอัตราเร็วในการปั่นกวาน, ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้, ระยะเวลาที่ใช้และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ แสดงในรูปที่ 2.20 โดยที่เครื่องหมายลบ แสดงถึงระดับต่ำและเครื่องหมายบวกแสดงถึงระดับสูง ซึ่งเห็นได้ว่าเมื่อความเร็วในการปั่นกวานเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่าความเรียบมีค่าน้อยลงแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเร็วเพิ่มขึ้นส่งผลให้ผิวหน้าของตัวอย่างมีความเรียบและสม่ำเสมอมากขึ้น ในส่วนผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ใช้มากขึ้นส่งผลให้ความเรียบลดน้อยลงเนื่องจากมีค่าที่มาก ในส่วนผลของเวลาที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้านั้นเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการขัดผิวส่งผลให้ผิวหน้าของตัวอย่างนั้นมีความเรียบมากขึ้นกว่าที่ใช้เวลาในการขัดน้อย ด้านความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการขัดผิวนั้นส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อความเรียบของพื้นผิวตัวอย่าง โดยค่าความเรียบนี้จะส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ได้ ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ

ต้องกราดเห็นได้อย่างชัดเจนว่า เมื่อผิวของตัวอย่างมีความเรียบมากขึ้นจะส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น



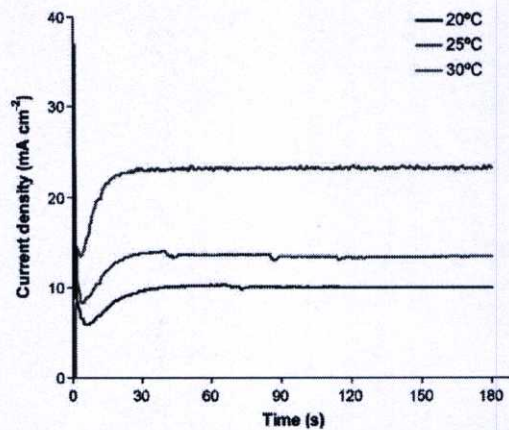
รูปที่ 2.21 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่มีค่า RMS ต่างๆก่อนอโนไดซ์: A) 3.0, B) 6.0, C) 9.6, D) 17.6 และ E) 29.8 นาโนเมตร [26]

2.8.2 กระบวนการอโนไดซ์

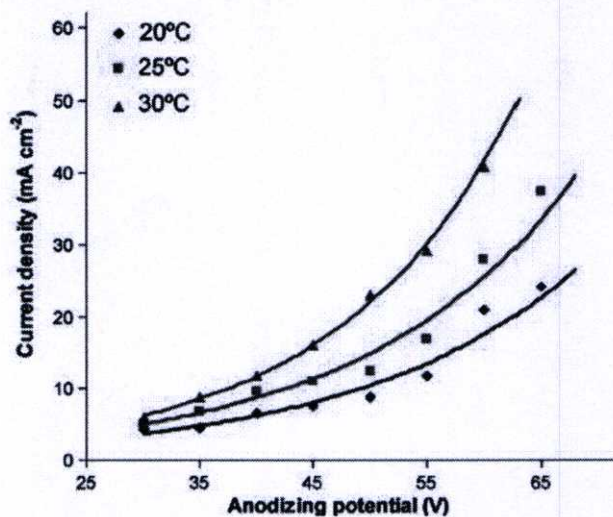
กระบวนการอโนไดซ์นั้นมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับลักษณะรูพรุนที่ได้ภายหลังจากการทำอโนไดซ์หลากหลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ, ศักย์ไฟฟ้า, เวลา, ความเข้มข้น, จำนวนครั้งในการอโนไดซ์และสารละลายที่ใช้ในการอโนไดซ์ ซึ่งแต่ละปัจจัยที่เกี่ยวข้องนั้นจะส่งผลมากน้อยต่อรูพรุนที่ได้แตกต่างกันไปซึ่งจะแสดงให้เห็นของผลแต่ละปัจจัยต่อไปนี้

2.8.2.1 ผลของอุณหภูมิ

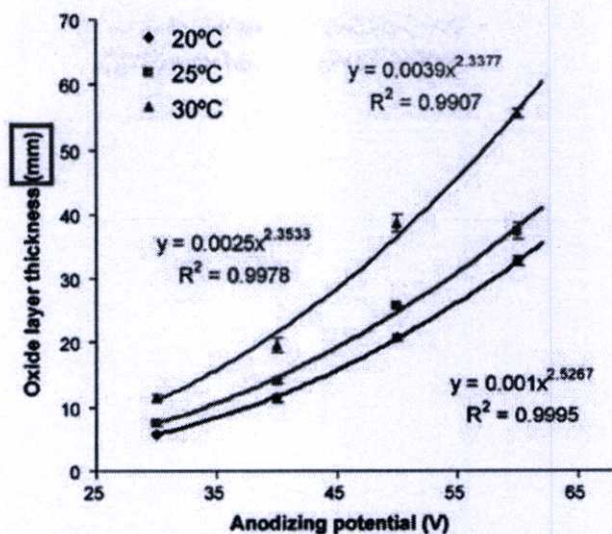
อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์นั้นส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้เช่น ความหนาของชั้นออกไซด์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างรูพรุน โดยที่ เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำอโนไดซ์จะส่งผลต่อค่ากระแสที่ได้สังเกตได้จากกราฟความสัมพันธ์ในรูปที่ 2.22 และ 2.23 เมื่อกระแสเพิ่มมากขึ้นนั้นจะส่งผลต่อลักษณะต่างๆและการจัดเรียงตัวของรูพรุน



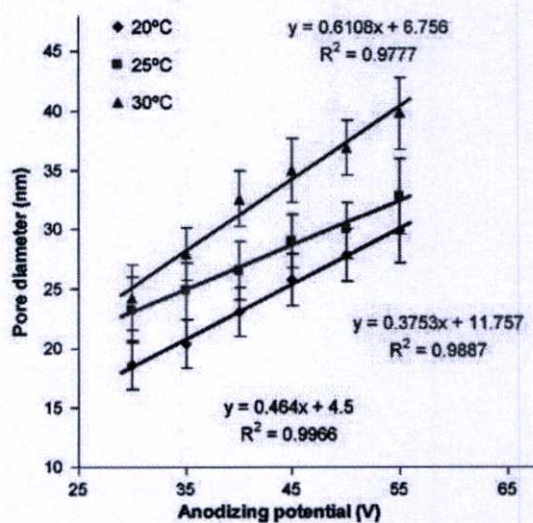
รูปที่ 2.22 ผลของเวลาต่อกระแสในการทำอโนไดซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ[27]



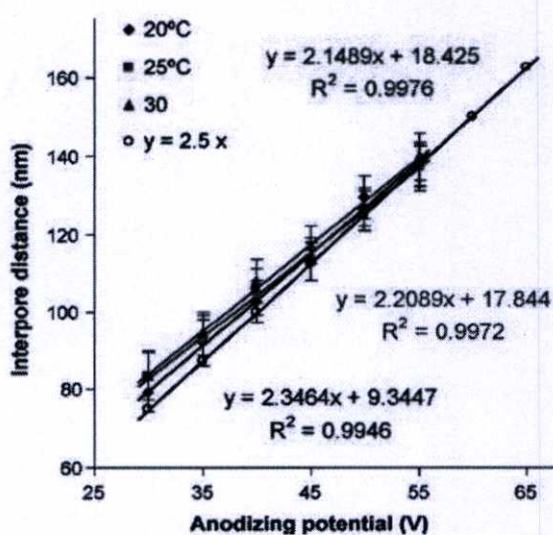
รูปที่ 2.23 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไดซ์ต่อกระแสที่อุณหภูมิต่างๆ[27]



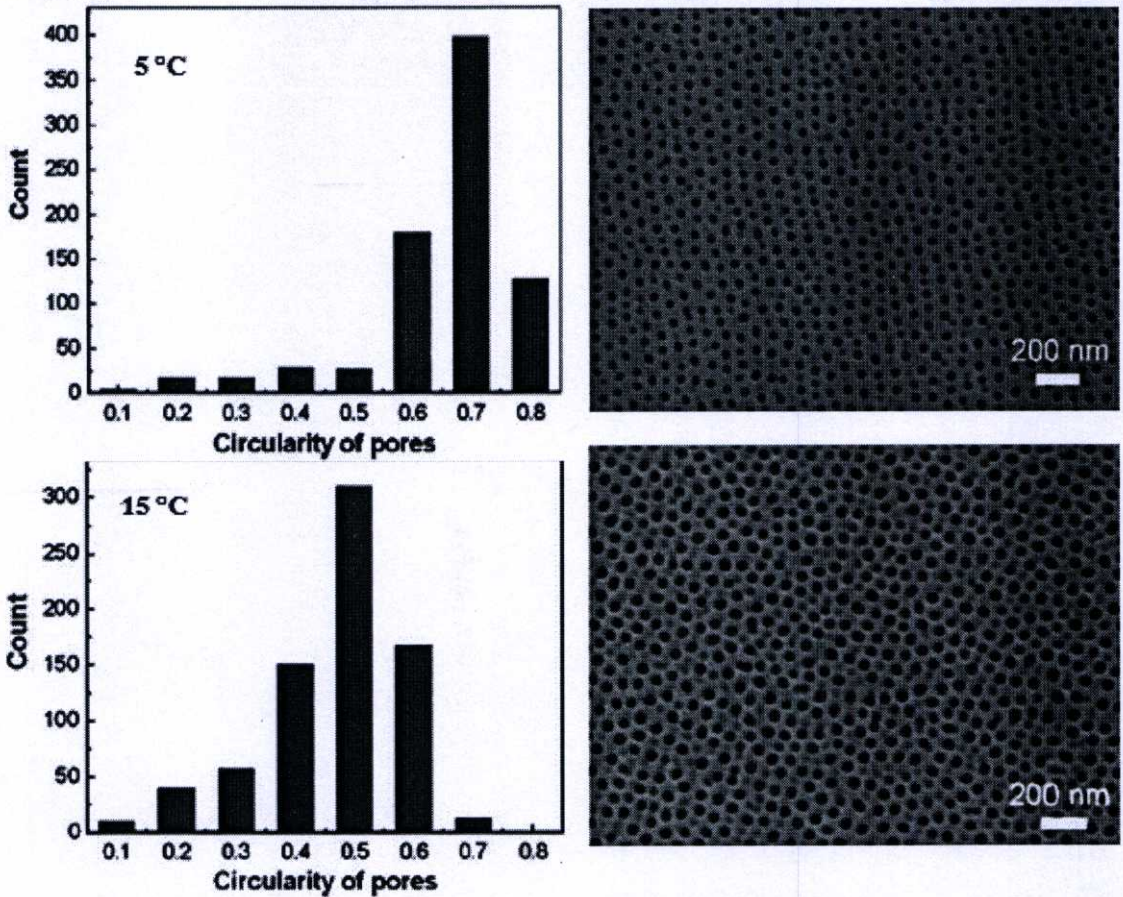
รูปที่ 2.24 ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อความหนาของชั้นออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ[27]



รูปที่ 2.25 ผลของศักย์ไฟฟ้าต่อเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ[27]



รูปที่ 2.26 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไดซ์ต่อระยะห่างระหว่างรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ[27]



รูปที่ 2.27 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการโนโดซ์ที่มีต่อค่าความกลมของรูพรุน[9]

จากการใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะเห็นได้ว่าความหนาของชั้นออกไซด์นั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิต่ำกว่าที่ค่าความต่างศักย์เท่ากัน โดยสังเกตได้จากกราฟดังรูปที่ 2.24 ซึ่งแสดงให้เห็นความแตกต่างของความหนาได้อย่างชัดเจน ซึ่งส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่ากระแสที่เพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดการสร้างชั้นออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์นั้นเพิ่มมากขึ้น

นอกจากผลที่มีต่อความหนาของชั้นออกไซด์แล้วอุณหภูมิยังส่งผลถึงเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน โดยเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการทำโนโดซ์ส่งผลให้รูพรุนที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้นสามารถสังเกตได้จากรูปกราฟที่ 2.25 โดยเพิ่มเส้นผ่านศูนย์กลางจาก 23.0, 26.8 และ 31.2 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 20, 25 และ 30 องศาเซลเซียสตามลำดับ

แต่ผลของอุณหภูมินั้นส่งผลต่อระยะห่างระหว่างรูพรุนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สังเกตได้จากรูปกราฟที่ 2.26 โดยที่ 40 โวลต์นั้นมีการระยะห่างระหว่างรูพรุนอยู่ที่ 103.2 104.4 106.2 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 20 25 และ 30 องศาเซลเซียสตามลำดับ เพราะว่าอุณหภูมินั้นไม่ได้ส่งผลใดต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายเข้ามาคงที่ ดังนั้นจึงไม่สามารถทำให้ระยะห่างระหว่างรูพรุนนั้นเปลี่ยนแปลงไปได้

สุดท้ายเป็นผลของอุณหภูมิที่มีต่อความกลมของรูพรุน โดยค่าความกลมของรูพรุนนั้นสามารถคำนวณได้จากสูตร[9]

$$\text{Circularity} = 4\pi \frac{A}{S^2}$$

โดยที่ A คือ พื้นที่วงกลม

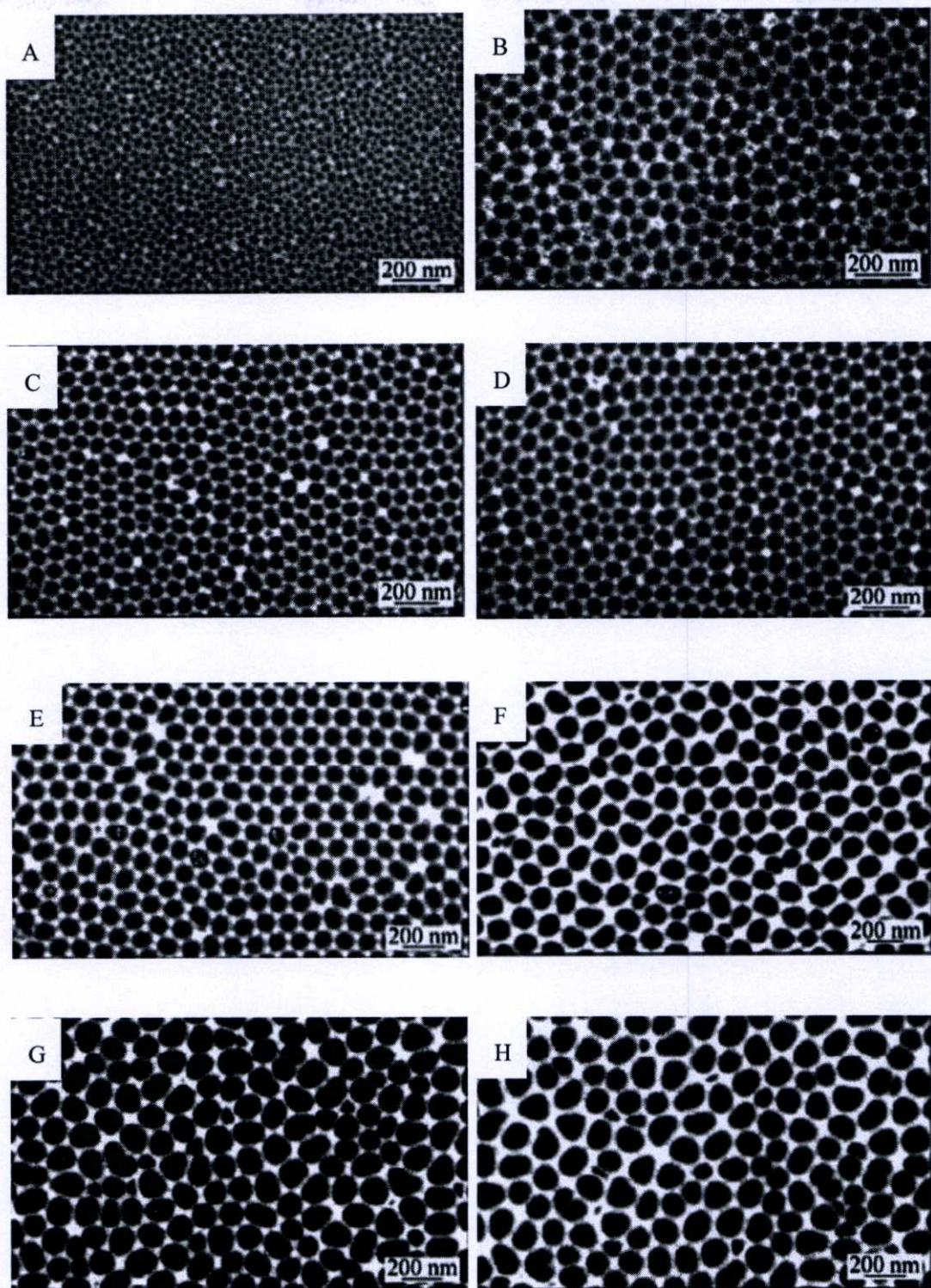
S คือ เส้นรอบวง

โดยที่ความกลมของรูพรุนจะสมบูรณ์ที่สุดเมื่อค่าความกลมนั้นมีค่าเท่ากับหนึ่งหรือใกล้เคียงหนึ่ง จากกราฟในรูปที่ 2.27 สามารถแสดงความแตกต่างของค่าความกลมได้อย่างชัดเจน การทำโนไดซ์อุณหภูมิสูงนั้นจะมีค่าความกลมต่ำกว่าการทำโนไดซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

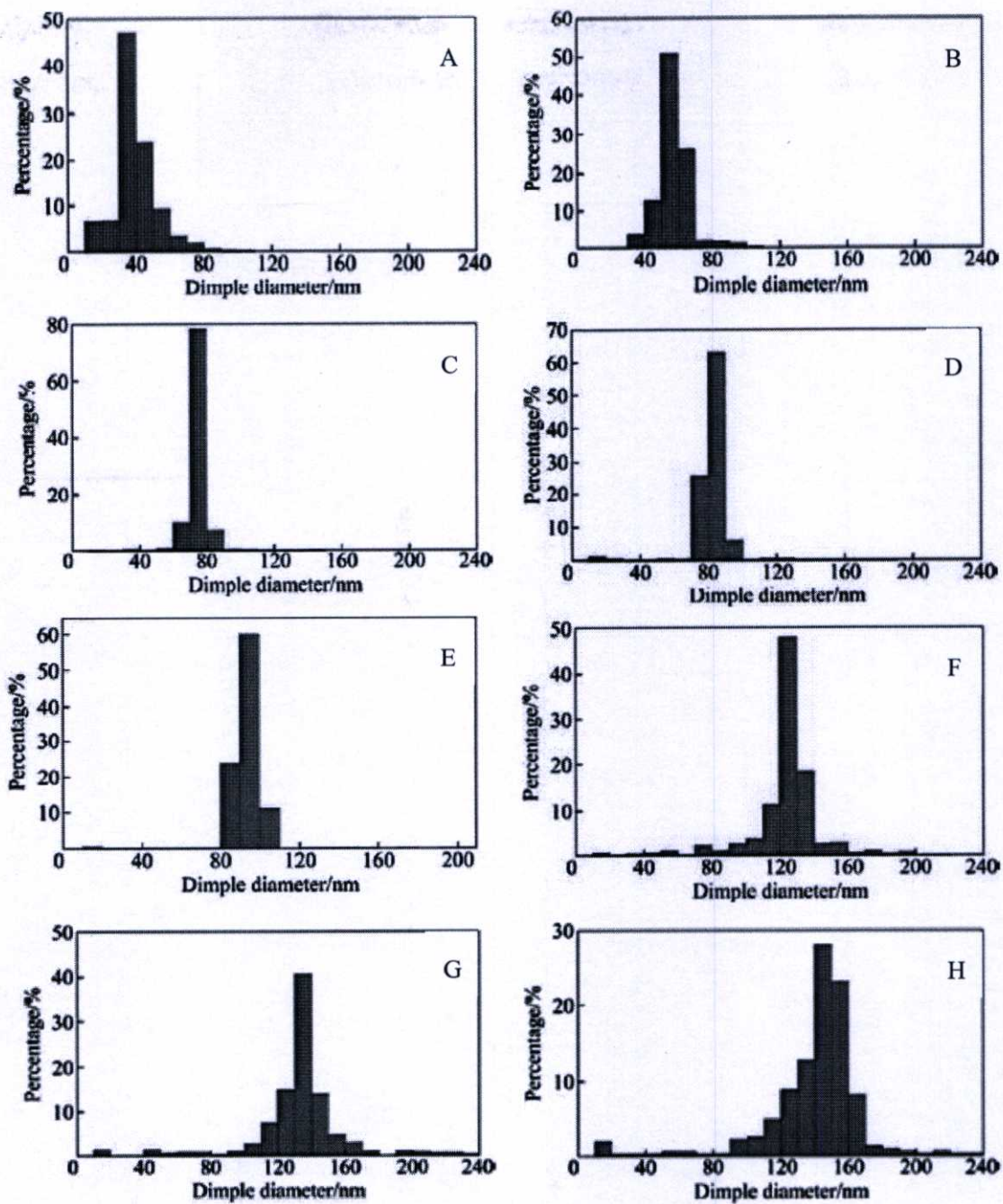
2.8.2.2 ผลของศักย์ไฟฟ้า

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์นั้นส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้อย่างมาก โดยการใช้ศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการอโนไดซ์นั้นจะมีการใช้ที่ศักย์ไฟฟ้าสูง (Hard anodizing) และการใช้ที่ศักย์ไฟฟ้าน้อย (Mild anodizing) ซึ่งในแต่ละแบบจะส่งผลถึงความสมบูรณ์ของรูพรุน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ระยะห่างระหว่างรูพรุน รวมถึงจำนวนรูพรุนที่ได้ต่อหน่วยพื้นที่ จากภาพถ่ายโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด เห็นได้ชัดว่าเมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าในการทำโนไดซ์ขึ้นจะส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนและความเป็นระเบียบได้อย่างชัดเจน

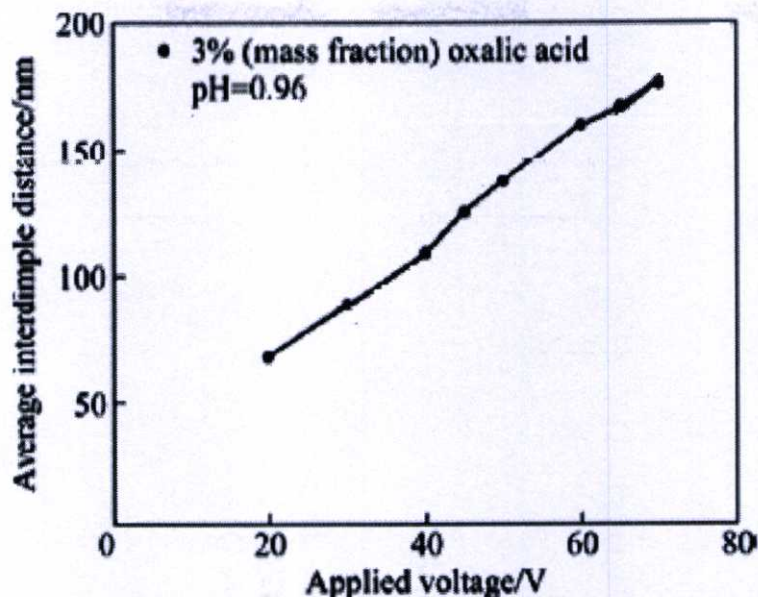
จากกราฟเส้นผ่านศูนย์กลางในรูปที่ 2.29 และรูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูป 2.28 เห็นได้ชัดว่า เมื่อใช้ศักย์ไฟฟ้าในการทำกระบวนการอโนไดซ์เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก นอกจากเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มขึ้นแล้วยังส่งผลต่อระยะห่างระหว่างรูพรุนอีกด้วยซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 2.30 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นต่อระยะห่างของรูพรุน



รูปที่ 2.28 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการอโนไดซ์ที่มีผลต่อลักษณะรูพรุน โดยที่: A) 20, B) 30, C) 40, D) 45, E) 50, F) 60, G) 65 และ H) 70 โวลต์ [22]

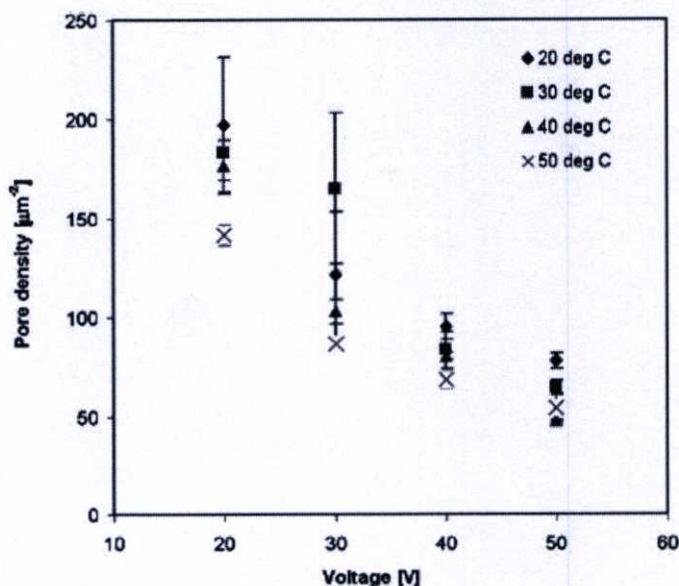


รูปที่ 2.29 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ความต่างศักย์ต่างๆ: A) 20, B) 30, C) 40, D) 45, E) 50, F) 60, G) 65 และ H) 70 โวลต์ [22]

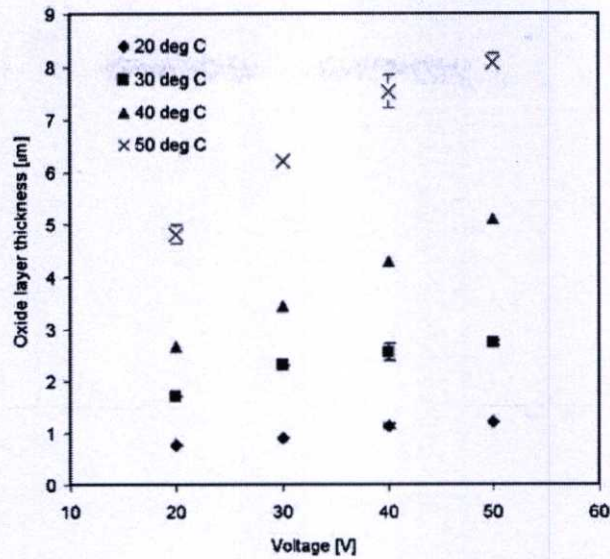


รูปที่ 2.30 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อระยะห่างระหว่างรูพรุน [22]

จากการที่มีระยะห่างระหว่างรูพรุนมากขึ้นเนื่องมาจากการใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงดังนั้นจึงส่งผลให้จำนวนของรูพรุนต่อพื้นที่นั้นมีค่าลดลงด้วยซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 2.31 นอกจากนั้นแล้วยังทำให้เกิดชั้นออกไซด์ที่หนาเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากจะทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของกระแส ส่งผลถึงอัตราการเร็วเกิดชั้นออกไซด์จากการอโนไดซ์สังเกตได้จากรูปที่ 2.32 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้กับความหนาของชั้นออกไซด์



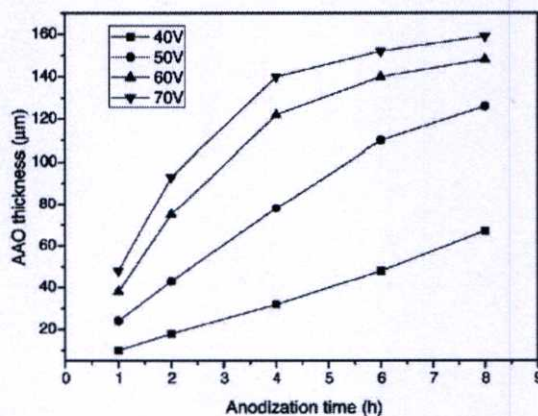
รูปที่ 2.31 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อความหนาแน่นของรูพรุน[28]



รูปที่ 2.32 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์ [28]

2.8.2.3 ผลของเวลา

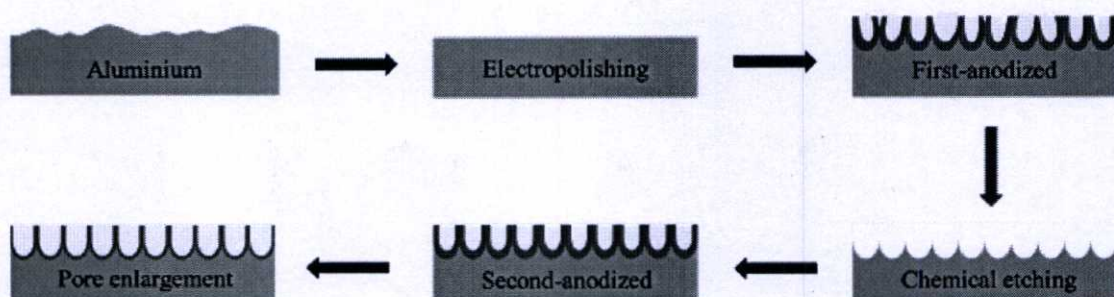
ผลของเวลาในการทำโนไดซ์นั้นจะส่งผลอย่างมากในด้านของความหนาของชั้นออกไซด์ที่ได้หลังจากการทำโนไดซ์ เมื่อใช้เวลาในการอโนไดซ์นานขึ้นส่งผลให้ค่าความหนาของชั้นออกไซด์นั้นเพิ่มขึ้นสังเกตได้จากรูปที่ 2.33 และค่าความหนาเหล่านี้ยังส่งผลต่อเนื่องถึงความแข็ง (Hardness) ของชั้นออกไซด์ที่ได้ กล่าวคือ เมื่อมีความหนาของชั้นออกไซด์มากจะทำให้ค่าความแข็งของออกไซด์เพิ่มขึ้นอีกด้วย ในกรณีการส่งผลต่อลักษณะรูพรุนนั้นระยะเวลาในการทำโนไดซ์นั้นจะส่งผลในช่วงแรกของการทำเท่านั้น โดยเมื่อกระบวนการเกิดรูพรุนดำเนินการไปจนเสร็จสมบูรณ์ระยะหนึ่ง ระยะเวลาที่นานขึ้นจะไม่ส่งผลต่อลักษณะรูพรุนที่ได้โดยจะส่งผลเพียงความหนา



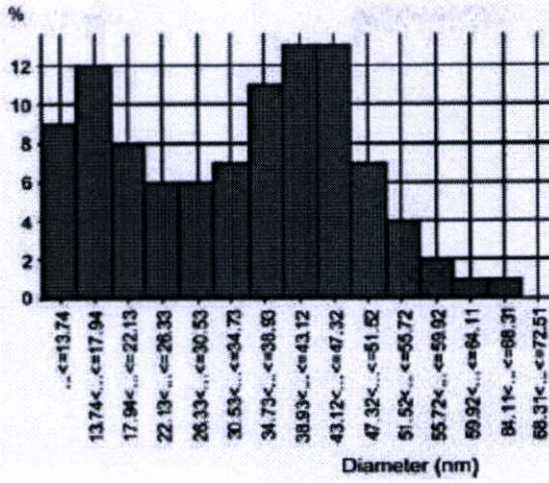
รูปที่ 2.33 ผลของเวลาในการทำโนไดซ์ที่มีผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์ [29]

2.8.2.4 ผลของจำนวนครั้งในการทำโอโนไดซ์

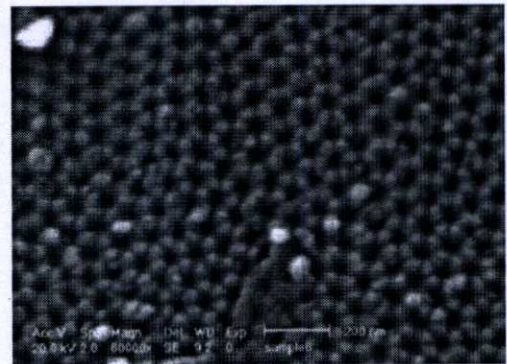
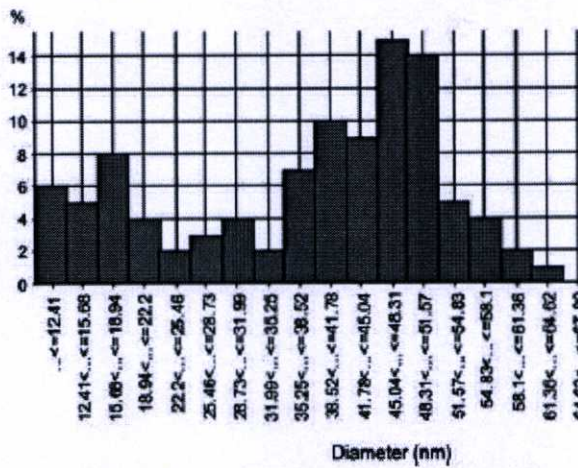
จำนวนครั้งในการทำโอโนไดซ์นั้นส่งผลต่อความเป็นระเบียบของรูพรุนที่ได้โดยการทำโอโนไดซ์โดยทั่วไปนั้นนิยมทำเป็นแบบสองครั้งเนื่องจาก การโอโนไดซ์แบบครั้งเดียวนั้นจะให้รูพรุนที่มีความไม่เป็นระเบียบอย่างมากเนื่องจากการโอโนไดซ์ในครั้งแรกนั้นยังไม่มีแบบ (Template) ในการก่อตัวขึ้นมาเป็นอนุภาคน้ำออกไซด์แต่การทำโอโนไดซ์แบบสองและสามครั้งนั้นมีรูปแบบของรูพรุนที่หลีกเลี่ยงกระบวนการกัดด้วยสารเคมีเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์ออกจึงทำให้รูพรุนนั้นสามารถก่อตัวขึ้นตามรูปแบบเดิมได้อย่างเป็นระเบียบมากกว่า แต่เมื่อเปรียบเทียบการทำโอโนไดซ์สองครั้งและสามครั้งนั้นจะเห็นได้จากรูปภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกราฟแท่งได้ว่าการทำโอโนไดซ์แบบสามครั้งนั้นจะให้ความเป็นระเบียบมากกว่าเนื่องจากการกระจายของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่าการทำโอโนไดซ์แบบสองครั้ง แต่ส่วนมากนิยมทำแบบสองครั้งมากกว่าด้วยเหตุผลที่ว่าการทำแบบสองและสามครั้งนั้นมีความแตกต่างกันไม่มากนักเกินไป และในการทำแบบสามครั้งนั้นจะเสียทั้งเวลาในการทำและทรัพยากร ในการเปรียบเทียบระหว่างรูปที่ 2.36 และรูปที่ 2.37 ซึ่งแตกต่างกันที่เวลาในการทำโอโนไดซ์ครั้งแรก โดยที่รูป 2.36 ใช้เวลาในการทำโอโนไดซ์เพียง 30 นาที ส่วนรูป 2.37 นั้นจะใช้เวลาในการทำโอโนไดซ์ 60 นาที จากกราฟเห็นได้ว่าเวลาในการทำโอโนไดซ์ครั้งแรกที่มากกว่าจะทำให้การกระจายตัวของรูพรุนนั้นน้อยกว่าการทำโอโนไดซ์ที่เวลาน้อย



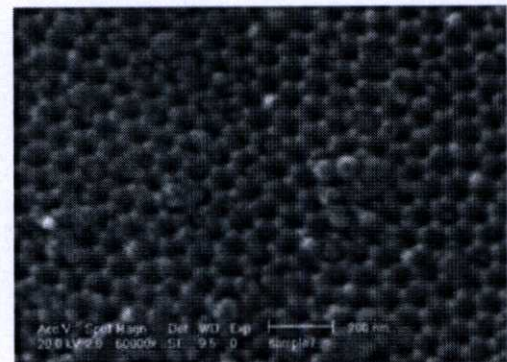
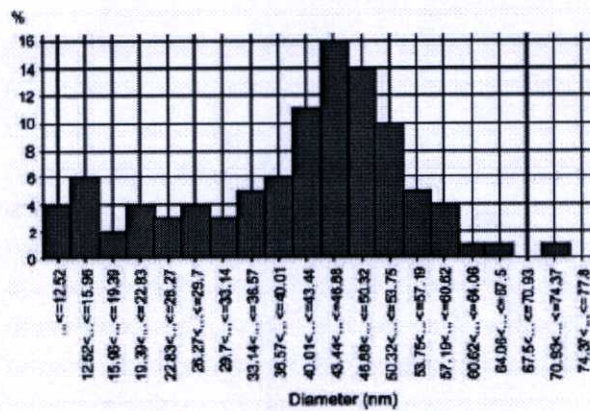
รูปที่ 2.34 การสร้างโอโนดิกอลูมินัมออกไซด์



รูปที่ 2.35 ผลของการอโนไดซ์แบบสองครั้ง [17]



รูปที่ 2.36 ผลของการอโนไดซ์แบบสามครั้ง (อโนไดซ์ครั้งแรก 30 นาที) [17]



รูปที่ 2.37 ผลของการอโนไดซ์แบบสามครั้ง (อโนไดซ์ครั้งแรก 60 นาที) [17]

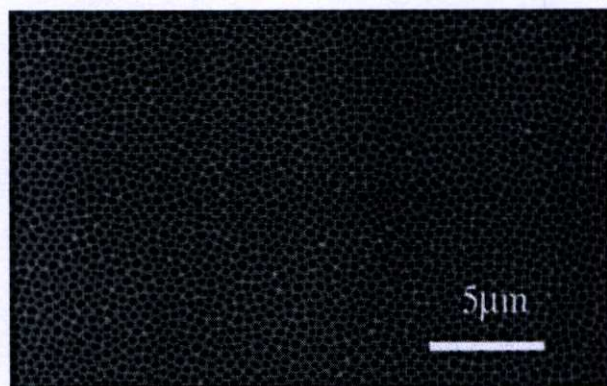
2.8.2.5 ผลของสารละลายที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์มีการใช้หลากหลายชนิดเช่น กรดฟอสฟอริก, กรดซัลฟิวริก, กรดออกซาลิกและกรดโครมิก เป็นต้น โดยกรดแต่ละชนิดนั้นจะใช้สภาวะในการทำอโนไดซ์แตกต่างกันและลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากการทำอโนไดซ์ก็มี

ลักษณะที่แตกต่างกันออกไป โดยทั่วไปกรดออกซาลิกเป็นที่นิยมในการใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์สำหรับการอโนไดซ์ เนื่องจากจะได้อลูมิเนียมที่มีความเป็นระเบียบและสภาวะที่ใช้นั้นจะเห็นได้จากรูปของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด โดยในรูปที่ 2.38 เป็นการใช้กรดซัลฟิวริกในการอโนไดซ์อลูมิเนียมซึ่งแทบจะไม่เกิดรูพรุนขึ้นบนผิวของอลูมิเนียมและในรูปที่ 2.39 และ 2.40 เป็นการอโนไดซ์โดยใช้สารละลายฟอสฟอริกและโครมิกตามลำดับซึ่งเห็นได้ว่ารูพรุนของการอโนไดซ์โดยกรดทั้งสองชนิดนั้นมีความเป็นระเบียบต่ำและมีการกระจายของขนาดรูพรุนค่อนข้างมากซึ่งแตกต่างกรดออกซาลิกในรูปที่ 2.41



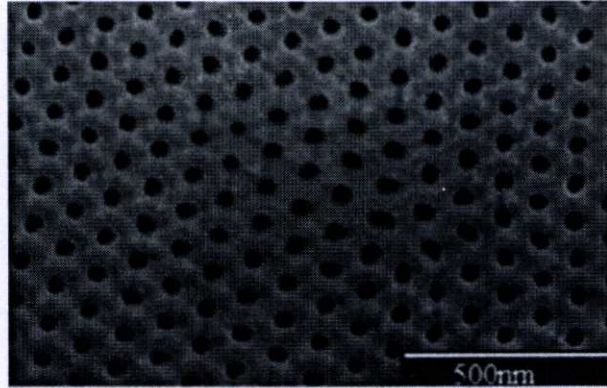
รูปที่ 2.38 การอโนไดซ์ด้วยกรดซัลฟิวริก [13]



รูปที่ 2.39 การอโนไดซ์ด้วยกรดฟอสฟอริก [30]



รูปที่ 2.40 การอโนไดซ์ด้วยกรดโครมิก [12]



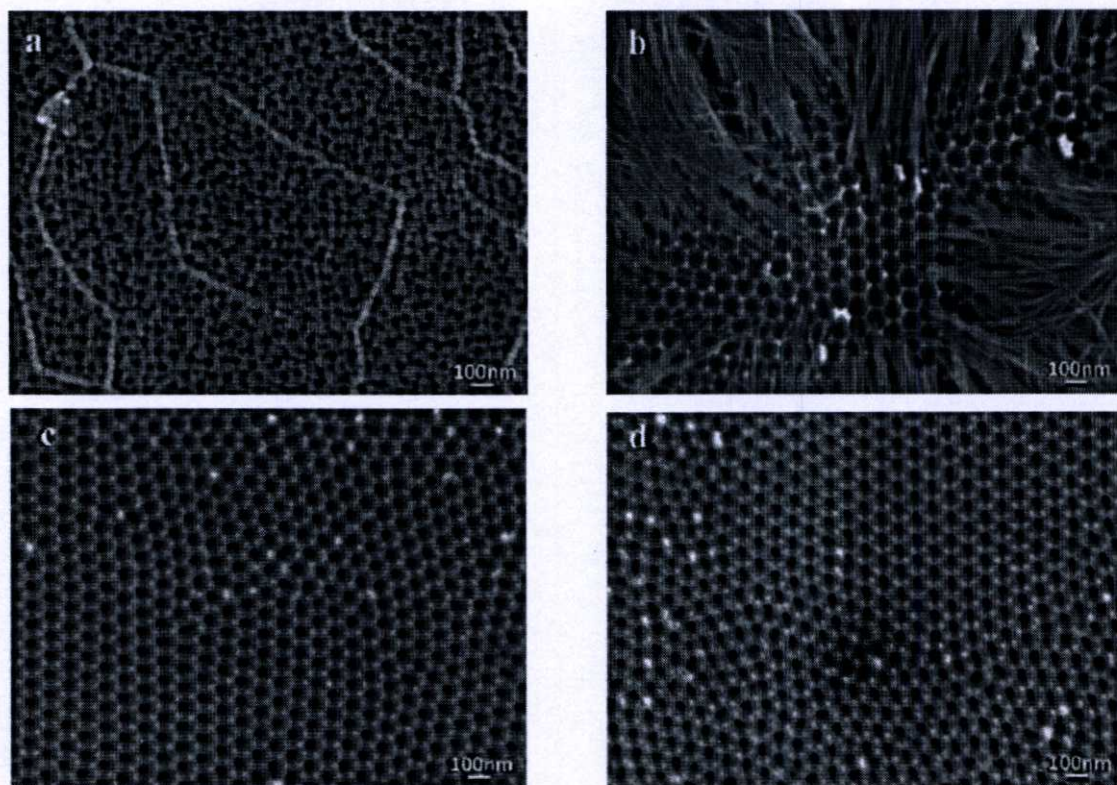
รูปที่ 2.41 การอโนไดซ์ด้วยกรดออกซาลิก [31]

2.8.3 กระบวนการกัดด้วยสารเคมี

กระบวนการกัดด้วยสารเคมี (Chemical etching) เป็นกระบวนการที่ใช้สำหรับการกำจัดชั้นของออกไซด์ซึ่งเกิดจากกระบวนการอโนไดซ์ในครั้งแรก เหตุที่ต้องกำจัดชั้นออกไซด์ในครั้งแรกออกนั้นเนื่องมาจากออกไซด์ที่เกิดจากการอโนไดซ์ในครั้งแรกนั้น มีการจัดเรียงตัวกันค่อนข้างไม่มีความเป็นระเบียบ แต่ในบางวงการก็ไม่จำเป็นต้องใช้กระบวนการนี้ เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้ชั้นออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบ เช่น การทำอโนไดซ์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะอลูมิเนียมหรือใช้เพื่อเพิ่มความสวยงามให้กับชิ้นงาน แต่ในบางวงการเช่น นำไปใช้งานเป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดหรือใช้งานเป็นตัวกรองจำเป็นต้องใช้ออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบค่อนข้างสูงเนื่องจากต้องการพื้นที่ผิวสัมผัสจำนวนมากเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในตรวจวัดและแยกแยะ โดยในการกำจัดชั้นออกไซด์นั้น มีปัจจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งส่งผลถึงลักษณะของรูพรุนที่ได้ เช่น เวลา ชนิดของสารละลาย ความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิ

ผลของเวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์ออกนั้นสามารถดูได้จากรูปที่ 2.42 เป็นการอโนไดซ์ที่ใช้เวลา 60 นาที โดยจากรูปเห็นได้ว่าเวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์ที่ 5 และ 15 นาที นั้นยังไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการอโนไดซ์ครั้งแรกออกได้จนหมดและยังคงหลงเหลือชั้นออกไซด์ของเดิมอยู่เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์เป็น 30 นาที เห็นได้ชัดว่าถูกกำจัดออกจนหมดและเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 60 นาทีก็ไม่พบความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น โดยที่เวลา 30 และ 60 นาทีนั้นจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเท่ากับที่ 35 นาโนเมตรและความหนาของผนังรูพรุนที่ 60 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการอโนไดซ์เป็น 420 นาที เมื่อใช้เวลาในการจัดกำจัดชั้นออกไซด์ที่ 60 นาที พบว่าไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์จากกระบวนการอโนไดซ์ครั้งแรกออกได้สังเกตได้จากรูปที่ 2.43 เมื่อเพิ่มเวลาในการกัดกำจัดชั้นออกไซด์เป็น 210 และ 420 นาที นั้นสามารถ

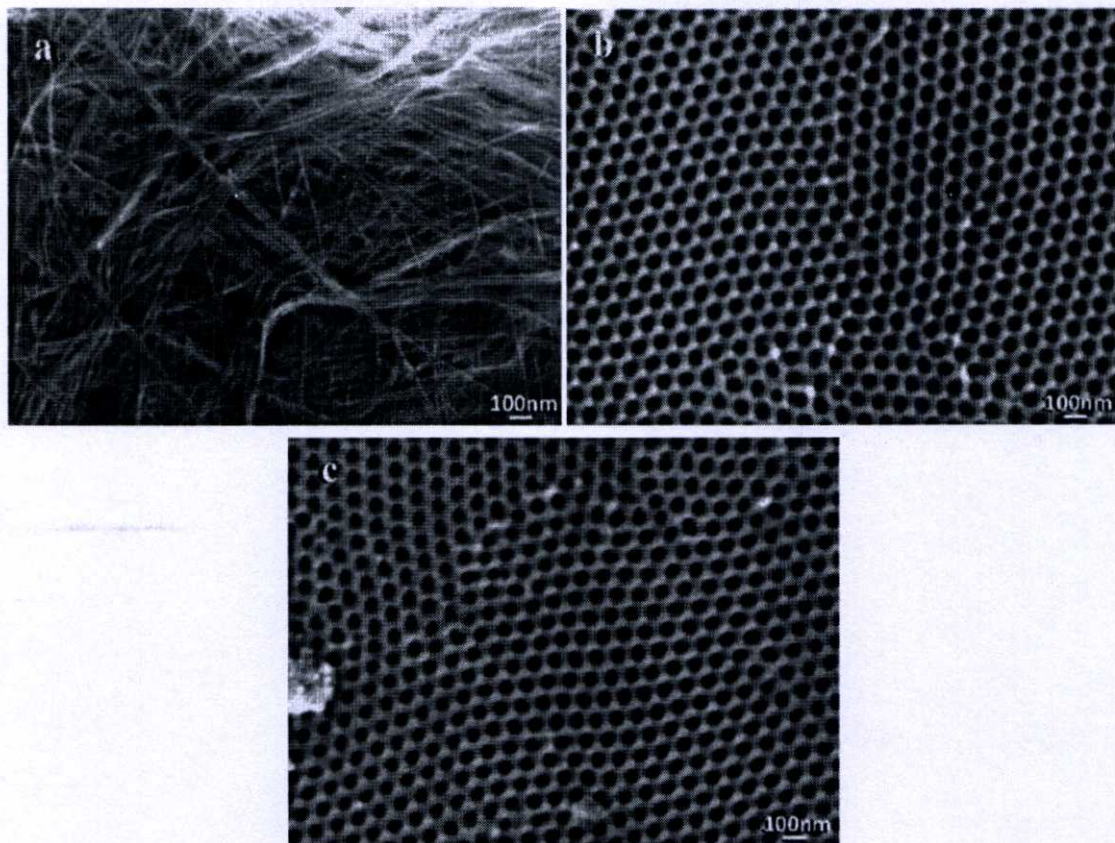
กำจัดได้ทั้งหมดและเวลาในการกำจัดชั้นออกไซด์ไม่ส่งผลใดๆต่อรูพรุนที่ได้เมื่อสามารถกำจัดชั้นออกไซด์จากการอโนไดซ์ครั้งแรกหมด



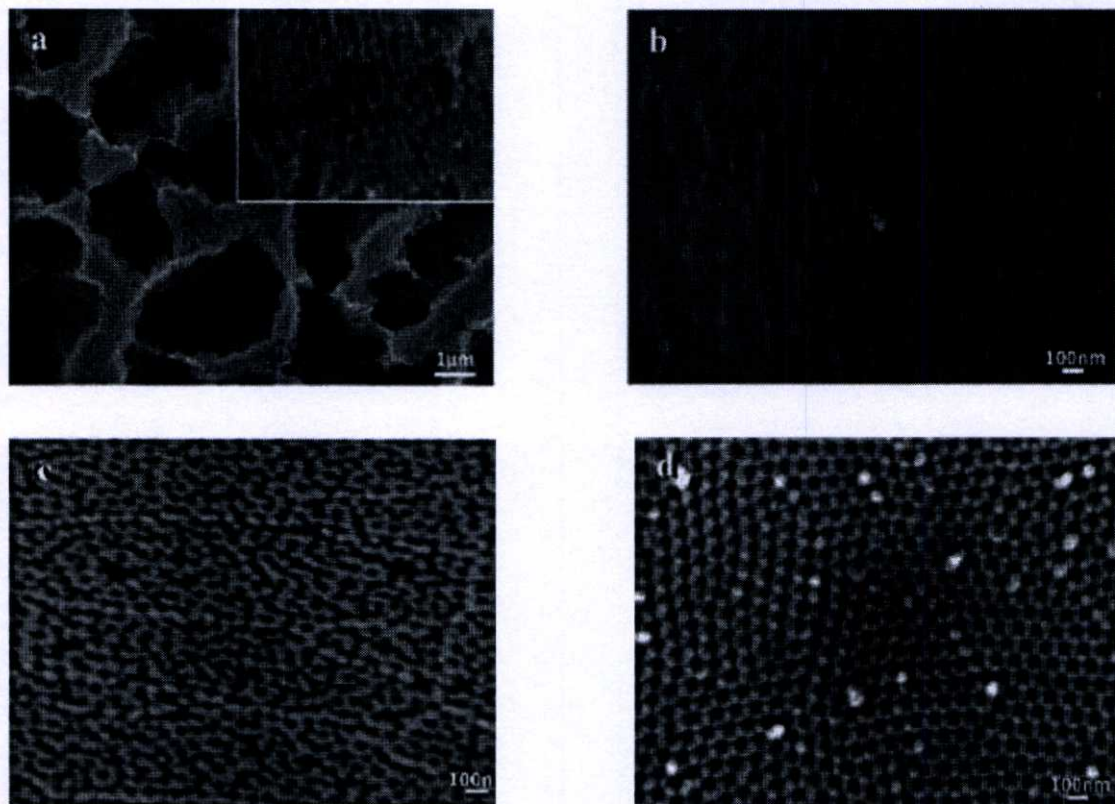
รูปที่ 2.42 เวลาที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์: a) 5, b) 15, c) 30 และ d) 60 นาที [32]

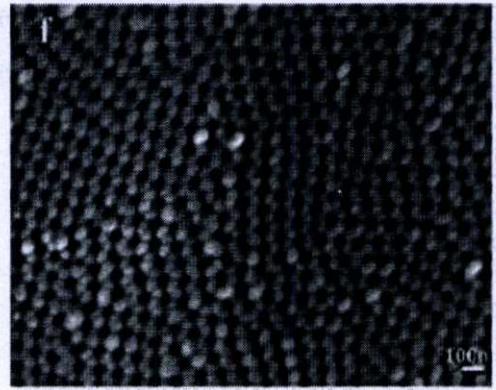
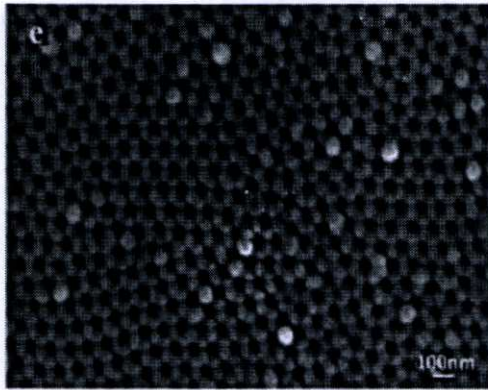
ผลของสารละลายที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์นั้นจะส่งผลกระทบต่อลักษณะรูพรุนของออกไซด์ที่ได้จากรูปที่ 2.44 สามารถเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อใช้สารละลายกรดฟอสฟอริกในการกัดชั้นออกไซด์นั้นจะทำให้เกิดการพังทลายของรูพรุน เมื่อทำการเติมกรดโครมิกลงไปจะทำให้สามารถเห็นรูปร่างของรูพรุนที่ก่อตัวขึ้น เนื่องจากโครเมตไอออนสามารถทะลุผ่านชั้นออกไซด์ลงไปทำปฏิกิริยากับอลูมินัมทำให้มีความสามารถในการทนต่อการกัดของกรดได้โดยไม่โดนทำลาย

เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายฟอสฟอริกพบว่า เมื่อความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกสูงขึ้นจะส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มมากขึ้นความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกโดยเพิ่มจาก 35 นาโนเมตร ไปเป็น 50 นาโนเมตรที่ความเข้มข้นฟอสฟอริกเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก แต่เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของกรดโครมิกพบว่า ไม่ส่งผลใดๆต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนนั้นมีค่าเท่ากันอยู่ที่ 35 นาโนเมตร



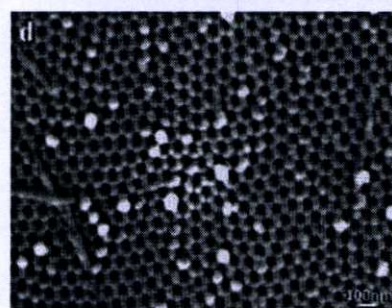
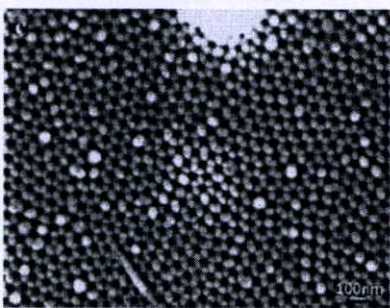
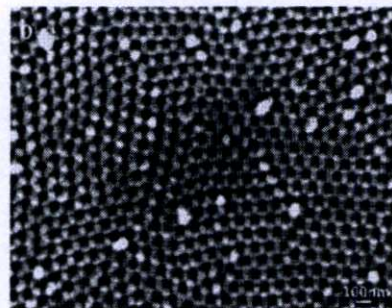
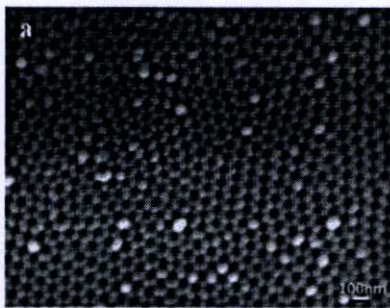
รูปที่ 2.43 ผลของเวลาที่ใช้ในการกักชั้นออกไซด์: a) 60, b) 210 และ c) 420 นาที [32]



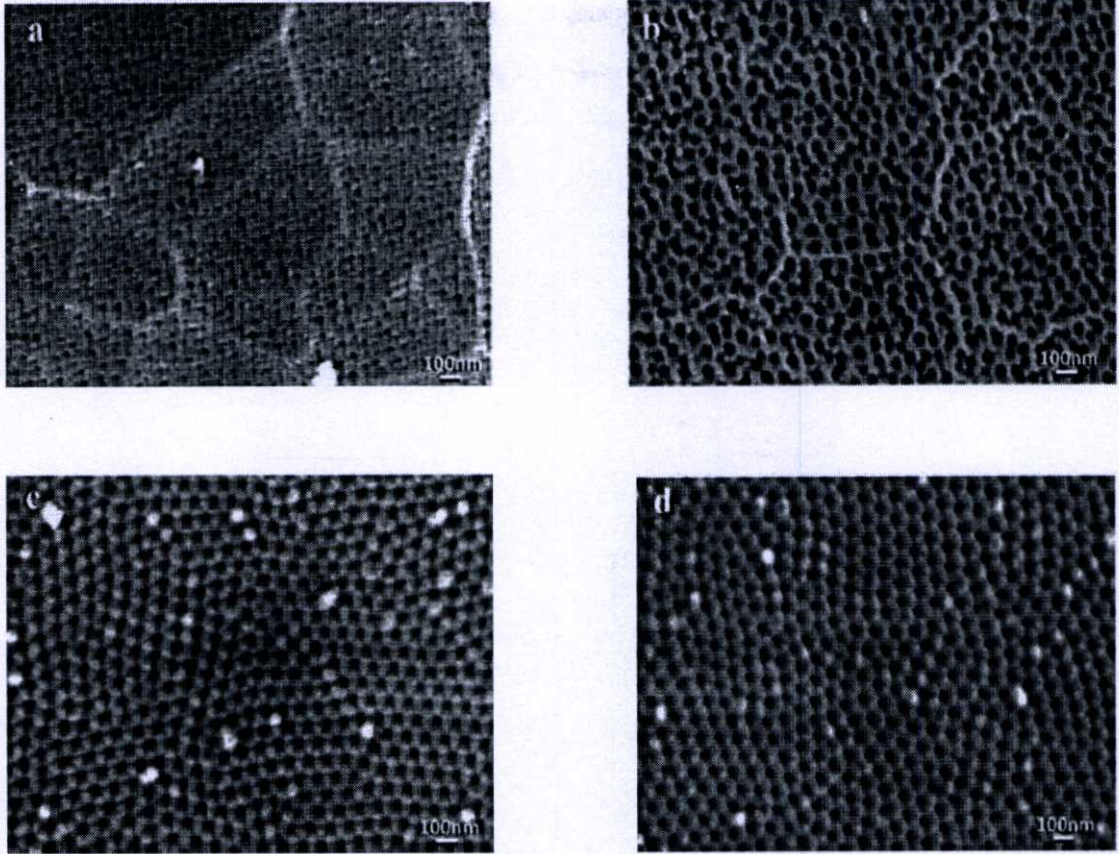


รูปที่ 2.44 ผลของความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้นต่างๆ(% โดยน้ำหนัก) a) 3.5%, b) 10%, c) 1% H_3PO_4 + 2% CrO_3 , d) 3.5% H_3PO_4 + 2% CrO_3 , e) 7% H_3PO_4 + 2% CrO_3 และ f) 10% H_3PO_4 + 2% CrO_3 [32]

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการกัดชั้นออกไซด์นั้นมีผลต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้ ถ้าอุณหภูมิที่ใช้ในการกัดเพื่อกำจัดชั้นออกไซด์น้อยจนเกินไปจะไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากการออกไซด์ครั้งแรกออกได้ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 2.46 ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์ออกได้ แต่เมื่ออุณหภูมิมากพอที่ 55 องศาเซลเซียสจะสามารถกำจัดชั้นออกไซด์ออกได้หมดอย่างสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้เกินไปเป็น 70 องศาเซลเซียสนั้นจะไม่ส่งผลใดๆต่อลักษณะรูพรุนที่ได้โดยจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนอยู่ที่ 35 นาโนเมตรทั้งสองอุณหภูมิ



รูปที่ 2.45 ผลของความเข้มข้นของกรดโครมิกที่ความเข้มข้นต่างๆ(% โดยน้ำหนัก): a) 3.5% H_3PO_4 + 0.5% CrO_3 , b) 3.5% H_3PO_4 + 2% CrO_3 , c) 3.5% H_3PO_4 + 5% CrO_3 และ d) 3.5% H_3PO_4 + 8% CrO_3 [32]

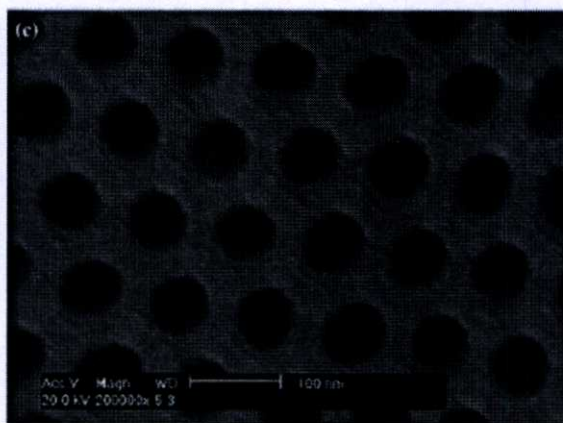
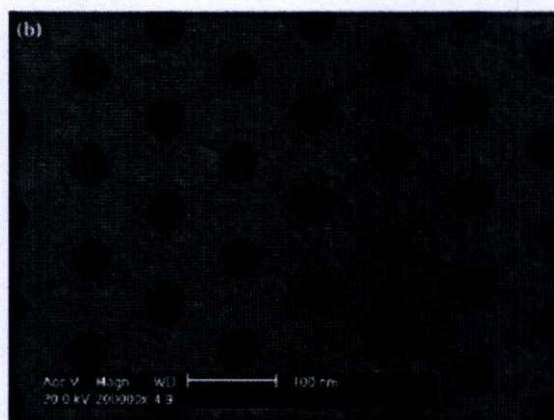


รูปที่ 2.46 อุณหภูมิที่ใช้ในการกักชั้นออกไซด์ a) 25, b) 40, c) 55 และ d) 70 องศาเซลเซียส [32]

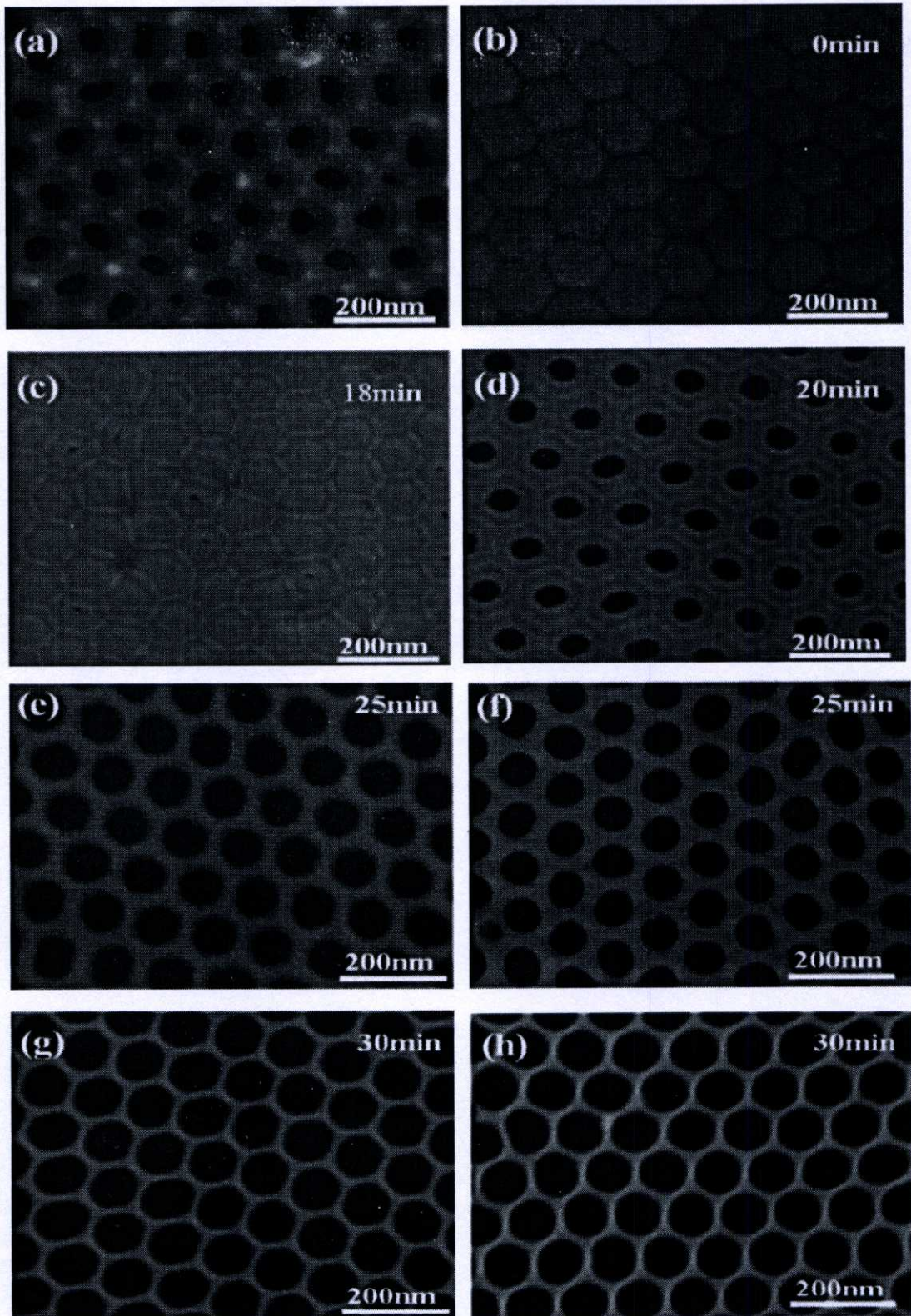
2.8.4 กระบวนการขยายรูพรุน

กระบวนการขยายรูพรุน (Pore widening) เป็นกระบวนการเพื่อใช้ในการปรับขนาดของรูพรุนให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้น โดยทั่วไปนิยมใช้กรดฟอสฟอริกในการขยายรูพรุนของโนดิกอลูมินัมออกไซด์ แต่กระบวนการขยายรูพรุนนี้ยังสามารถใช้เพื่อทำให้อโนดิกอลูมินัมนั้นสามารถใช้งานได้โดยการกัดเพื่อเปิดรูอีกด้านหนึ่งของรูพรุนให้เปิดออก ซึ่งก่อนที่จะทำการกัดเพื่อเปิดรูพรุนให้เปิดออกทั้งสองด้านนั้น จะต้องมีการลอกโนดิกอลูมินัมออกไซด์ออกจากโลหะอลูมินัมโดยวิธีการลอกโนดิกอลูมินัมออกไซด์นั้นสามารถทำได้โดยการกัดด้วยสารเคมีหรือการลอกโดยอาศัยไฟฟ้าเข้าช่วย (Continues voltage detachment and etching) โดยในรูปที่ 2.47 เป็นการขยายรูพรุนโดยใช้กรดฟอสฟอริกที่เวลาต่างๆ จะเห็นว่าเมื่อใช้เวลาในการทำเพิ่มขึ้นจะทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งในรูปนั้นเป็นการขยายรูพรุนโดยยังมีโลหะอลูมินัมติดอยู่ ในกระบวนการลอกโดยอาศัยการกัดด้วยสารเคมีนั้นจะใช้สารละลายคอปเปอร์(II)คลอไรด์ในการกัดเพื่อกำจัดโลหะอลูมินัมออกจากอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ ในส่วนของการลอกออกไซด์ของการใช้ไฟฟ้านั้นจะใช้สารละลายที่ใช้ในกระบวนการขจัดผิวด้วยไฟฟ้า แต่จะแตกต่างกับ

กระบวนการขัดผิวด้วยไฟฟ้าที่จะใช้ความต่างศักย์ที่มากกว่าใช้การลอกชั้นออกไซด์ออกจากโลหะอลูมิเนียม ในรูปที่ 2.48 เป็นการลอกออกไซด์อลูมิเนียมออกไซด์ออกโดยใช้คอปเปอร์(II)คลอไรด์และทำการขยายรูปที่เวลาต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้จากรูปว่าการขยายรูปด้วยกรดฟอสฟอริกนั้นสามารถทำการเปิดรูพรุนทั้งสองด้านซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานเป็นตัวกรองได้



รูปที่ 2.47 ผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูป: a) 0, b) 30 และ c) 50 นาที [33]

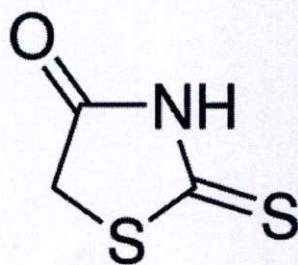


รูปที่ 2.48 ผลของเวลาที่ใช้ในการกัดเปิดด้านล่างของรูพรุน: a) ก่อนการกัด, b) ด้านล่างของรูพรุน, c) 18 นาที, d) 20 นาที, e) ด้านบนของรูพรุนที่ 25 นาที, f) ด้านล่างของรูพรุนที่ 25 นาที, g) ด้านบนของรูพรุนที่ 30 นาที และ h) ด้านล่างของรูพรุนที่ 30 นาที [34]

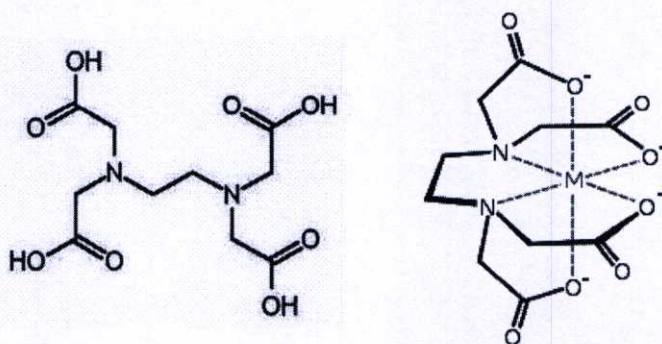
2.9 สารเคมีที่ใช้ในการจับไอออนของโลหะหนัก

สารเคมีที่มีความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนักนั้นมีอยู่หลากหลายชนิด แต่ที่นิยมใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักนั้นมี โรดานีน (Rhodanine) สูตรทางเคมี $C_3H_3NOS_2$ มีน้ำหนักโมเลกุล 133.19 กรัมต่อโมล มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 165-169 องศาเซลเซียส เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีความเลือกจำเพาะต่ำ และได้มีนักวิจัยเลือกใช้โรดานีนเพื่อใช้ในการดักจับไอออนของโลหะหนักเพราะว่ามีหมู่ของออกซิเจนและซัลเฟอร์อยู่ ซึ่งมีความสามารถในการจับกับไอออนของโลหะหนักได้ดีเช่น ปรอท ตะกั่ว เงิน แคดเมียม โครเมียม แมงกานีส เป็นต้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.49 และอีกตัวหนึ่งที่นิยมใช้กันอย่างมากคือ เอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (Ethylene diamine tetraacetic acid หรือ EDTA) สูตรทางเคมี $C_{10}H_{16}N_2O_8$ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 292.24 กรัมต่อโมล โดย EDTA สามารถสร้างพันธะจับกับไอออนของโลหะได้ดีโดยมี 4-6 พันธะ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.50

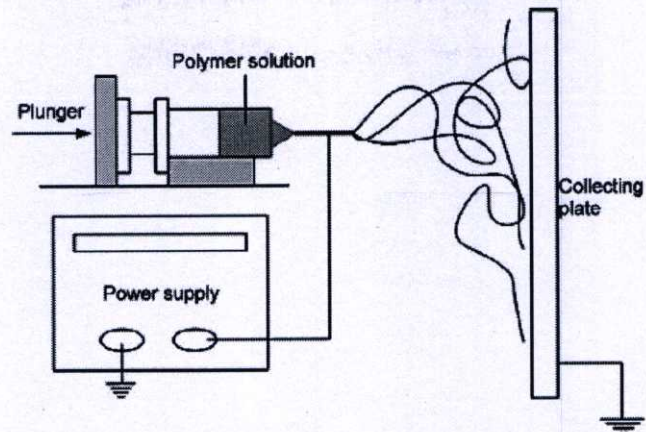
โดยในรูปที่ 2.51 มีงานวิจัยซึ่งเป็นการสร้างเส้นใยของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและโรดานีนเพื่อใช้ในการกำจัดไอออนโลหะหนักของเงินและตะกั่วซึ่งให้ผลของการทดสอบดังรูปที่ 2.52 จะเห็นได้ว่าเส้นใยพอลิเมทิลเมทาคริเลตและโรดานีนมีความสามารถในการดักจับไอออนของโลหะหนัก และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการใช้กรดไฮโดรคลอริกโดยที่ความสามารถในการดักจับลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นสังเกตได้จากรูปที่ 2.53



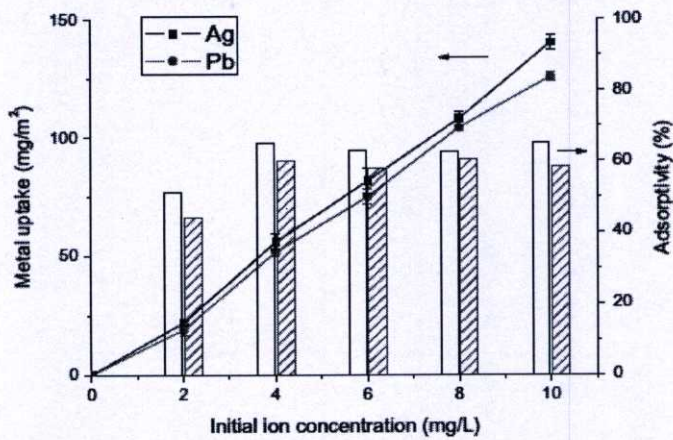
รูปที่ 2.49 สูตร โครงสร้างของโรดานีน



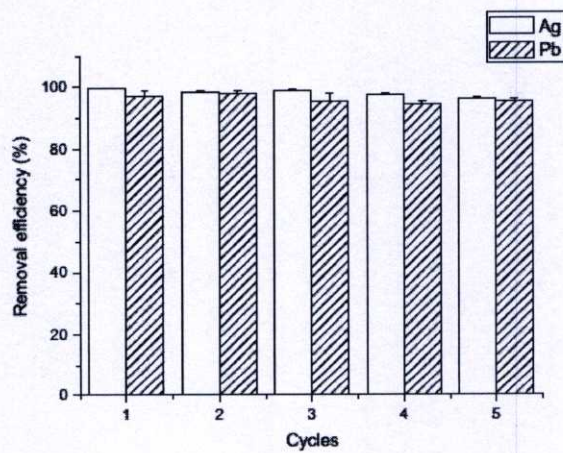
รูปที่ 2.50 สูตร โครงสร้างของเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก



รูปที่ 2.51 การสร้างเส้นใย PMMA/Rhodanine ด้วยวิธีการอิเล็กโทรสปิน [35]

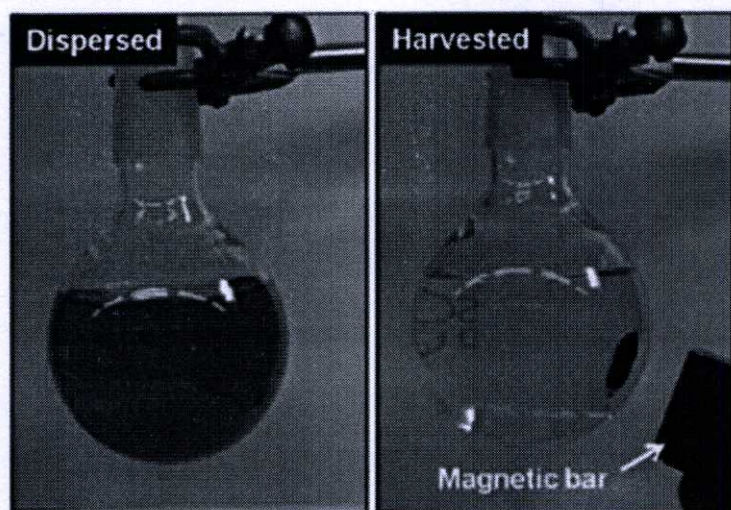


รูปที่ 2.52 ปริมาณและความสามารถในการดูดซับโลหะหนักของ PMMA/Rhodanine [35]

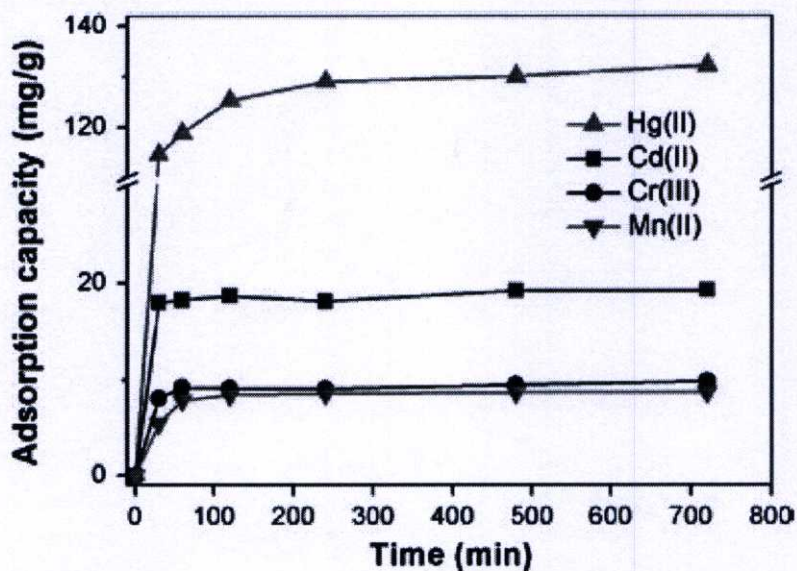


รูปที่ 2.53 ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ [35]

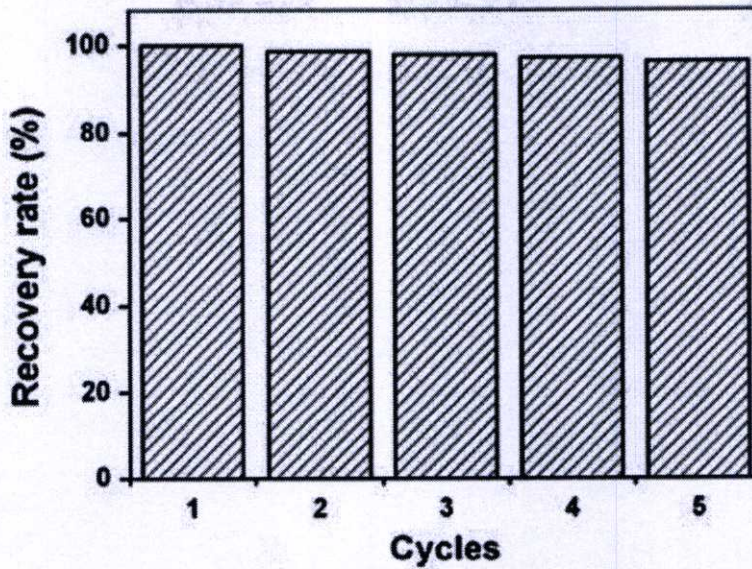
รูปที่ 2.54 เป็นการประยุกต์งานโดยการเคลือบพอลิโรดามีนลงบนผิวของอนุภาคแม่เหล็กนาโนเพื่อใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักของปรอท, แคดเมียม, โครเมียมและแมงกานีสในน้ำ ซึ่งผลของการดูดซับโลหะหนักของอนุภาคแม่เหล็กนาโนแสดงในรูปที่ 2.55 โดยความสามารถหรือปริมาณของไอออนโลหะหนักที่ถูกดูดซับไว้ขึ้นอยู่กับความสามารถในการจับกับหมู่ฟังก์ชันของตัวพอลิโรดามีนว่ามีความจำเพาะต่อโลหะตัวใดมากกว่ากัน และเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่พบว่าความสามารถในการดักจับนั้นลดลงเพียงเล็กน้อยแสดงในรูปที่ 2.56



รูปที่ 2.54 การนำไปใช้และการเก็บอนุภาคแม่เหล็กนาโนในน้ำ [36]

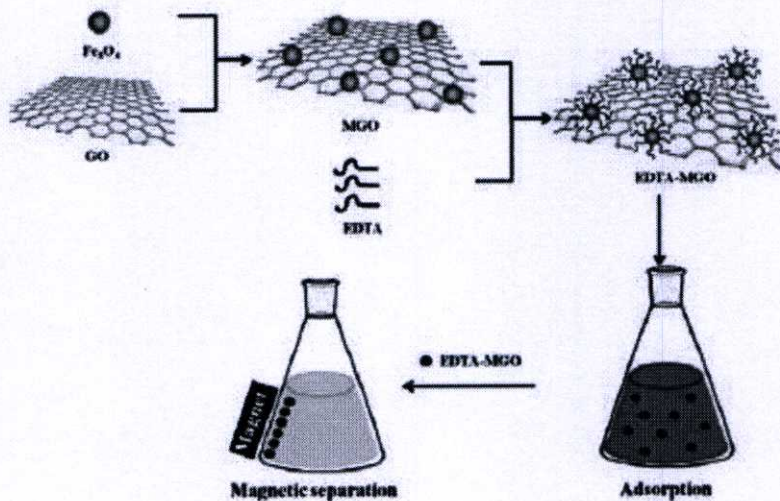


รูปที่ 2.55 ปริมาณการดูดซับโลหะหนักต่อเวลา [36]

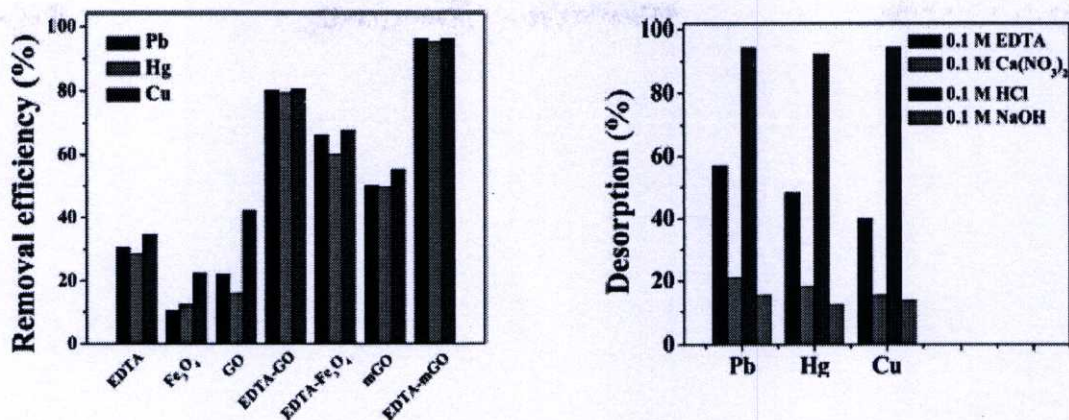


รูปที่ 2.56 ประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ [36]

ในการนำกรดเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกมาประยุกต์ใช้งานในด้านการกำจัดไอออนของโลหะหนักมีหลากหลายงานวิจัยยกตัวอย่างเช่น การนำเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกไปเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของกราฟีนนำไปจับไอออนของ ทองแดง ตะกั่ว และปรอท ดังรูปที่ 2.57 และในรูปที่ 2.58 แสดงความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะหนักและการนำกลับมาใช้ใหม่จะกราฟจะเห็นว่ามีความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะหนักได้ดีและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยความสามารถลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 2.57 การนำเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกไปใช้ในการจับไอออนของโลหะหนัก [37]



รูปที่ 2.58 ความสามารถในการกำจัดไอออนของโลหะหนักและนำกลับมาใช้ใหม่ [37]

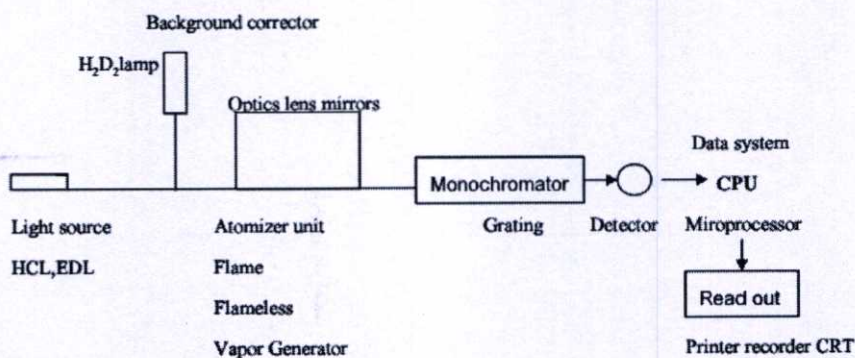
2.10 เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักในน้ำ

เทคนิคการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในน้ำนั้น โดยทั่วไปจะอาศัยวิธีการหาโดยใช้เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตเมตรี (Atomic Absorption Spectrophotometry) และเครื่องอะตอมมิกอิมิตชันสเปกโทรโฟโตเมตรี (Atomic Emission Spectrophotometry) โดยทั้งสองเทคนิคนี้มีลักษณะคล้ายกันแตกต่างกันตรงกระบวนการที่ใช้ในการตรวจวัด โดยเทคนิค อะตอมมิกแอบซอร์พชัน นั้นจะอาศัยการวัดการดูดกลืนแสงของอะตอมอิสระที่แตกตัวโดยการใชไฟ (Flame Atomization) ทำให้อะตอมของโลหะกลายเป็นอะตอมอิสระ ส่วนกรณีของเทคนิคอะตอมมิกอิมิตชัน นั้นจะอาศัยการคายแสงของอะตอมโลหะซึ่งการดูดกลืนแสงและการคายแสงของธาตุแต่ละตัวนั้นจะมีความเฉพาะเจาะจงจึงสามารถใช้ระบุโลหะได้ว่าแต่ละตัวคือธาตุใด โดยค่าการดูดกลืนแสงและคายมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความเข้มข้นของโลหะ เมื่ออะตอมของโลหะมีความเข้มข้นมากจะดูดกลืนพลังงานแสงและคายแสงได้มาก ในทางตรงข้ามหากโลหะมีปริมาณน้อยก็จะดูดกลืนพลังงานแสงและคายได้น้อย โดยส่วนประกอบของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ นั้นประกอบด้วย

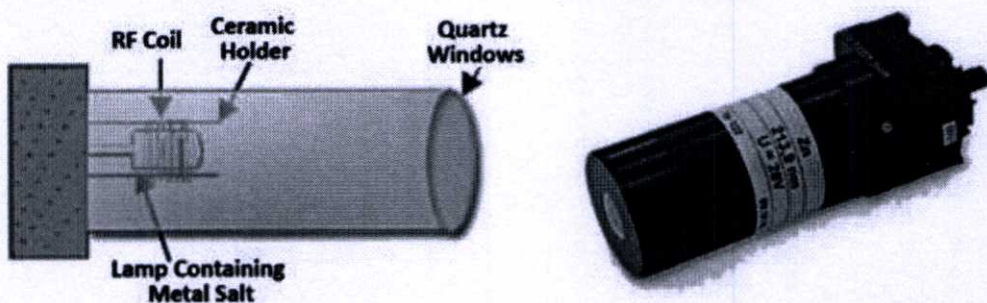
1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source), 2. ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (Atomizer), 3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator), 4. ดีเทคเตอร์ (Detector) และ 5. เครื่องประมวลผลและอ่านผล (Data system and read-out units)

แหล่งกำเนิดแสง (Light source) ของอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ นั้นโดยทั่วไปมีอยู่ 2 ชนิด ได้แก่ Hollow cathode lamps (HCL) และ Electrodeless discharge lamp

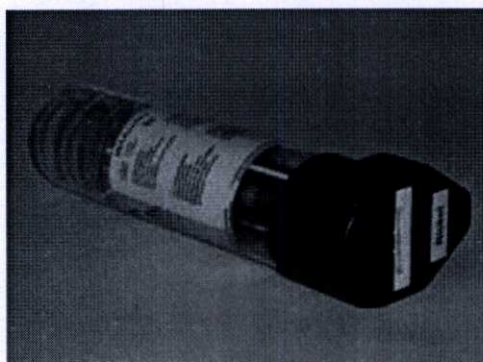
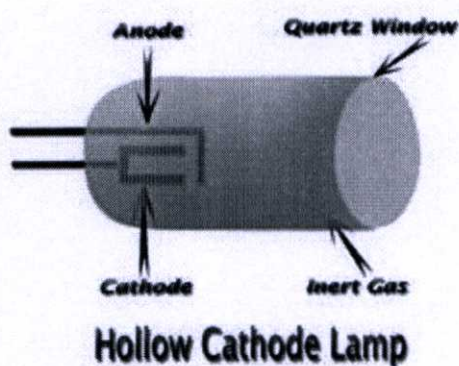
(EDL) โดยแหล่งกำเนิดแสงชนิด EDL นั้นจะใช้หาธาตุเฉพาะบางตัวเช่น ปรีท และ ตะกั่วเป็นต้น ซึ่งภายในหลอดนั้นจะสร้างด้วยเกลือของโลหะเป้าหมายที่ใช่ว่าจึงทำให้เหมาะสมกับโลหะจำเพาะ ซึ่งจะให้ค่าความเข้มแสงสูงกว่าแบบ HCL โดยหลอด HCL นั้นจะเป็นหลอดแก้วหรือควอตซ์ซึ่งภายในบรรจุด้วย อาร์กอนหรือนีออนที่ความดันต่ำ โดยถ้าหลอดทำด้วยแก้วจะไม่สามารถใช้ในช่วงของความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็นได้ โดยขั้วแคโทดของ HCL จะฉาบด้วยโลหะที่ต้องการหา



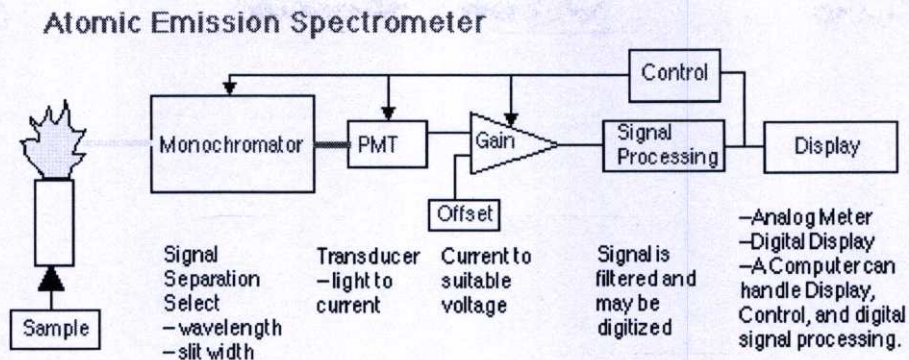
รูปที่ 2.59 ส่วนประกอบของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [38]



รูปที่ 2.60 แหล่งกำเนิดแสงชนิด EDL ของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [38][40]



รูปที่ 2.61 แหล่งกำเนิดแสงชนิด HCL ของเครื่องอะตอมมิคแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [38][40]



รูปที่ 2.62 ส่วนประกอบของเครื่องอะตอมมิกมิกอิมิตชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ [39]

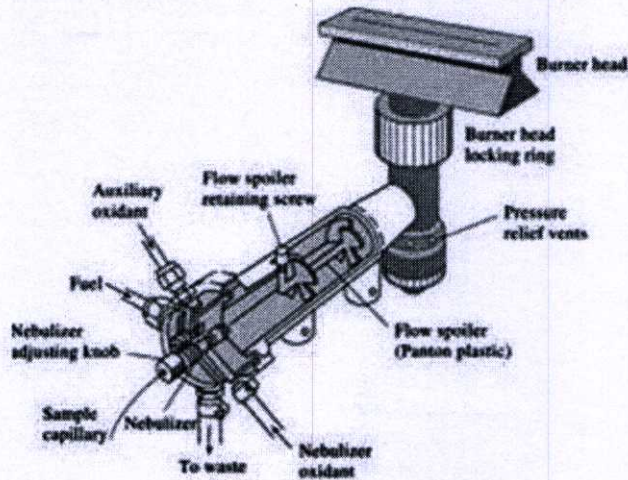
ในกรณีของเครื่องอะตอมมิกอิมิตชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์นั้น ไม่ต้องใช้แหล่งกำเนิดแสง โดยให้ตัวอย่างนั้นเกิดการถูกกระตุ้นและปลดปล่อยแสงที่ความยาวคลื่นเฉพาะตัวออกมาทำให้สามารถทำคุณภาพวิเคราะห์ที่เบาะปริมาณวิเคราะห์ได้

ส่วนที่ทำให้ธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระ (Atomizer) ส่วนนี้เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้อะตอมของธาตุกลายเป็นอะตอมอิสระซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีเช่น เพรมาอะตอมไมเซชัน (Flame Atomization), อิเล็กโทรเทอร์มอลอะตอมไมเซชัน (Electrothermal atomization) หรือ กราไฟท์เฟอร์เนท (Graphite furnace) หรือ เพรมาเลสอะตอมไมเซชัน (flameless atomization), เทคนิคไฮดรไจเนชัน (Hydride Generation Technique) และ เทคนิค คอลด์ เวปเปอร์ (Cold Vapor Technique) โดยแต่ละวิธีจะแตกต่างกันออกไปดังนี้

เพรมาอะตอมไมเซชัน โดยเทคนิคนี้จะใช้ความร้อนจากเปลวไฟทำให้กลายเป็นอะตอมอิสระ แบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ได้แก่

1. Nebulization เป็นกระบวนการเปลี่ยนของเหลวให้เป็นละอองฝอยเล็กๆ (mist หรือ aerosol) โดยจะดูดสารละลายเข้าไปเพื่อพ่นให้สารละลายไปชนกับ glass bead เพื่อให้เกิดเป็นละอองฝอย
2. Droplet precipitation เป็นกระบวนการที่ละอองเล็กบางส่วน รวมกันเป็นหยดสารละลายไม่สามารถลอยอยู่ในอากาศได้จึงตกลงมาแล้วออกไปทางท่อน้ำทิ้ง (drain)
3. Mixing เป็นกระบวนการที่ mist หรือ aerosol ผสมกับแก๊สเชื้อเพลิง และ ออกซิเจนแก๊ส (oxidant gas) เกิดใน spray chamber ของ nebulizer
4. Desolvation เป็นกระบวนการที่ตัวทำละลายที่อยู่ใน mist หรือ aerosol ถูกกำจัดออกไปทำให้เป็นอนุภาคเล็กๆ ของสารประกอบ (solid particles)

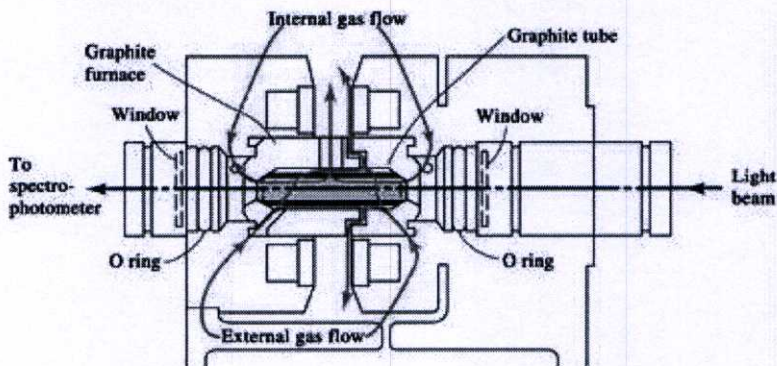
5. Compound decomposition เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในเปลวไฟ โดยพลังงานความร้อนจากเปลวไฟทำให้สารประกอบเกิดการแตกตัวเป็นเป็นไอซ์ต์ เป็น โมเลกุล และเป็นอะตอมอิสระ



รูปที่ 2.63 ลักษณะของเฟรมอะตอมไมเซอร์ [41]

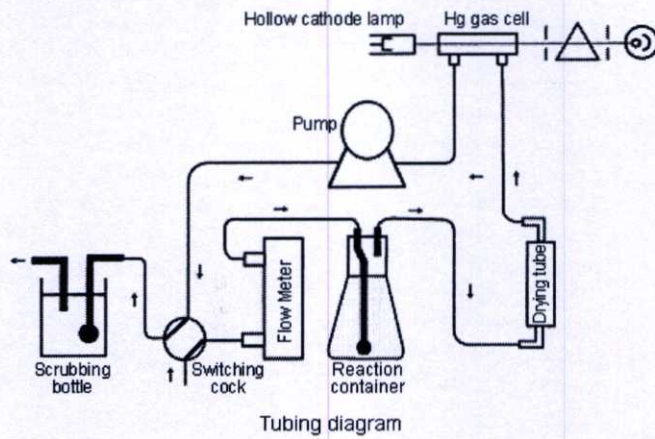
เฟรมเลเซอร์อะตอมไมเซอร์ (Graphite furnace) ใช้พลังงานความร้อนจากกระแสไฟฟ้าทำให้เกิด atomization process แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. Drying stage เป็นการค่อยๆ ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง เพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป โดยปกติใช้อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส)
2. Ashing stage เป็นขั้นตอนที่ให้ความร้อนสูงขึ้น (อาจถึง 1,500 องศาเซลเซียส) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยโมเลกุลของสารเหล่านั้นจะแตกตัวออกไปเหลือแต่สารอนินทรีย์ที่เสถียรเท่านั้น โดยทั่วไปอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์
3. Atomization stage เป็นขั้นตอนที่สารที่เหลืออยู่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง (อาจถึง 3,000 องศาเซลเซียส) เพื่อให้สลายเกิดเป็นอะตอมอิสระ



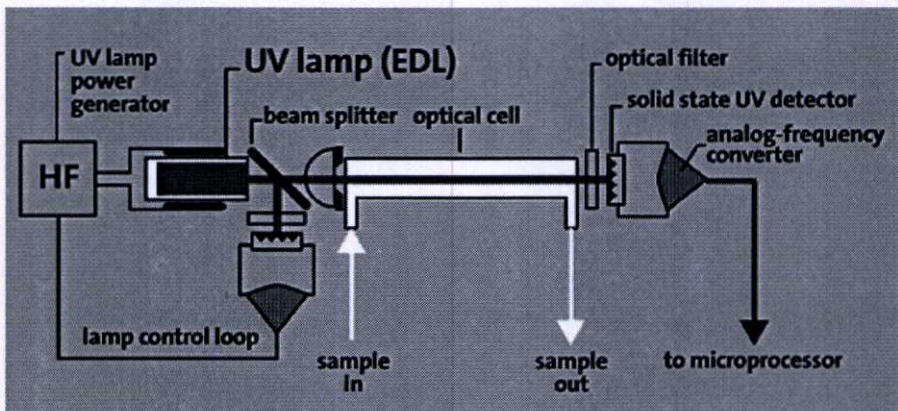
รูปที่ 2.64 ลักษณะของกราฟไฟต์ เฟอร์เนส[41]

เทคนิคไฮดราย เจนเนอร์เนชัน วิธีการนี้เป็นการทำให้โลหะเป้าหมายอยู่ในรูปของไฮไดรด์โดยการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งวิธีการนี้จะใช้เมื่อวิธี Flame และ Flameless ไม่สามารถใช้ได้ จากนั้นจะส่งเข้าเปลวไฟไฮโดรเจนต่อไปเพื่อให้กลายเป็นอะตอมอิสระต่อไป เทคนิคนี้ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุ As, Bi, Se, Pb, Sb, Sn และ Te



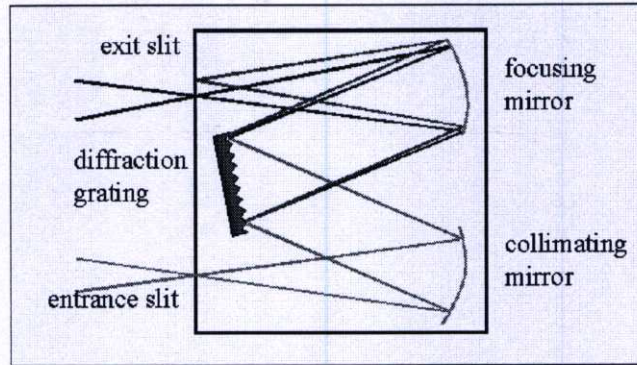
รูปที่ 2.65 การทำไฮดราย เจนเนอร์เนชัน [42]

เทคนิค โคลด์ เวเปอร์ วิธีการนี้เหมาะสำหรับธาตุที่กลายเป็นไอได้ง่าย เช่นปรอท โดยจะทำการรีดิวซ์ปรอทให้กลายเป็นไอ เหมาะสำหรับหาปรอทที่มีความเข้มข้นต่ำ



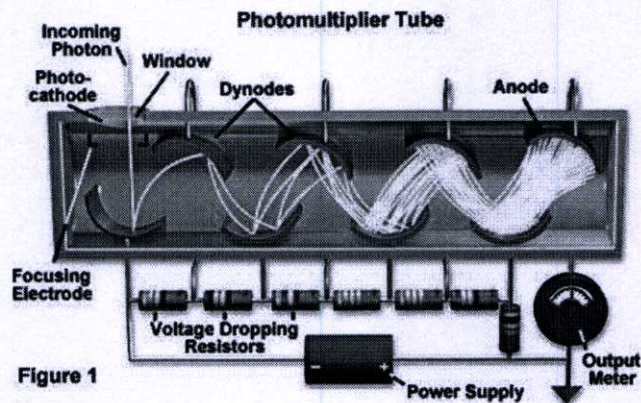
รูปที่ 2.66 การทำเทคนิคโคลด์เวเปอร์ [43]

โมโนโครเมเตอร์ใช้แยกแสงให้ได้ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการ (wavelength selector)



รูปที่ 2.67 การแยกแสงของโมโนโครเมเตอร์[43]

ดีเทกเตอร์ของเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เป็นชนิด โฟโตมัลติพลายเออร์ ทิวป์ (Photo Multiplier Tube (PMT))



รูปที่ 2.68 การทำงานของโฟโตมัลติพลายเออร์ ทิวป์ [54]

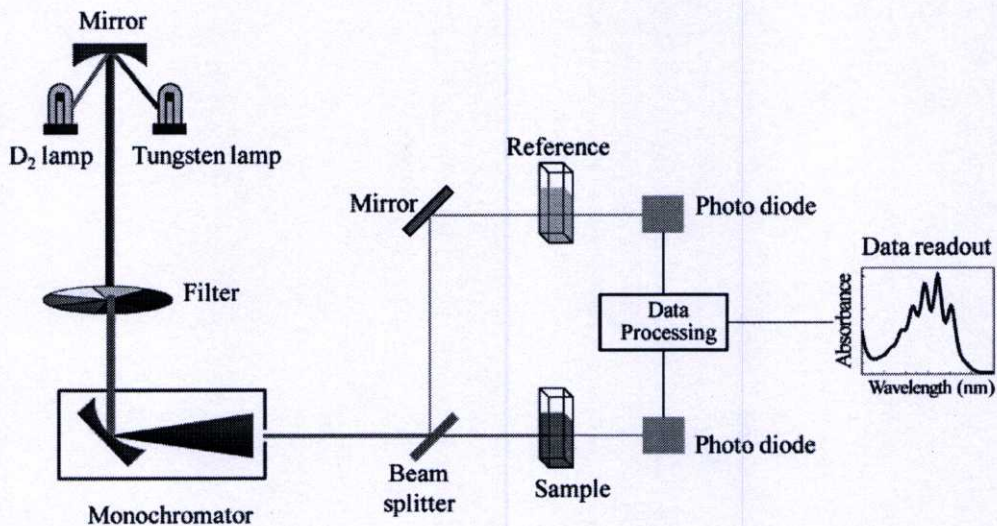
เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สาร โดยอาศัยการดูดกลืนแสงในช่วง ยูวีและวิสิเบิล ของสารนั้นๆ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนแสงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ

ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ประกอบไปด้วย

1. แหล่งกำเนิดแสง เป็นส่วนที่ให้แสงในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการออกมาอย่างต่อเนื่อง หลอดกำเนิดแสงมีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา เช่น หลอดไฮโดรเจน

และหลอดควิเทียม ให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงของยูวี และช่วงในวิสิเบิลนั้นจะใช้หลอดทั้งสแตนฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320-2500 นาโนเมตร

2. โมโนโครเมเตอร์ เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ โดยการใช้ฟิลเตอร์ปริซึมหรือเกรตติง
3. เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง ซึ่งเรียกว่าคิวเวทท์ (Cuvettes) ที่ใช้กันทั่วไปได้แก่ เซลล์ที่ทำด้วยแก้วโดยจะใช้ได้เฉพาะในช่วงของแสงวิสิเบิล เพราะแก้วสามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกาหรือควอร์ตซ์ ซึ่งใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล
4. ดีเทคเตอร์ ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของแสงหลังผ่านการดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยดีเทคเตอร์นั้นมีหลายชนิด เช่น โฟโตมัลติพลายเออร์ ทิวป์ (Photo Multiplier Tube (PMT)), ซิลิกอน ไดโอด (silicon diode detector) และ CCDs (charge coupled devices)



รูปที่ 2.69 ส่วนประกอบของเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์[55]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวมาข้างต้นแสดงให้เห็นถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการทำโอโนไคซ์ ซึ่งทำให้ได้รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากน้อย หรือ ส่งผลต่อความเป็นระเบียบของรูพรุนที่ได้ สามารถสรุปได้ดังนี้

ตารางที่ 2.3 ตารางสรุปผลของสภาวะที่ใช้ในการสร้างโอโนคิกอลูมินัมออกไซด์

| สภาวะ | ผลที่ได้ |
|---|---|
| ความเร็วในการปั่นกวนในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [26] |
| อุณหภูมิของสารละลายในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางลดลง [26] |
| ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางลดลง [26] |
| เวลาที่ใช้ในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [26] |
| ความเข้มข้นสารละลายในการขัดผิวด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [26] |
| อุณหภูมิของการทำโอโนไคซ์เพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [27] |
| ศักย์ไฟฟ้าของการทำโอโนไคซ์เพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [22] |
| เวลาของการทำโอโนไคซ์เพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเล็กน้อย [29] |
| จำนวนครั้งในการทำโอโนไคซ์เพิ่มขึ้น | มีความเป็นระเบียบเพิ่มขึ้น [17] |
| เวลาการกัดด้วยสารเคมีเพิ่มขึ้น | ไม่ส่งผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง [32] |
| ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [32] |
| ความเข้มข้นของกรดโครมิกเพิ่มขึ้น | ไม่ส่งผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง [32] |
| อุณหภูมิการกัดด้วยสารเคมีเพิ่มขึ้น | ไม่ส่งผลต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง [32] |
| เวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุนเพิ่มขึ้น | เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น [33] |

บทที่ 3

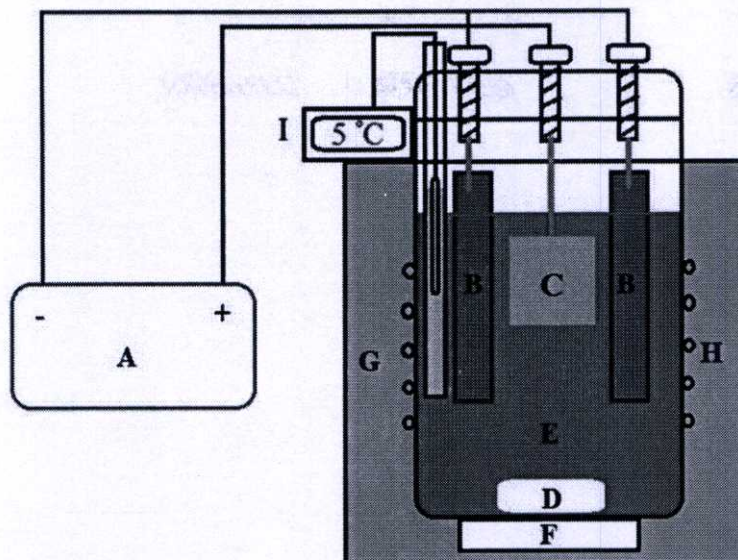
ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ เริ่มจากการ ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง การสังเคราะห์ พรุณระดับนาโนเมตรของอลูมิเนียมโดยวิธีการอโนไดซ์ วิธีการเคลือบพอลิเมอร์สำหรับใช้เป็นตัว กรองโลหะหนักในน้ำเสียและรวมถึงการสร้างและออกแบบอุปกรณ์สำหรับการทดลอง

3.1 การออกแบบเครื่องมือสำหรับทำอโนไดซ์

ในงานวิจัยนี้เป็นการทำอโนไดซ์ที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature anodized) จึงต้องอาศัย เครื่องมือที่สามารถทำอุณหภูมิให้ต่ำลงและสามารถป้องกันความร้อนจากภายนอกได้ จึงได้มีการ ออกแบบอุปกรณ์ที่มีส่วนประกอบดังนี้

1. ตู้เย็น (Refrigerator) ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตู้เย็นขนาด 1.7 ลูกบาศก์ฟุตเพื่อใช้สำหรับเป็น ฉนวนกันความร้อนจากภายนอกเข้ามารบกวนระบบ
2. โหลสแตนเลส (Stainless steel jar) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15.3 เซนติเมตร สูง 18 เซนติเมตร ใช้สำหรับบรรจุโหลสารละลาย
3. ท่อทองแดง (Copper pipe) ใช้ในการแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่อทำให้สารละลายมีอุณหภูมิ ต่ำลง
4. คอมเพรสเซอร์ (Compressor) คอมเพรสเซอร์เลือกใช้ขนาด 300 วัตต์เนื่องจากคอมเพรสเซอร์ เดิมไม่สามารถอุณหภูมิต่ำที่ที่ต้องการได้
5. ดิจิตอลเทอร์โมมิเตอร์ (Digital thermometer) ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เทอร์โมมิเตอร์ที่สามารถ วัดอุณหภูมิได้ในช่วง -50 ถึง 150 องศาเซลเซียส
6. แหล่งจ่ายไฟ (Power supply) ในงานวิจัยนี้เป็นการทำอโนไดซ์ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำ ดังนั้น แหล่งจ่ายไฟที่ใช้ 0-60 โวลต์ 0-5 แอมแปร์
7. เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer)

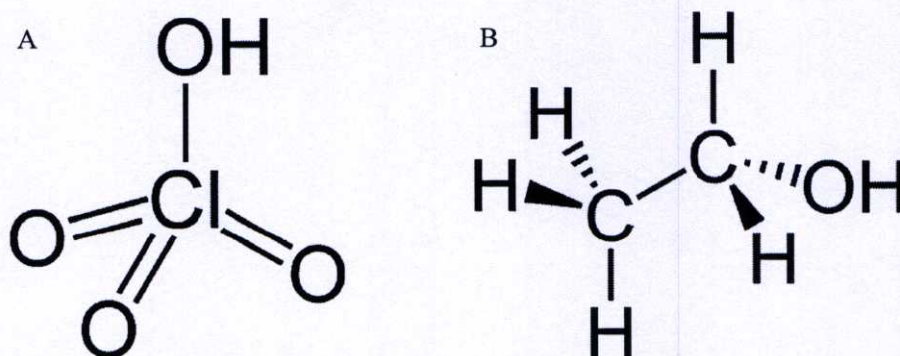


รูปที่ 3.1 เครื่องอโนไดซ์ A) แหล่งจ่ายไฟ, B) ขั้วตะกั่ว, C) แผ่นตัวอย่างอลูมิเนียม, D) แท่งแม่เหล็ก, E) กรดออกซาลิก, F) เครื่องกวนสารละลาย, G) ฉนวนกันความร้อน, H) ท่อทองแดง และ I) เทอร์โมมิเตอร์

3.2 การเตรียมสารละลาย

3.2.1 สารละลายสำหรับขัดผิวด้วยไฟฟ้า (Electropolishing)

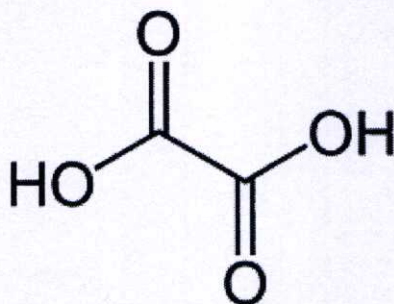
ในงานวิจัยนี้มีความจำเป็นต้องขัดผิวด้วยไฟฟ้า เนื่องจากต้องการพื้นผิวที่มีความเรียบสูงเพราะส่งผลต่อความเป็นระเบียบของรูพรุน จึงไม่สามารถขัดด้วยกระดาษทรายให้เรียบได้ดังนั้นจึงต้องใช้วิธีการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า สารละลายที่ใช้ในกระบวนการขัดเป็นสารละลายผสมระหว่าง กรดเปอร์คลอริก (HClO_4) และ เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ในอัตราส่วน 1:4



รูปที่ 3.2 สูตร โครงสร้างของ A) กรดเปอร์คลอริก และ B) เอทิลแอลกอฮอล์

3.2.2 สารละลายสำหรับทำอโนไดซ์ (Anodization)

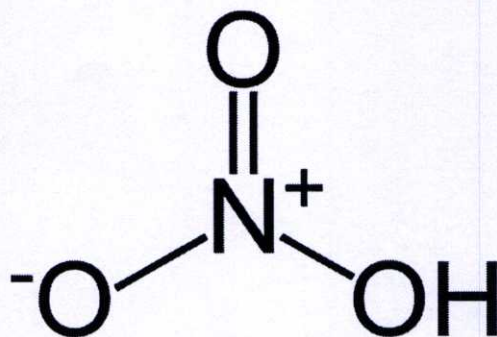
ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารละลายกรดออกซาลิกในการสร้างรูพรุนระดับนาโนของอลูมิเนียม เพราะสารละลายกรดออกซาลิกจะใช้ศักย์ไฟฟ้าในการทำอโนไดซ์ต่ำ ให้รูพรุนที่มีขนาดใกล้เคียงกันและรูพรุนมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางต่ำทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก ในงานวิจัยนี้เลือกออกซาลิกที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์



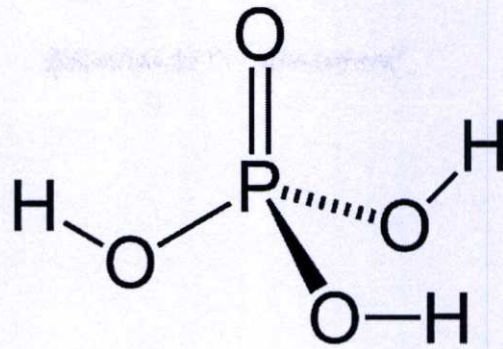
รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของกรดออกซาลิก

3.2.3 สารละลายสำหรับกัดด้วยสารเคมีสำหรับกำจัดชั้นออกไซด์ (Chemical etching)

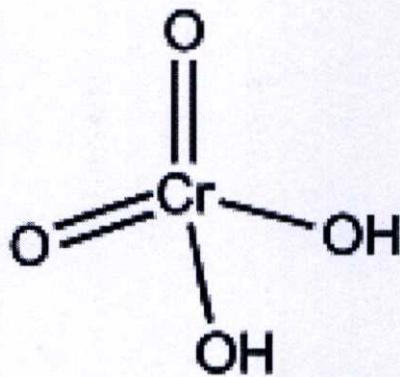
ในงานวิจัยนี้เลือกการทำอโนไดซ์แบบ 2 ครั้ง จึงมีความจำเป็นต้องทำการกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการอโนไดซ์จากครั้งแรกออกด้วยกระบวนการกัดด้วยสารเคมี โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี เช่น ผลของความเข้มข้น, ผลของสารละลายที่ใช้, ผลของเวลาที่ใช้ และผลของอุณหภูมิ ที่มีผลต่อสัณฐานวิทยาของรูพรุนอลูมิเนียมออกไซด์ จึงมีการใช้สารละลายหลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ กรดฟอสฟอริก, กรดไนตริก, กรดโครมิก, สารละลายผสมระหว่างกรดฟอสฟอริกและกรดไนตริก, สารละลายผสมระหว่างกรดฟอสฟอริกและกรดโครมิก, สารละลายผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดโครมิกและมีการใช้สารละลายผสมของกรดทั้งสามชนิด



รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของกรดไนตริก



รูปที่ 3.5 สูตร โครงสร้างของกรดฟอสฟอริก



รูปที่ 3.6 สูตร โครงสร้างของกรดโครมิก

3.2.4 สารละลายสำหรับการขยายรูพรุน (Pore widening)

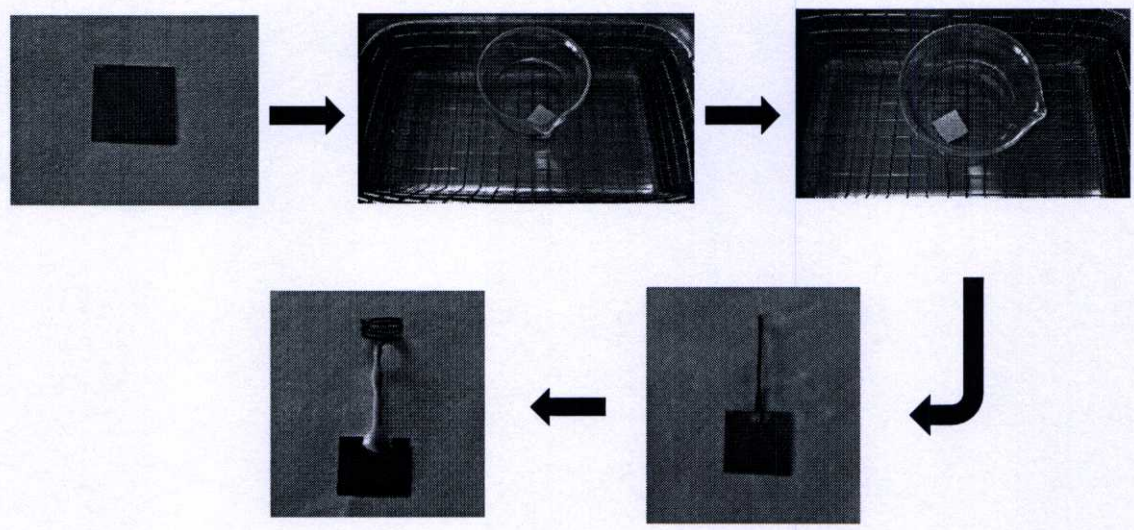
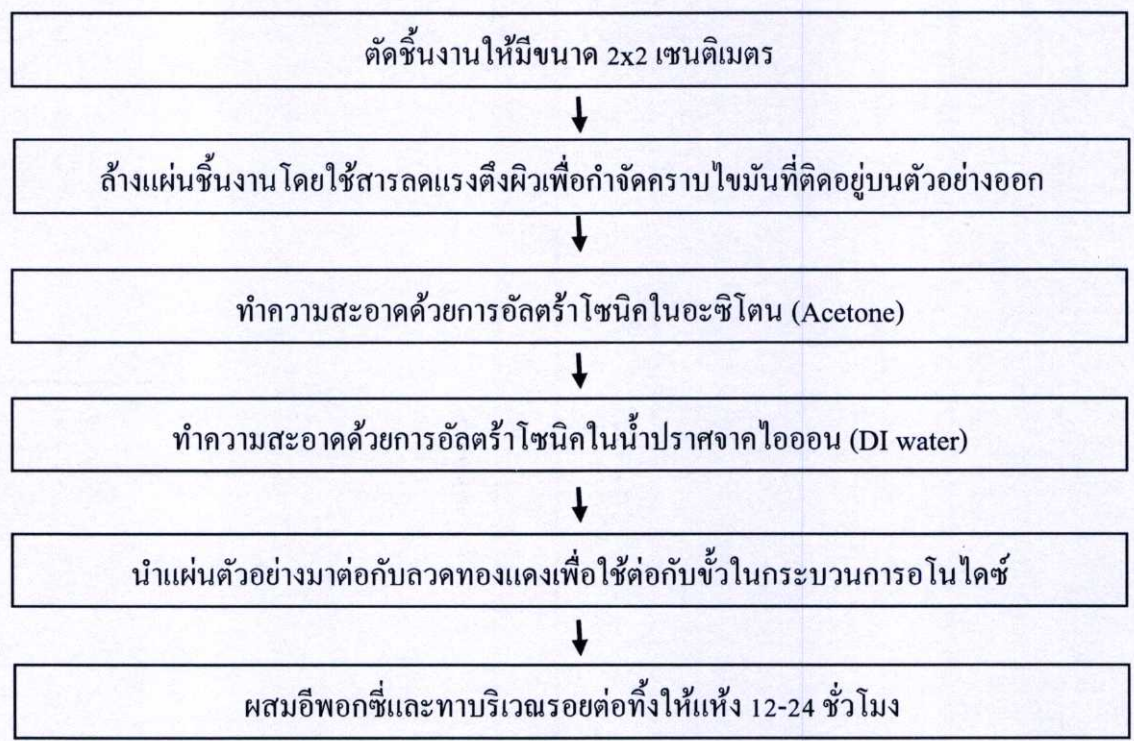
ในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดฟอสฟอริกในการขยายรูพรุนให้ได้ขนาดตามต้องการและยังใช้ในการกำจัดชั้นแบเรียบริเวณด้านล่างของรูพรุน เพื่อให้รูพรุนที่ได้เป็นท่อปลายเปิดทั้งสองด้าน สารละลายกรดฟอสฟอริกที่ใช้มีความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก โดยเตรียมจากกรดฟอสฟอริกเข้มข้นมาทำการเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออน สารละลายที่ได้มีลักษณะใสไม่มีสี

2.3.5 สารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติก (Ethylene diamine tetraacetic)

สารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกในงานวิจัยนี้จะใช้สำหรับจับไอออนของโลหะหนัก โดยนำไปเคลือบลงบนผิวของอนุภาคนำออกไซด์ โดยจะใช้ความเข้มข้นของสารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกเท่ากับ 0.1 โมลาร์

3.3 การเตรียมตัวอย่าง

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนเข้าสู่กระบวนการไอโคโนไลซ์

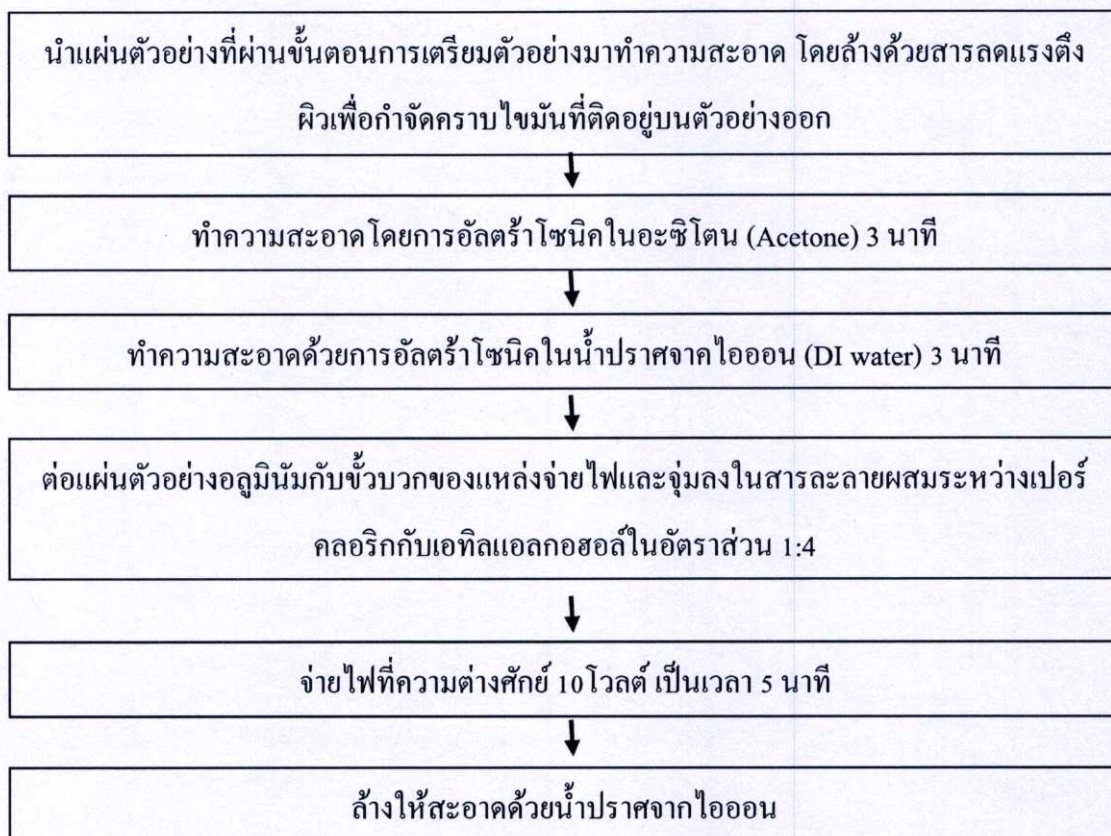


รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทำไอโคโนไลซ์

3.4 ขั้นตอนการทำโนโคไซด์

ในกระบวนการอโนโคไซด์นั้นการที่จะได้รูปทรงที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่าๆกันนั้น ต้องมีการปรับผิวหน้าของแผ่นตัวอย่างก่อนเข้าสู่กระบวนการอโนโคไซด์กระบวนการที่ใช้ในการปรับผิวหน้าของตัวอย่างในงานวิจัยนี้คือ การขัดผิวด้วยไฟฟ้า (Electropolishing)

3.4.1 การขัดผิวด้วยไฟฟ้า



ตารางที่ 3.1 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าของการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

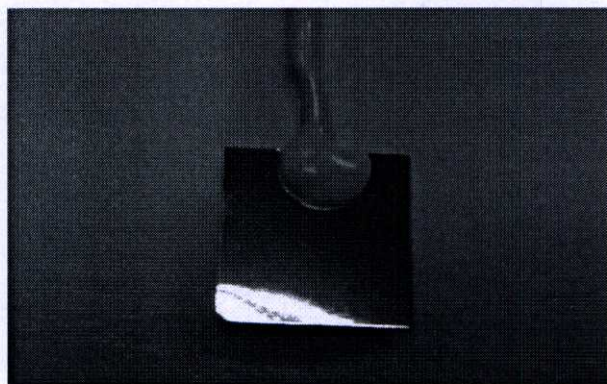
| ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) | เวลา (นาที) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) |
|-----------------------|----------------|----------------------------|
| 5 | 5 | อุณหภูมิห้อง |
| 10 | 5 | อุณหภูมิห้อง |
| 15 | 5 | อุณหภูมิห้อง |
| 20 | 5 | อุณหภูมิห้อง |

ตารางที่ 3.2 การศึกษาผลของเวลาของการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

| ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) | เวลา (นาที) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) |
|-----------------------|----------------|----------------------------|
| 10 | 1 | อุณหภูมิห้อง |
| 10 | 3 | อุณหภูมิห้อง |
| 10 | 5 | อุณหภูมิห้อง |
| 10 | 7 | อุณหภูมิห้อง |
| 10 | 9 | อุณหภูมิห้อง |

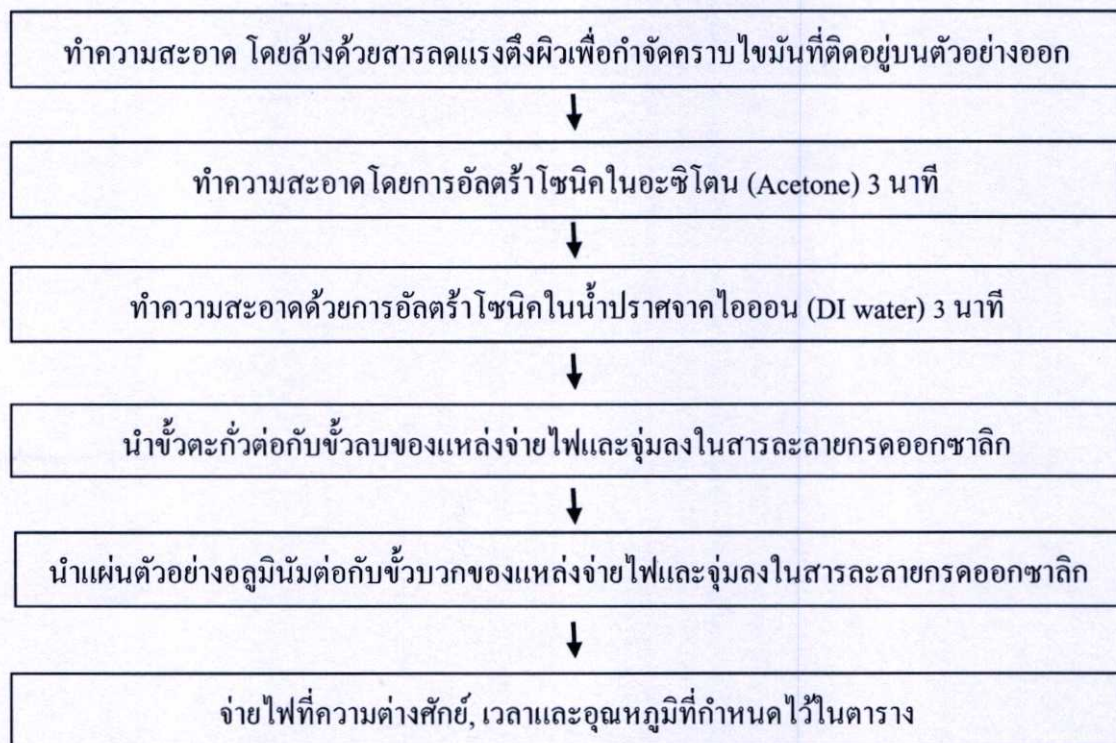
ตารางที่ 3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิของการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

| ศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) | เวลา (นาที) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) |
|-----------------------|----------------|----------------------------|
| 10 | 5 | 0 |
| 10 | 5 | 5 |
| 10 | 5 | 10 |
| 10 | 5 | 15 |
| 10 | 5 | 20 |



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างหลังการขัดผิวด้วยไฟฟ้า

3.4.2 การทำโอโนไดซ์



ตารางที่ 3.4 การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการโอโนไดซ์ครั้งแรก

| โอโนไดซ์ครั้งแรก (ชั่วโมง) | โอโนไดซ์ครั้งที่สอง (ชั่วโมง) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ไฟฟ้าที่จ่าย (โวลต์) |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 2 | 8 | 5 | 40 |
| 4 | 8 | 5 | 40 |
| 8 | 8 | 5 | 40 |
| 16 | 8 | 5 | 40 |
| 32 | 8 | 5 | 40 |

ตารางที่ 3.5 การศึกษาผลของเวลาในกระบวนการอโนไดซ์ครั้งที่สอง

| อโนไดซ์ครั้งแรก (ชั่วโมง) | อโนไดซ์ครั้งที่สอง (ชั่วโมง) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ไฟฟ้าที่จ่าย (โวลต์) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 4 | 8 | 5 | 40 |
| 4 | 16 | 5 | 40 |
| 4 | 32 | 5 | 40 |
| 4 | 64 | 5 | 40 |

ตารางที่ 3.6 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์

| อโนไดซ์ครั้งแรก (ชั่วโมง) | อโนไดซ์ครั้งที่สอง (ชั่วโมง) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ไฟฟ้าที่จ่าย (โวลต์) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 4 | 8 | 5 | 40 |
| 4 | 8 | 15 | 40 |
| 4 | 8 | 25 | 40 |

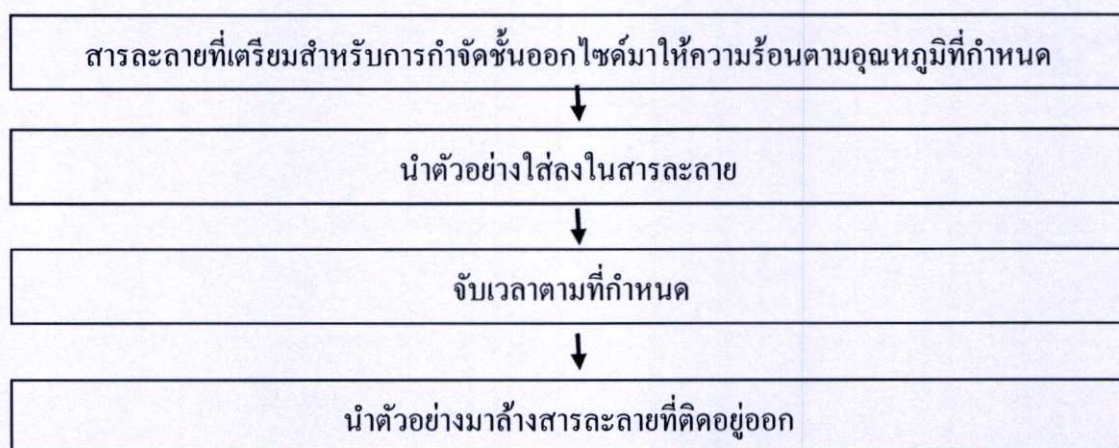
ตารางที่ 3.7 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการอโนไดซ์

| อโนไดซ์ครั้งแรก (ชั่วโมง) | อโนไดซ์ครั้งที่สอง (ชั่วโมง) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ไฟฟ้าที่จ่าย (โวลต์) |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 4 | 8 | 5 | 20 |
| 4 | 8 | 5 | 40 |
| 4 | 8 | 5 | 60 |

ตารางที่ 3.8 การศึกษาผลของจำนวนครั้งใช้ในกระบวนการอโนไดซ์

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ไฟฟ้าที่จ่าย (โวลต์) | เวลา (นาที) | | | |
|----------------------------|-------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 |
| 5 | 40 | 240 | - | - | - |
| 5 | 40 | 240 | 240 | - | - |
| 5 | 40 | 240 | 240 | 240 | - |
| 5 | 40 | 240 | 240 | 240 | 240 |

3.5 ขั้นตอนการกัดด้วยสารเคมี



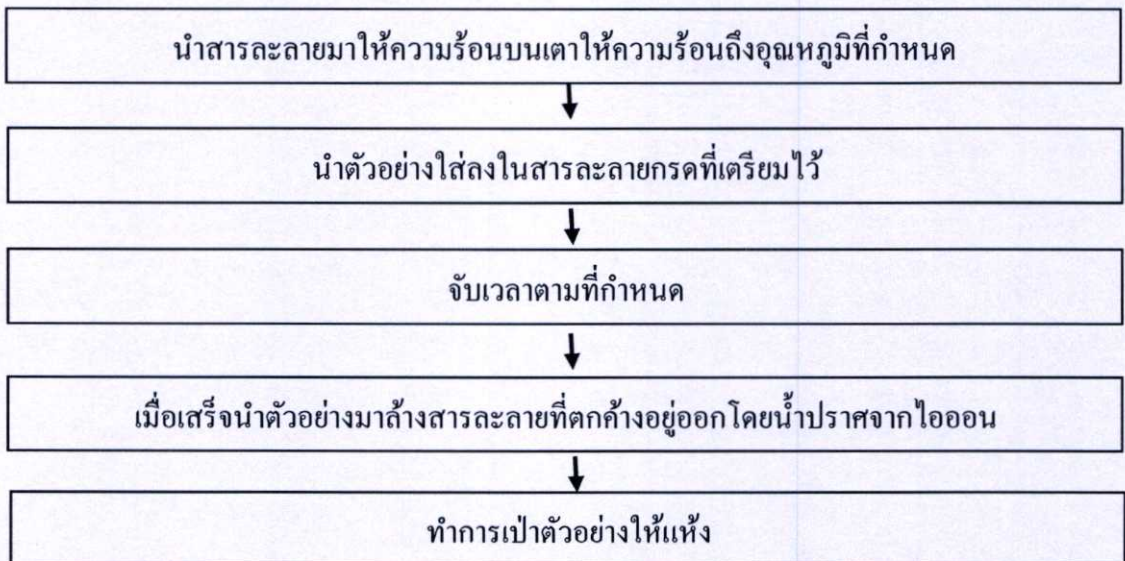
ตารางที่ 3.9 การศึกษาผลของชนิดกรดและเวลาที่ใช้ในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี

| กรดฟอสฟอริก 6% โดยน้ำหนัก 70 องศาเซลเซียส (นาที) | กรดไนตริก 6% โดยน้ำหนัก 70 องศาเซลเซียส (นาที) | กรดโครมิก 6% โดยน้ำหนัก 70 องศาเซลเซียส (นาที) |
|--|--|--|
| 30 | 30 | 30 |
| 60 | 60 | 60 |
| 120 | 120 | 120 |

ตารางที่ 3.10 การศึกษาผลของกรดที่ใช้ในกระบวนการสกัดด้วยสารเคมี

| เวลา, อุณหภูมิ | กรดไนตริก | กรดฟอสฟอริก | กรดโครมิก |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | 6% โดยน้ำหนัก | - | - |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | - | 6% โดยน้ำหนัก | - |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | - | - | 6% โดยน้ำหนัก |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | 3% โดยน้ำหนัก | 3% โดยน้ำหนัก | - |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | 6% โดยน้ำหนัก | - | 2% โดยน้ำหนัก |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | - | 6% โดยน้ำหนัก | 2% โดยน้ำหนัก |
| 120 นาที 70 องศาเซลเซียส | 3% โดยน้ำหนัก | 3% โดยน้ำหนัก | 3% โดยน้ำหนัก |

3.6 ขั้นตอนการขยายรูป



ตารางที่ 3.11 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก

| เวลา (นาที) | ความเข้มข้น (%โดยน้ำหนัก) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) |
|----------------|------------------------------|----------------------------|
| 10 | 5 | 40 |
| 20 | 5 | 40 |
| 40 | 5 | 40 |
| 60 | 5 | 40 |
| 80 | 5 | 40 |

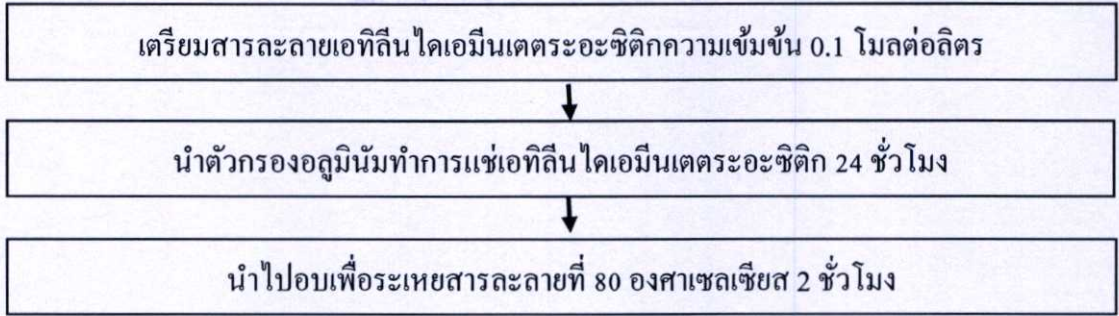
ตารางที่ 3.12 การศึกษาผลของความเข้มข้นที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก

| ความเข้มข้น (%โดยน้ำหนัก) | เวลา (นาที) | อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) |
|------------------------------|----------------|----------------------------|
| 1 | 10 | 40 |
| 3 | 10 | 40 |
| 5 | 10 | 40 |
| 7 | 10 | 40 |
| 9 | 10 | 40 |

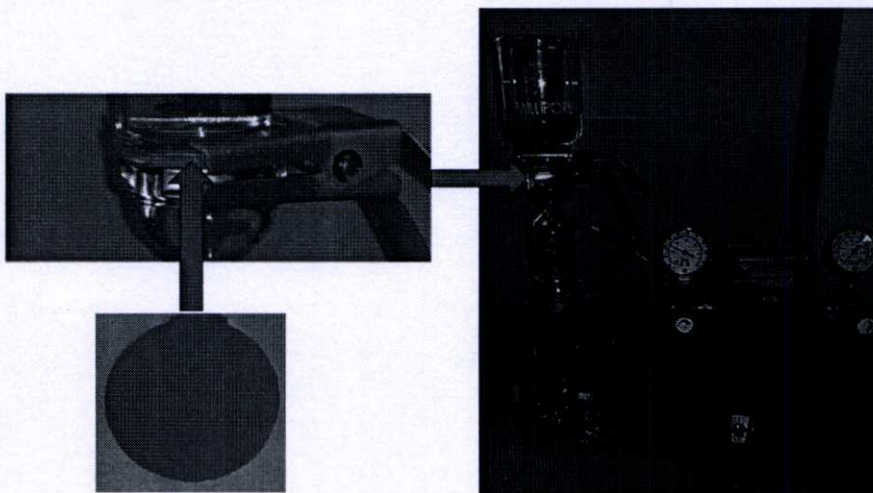
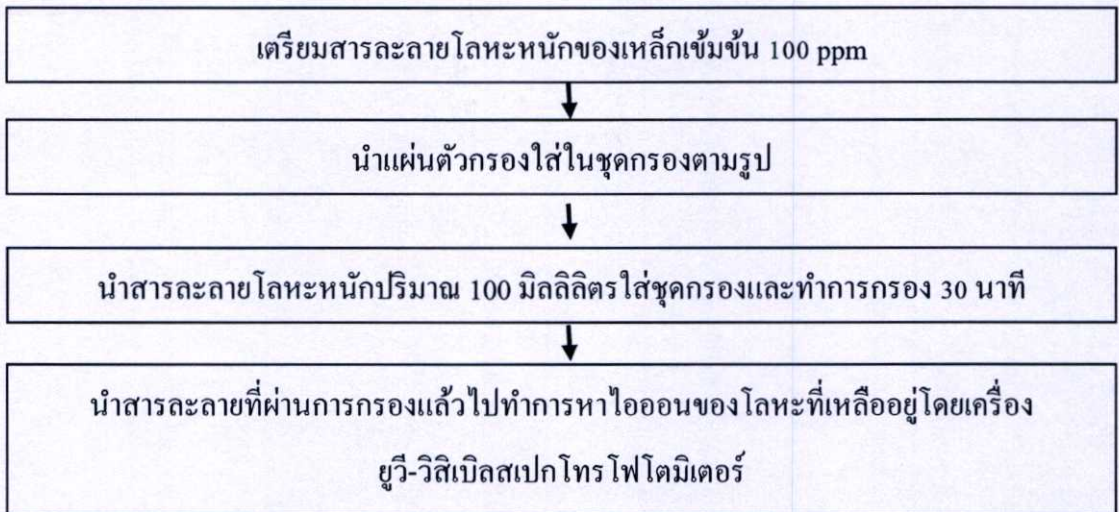
ตารางที่ 3.13 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการการขยายรูพรุน โดยกรดฟอสฟอริก

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ความเข้มข้น (%โดยน้ำหนัก) | เวลา (นาที) |
|----------------------------|------------------------------|----------------|
| 30 | 5 | 10 |
| 40 | 5 | 10 |
| 50 | 5 | 10 |
| 60 | 5 | 10 |

3.7 ขั้นตอนการเคลือบเอทิลีนไดเอมีนเตรอะซิติกบนผิวของตัวกรองอลูมินัม



3.8 ขั้นตอนการศึกษาความสามารถในการจับไอออนของโลหะหนัก



รูปที่ 3.9 ชุดกรองสำหรับการกำจัดไอออนของโลหะหนัก

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

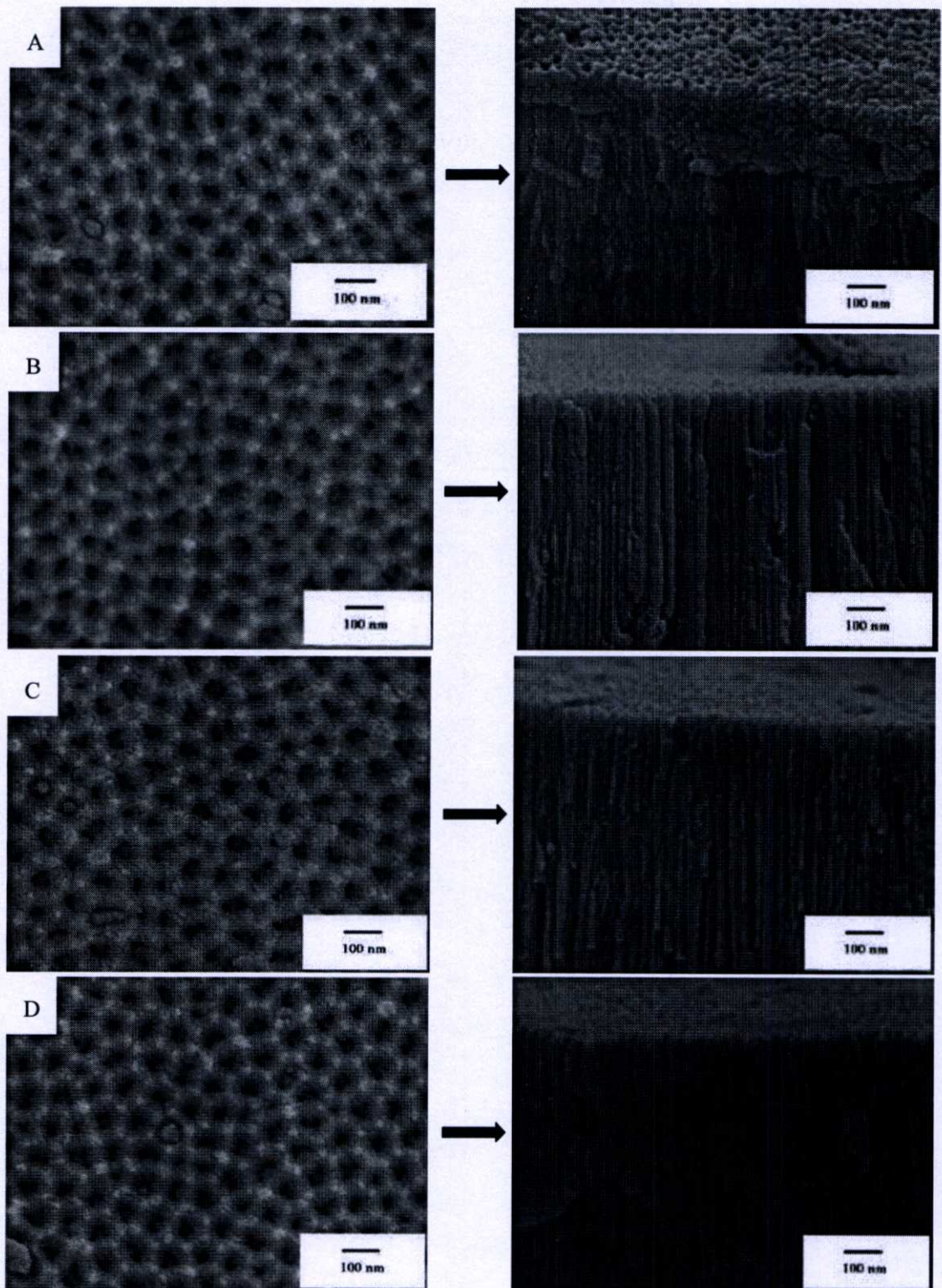
4.1 การศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าในการจัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการจัดผิวของตัวอย่างก่อนนำไปทำการอโนไดซ์เพื่อศึกษาลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากนำไปทำอโนไดซ์เพื่อหาศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูพื้นผิวที่ได้ ซึ่งจากภาพนั้นจะเห็นได้ว่าที่ความต่างศักย์ 5 โวลต์นั้นลักษณะของพื้นผิวที่จะได้ไม่เรียบและลักษณะของท่อยังไม่ตรงเป็นระเบียบ เนื่องจากที่ 5 โวลต์นั้นยังไม่สามารถจัดพื้นผิวให้เรียบได้เนื่องจากความต่างศักย์ที่ใช้้นต่ำเกินไปซึ่งผลถึงค่ากระแสที่น้อยกว่าส่งผลจนทำให้ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาในการจัดผิวนั้นช้ากว่าตัวอย่างอื่นๆ ซึ่งบริเวณที่นูนขึ้นมานั้นจะมีความหนาแน่นของกระแสทำให้เกิดการกัดได้อย่างดีกว่าบริเวณอื่นทำให้ผิวของตัวอย่างนั้นเรียบ โดยตั้งแต่ 10 โวลต์ขึ้นไปลักษณะของรูพรุนที่ได้จะมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนขนาด 38, 36, 39 และ 35 นาโนเมตร แต่เนื่องจากต้องนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการอโนไดซ์และนำมาทำเป็นเมมเบรนซึ่งต้องใช้อุณหภูมิที่มีความหนาเพื่อให้สามารถเกิดเป็นออกไซด์ได้จึงเลือกใช้ที่ 10 โวลต์ เนื่องจากที่ 15 และ 20 โวลต์นั้นจะทำให้ตัวอย่างนั้นบางหลังจากการจัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

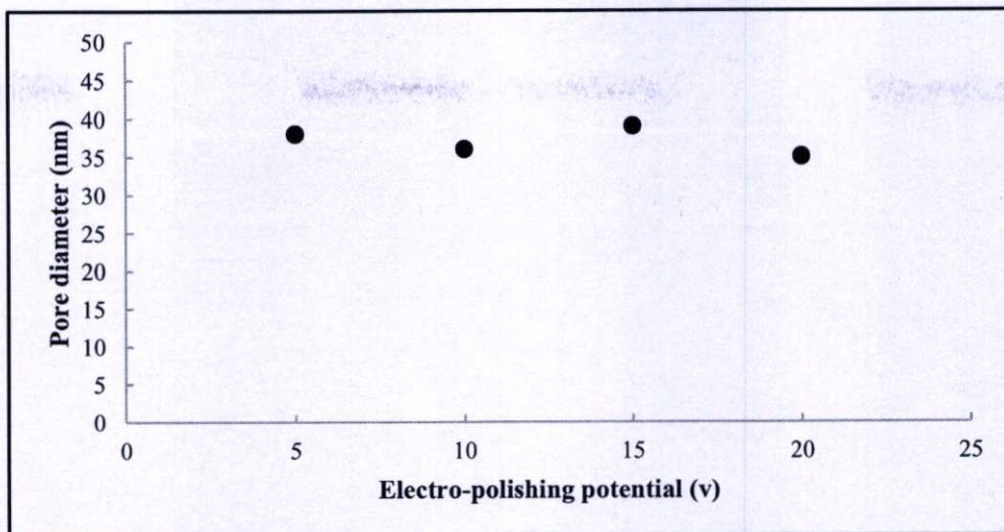
4.2 การศึกษาผลของเวลาในการจัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลเวลาที่ใช้ในการจัดผิวของตัวอย่างก่อนนำไปทำการอโนไดซ์เพื่อศึกษาลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากนำไปทำอโนไดซ์เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูพื้นผิวที่ได้ โดยเวลาที่ใช้ศึกษาได้แก่ 1, 3, 5, 7 และ 9 นาทีโดยใช้ความต่างศักย์ 10 โวลต์ โดยจากภาพที่ได้นั้นเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มเวลามากขึ้นตั้งแต่ 3 นาทีขึ้นไปจะทำให้รูพรุนนั้นมีความสม่ำเสมอมากกว่าที่ 1 นาที เนื่องจากที่ 1 นาทียังไม่สามารถจัดพื้นผิวให้เรียบสม่ำเสมอกันได้ แต่ถ้าใช้เวลามากจนเกินไปจะส่งผลให้ความหนาของชั้นตัวอย่างนั้นบางลงอย่างมากซึ่งในการทดลองนี้เป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อจะได้นำไปทำตัวกรอง ดังนั้นถ้าแผ่นชิ้นงานบางจนเกินไปจะไม่สามารถนำไปทำเมมเบรนได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้เวลาในการ

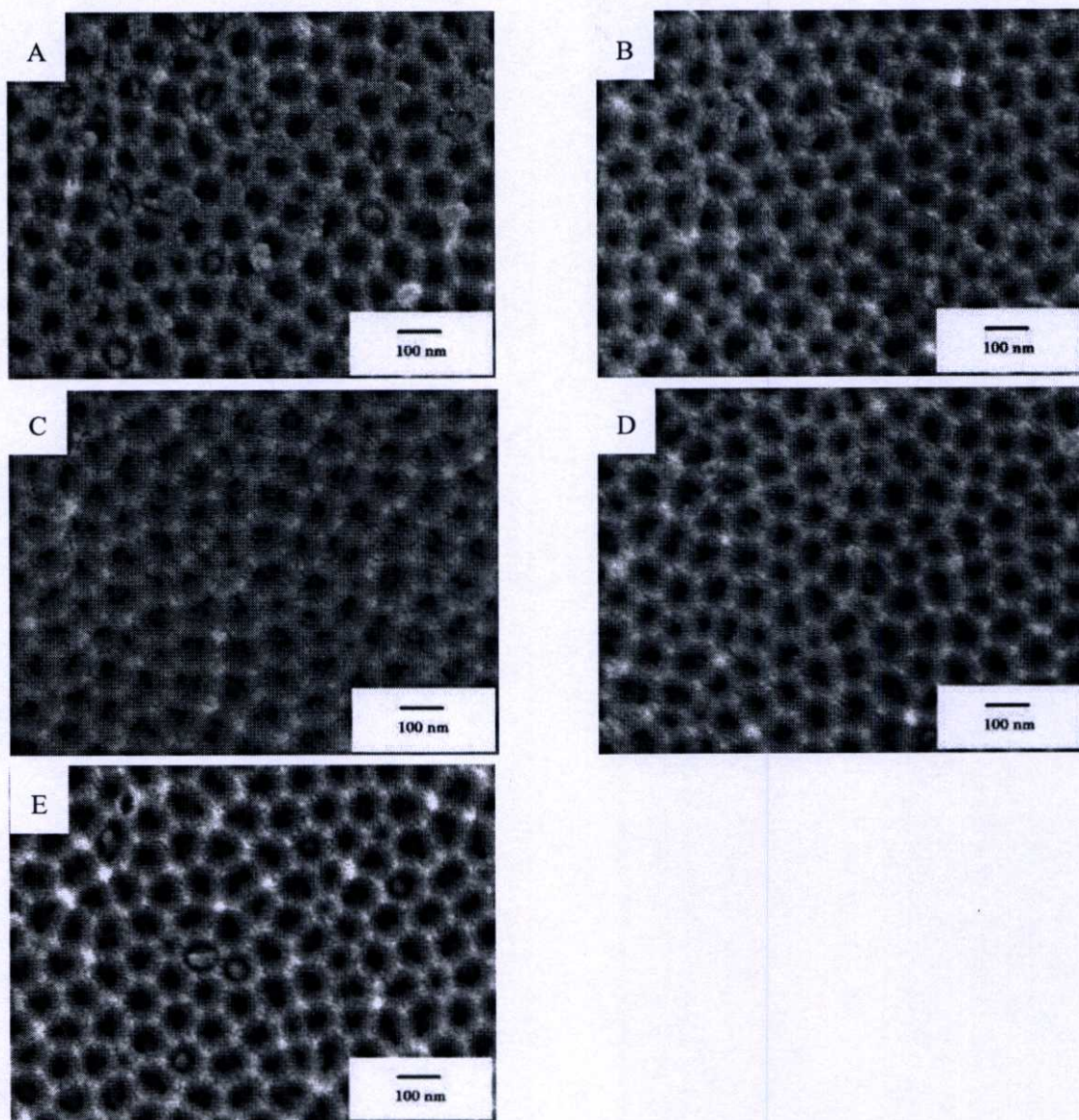
จัดผิวด้วยไฟฟ้าที่ 5 นาที่ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เวลา 1, 3, 5, 7 และ 9 นาที ขนาด 37, 36, 36, 38 และ 37 นาโนเมตรตามลำดับ



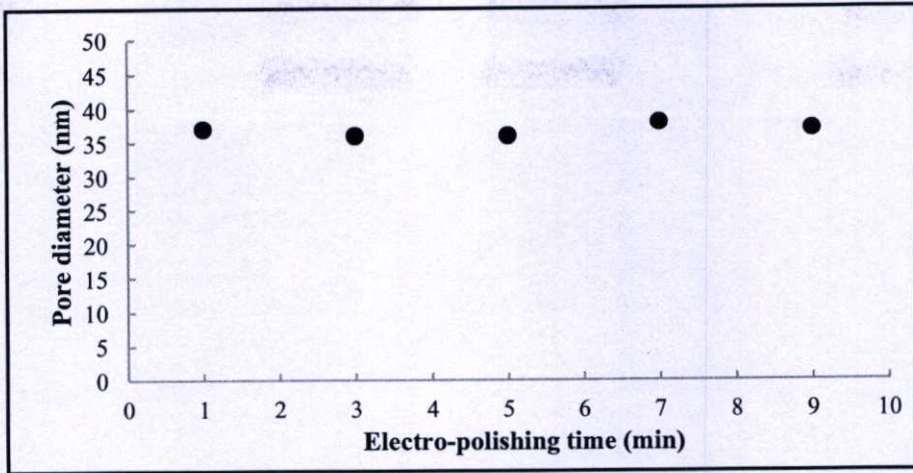
รูปที่ 4.1.1 ลักษณะของรูพรุนโดยการจัดผิวที่ศักย์ไฟฟ้า โดย A) 5, B) 10, C) 15 และ D) 20 โวลต์



รูปที่ 4.1.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าในการขัดผิวต่างๆ



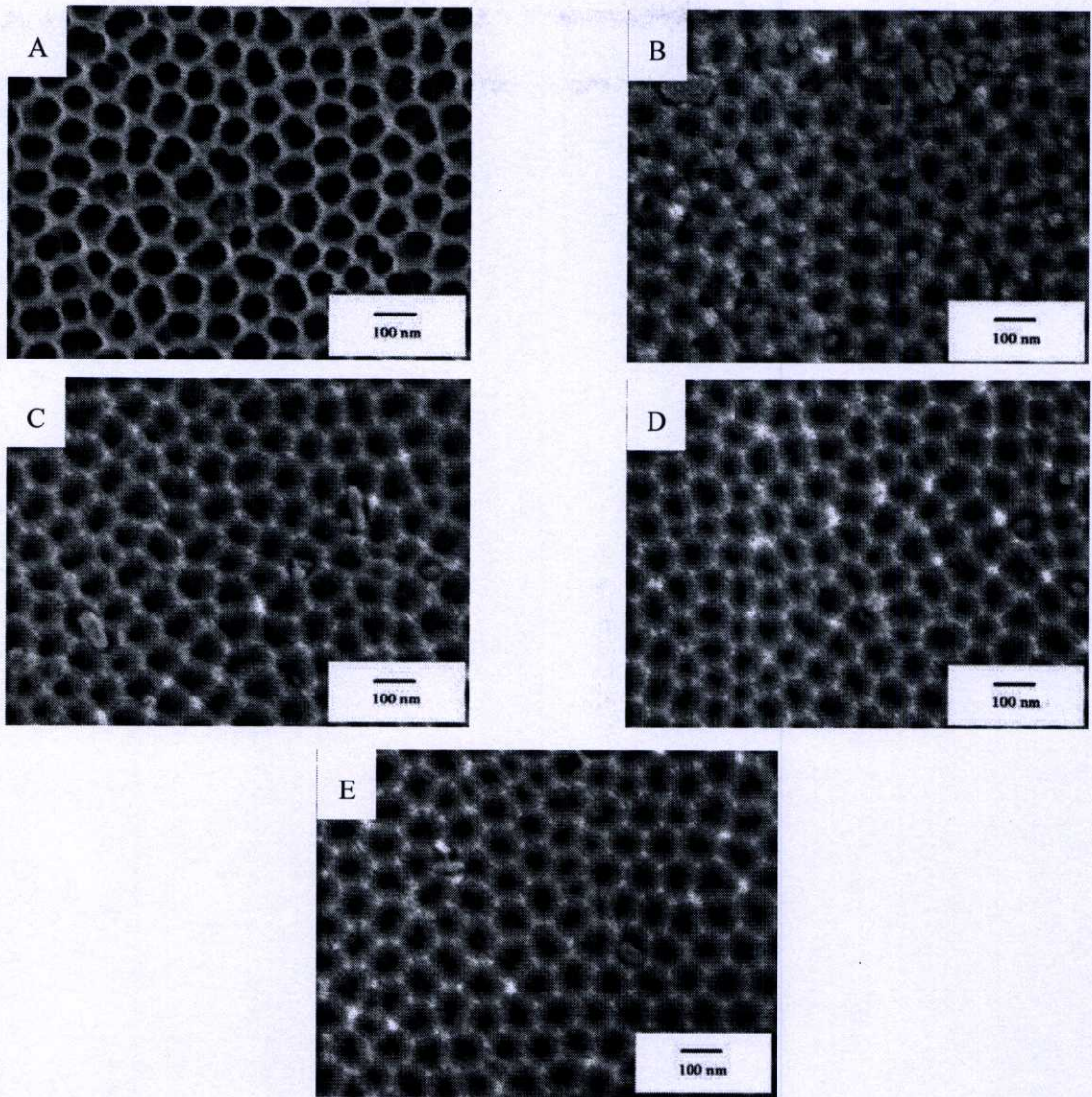
รูปที่ 4.2.1 ลักษณะของรูพรุน โดยการขัดผิวที่เวลา โดย A) 1, B) 3, C) 5, D) 7 และ E) 9 นาที



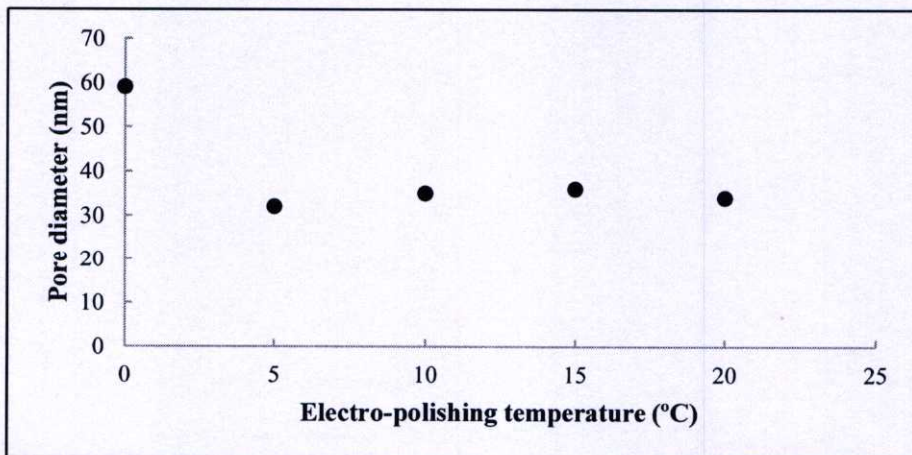
รูปที่ 4.2.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เวลาในการขัดผิวต่างๆ

4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิในการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้า

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลอุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวของตัวอย่างก่อนนำไปทำการอโนไดซ์เพื่อศึกษาลักษณะของรูพรุนที่ได้หลังจากนำไปทำอโนไดซ์ครั้งที่สอง เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการนำมาใช้สร้างเมมเบรน โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูพื้นผิวของอโนไดคอลลูมิเนียมออกไซด์ที่ได้ โดยมีการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการขัดผิวที่ 0, 5, 10, 15 และ 20 องศาเซลเซียส โดยภาพจากกล้องจุลทรรศน์สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียสนั้นจะมีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบ รูพรุนมีความกลมและมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุดเพราะว่าในการทำการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้านั้นจะมีสารละลายที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบโดยเอทานอลนั้นจะมีหน้าที่คอยป้องกันไม่ให้บริเวณที่อุณหภูมิสูงขึ้นนั้นโดนกำจัดออกจนหมดเนื่องจากบริเวณที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีการจัดเรียงตัวลักษณะคล้ายรูพรุนซึ่งจะเป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการเกิดรูพรุนในการอโนไดซ์ และในระหว่างกระบวนการขัดผิวด้วยกระแสไฟฟ้านั้นจะมีอุณหภูมิภายในที่สูงขึ้นอย่างมากซึ่งทำให้เอทานอลนั้นเกิดการระเหยออกไปได้ง่ายซึ่งจะส่งผลเสีย ดังนั้นจึงจะต้องมีอุณหภูมิที่ต่ำเพื่อลดการระเหยออกของเอทานอล [25] โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 59, 32, 35, 36 และ 34 นาโนเมตรตามลำดับ



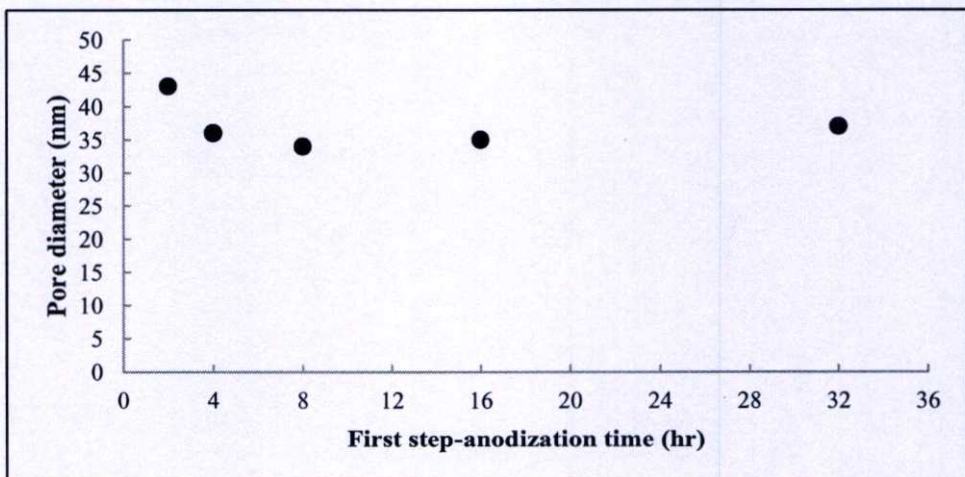
รูปที่ 4.3.1 ลักษณะของรูพรุน โดยการขัดผิวที่อุณหภูมิ โดย A) 0, B) 5, C) 10, D) 15 และ E) 20 องศาเซลเซียส



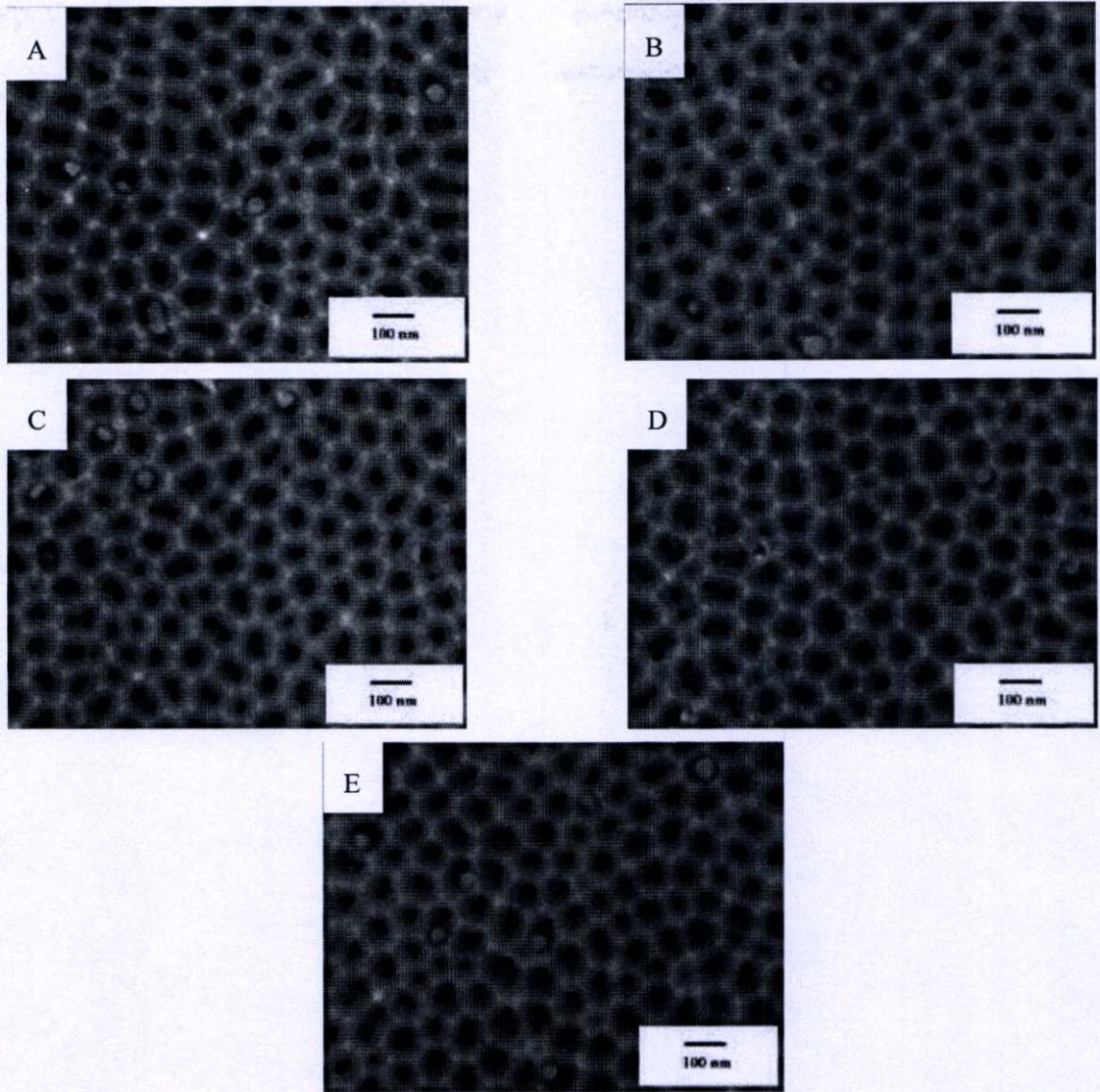
รูปที่ 4.3.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิในการขัดผิวต่างๆ

4.4 การศึกษาเวลาในการทำโนโดซ์ครั้งที่หนึ่ง

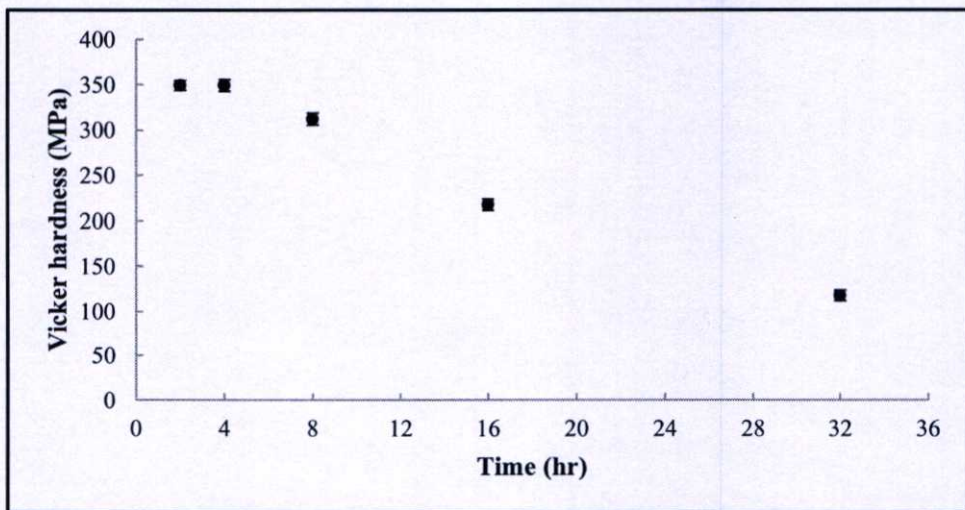
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการอโนโดซ์ครั้งแรกที่เวลาต่างๆและทำการอโนโดซ์ซ้ำอีกครั้งที่สภาวะเดียวกันที่เวลา 8 ชั่วโมงในสารละลายกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ เพื่อศึกษาลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และความแข็งของชั้นตัวอย่างด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร (Micro hardness Testers) จากภาพแสดงพื้นผิวของอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ เห็นได้ว่าลักษณะของรูพรุน (เส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างรูพรุน) ที่ได้นั้นมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าเท่ากับ 43, 36, 34, 35 และ 37 ตามลำดับ ค่าความแข็งจากการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร ได้ค่าความแข็งดังนี้ 349, 349, 311, 217 และ 117 เมกะพาสคัล ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งที่ได้นั้นมีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องมาจากการทำอโนโดซ์ครั้งแรกเป็นเวลานานส่งผลให้ความหนาของชั้นออกไซด์มีมากส่งผลให้มีการใช้เนื้อโลหะอลูมินัมเป็นปริมาณมากในการเปลี่ยนเป็นอโนดิกอลูมินัมออกไซด์เมื่อทำการกำจัดชั้นออกไซด์จากการอโนโดซ์ครั้งแรกออกด้วยวิธีการกัดด้วยสารเคมีจึงทำให้เหลือโลหะอลูมินัมน้อยซึ่งทำให้ในการทำอโนโดซ์ครั้งที่สองนั้น สามารถเปลี่ยนโลหะอลูมินัมเป็นอโนดิกอลูมินัมออกไซด์ได้น้อย จึงส่งผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์และค่าความแข็งที่ได้มีค่าลดลง



รูปที่ 4.4.1 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เวลาต่างๆ



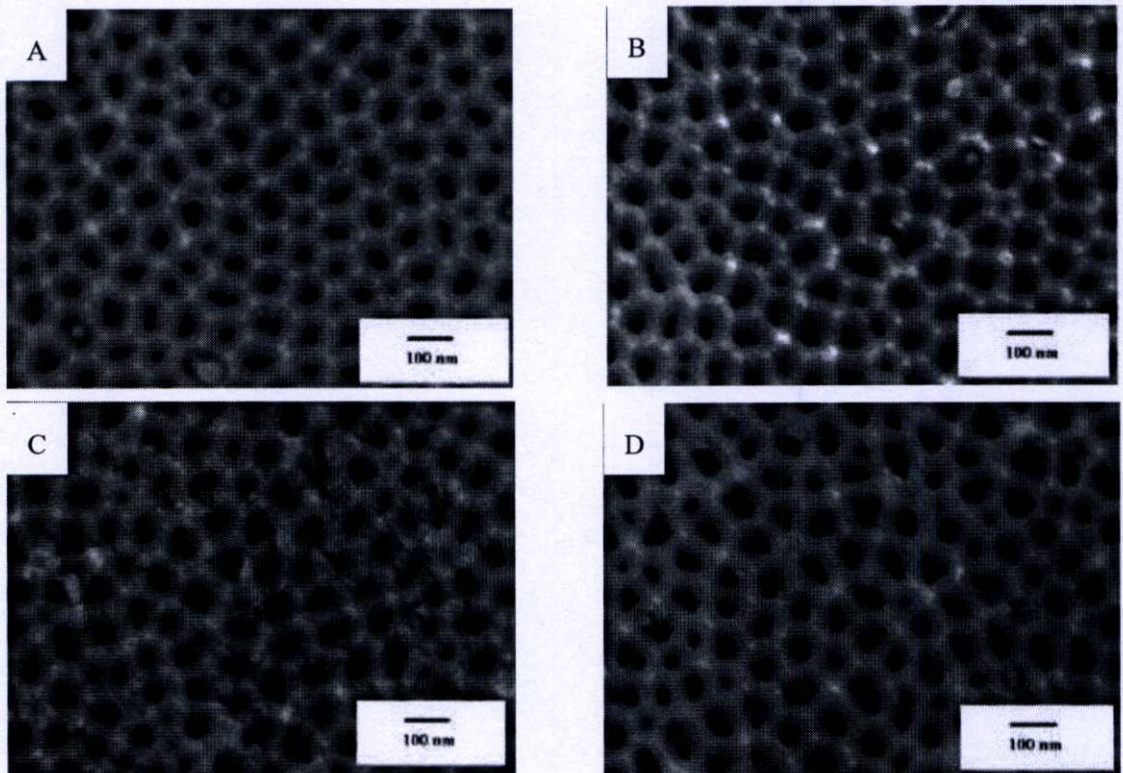
รูปที่ 4.4.2 ลักษณะของรูพรุนที่เวลาต่างๆ โดย A) 2, B) 4, C) 8, D) 16, และ E) 32 ชั่วโมง



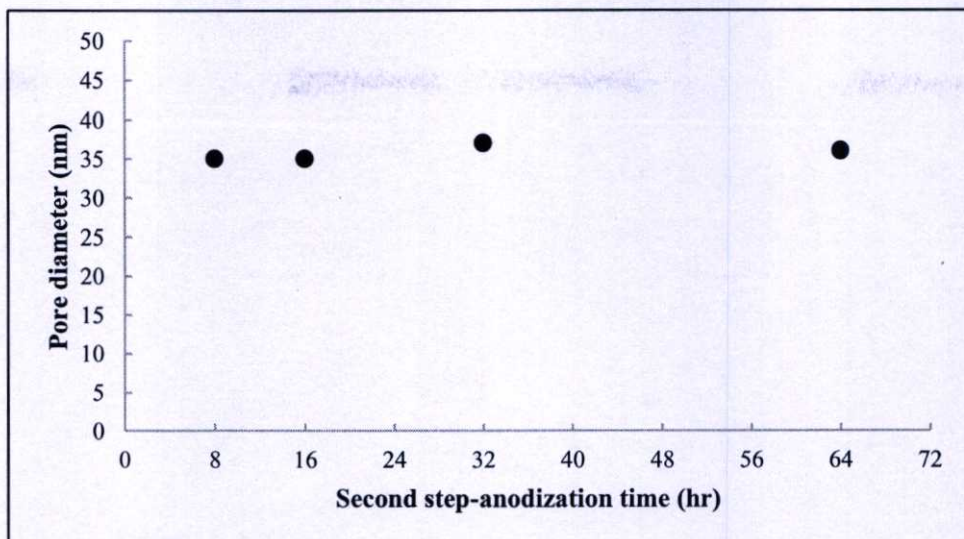
รูปที่ 4.4.3 ค่าความแข็งของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ

4.5 การศึกษาเวลาในการทำโนโดซ์ครั้งที่สอง

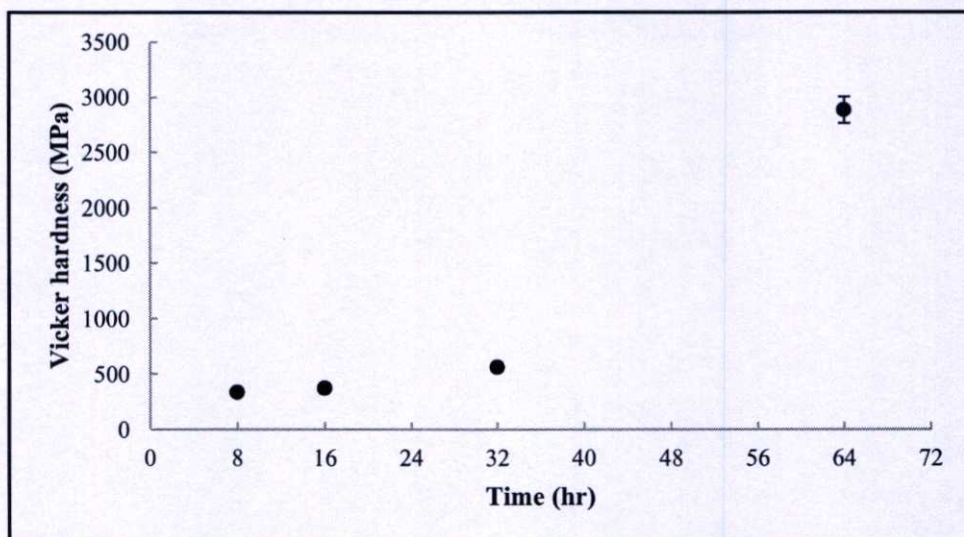
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการอโนโดซ์ครั้งที่สองที่เวลาต่างๆและโดยการอโนโดซ์โนโดซ์ครั้งแรกใช้เวลา 4 ชั่วโมง ในสารละลายกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 0.3M เพื่อศึกษาลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และความแข็งของชิ้นตัวอย่างด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร (Micro hardness Testers) จากภาพแสดงพื้นผิวของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ เห็นได้ว่าลักษณะของรูพรุน (เส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างรูพรุน) ที่ได้ นั้นมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าเท่ากับ 35, 37, 37 และ 36 ตามลำดับ โดยเวลาในการทำโนโดซ์นั้นจะส่งผลต่อความหนาของชั้นออกไซด์ที่ได้ทำให้มีความหนาเพิ่มมากขึ้นซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อค่าความแข็ง โดยค่าความแข็งจากการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร ได้ค่าความแข็งดังนี้ 332.5, 368.7, 560 และ 2880 เมกะพาสคัลตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งที่ได้ นั้นมีค่าเพิ่มสูงมากขึ้น เนื่องมาจากการทำโนโดซ์เป็นเวลานานส่งผลให้ความหนาของชั้นออกไซด์มีมากส่งผลให้มีเมื่อนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งจะได้ค่าที่มากขึ้น



รูปที่ 4.5.1 ลักษณะของรูพรุนที่เวลาต่างๆโดย A) 8, B) 16, C) 32 และ D) 64 ชั่วโมง



รูปที่ 4.5.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เวลาต่างๆ

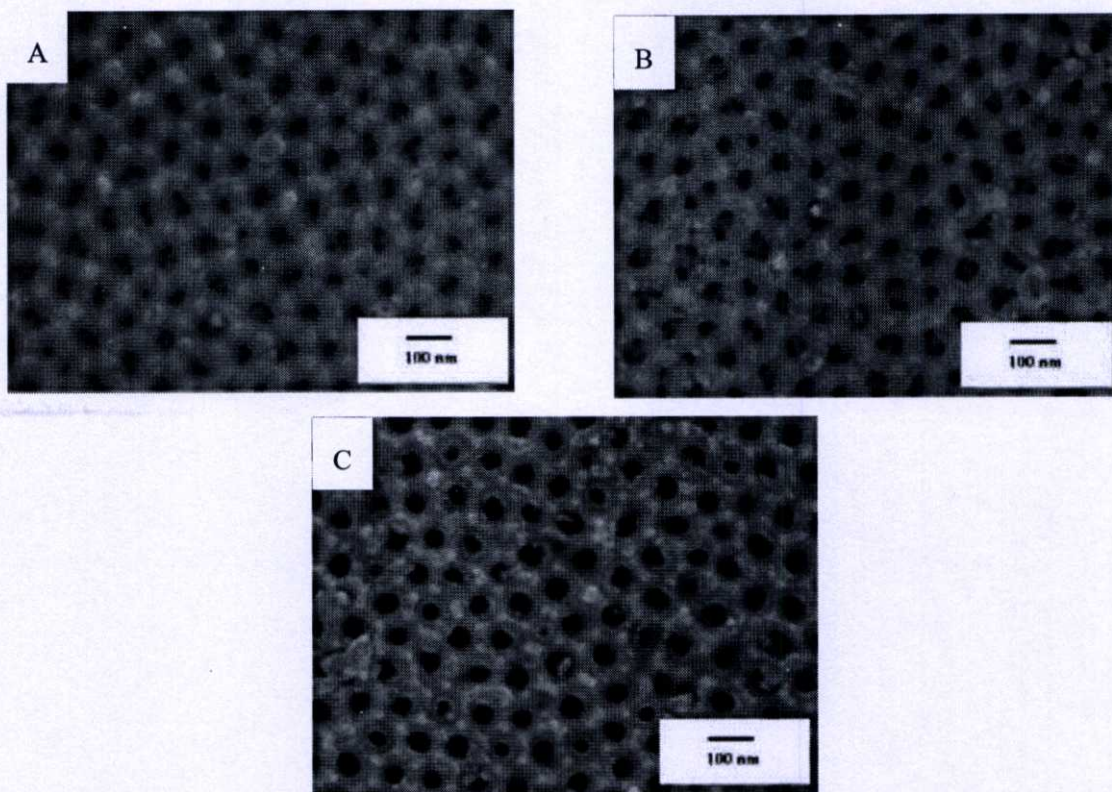


รูปที่ 4.5.3 ค่าความแข็งของอนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ที่เวลาต่างๆ

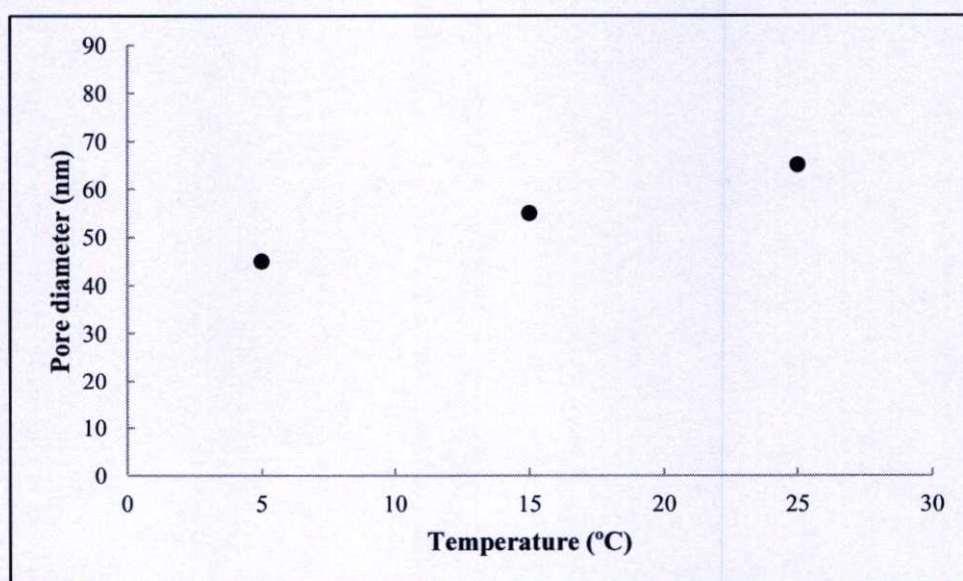
4.6 การศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการทำโนโดซ์

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำโนโดซ์โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 5, 15 และ 25 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลาในการทำโนโดซ์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากรูปแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนเมื่อทำการอโนโดซ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 45, 55 และ 65 นาโนเมตรตามลำดับ เพราะว่าเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่ากระแสเพิ่มขึ้นซึ่งค่ากระแสจะส่งผลต่อความสามารถในการ

สลายชั้นออกไซด์โดยจะทำให้ความสามารถในการสลายชั้นออกไซด์ได้ดียิ่งขึ้นจึงทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพิ่มมากขึ้น



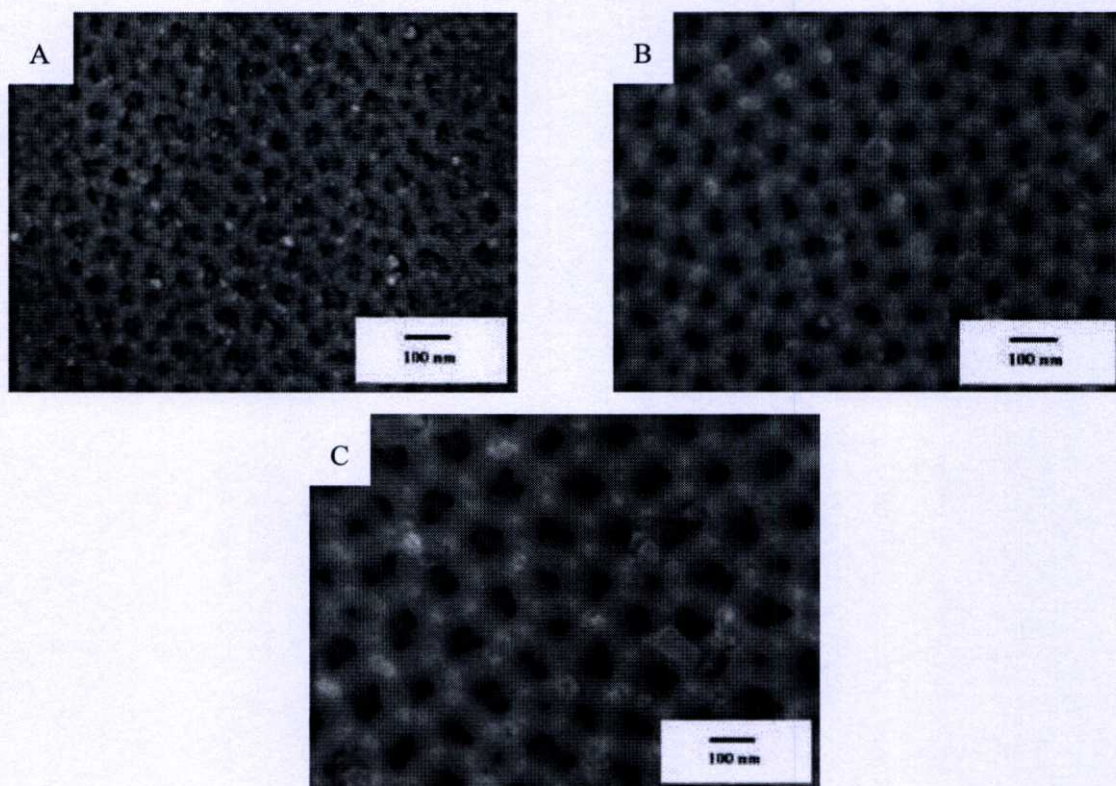
รูปที่ 4.6.1 ลักษณะของรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ โดย A) 5, B) 15 และ C) 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.6.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ

4.7 การศึกษาศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำโนโดซ์

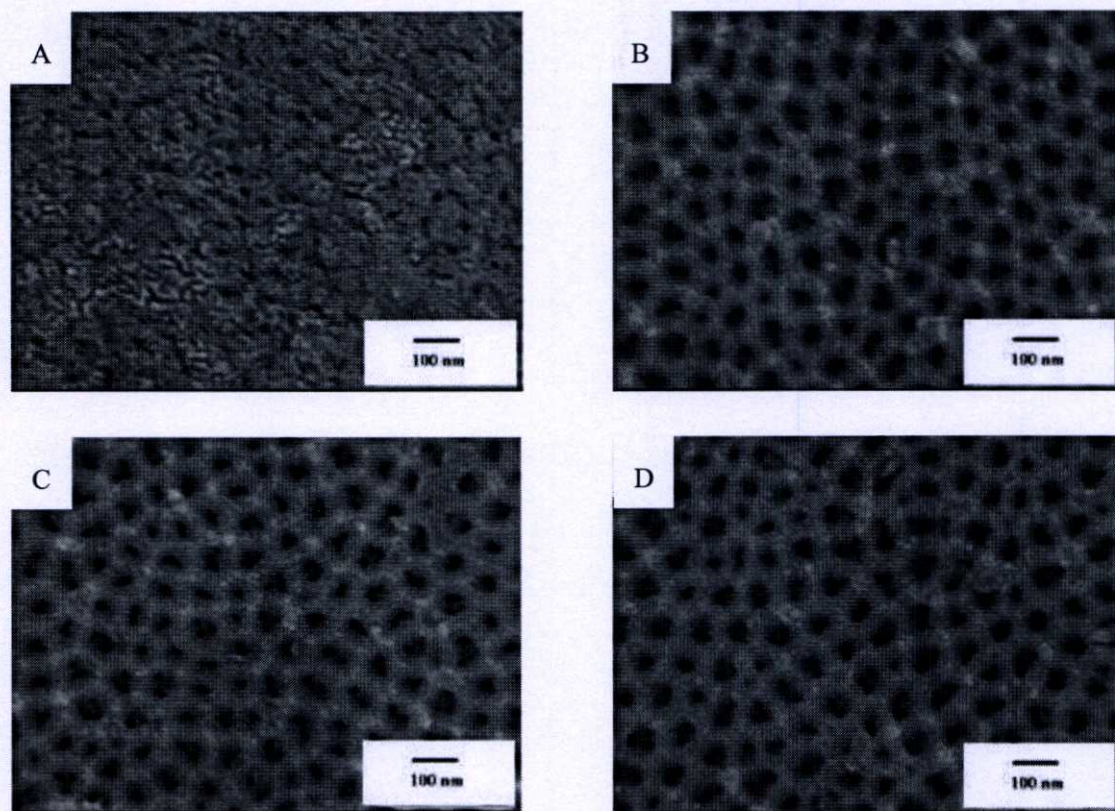
ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำโนโดซ์ต่อสัณฐานวิทยาของรูพรุนที่ได้ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดเห็นได้ชัดเจนว่า ขนาดเส้นผ่านของรูพรุนมีขนาดกว้างเพิ่มขึ้นและระยะห่างระหว่างรูพรุนเพิ่มมากขึ้น โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 45 นาโนเมตรที่ 40 โวลต์ และมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 70 นาโนเมตรที่ 60 โวลต์ ที่ 20 โวลต์ไม่สามารถวัดได้ เนื่องจากรูพรุนยังไม่สามารถก่อตัวขึ้นเป็นรูพรุนได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากการใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าน้อย ทำให้กระบวนการสร้างและสลายชั้นออกไซด์นั้นเกิดได้ช้ากว่าที่ศักย์ไฟฟ้าสูงทำให้ดังนั้นที่เวลา 8 ชั่วโมงนั้นยังไม่เพียงพอสำหรับการก่อตัวเป็นรูพรุนได้อย่างสมบูรณ์ โดยสาเหตุที่เส้นผ่านศูนย์กลางที่ 40 โวลต์น้อยกว่า 60 โวลต์นั้นเนื่องมาจากความสามารถในการสลายชั้นออกไซด์นั้นมีน้อยกว่าที่ 60 โวลต์ ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มศักย์ไฟฟ้าทำให้ได้เส้นผ่านศูนย์กลางที่มากขึ้น แต่จะทำให้ความเป็นระเบียบนั้นมีค่าลดลง โดยระยะห่างระหว่างรูพรุนที่ 60 โวลต์จะมีค่ามากกว่าที่ 40 โวลต์



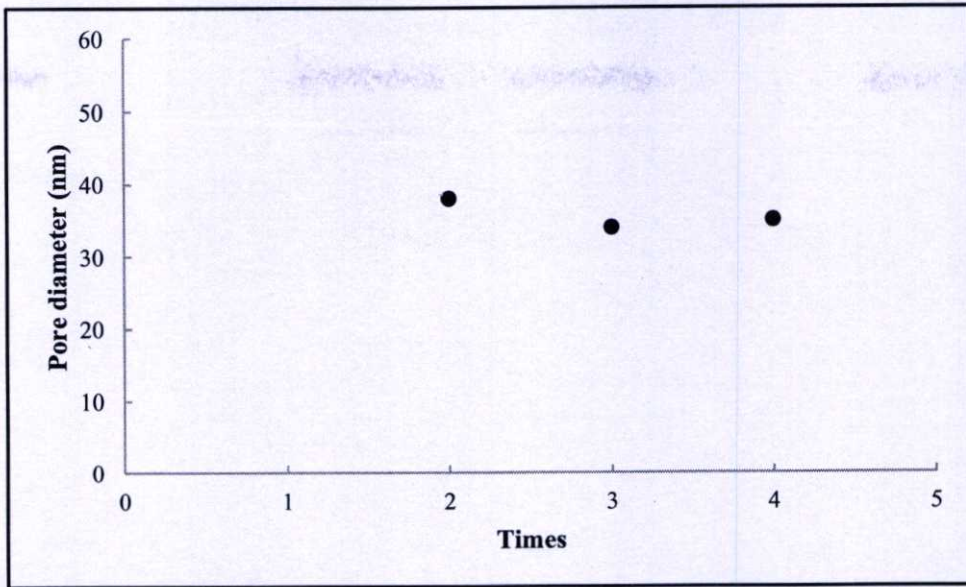
รูปที่ 4.7 ลักษณะของรูพรุนที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆ โดย A) 20, B) 40 และ C) 60 โวลต์

4.8 การศึกษาจำนวนครั้งที่ใช้ในการทำโนโดซ์

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของจำนวนครั้งที่ใช้ในการทำโนโดซ์โดยมีการศึกษาการทำโนโดซ์ 1, 2, 3 และ 4 ครั้ง โดยใช้เวลาในการทำโนโดซ์ครั้งละ 4 ชั่วโมงผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าการทำโนโดซ์ครั้งแรกนั้นรูพรุนไม่สามารถก่อตัวขึ้นมาเป็นรูพรุนได้ และในครั้งที่ 2, 3 และ 4 นั้นพบว่า ความเป็นระเบียบของรูพรุนนั้นไม่มีความแตกต่างกันมาก โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 38, 34 และ 35 นาโนเมตรตามลำดับ แต่ในการทำโนโดซ์หนึ่งครั้งไม่สามารถวัดขนาดได้ ดังนั้นจึงทำให้ผู้ทำการทดลองนั้นเลือกการทำโนโดซ์แบบสองครั้งเพื่อใช้ในการสร้างเมมเบรนเนื่องจากการทำโนโดซ์สามและสี่ครั้งนั้นถึงแม้ว่าจะได้รูพรุนที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้นแต่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้นซึ่งจะเสียเวลาเป็นอย่างมากในการสร้างรูพรุน



รูปที่ 4.8.1 ลักษณะของรูพรุนที่จำนวนครั้ง A) 1, B) 2, C) 3 และ D) 4 ครั้ง



รูปที่ 4.8.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่จำนวนครั้งต่างๆ

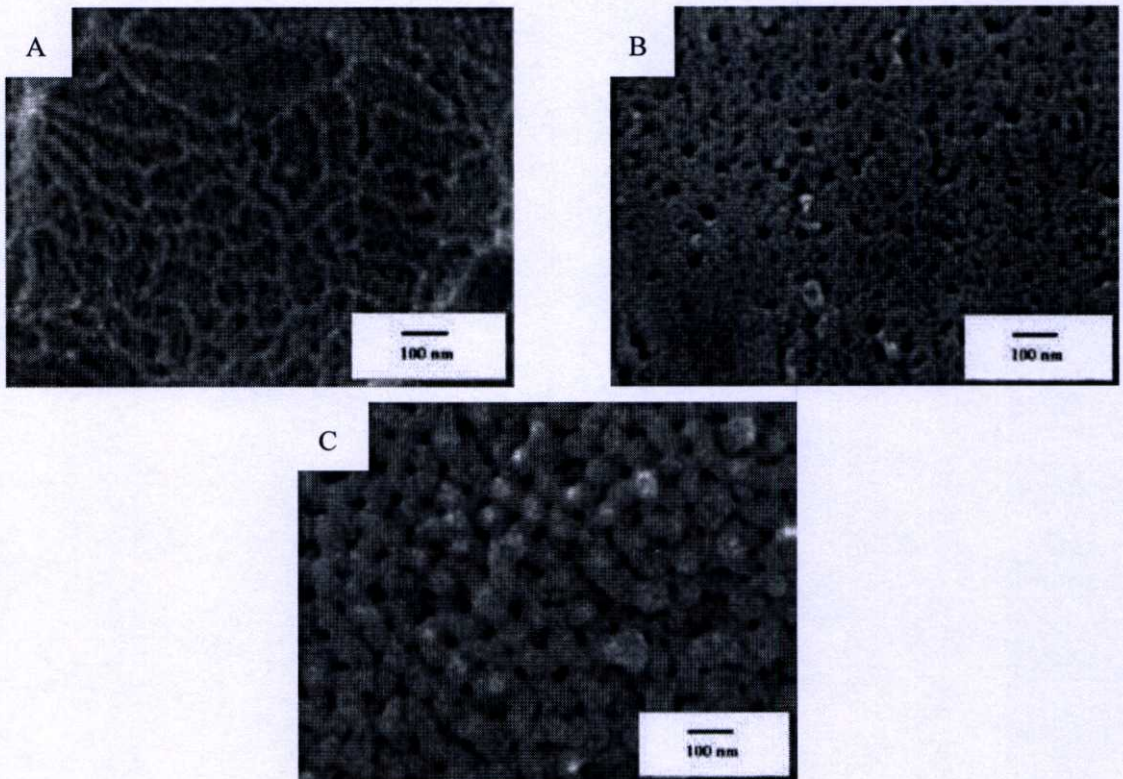
4.9 การศึกษาผลชนิดของกรดและเวลาที่ใช้ในกระบวนการกัดด้วยสารเคมี

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของสารละลายและเวลาที่ใช้ในการกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากการทำโอไซด์ครั้งแรก โดยมีกรดที่ใช้ศึกษาเป็น กรดไนตริก, กรดฟอสฟอริก และกรดโครมิก ที่เวลา 30, 60 และ 120 นาที อีกทั้งยังมีการนำกรดแต่ละชนิดมาผสมกันเพื่อศึกษา ซึ่งจะได้เป็น กรดผสมของกรดไนตริกกับกรดฟอสฟอริก, กรดผสมของกรดไนตริกกับกรดโครมิก, กรดฟอสฟอริกกับกรดโครมิก และ กรดผสมของกรดไนตริก กรดฟอสฟอริก และกรดโครมิก จากภาพพื้นผิวที่ถ่ายโดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของกรดแต่ละชนิดที่เวลา 120 นาทีเห็นได้ว่า พื้นผิวของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์ที่กัดโดยกรดไนตริกและกรดฟอสฟอริกนั้นไม่สามารถมองเห็นรูพรุนได้เนื่องจากรูพรุนที่เกิดจากการอโนไดซ์ครั้งแรกนั้นถูกทำลายจึงทำให้รูพรุนที่เกิดจากการอโนไดซ์ครั้งที่สองนั้นก่อนตัวขึ้นมาเป็นรูพรุนที่มีโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมไม่ได้ ส่วนการกำจัดชั้นออกไซด์ด้วยกรดโครมิกนั้นสามารถเห็นการก่อตัวเป็นลักษณะเป็นรูพรุนที่ไม่เป็นระเบียบได้

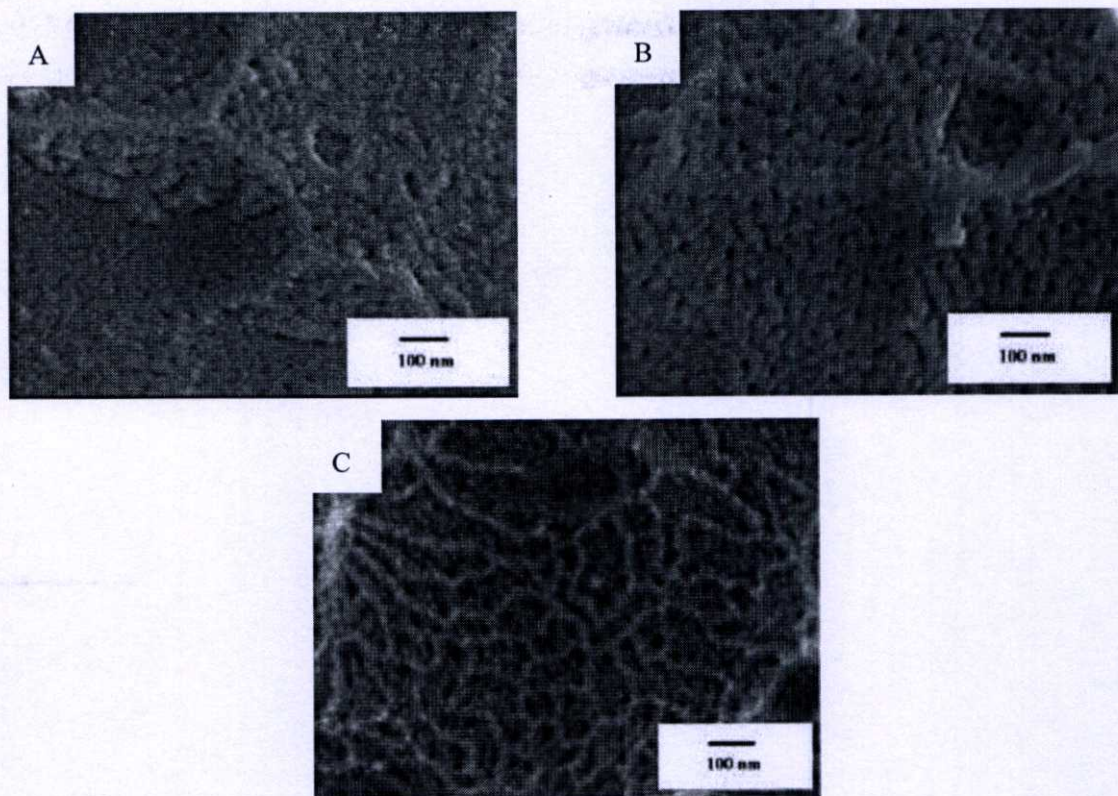
เมื่อทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการกัดของกรดแต่ละชนิดที่เวลา 30, 60 และ 120 นาทีพบว่า กรดไนตริกและฟอสฟอริกนั้นเกิดการกัดจนทำลายพื้นผิวของอลูมิเนียมเนื่องจากกรดทั้งสองชนิดนั้นมีความสามารถในการกัดสูง ซึ่งทำให้ในการทำโอไซด์ในครั้งที่สองไม่สามารถเกิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุนได้ แต่การศึกษาเวลาของกรดโครมิกพบว่าที่เวลา 30 และ 60 นาทีไม่สามารถกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดจากการทำโอไซด์ครั้งแรกออกได้หมดเห็นเป็นชั้นอยู่บนพื้นผิวแต่ที่เวลา

120 นาทีนั้นสามารถกำจัดชั้นออกไซด์จากการทำโนไดซ์ครั้งแรกออกได้หมด โดยกรดโครมิกนั้นสามารถแตกตัวเป็นโครเมตไอออนได้ซึ่งสามารถทะลุผ่านชั้นออกไซด์และเข้าไปป้องกันโลหะอลูมิเนียมจึงสามารถป้องกันการโดนกัดกร่อนได้ [32]

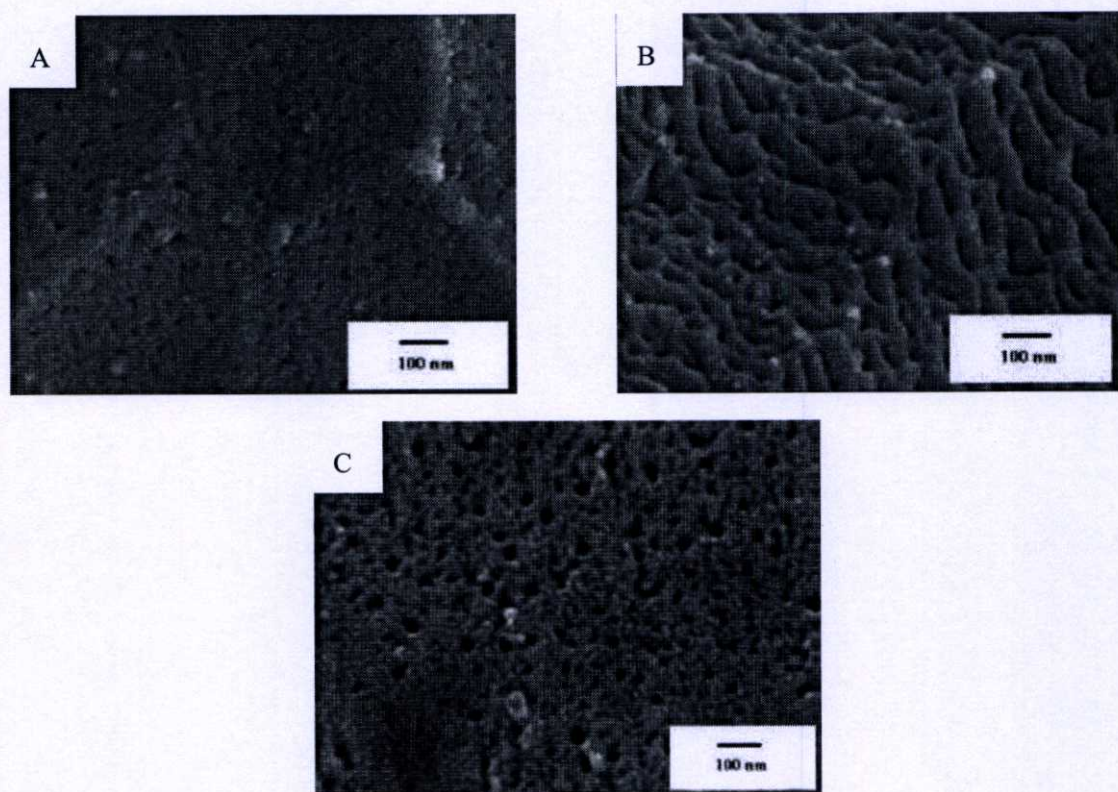
เมื่อนำกรดสองชนิดมาผสมกันซึ่งในรูปที่ 4.9.2 (A) เป็นกรดไนตริกผสมกับกรดฟอสฟอริก จากภาพจะเห็นได้ว่าอนุภาคอลูมิเนียมออกไซด์นั้นไม่สามารถก่อตัวขึ้นมาเป็นรูปหกเหลี่ยมได้ เนื่องจากโดนกรดผสมของกรดไนตริกผสมกับกรดฟอสฟอริกกัดทำลายอนุภาคอลูมิเนียมออกไซด์จากการอโนไดซ์ครั้งแรกออกจนหมดและยังกัดพื้นผิวของโลหะอลูมิเนียม จึงไม่เหมาะสมที่นำมาใช้ในรูปที่ 4.9.2 (B) เป็นการผสมกันของกรดไนตริกและกรดโครมิกสามารถเห็นได้ว่าการก่อตัวของรูพรุนเกิดขึ้นแต่ลักษณะรูพรุนที่ได้ยังไม่สามารถก่อตัวเป็นรูปหกเหลี่ยมได้เนื่องจากกรดโครมิกจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะอลูมิเนียมจึงทำให้ไม่ถูกทำลายโดยกรดไนตริกแต่ในรูป 4.9.2 (C) สามารถเห็นการก่อตัวเป็นรูปแบบหกเหลี่ยมของอนุภาคอลูมิเนียมออกไซด์ได้ และในรูป 4.9.2 (D) จะเห็นได้ว่ารูพรุนนั้นเกิดการพังทลายขึ้นเนื่องจากความแรงของกรดนั้นมากจนเกินไปจนกรดโครมิกไม่สามารถทำให้ทนต่อการกัดกร่อนได้



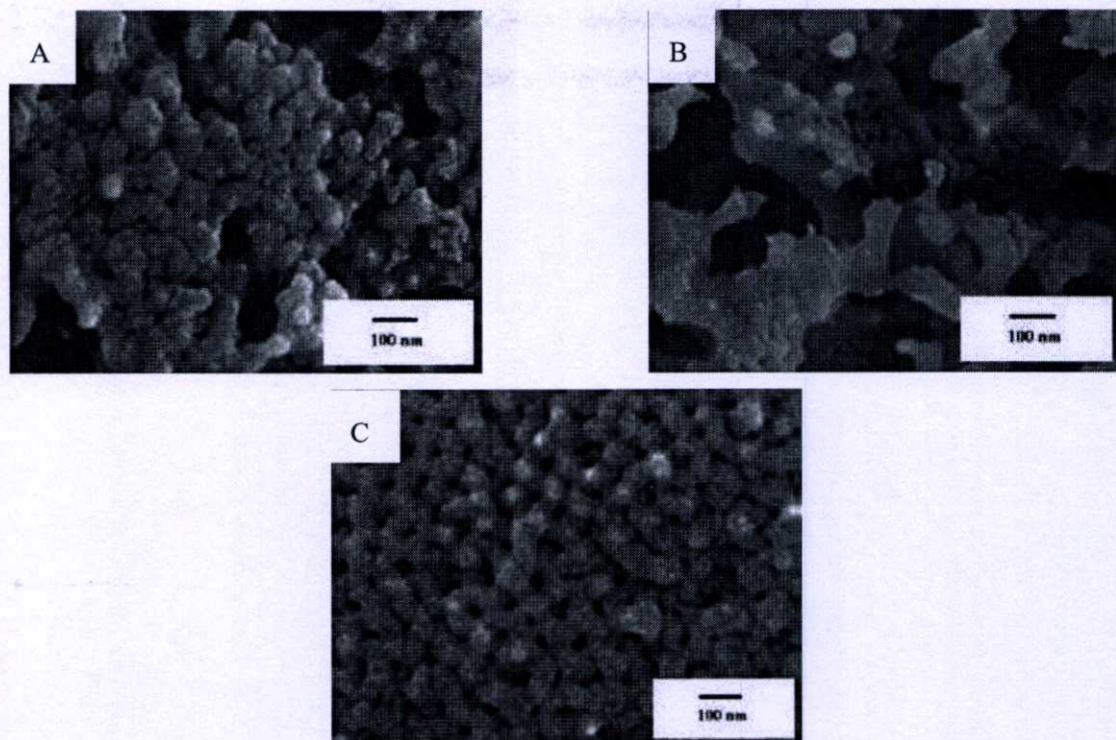
รูปที่ 4.9.1 ลักษณะของรูพรุน โดยใช้ A) กรดไนตริก, B) กรดฟอสฟอริก และ C) กรดโครมิก



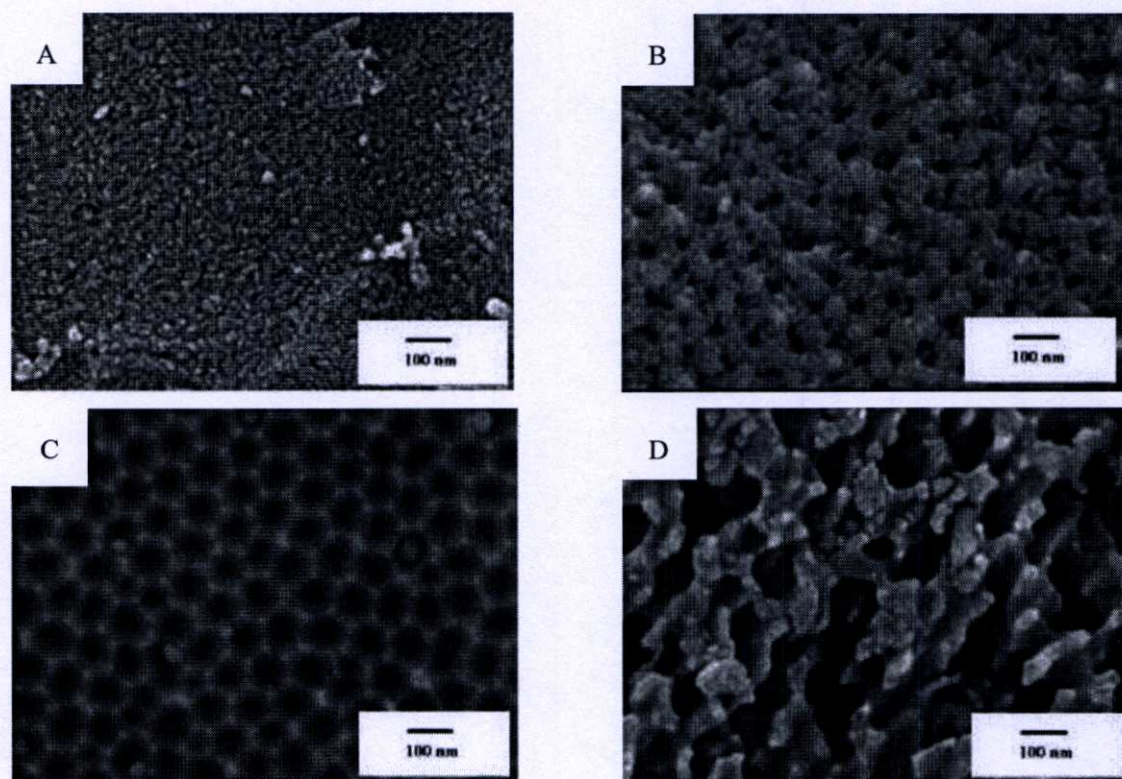
รูปที่ 4.9.2 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดไนตริกที่เวลา A) 30 ,B) 60 และ C) 120 นาที



รูปที่ 4.9.3 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดฟอสฟอริกที่เวลา A) 30 ,B) 60 และ C) 120 นาที



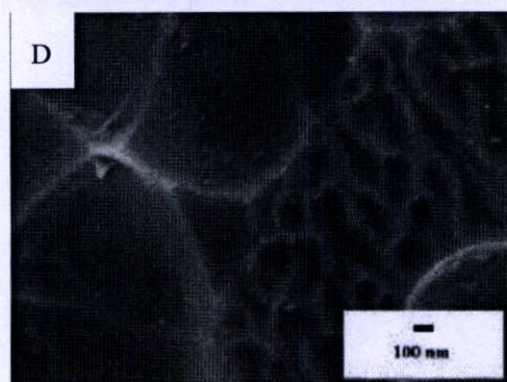
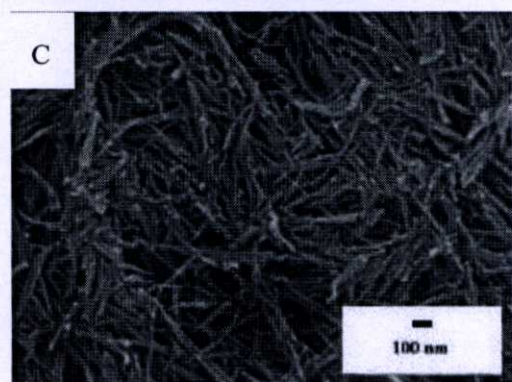
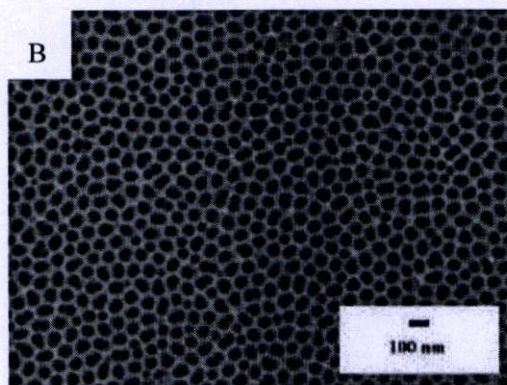
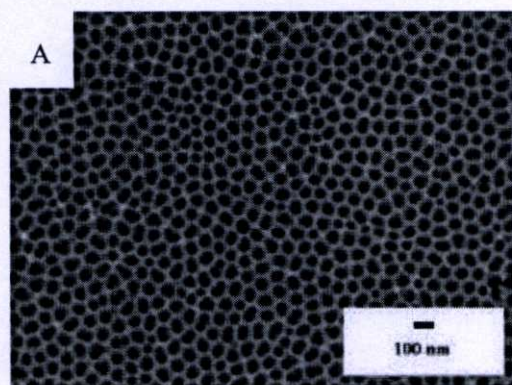
รูปที่ 4.9.4 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดโครมิกที่เวลา A) 30 ,B) 60 และ C) 120 นาที

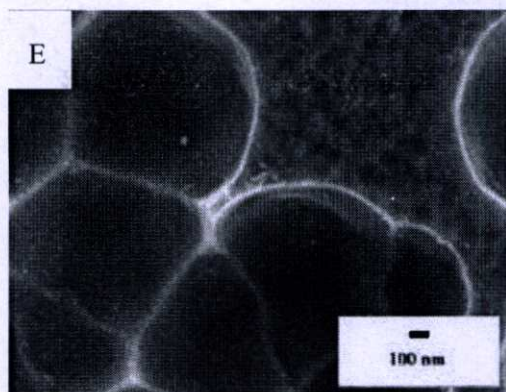


รูปที่ 4.9.5 ลักษณะของรูพรุนโดยใช้กรดผสมชนิดต่างๆ โดย A) กรดไนตริกกับกรดฟอสฟอริก, B) กรดไนตริกกับกรดโครมิก, C) กรดฟอสฟอริกกับกรดโครมิก และ D) กรดไนตริกกับกรดฟอสฟอริกและกรดโครมิก

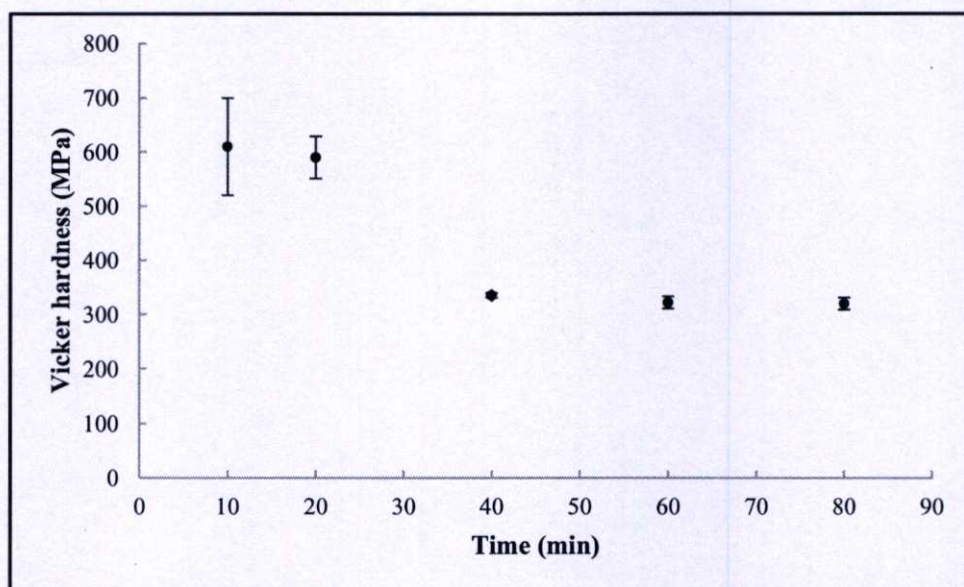
4.10 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุน

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุนต่อลักษณะรูพรุนและความแข็งแรงโดยมีการศึกษาที่เวลา 10, 20, 40, 60 และ 80 นาที โดยใช้สารละลายเป็นกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถเห็นได้ว่า เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการขยายรูพรุนขึ้นจะทำให้รูพรุนนั้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 45 และ 55 นาโนเมตร และมีระยะห่างระหว่างรูพรุน 86 และ 88 นาโนเมตรที่เวลา 10 และ 20 นาที เมื่อใช้เวลาในการขยายรูพรุนมากขึ้นจาก 40 ถึง 80 นาทีพบว่ารูพรุนนั้นจะพังทลายลงและถูกกัดจนสลายไปจนหมด ดังรูปที่ 4.10.1 (C) จะสามารถเห็นรูพรุนที่พังทลายลงที่เหลืออยู่บนพื้นผิว ในรูปที่ 4.10.1 (D) และ (E) จะเห็นได้ว่ารูพรุนจะถูกกัดจนสลายไปหมด เมื่อทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแรงพบว่า เมื่อเวลาในการขยายรูพรุนเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าความแข็งนั้นลดลง โดยลดลงจาก 610, 590, 335, 322 และ 320 เมกะพาสคัล โดยค่าความแข็งจะลดลงเล็กน้อยที่เวลา 10 และ 20 นาที เนื่องจากที่เวลาเพิ่มมากขึ้นจะทำให้รูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้นทำให้ทนต่อแรงกดได้ไม่ดี[47] แต่ค่าความแข็งจะลดลงอย่างมากที่เวลา 40 นาทีขึ้นไปเนื่องจากอโนดิกออลูมิเนียมออกไซด์นั้นได้ถูกกัดจนพังทลายละลายไป





รูปที่ 4.10.1 ลักษณะของรูพรุนที่เวลา A) 10, B) 20, C) 40, D) 60 และ E) 80 นาที

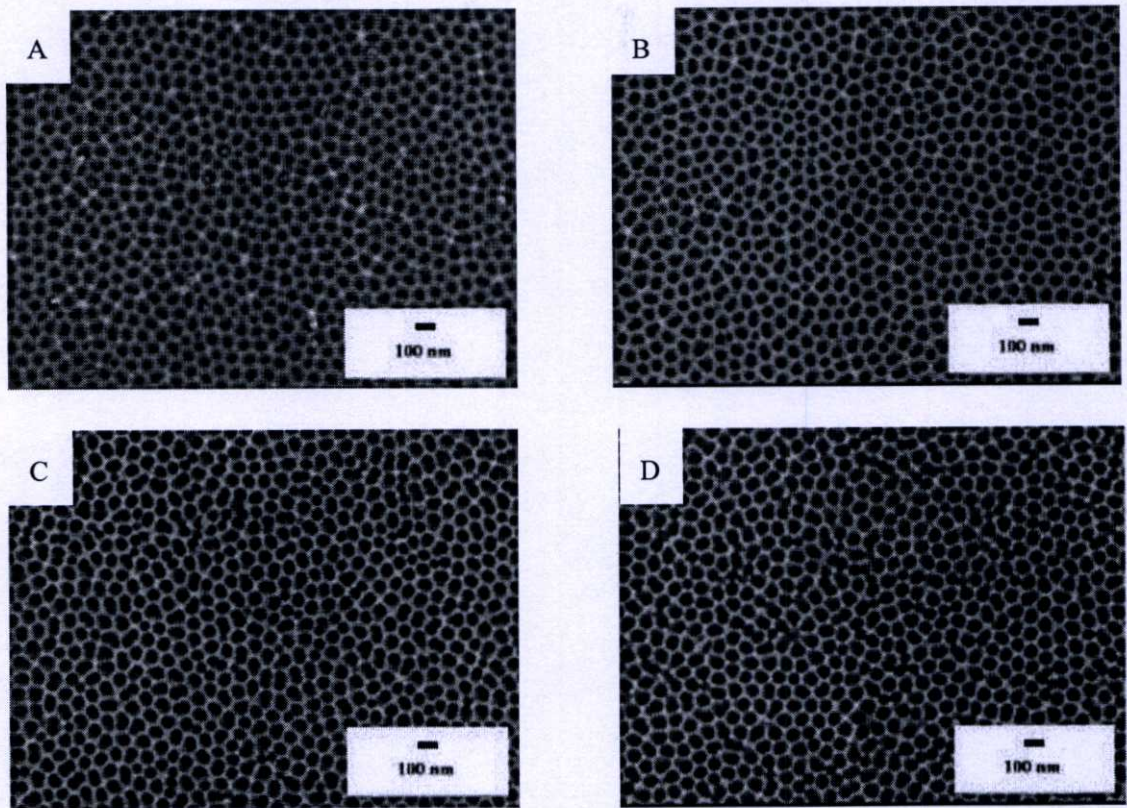


รูปที่ 4.10.2 ค่าความแข็งที่เวลา 10, 20, 40, 60 และ 80 นาที

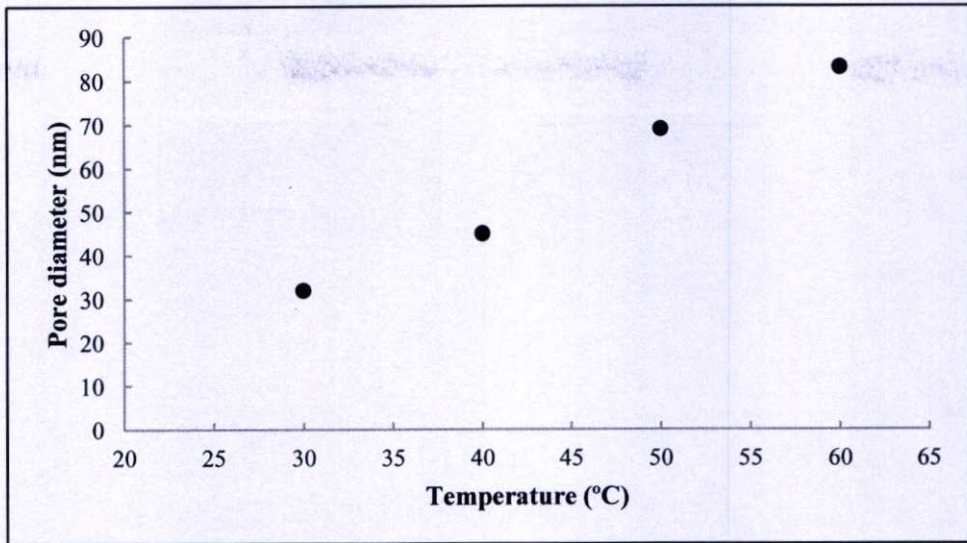
4.11 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุน

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุนต่อสัณฐานวิทยาของรูพรุนและความแข็งโดยมีการศึกษาที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้สารละลายเป็นกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุน 10 นาที ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นพื้นผิวของอนุภาคโพลีเมอร์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุน โดยเพิ่มขึ้นจาก 32, 45, 69 และ 83 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียสตามลำดับโดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเข้าไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาทำให้รูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียสจะสังเกตเห็นได้ว่าผนังของรูพรุนนั้นมีการแตกออกเกิดการรวมตัวกันของรูพรุนขึ้น

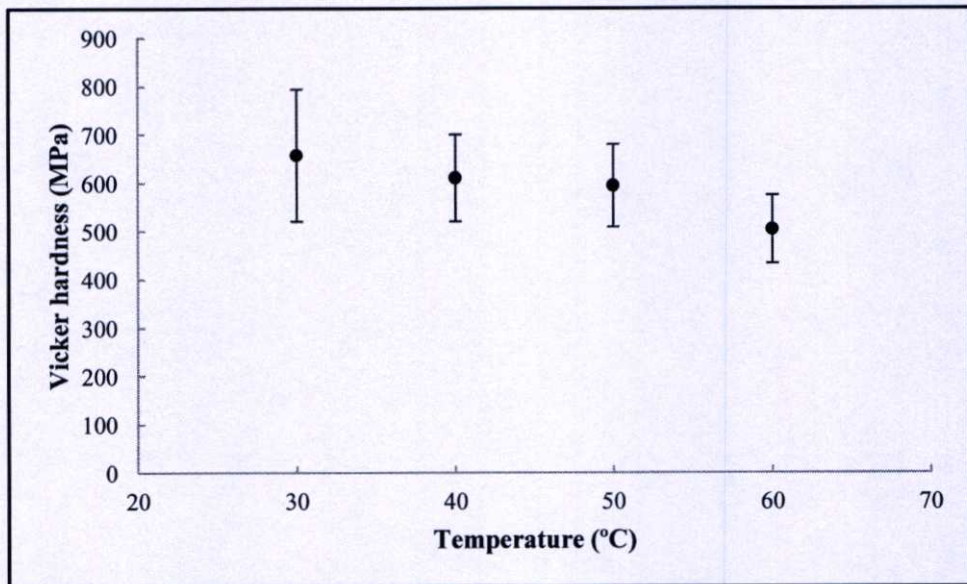
เมื่อทำการวัดระยะห่างระหว่างรูพรุนพบว่าระยะห่างเท่ากับ 84, 86, 88 และ 89 นาโนเมตรจะเห็นได้ว่าระยะห่างระหว่างรูพรุนนั้นมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อนำตัวอย่างไปทำการทดสอบความแข็งด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุนจะทำให้ค่าความแข็งนั้นมีค่าลดลงโดยมีค่าความแข็ง 657, 610, 594 และ 504 เมกะพาสคัล ตามลำดับ เนื่องจากสาเหตุนี้เกิดจากการที่ผนังของรูพรุนนั้นบางลงจนความสามารถในการทนต่อแรงกด จากหัวกดนั้นลดลง ทำให้หัวกดสามารถกดลงไปได้มากยิ่งขึ้นจึงทำให้ค่าที่ได้นั้นมีค่าลดลงตามลำดับ[47]



รูปที่ 4.11.1 ลักษณะของรูพรุนที่อุณหภูมิ A) 30, B) 40, C) 50 และ D) 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.11.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ

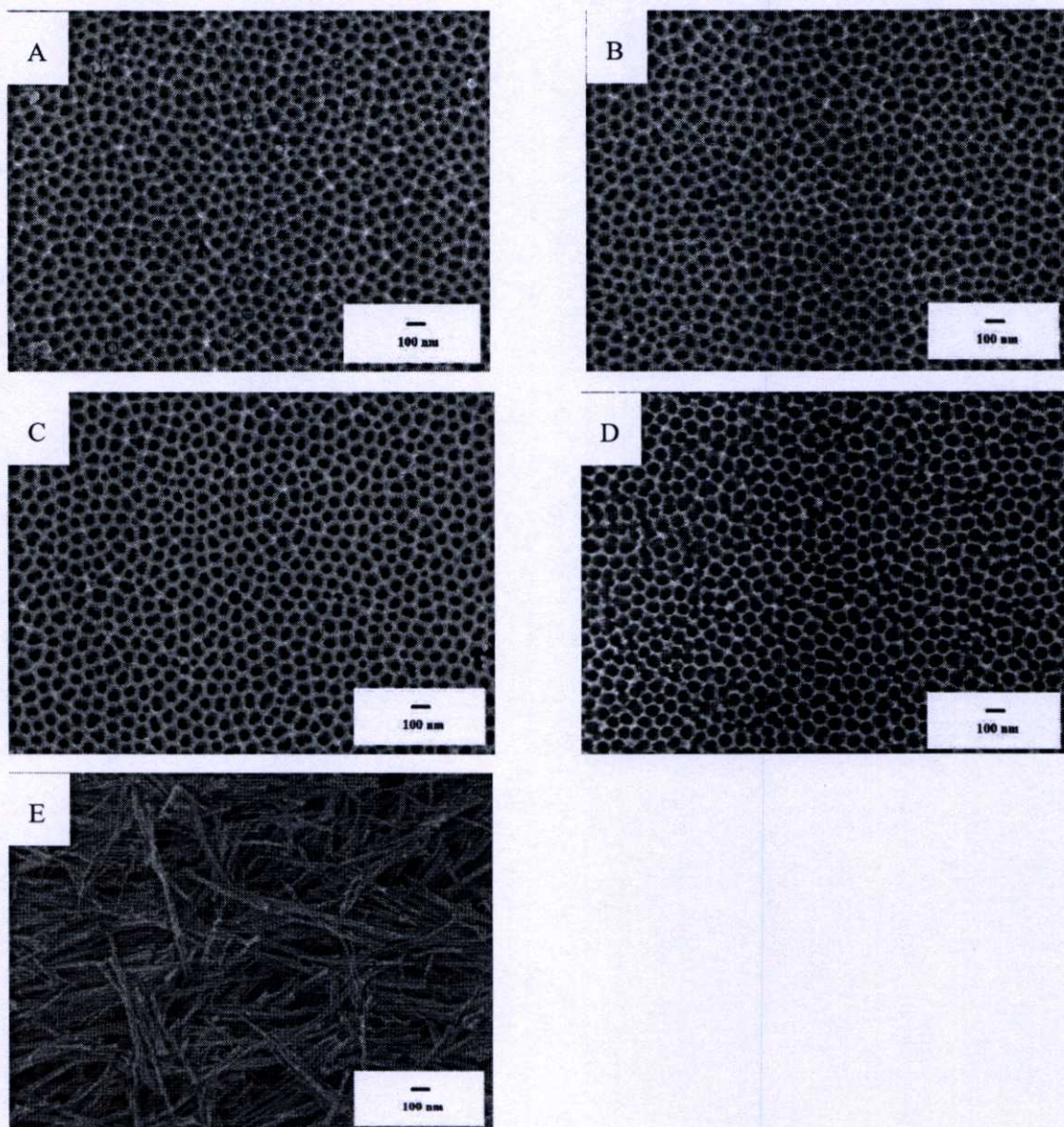


รูปที่ 4.11.3 ค่าความแข็งที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส

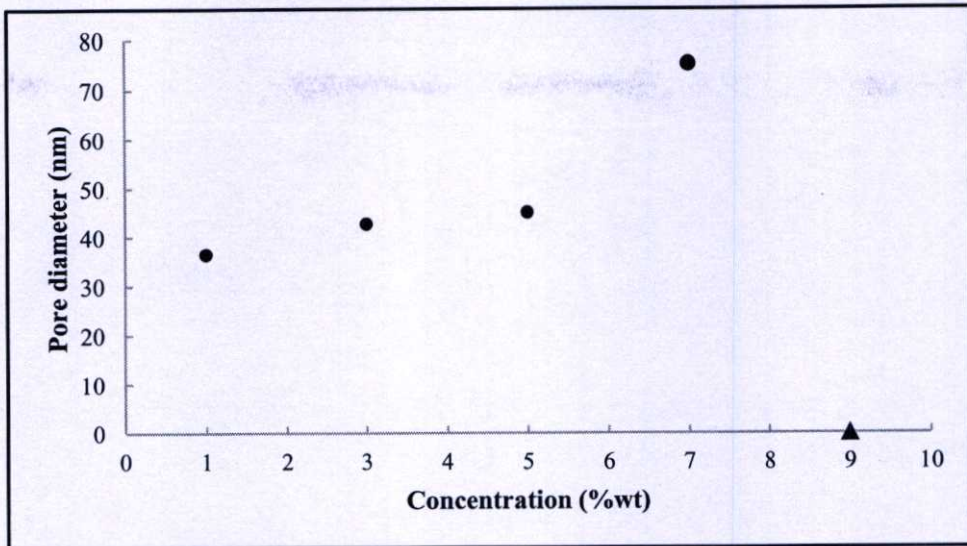
4.12 การศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในการขยายรูพรุน

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริกที่ใช้ในการขยายรูพรุนต่อลักษณะรูพรุนและความแข็งโดยมีการศึกษาที่ความเข้มข้น 1, 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเป็นเวลา 10 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นพื้นผิวของโหนดโกลูมินัมออกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เพิ่มมากขึ้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 36, 42, 45 และ 75 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่ความ

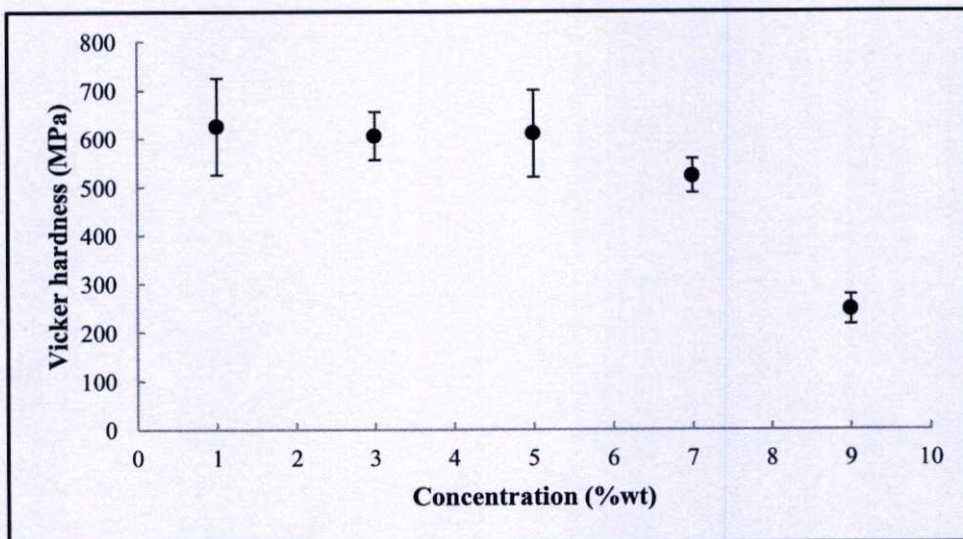
เข้มข้น 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะเห็นได้ว่ารูพรุนนั้นเกิดการพังทลายลงมาจึงไม่สามารถวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนได้และเมื่อทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งเห็นได้ชัดเจนว่าค่าความแข็งนั้นลดลงตามลำดับเนื่องจากผนังของรูพรุนนั้นบางลงและทำให้ไม่สามารถรับแรงกดจากหัวกดได้ จึงทำให้ค่าความแข็งนั้นมีค่าลดลง[47] โดยค่าความแข็งมีค่าความแข็งดังนี้ 625, 605, 610, 522 และ 246 เมกะพาสคัลตามลำดับ



รูปที่ 4.12.1 ลักษณะของรูพรุนที่ความเข้มข้น A) 1, B) 3, C) 5, D) 7 และ E) 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



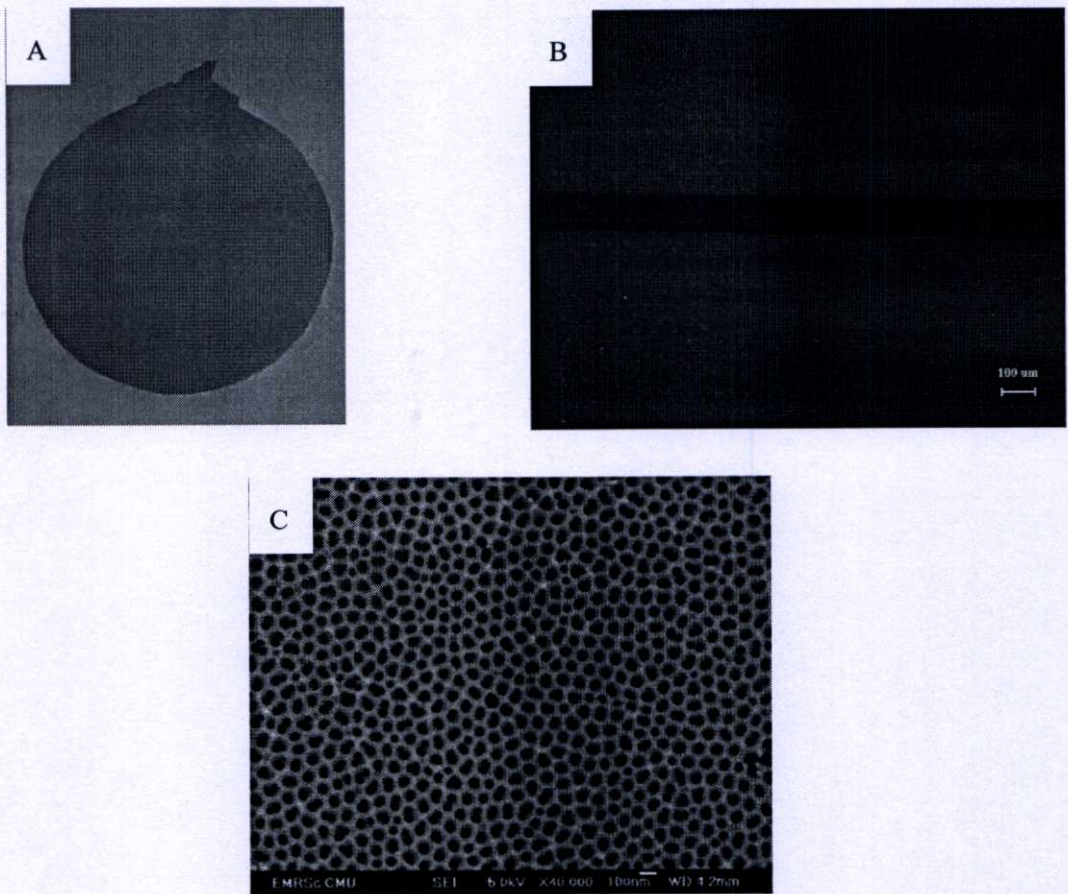
รูปที่ 4.12.2 เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ความเข้มข้น 1, 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.12.3 ค่าความแข็งที่ความเข้มข้น 1, 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากผลการทดลองที่ผ่านมาข้างต้นทางผู้ทำการวิจัยสามารถทราบถึงผลกระทบของสภาวะต่างๆ ที่ส่งผลต่อลักษณะของรูพรุนที่ได้รวมถึงค่าสมบัติเชิงกลที่ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งระดับไมโคร จึงทำให้สามารถเลือกหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการนำไปทำเป็นแผ่นตัวกรองสำหรับดักจับไอออนของโลหะหนักได้โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนนั้นสามารถเพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ตามความต้องการ โดยการปรับค่าพารามิเตอร์บางตัว โดยสภาวะที่ผู้วิจัยเลือกสามารถ

สังเคราะห์ตัวกรองได้ดังรูปที่ 4.12.4 โดยความหนาของแผ่นตัวกรองที่สังเคราะห์ได้เมื่อทำการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์มีขนาด 112 ไมโครเมตร

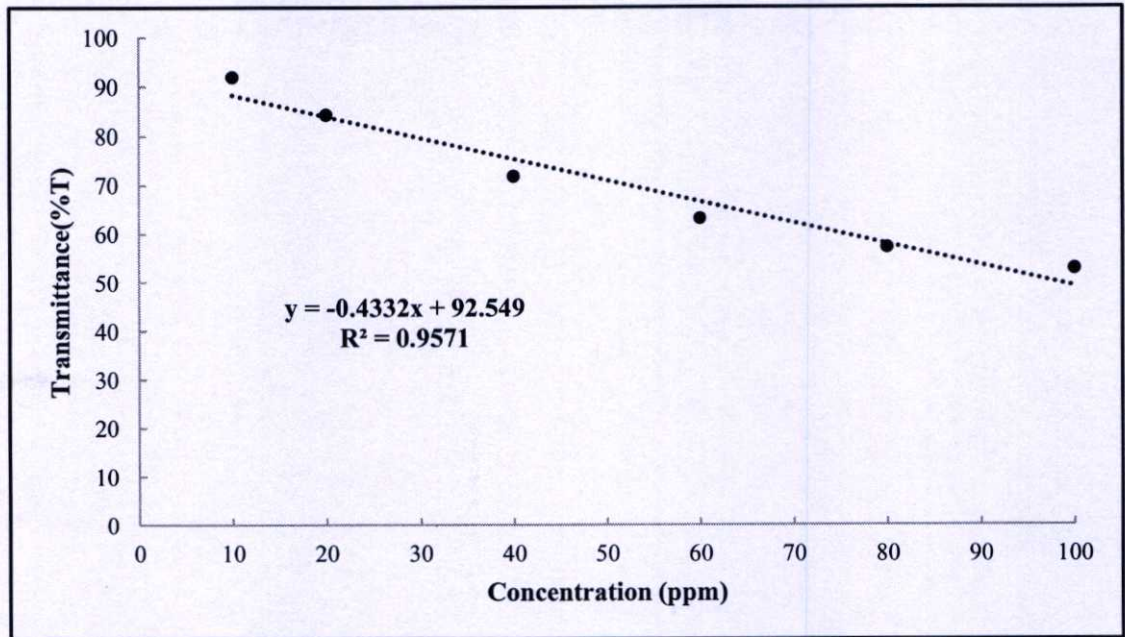


รูปที่ 4.12.4 รูปชิ้นงานอโนไดซ์ที่ใช้สภาวะตามที่เลือกโดยที่ A) แผ่นตัวกรอง, B) ความหนาของแผ่นตัวกรอง และ C) รูปพรุนของแผ่นตัวกรอง

4.13 การนำไปประยุกต์ใช้งานในการกำจัดไอออนของโลหะหนัก

ภายหลังจากการนำแผ่นตัวกรองไปทำการเคลือบสารละลายเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกเรียบร้อยแล้วจึงนำไปใช้ในการจับไอออนของเหล็กในน้ำที่ความเข้มข้น 100 ppm จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่าความเข้มของแสงที่ส่องผ่านสารตัวอย่าง โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานที่ความเข้มข้น 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 ppm และนำไปวัดค่าความเข้มของแสงที่ส่องผ่านนำมาสร้างกราฟมาตรฐานดังรูปที่ 4.13.1 จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างที่ผ่านการกรองมาวัดค่าความเข้มของแสงที่ส่องผ่านโดยสารละลายโลหะหนักของเหล็กนั้นมีค่าความเข้มของแสงที่ส่องผ่านอยู่ที่

69.149 เปอร์เซ็นต์ เมื่อคำนวณปริมาณเหล็กที่มีในสารละลายพบว่ามีความเข้มข้นลดลงไปโดยเหลือเท่ากับ 54 ppm



รูปที่ 4.13.1 กราฟมาตรฐานของสารละลายเหล็ก

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่นำโลหะอลูมิเนียมที่มีราคาถูกมาสร้างเป็นอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์เมมเบรนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวดักจับไอออนโลหะหนักของ แมงกานีส, เหล็ก, นิกเกิลและทองแดงในน้ำ ซึ่งเป็นการลดการนำเข้าเมมเบรนที่มีราคาแพงจากต่างประเทศและสามารถสร้างองค์ความรู้ในการสังเคราะห์เมมเบรนที่มีราคาถูกลงได้ ซึ่งสามารถสร้างรายได้ให้กับประเทศอีกทางหนึ่งด้วย โดยในการสังเคราะห์อโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์เมมเบรนด้วยวิธีการอโนไดซ์เซชันนั้นได้มีการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสร้างเมมเบรนที่มีรูพรุนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตามที่ต้องการ โดยมีการศึกษาผลของเวลาในการทำอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง, ผลของเวลาในการทำอโนไดซ์ครั้งที่สอง, ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำอโนไดซ์, ผลของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำอโนไดซ์, ผลของชนิดกรดในกระบวนการกำจัดชั้นออกไซด์, ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุน, ผลของเวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุนจากผลการศึกษาผลการทดลองได้สภาวะที่เหมาะสมในการสร้างเมมเบรนสรุปได้ดังตารางที่ 5.1 เมื่อนำตัวกรองที่สังเคราะห์ได้ไปใช้ในการกำจัดไอออนของโลหะหนักพบว่าค่าความเข้มข้นของโลหะหนักลดลงจาก 100 ppm เหลือ 54 ppm

ตารางที่ 5.1 ตารางสรุปสภาวะที่ใช้ในการสร้างตัวกรองของอโนดิกอลูมิเนียมออกไซด์

| เงื่อนไขการทดลอง | สภาวะที่ใช้ในการทดลอง |
|------------------------------------|-------------------------|
| ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการขจัดผิว | 10 โวลต์ |
| เวลาที่ใช้ในการขจัดผิว | 5 นาที |
| อุณหภูมิที่ใช้ในการขจัดผิว | 25 องศาเซลเซียส |
| จำนวนครั้งในการทำอโนไดซ์ | 2 ครั้ง |
| เวลาในการทำอโนไดซ์ครั้งที่หนึ่ง | 4 ชั่วโมง |
| เวลาในการทำอโนไดซ์ครั้งที่สอง | 48 ชั่วโมง |
| อุณหภูมิที่ใช้ในการทำอโนไดซ์ | 5 องศาเซลเซียส |
| ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทำอโนไดซ์ | 40 โวลต์ |
| ชนิดกรดในกระบวนการกำจัดชั้นออกไซด์ | กรดฟอสฟอริกผสมกรดโครมิก |
| อุณหภูมิที่ใช้ในการขยายรูพรุน | 40 องศาเซลเซียส |
| เวลาที่ใช้ในการขยายรูพรุน | 10 นาที |
| ความเข้มข้นของกรดฟอสฟอริก | 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก |

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทาสีพ็อกซีบริเวณรอบต่อระหว่างตัวอย่างกับขั้วเพื่อป้องกันขั้วโคนสารละลายกัด
2. อิพ็อกซีที่ใช้ในการทาบริเวณรอยต่อระหว่างชิ้นตัวอย่างกับขั้วควรมีความสามารถในการทนต่อสารเคมีได้ดี
3. ในขั้นตอนการขัดผิวด้วยกระดาษไฟฟ้าควรติดตั้งตัวอย่างให้ขนานกับขั้ว เพื่อที่ตัวอย่างหลังทำการขัดผิวเสร็จจะเรียบทั่วทั้งตัวอย่าง
4. ในขั้นตอนการทำความสะอาดตัวอย่างหลังจากทำการขัดผิวด้วยกระดาษไฟฟ้าเสร็จสิ้นแล้วจะได้ตัวอย่างที่มีผิวเรียบและมันวาว เมื่อทำความสะอาดโดยการอัลตราโซนิคในน้ำปราศจากไอออน เมื่อเสร็จควรรินน้ำออกทันที เพราะว่า จะสามารถเกิดออกไซด์ของอลูมิเนียมได้โดยจะมีลักษณะเป็นจุดสีขาวบนชิ้นตัวอย่าง
5. ในการทำตัวอย่างให้แห้ง ก่อนนำไปทำเอโนโดซ์ ไม่ควรเช็ดด้วยกระดาษทิชชู ควรเป่าให้แห้งเพื่อไม่ให้ตัวอย่างมีรอยขีดข่วน หรือ ใช้กระดาษทิชชูซับแทนการเช็ด
6. การทำเอโนโดซ์ควรจุ่มตัวอย่างลงไปนในสารละลายทั้งชิ้นงานเพื่อป้องกันการเกิดรอยต่อระหว่างอุณหภูมิบริเวณภายนอกและในสารละลาย
7. ในขั้นตอนการลอกแผ่นเมมเบรนออก เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้ นั้นมีความบางจึงทำให้มีปัญหา ในขั้นตอนการลอก ดังนั้นในการลอกแผ่นช่วงแรกควรใช้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงในระยะเวลาสั้น จากนั้นให้ปรับลดลงมาเพื่อให้สามารถแผ่นเมมเบรนนั้นสามารถหลุดออกได้ทั้งแผ่น

เอกสารอ้างอิง

- [1] นพ.วิวัฒน์ เอกบูรณะวัฒน์. 2555. **Manganese**. [Online].
Available : http://www.summacheeva.org/index_thaitox_manganese.htm.
- [2] พญ.สิทธิธีรารักษ์ ชโรเตอร์. 2555. **Iron**. [Online].
Available : http://www.summacheeva.org/index_thaitox_iron.htm.
- [3] นพ. สิริวิชญ์ เดชธรรม. 2555. **Nickel**. [Online].
Available : http://www.summacheeva.org/index_thaitox_nickel.htm.
- [4] ศูนย์ข้อมูลพิษวิทยา. **ความเป็นพิษของทองแดง**. [Online].
Available : http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_1_001c.asp?info_id=296.
- [5] Yasuhide Y., Masatoshi Y., Sachio Y., Takashi S.. "Photocatalytic ZnO films prepared by anodizing" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 442, 2008. pp. 1-3.
- [6] Park Y.-J., Shin K.-H., Song H.-J. "Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate" **Applied Surface Science**, vol. 253, Jan. 2007. pp. 6013–6018.
- [7] Lu Q., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Masheder D., Habazaki H., Shimizu K. "Anodic film growth on tantalum in dilute phosphoric acid solution at 20 and 85 °C" **Electrochimica Acta**, vol. 47, 2002. pp. 2761-2767.
- [8] Santos A., Formentín P., Ferré-Borrull J., Pallarès J., Marsal L.F. "Nanoporous anodic alumina obtained without protective oxide layer by hard anodization" **Materials Letters**, vol. 67, Oct. 2012. pp. 296–299.
- [9] Chung C.K., Liao M.W., Chang H.C., Lee C.T. "Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization" **Thin Solid Films**, vol. 520, Aug. 2011. pp. 1554–1558.
- [10] Jagminasa A., Bigeliene D., Mikulskas I., Tomasiunas R. "Growth peculiarities of aluminum anodic oxide at high voltages in diluted phosphoric acid" **Journal of Crystal Growth**, vol. 233, Jul. 2001. pp. 591–598.
- [11] Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Y., Chupakhina E. A. "Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO₃ Solutions" **Inorganic Materials**, vol. 39, 2003. pp. 50–56.

- [12] Wojciech J.S., Marta M.-D., Malgorzata N., Tomasz C. "Fast Fourier transform based arrangement analysis of poorly organized alumina nanopores formed via self-organized anodization in chromic acid" **Materials Letters**, vol.117, 2014. pp. 69–73.
- [13] Bensalah W., Feki M., Weryand M., Ayedi H.F. "Thick and Dense Anodic Oxide Layers Formed on Aluminum in Sulphuric Acid Bath" **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 26(2), 2010. pp. 113-118.
- [14] Chung C.K., Chang W.T., Liao M.W., Chang H.C. "Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature" **Thin Solid Films**, vol. 519, 2011. pp. 4754–4758.
- [15] Masuda H. "Replication of Honeycomb Structures of Anodic Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Alumina" **Science**, vol. 268, 1995. pp. 1466.
- [16] Chung C.K., Liao M.W., Khor O.K., Chang H.C. "Enhancement of pore size distribution in one-step hybrid pulse anodization of aluminum thin films sputtered on Si substrates" **Thin Solid Films**, vol. 544, 2013. pp. 374–379.
- [17] Nasirpouri F., Abdollahzadeh M., Almasi M.J., Parvini-Ahmadi N. "A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation" **Current Applied Physics**, vol. 9, 2009. pp. 91–94.
- [18] Imam M. A., Moniruzzaman M., Mamun M. A. 2011. "ANODIZING OF ZINC FOR IMPROVED SURFACE PROPERTIES" Paper 086 18th International Corrosion Congress 2011.
- [19] Lee W.-J., H. Smyrl W. "Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application" **Current Applied Physics**, vol. 8, 2008. pp. 818–821.
- [20] Huang X., Liu Z. "Growth of titanium oxide or titanate nanostructured thin films on Ti substrates by anodic oxidation in alkali solutions" **Surface & Coatings Technology**, vol. 232, 2013. pp. 224–233.
- [21] Suneesh P.V., Chandhini K., Ramachandran T., Nair B.G., Satheesh Babu T.G. "Tantalum oxide honeycomb architectures for the development of a non-enzymatic glucose sensor with wide detection range" **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 50, 2013. pp. 472–477.

- [22] Xian-feng L., Dong C., Zhe C., Yi W., Ming-liang W., Nai-heng M., Hao-wei W. "Stability of nanopore formation in aluminum anodization in oxalic acid" **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, vol. 22, 2012. pp. 105-109.
- [23] Kima Y., Junga B., Leea H., Kimb H., Leeb K., Park H. "Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide" **Sensors and Actuators B**, vol. 141, 2009. pp. 441-446.
- [24] Tasaltın N., Öztürk S., Kılınc N., Yüzer H., Öztürk Z. Z. "Fabrication of Pd-Fe nanowires with a high aspect ratio by AAO template-assisted electrodeposition" **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, 2011. pp. 3894-3898.
- [25] Ji L., Huang K., Li Y., Wu Z., Kang J. "Large-area self-ordered aluminium sub-micrometre dot arrays prepared by electropolishing on polycrystalline aluminium at constant current" **Corrosion Science**, vol. 53, 2011. pp. 2914-2917.
- [26] Yu C.U., Hu C.C., Bai A., Yang Y.F. "Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design" **Surface & Coatings Technology**, vol. 201, 2007. pp. 7259-7265.
- [27] Grzegorz D. S., Wojciech J. S. "Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures" **Electrochimica Acta**, vol. 54, 2009. pp. 3683-3691.
- [28] Stepniowski W. J., Norek M., Michalska-Domanska M., Bombalska A., Nowak-Stepniowska A., Kwasny M., Bojar Z. "Fabrication of anodic aluminum oxide with incorporated chromate ions" **Applied Surface Science**, vol. 259, 2012. pp. 324-330.
- [29] Ren Y., Zhang K. "How structure changes in fabrication of large size ordered anodic alumina film" **Materials Letters**, vol. 63, 2009. pp. 1925-1927.
- [30] Zhang R., Jiang K., Ding G. "Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid" **Thin Solid Films**, vol. 518, 2010. pp. 3797-3800.
- [31] Khan Kasi A., Khan Kasi J., Afzulpurkar N., Bohez E. "Continuous Voltage Detachment and Etching (CVDE) Technique for Fabrication of Nano-Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membrane" **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, vol. 4, 2012. pp. 1-7.

- [32] Erdogan P., Yuksel B., Birol Y. "Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process" **Applied Surface Science**, vol. 258, 2012. pp. 4544–4550.
- [33] Choi D.H., Lee P.S., Hwang W., Lee K.H., Park H.C. "Measurement of the pore sizes for anodic aluminum oxide (AAO)" **Current Applied Physics**, vol. 6S1, 2006. pp. e125–e129.
- [34] Cui J., Wua Y., Wang Y., Zheng H., Xu G., Zhang X. "A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes" **Applied Surface Science**, vol. 258, 2012. pp. 5305–5311.
- [35] Lee C.H., Chiang C.L., Liu S.J. "Electrospun nanofibrous rhodanine/polymethylmethacrylate membranes for the removal of heavy metal ions" **Separation and Purification Technology**, vol. 118, 2013. pp. 737–743.
- [36] Song J., Kong H., Jang J. "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles" **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 359, 2011. pp. 505–511.
- [37] Cui L., Wang Y., Gao L., Hu L., Yan L., Wei Q., Du B. "EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property" **Chemical Engineering Journal**, vol. 281, 2015. pp.1–10.
- [38] นางสาวณัฐชิตา สายชุมดี. การวิเคราะห์โลหะหนักในน้ำเสียโดยการใช้เครื่อง AAS. [Online]. Available : www2.diw.go.th/Research/เอกสารเผยแพร่/เครื่องAAS.pdf
- [39] David L. Zellmer. **The Modular Zoo**. [Online]. Available : <http://zimmer.csufresno.edu/~davidz/Chem106/ModZoo/ModZoo.html>
- [40] Gandhi M.K. **Types of Light Sources in AAS**. [Online]. Available : <http://lab-training.com/2013/05/08/types-of-light-sources-in-aas/>
- [41] พันธุ์ทิพย์ ธรสาธิตกุล. **Atomic Absorption Spectrophotometer AAS**. [Online]. Available : <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/item/137-atomic-absorption-spectrophotometer-aas.html>

[42] Hitachi. **Atomization Method**. [Online].

Available : http://www.hitachi-hitec.com/global/science/aas/aas_basic_6.html

[43] Mercury Instruments. **Atomic absorption spectrometry technology**. [Online].

Available : <http://www.mercury-instrumentsusa.com/Technology.html>

[44] Song J., Kong H., Jang J. "In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 632, 2009. pp. 139-142.

[45] Han X.Y., Shen W.Z. "Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 655, 2011. pp. 56–64.

[46] Khan Kasi J., Khan Kasi A., Afzulpurkar N., Hasan M., Pratontep S., Poyai A. "Fabrications of Three Dimensional Anodic Aluminum Oxide Micro Shapes" **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, vol. 4, 2012, pp. 1–7.

[47] Vojkuvka L., Santos A., Pallarès J., Ferré-Borrulla J., Marsal L.F., Celis J.P. "On the mechanical properties of nanoporous anodized alumina by nanoindentation and sliding tests" **Surface & Coatings Technology**, vol. 206, 2012, pp. 2115–2124.

[48] Belwalkar A., Grasing E., Van Geertruyden W., Huang Z., Misiolek W.Z. "Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes" **Journal of Membrane Science**, vol. 319, 2008, pp. 192–198.

[49] Liu Y., Wang H.H., Indacochea J.E., Wang M.L. "A colorimetric sensor based on anodized aluminum oxide (AAO) substrate for the detection of nitroaromatics" **Sensors and Actuators B**, vol. 160, 2011, pp. 1149–1158.

[50] Kang B., Yeo U., Yoo K.-H. "Anodized aluminum oxide-based capacitance sensors for the direct detection of DNA hybridization" **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 25, 2010, pp. 1592–1596.

[51] Almasi Kashi M., Ramazani A., Abbasian H., Khayyatian A. "Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization" **Sensors and Actuators A**, vol. 174, 2012, pp. 69–74.

- [52] Zhang Y., Jun Son S., Ju H. “Anodized aluminum oxide membranes of tunable porosity with platinum nanoscale-coating for photonic application” **Current Applied Physics**, vol. 12, 2012, pp. 1561-1565.
- [53] Choi J., Joong Kim S., Lee J., Hoon Lim J., Cheon Lee S., Ja Kim K. “Controlled self-assembly of nanoporous alumina for the self-templating synthesis of polyaniline nanowires” **Electrochemistry Communications**, vol. 9, 2007, pp. 971–975.
- [54] Mortimer A., Michael W. D. **Photomultiplier Tubes**. [Online].
Available : <http://www.olympusmicro.com/primer/digitalimaging/concepts/Photomultipliers>
- [55] Wikipedia. **Ultraviolet–visible spectroscopy**. [Online]
Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy

ประวัติผู้เขียน

| | |
|------------------|---|
| ชื่อ-นามสกุล | นาย จามิกร จาคโต |
| วัน เดือน ปีเกิด | 1 ตุลาคม 2532 |
| ที่อยู่ | 1010/2 ม.2 ต.เหนือคลอง อ.เหนือคลอง จ.กระบี่ 81130 |
| ประวัติการศึกษา | - ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนอำมาตย์พานิชนุกูล จังหวัดกระบี่ - ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เครื่องมือวิเคราะห์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระ จอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง |

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] **J. Jadto**, S. Porntheeraphat, S. Pratontep, A. Eiad-ua, "Effect of anodization process on morphology of nickel coating materials", *Advanced Materials Research* Vol. 802 (2013) pp 114-118.
- [2] **J. Jadto**, S. Porntheeraphat, S. Pratontep, A. Eiad-ua, "Fabrication of nanoporous anodic aluminum oxide by two-step anodization", *Proceeding of JCREN* (2013).
- [3] **J. Jadto**, A. Supatti, A. Eiad-ua, "Morphology and Mechanical Properties of Anodic Aluminum Oxide by Chemical Etching Solution", *Proceeding of PACCON* (2014), pp.453-456.
- [4] P. Choksumlitpol, P. Sumtong, C. Mangkornkarn, **J. Jadto**, A. Eiad-ua, "Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide", *Proceeding of JCREN* (2014).
- [5] **J. Jadto**, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Pore development of nanoporous anodic aluminum oxide in growth process", *Proceeding of PACCON* (2015), pp. 776-779.

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] J. Jadto, S. Porntheeraphat, S. Pratontep, A. Eiad-ua, "Effect of anodization process on morphology of nickel coating materials", International Conference on Engineering Applied Sciences and Technology (ICEAST 2013).
- [2] J. Jadto, S. Porntheeraphat, S. Pratontep, A. Eiad-ua, "Fabrication of nanoporous anodic aluminum oxide by two-step anodization", Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2013).
- [3] J. Jadto, A. Eiad-ua, "Influence of anodizing parameters on morphology of nanoporous anodic aluminum oxide", International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (GTSNN2014).
- [4] J. Jadto, A. Supatti, A. Eiad-ua, "Morphology and Mechanical Properties of Anodic Aluminum Oxide by Chemical Etching Solution", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2014).
- [5] J. Jadto, P. Sumtong, P. Choksumlitpol, C. Mangkornkarn, A. Eiad-ua, "Effect of Electro-polishing Process on Surface Morphology of Anodic Aluminum Oxide in Second Step Anodized", 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8).
- [6] P. Choksumlitpol, P. Sumtong, C. Mangkornkarn, J. Jadto, A. Eiad-ua, "Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide", Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014).
- [7] J. Jadto, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Pore Development of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide in Growth Process", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2015).

Effect of anodization process on morphology of nickel coating materials

Jameekorn Jadto^{1,a}, Supanit Pontheeraphat^{2,b}, Sirapat Pratontep^{1,c}
and Apiluck Eiad-ua^{1,d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok, Thailand

²National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani, Thailand

^apotawizard@hotmail.com, ^bsupanit.pontheeraphat@nectec.co.th, ^ckpsirapat@gmail.com,
^dkeapiluc@kmitl.ac.th

Keywords: Chemical etching, Phosphoric acid, Anodization, Electroplating

Abstract. In this article we address the process perspective of anodization for fabrication of nickel coating materials. In this work, we also report the mechanical properties and morphology of coating materials with various parameters. We investigated the effect of temperature and plating time with 0.3 (A/cm²) of current density. Light microscopes, Scanning Electron Microscopy and Hardness tester were used to confirm morphology and hardness of target object, respectively. In general it was observed that anodization process also affected on properties of target object. The hardness of target object with anodization process will be increased in first period and slightly decreased with high temperature and longer plating time. The chemical etching treatment had an impact on the morphological features of the AAO templates lead to morphological features of nickel coating materials.

Introduction

Film coating technology is widely used in many applications to improve corrosion and/or abrasion resistance. Many methods have been investigated such as, Micro-arc oxidation [1], Hot dipping [2], Electroless plating [3-4] and Electroplating [5]. Among various surface coating treatments, electrochemical plating was considered to be a relatively effective choice, as it can provide metal coatings that have the desired properties of good corrosion and wear resistance, solder ability, electrical conductivity or decorative appearance. Electroplating is widely used in industrial such as automotive industry, hand tools, household items. Because of it can be coated with a material such as chromium, nickel and etc. Nickel electroplating is one of the most widely used surface finishing processes for decorative, engineering and electroforming applications [6-11]. Significant amount of works have been done with electro-deposition technology for its admitted advantage. It is easy to operate and low cost [12].

Alumina is an attractive material for the fabrication nanostructure. Anodic aluminium oxide (AAO) has interest due to its highly ordered porous structures, considerable stability and cost effectiveness. The typical fabrication process is performed by anodization with supplying a positive dc bias on Al plate in sulfuric acid [13], phosphoric acid [14], nitric acid [15] oxalic acid [16] and etc. AAO forms hexagonally arranged arrays of nanopores like a honeycomb, highly porosity, large surface area and corrosion resistance. AAO templates can be obtained easily by a two-step electrochemical anodization process of aluminum sheet was anodized in some electrolytes [13-16]. The diameter of the pores, the pore density and the thickness of the AAO template can be controlled by changing their anodization conditions, such as anodization voltage, types of electrolyte acids, temperature of the electrolyte solution, etc. However, studies on the effect of anodization to open the pores of Al substrate by applying a voltage pulse in special solution. This method is a result in AAO with complete through-hole morphology in a fast, environmental-friendly and cost-effective way.

The main goal of the paper is to fabricate AAO template for improve film coating technology. The results of one-step of mild anodization could provide a convenient process for synthesis of nanoporous AAO. We aim to demonstrate the effect of anodization process on fabrication nickel coating materials.

Experimental and methodology

The first-step of anodization process and/or chemical etching treatment was employed to produce AAO template for fabricated of nickel coating material via electroplating method. Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Hardness tester were used to characterize the surface morphology and hardness of nickel coated materials.

Nickel sulfate, nickel chloride, boric acid, oxalic acid, absolute ethanol, perchloric acid, phosphoric acid were analytical grade. Fabrication route of nickel coating material is shown in Fig. 1. Aluminum plate was mechanically polished by sandpaper, ultrasonically cleaned in acetone and deionized (DI) water for 10 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid and ethanol for 5 min. Temperature during electro-polishing was kept constant at 25°C. After electro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water. Nickel coating was prepared by using a Watts-type bath [17] containing 300 g/l nickel sulfate ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 50 g/l nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and 50 g/l boric acid (H_3BO_3). A nickel sheet of 99.99% purity was used as anode. Aluminum plate used as cathode (substrate) materials. Electroplating conditions were done at temperature (40, 50 and 60 °C) with 30 min of plating time and plating time (30, 60 and 120 min) with 50 °C of temperature for 0.3 (A/cm^2) of current density, respectively. Next, we add a process of anodization and/or chemical etching treatment. The anodization experiment was carried in homemade setup as shown in Fig. 2. It has strong cooling coil and magnetic stirrer to maintain electrolyte temperature, concentration and flow. The Al sheet was attached to the anode and lead sheet was used as cathode. The anodization was done at 5 °C, 40 V for 4 hr. The electrolyte used in anodization was 0.3 M oxalic acid. After anodization the alumina layer formed at surface, was cleaned again in deionized water for 2 min by ultrasonic. Finally, first-step of anodization experiment was performed to identify the effect of chemical etching treatment on the feature of the AAO template. It was carried in phosphoric acid for 10 min at 35°C.

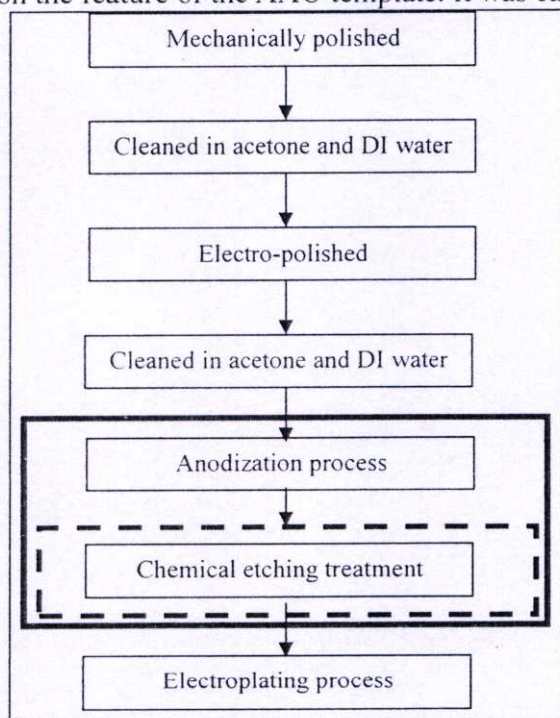


Figure. 1 Fabrication of nickel coating material.

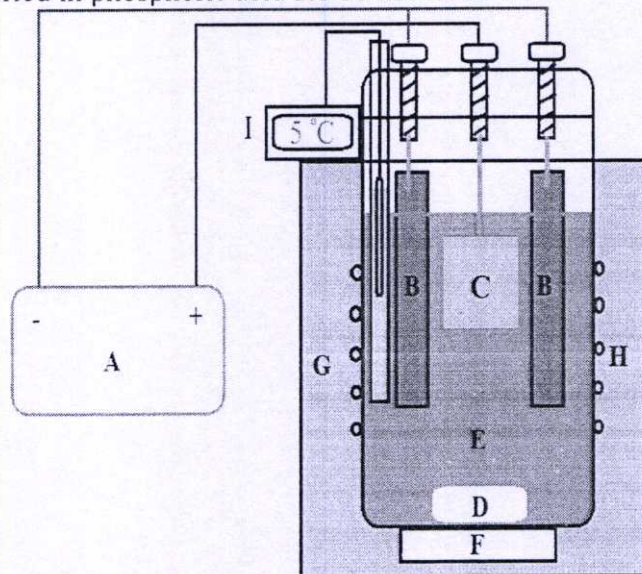


Figure. 2 Anodization experiment: A) power supply, B) lead sheet, C) aluminum, D) magnetic bar, E) oxalic acid, F) magnetic stirrer, G) insulator, H) copper coil, I) digital thermometer.

Result and Discussion

In this section we present the results in three sub-sections. The first sub-section presents the effect of temperature and plating time for fabrication of nickel coating material. The second sub-section presents the address the AAO process for fabrication of nickel coating material. Finally, the third sub-section presents the effect of chemical etching treatment on the feature of AAO template.

Fig. 3 shows the images of surface morphology of nickel electroplating (with 10x magnification) fabricated by applying different temperature and plating time. With the increase of temperature and plating time, the color was gradually dark. It is due to that the heat generated from the fabrication process led to color changed. This phenomenon is reflected in an abrupt increase in the temperature and plating time.

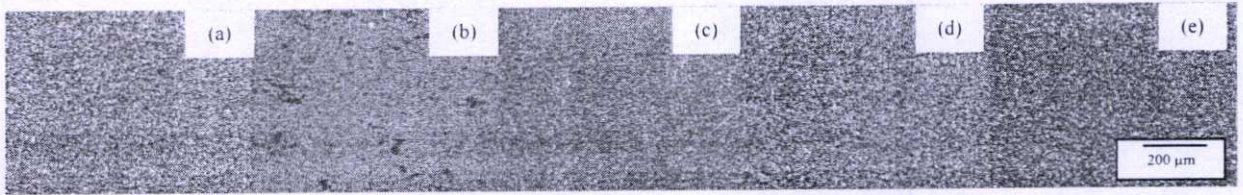


Figure. 3 AFM image of nickel electroplating (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C with 30min, (d) 60 min, (e) 120 min with 50°C.

Fig. 4 and Fig. 5 show the effect of the temperature and plating time on the hardness of nickel electroplating, respectively. With the increase of temperature, the hardness has slightly increased from 520, 689 and 714 MPa, respectively. While, with the increase of plating time, the hardness has gradually increased from 520, 1262 and 1517 MPa, respectively. It is due to the thermal effect, which led to the growth of film thickness. It was generally observed that higher metal layer thickness was obtained from higher value of temperature and plating time.

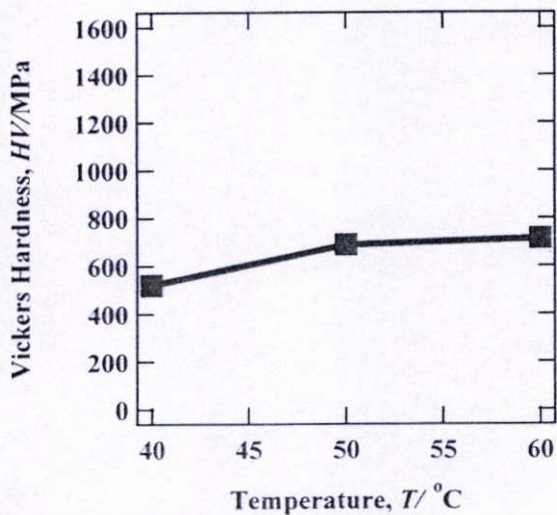


Figure. 4 Hardness of nickel electroplating: (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C with 30 min.

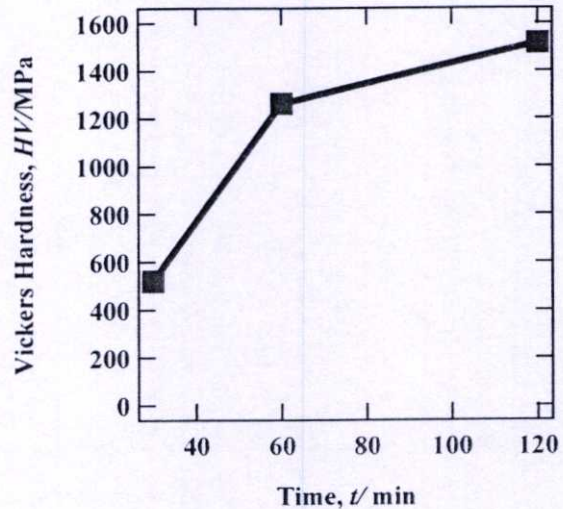


Figure. 5 Hardness of nickel electroplating: (a) 30min, (b) 60min, (c) 120min with 50°C.

Fig. 6 shows the images of surface morphology of AAO nickel electroplating (with 10x magnification) fabricated by applying different temperature and plating time. It can be seen that a circular nickel feature is gathered on the surface of aluminum plate. With the increase of temperature and plating time, the nickel deposition has slightly larger. This is because of the heat generated from the fabrication process led to the high reaction rate.



Figure. 6 AFM image of AAO nickel electroplating (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C with 30min, (d) 60 min, (e) 120 min with 50°C.

Fig. 7 and Fig. 8 show the effect of the temperature and plating time on the hardness of AAO nickel electroplating, respectively. With the increase of temperature and plating time, the hardness has slightly increased from 635, 804, 843 MPa and 635, 975, 1010 MPa, respectively. It is due to the thermal effect, which led to the growth of film thickness. It is clear that the temperature and plating time has a large effect on the morphology and hardness. Consequently, how to prevent the nickel gather is a key in fabricating anodic aluminum oxide.

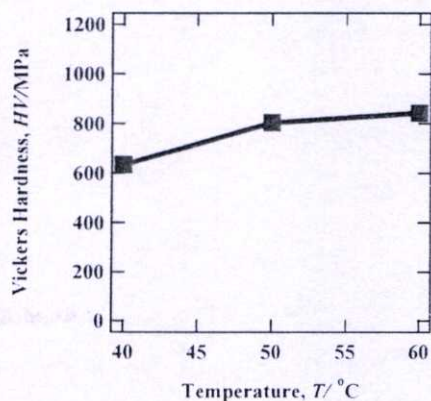


Figure. 7 Hardness of AAO nickel electroplating: (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C with 30min.

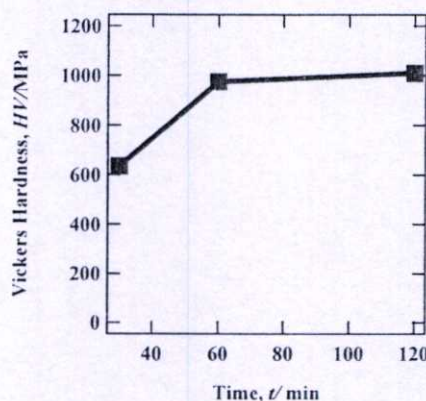


Figure. 8 Hardness of AAO nickel electroplating: (a) 30min, (b) 60min, (c) 120min with 50°C.

Fig. 9 shows the images of nickel electroplating with different technique. The morphology in fig. 9(a) is a flat surface, while morphology in fig 9(b) is a circular nickel gather on the surface. To prevent cluster of nickel gather, chemical etching treatment can be used. After chemical etching AAO, it can be seen the flat surface in fig 9(c). The images taken from the surface of the oxide layer suggest that chemical etching treatment has an important effect on the morphology of AAO template. AAO template without chemical etching treatment does not suffice to facilitate pore formation and pore enlargement since the aluminum oxides produced in the first-step of anodization cannot be removed at all. The effect of etching treatment on the feature of AAO template by FESEM micrograph is shown in fig 9(d). The top view of AAO template shows the homogeneous pore growth. The quality of AAO template produced under this condition is of remarkable quality particularly after it is submitted to the pore enlargement treatment and attests to offer adequate quality for the fabrication of nanopore for nickel coated material.

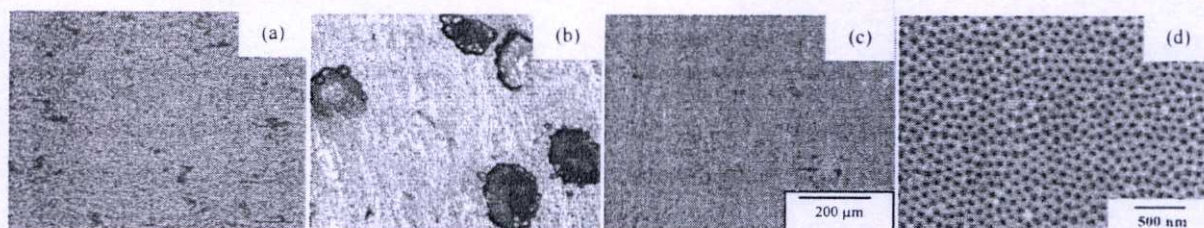


Figure. 9 Image of nickel electroplating: (a) Aluminum plate, (b) AAO, (c) Chemical etching AAO, (d) FESEM image of Chemical etching AAO.

Summary

This research successfully improved the mechanical properties of aluminum plate by electroplating process. The growth rate of the film thickness and hardness are strongly related with the temperature and plating time. Anodization process have affected on the nickel electroplating. The chemical etching treatment had a greatest impact on the morphological features of the AAO templates with one-step anodization process. The underline issue in this respect is that the etching cycle must be employed with a consideration of the anodization process. Chemical etching treatment will be used to develop nanostructures for the multiple applications in the near future.

Acknowledgment

The authors sincerely thank to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

- [1] L. Lu, D. Shen, J. Zhang, J. Song, L. Li, Evolution of micro-arc oxidation behaviors of the hot-dipping aluminum, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 4144–4150.
- [2] P. Haoping, S. Xuping, L. Zhi, W. Jianhua, W. Changjun, T. Hao, L. Xiaofeng, Synergistic effect of Cu and Si on hot-dipping galvalume coating, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2012) 4329–4334.
- [3] T. Siwach, O. Masahiro, Electroless nickel plating on polypropylene via hydrophilic modification and supercritical carbon dioxide Pd-complex infusion, *J. of Supercritical Fluids*. 69 (2012) 117–123.
- [4] K. B. Vijaya, T. Harjyoti, U. Ramgopal, K P. Mihir, Effect of process parameters on electroless plating and nickel-ceramic composite membrane characteristics, *Desalination*. 268 (2011) 195–203.
- [5] A. D. George, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc. (2010) 79-80.
- [6] N. V. Mandich, H. Geduld, Understanding and Troubleshooting Decorative Nickel Electroplating Systems-Part I: Introduction and Brightness Problems, *Metal finishing*. (2002) 83-91.
- [7] S. Fumitaka, K. Keisuke, N. Yuzuru, K. Koichi, S. Yuishi, Nickel Electroplating Bath Using Malic Acid as a Substitute Agent for Boric Acid, *Metal finishing*. (2007) 34-40.
- [8] D. Tadashi, M. Kazunari, Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute. (2004).
- [9] L.S. Donald, *Electroplating Nickel/Chromium for the Automotive Industry*, Metal finishing. (1997).
- [10] W. Sheng-Chang, J. W. Wen-Cheng, Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite, *Materials Chemistry and Physics*. 78 (2003) 574–580.
- [11] Z. Abdel-Hamid, Materials Science Communication Improving the throwing power of nickel electroplating baths, *Materials Chemistry and Physics*. 53 (1998) 235-238.
- [12] W. Chao, Z. Yunbo, R. Weili, L. Zuosheng, R. Zhongming, J. Jing, J. Airong, Effects of parallel magnetic field on electrocodeposition behavior of Ni/nanoparticle composite electroplating, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 5649–5654.
- [13] W. Bensalah1, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, Thick and Dense Anodic Oxide Layers Formed on Aluminum in Sulphuric Acid Bath, *J. Mater. Sci. Technol*. 26(2) (2010) 113-118.
- [14] R. Zhang, K. Jiang, G. Ding, Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 3797–3800.
- [15] N. M. Yakovleva, L. Anicai, A. N. Yakovlev, L. Dima, E. Ya. Khanina, E. A. Chupakhina, Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO₃ Solutions, *Inorganic Materials*. 39 (2003) 50–56.
- [16] J. Zhang, J. E. Kielbasa, D. L. Carroll, Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis, *Materials Chemistry and Physics*. 122 (2010) 295–300.
- [17] C. Tso-Fu Mark, S. Masato, Function and mechanism of supercritical carbon dioxide emulsified electrolyte in nickel electroplating reaction, *Surface & Coatings Technology*. 205 (2011) 3890–3899.

Advances in Material Science and Technology

10.4028/www.scientific.net/AMR.802

Effect of Anodization Process on Morphology of Nickel Coating

10.4028/www.scientific.net/AMR.802.114

Fabrication of nanoporous anodic aluminum oxide by two-step anodization

Jameekorn Jadto¹, Supanit Porntheeraphat², Sirapat Pratontep¹ and Apiluck Eiad-ua*¹

1 College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), 1 Soi Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

2 National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), 111 Thailand Science Park, Pathumthani 12120, Thailand

* Corresponding author: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract

Morphological features of nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) templates fabricated by two-step anodization under different conditions were investigated. The results revealed typical correlations of the anodic aluminum oxide nanopore geometry with operating conditions. Morphology of AAO nanopore was examined using Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). Results showed that increasing the voltage and temperature improves the pore features while an increase in the time has no effect. The pore sizes were ranging from 45-70 nm. It was found that the pore size increased in direct proportion with the applied voltage and temperature. Moreover, an optimal experimental condition where chromate ion are being successfully consolidated into the AAO, have been determined. This makes it possible to directly use for membranes applications. For more detail will also be discussed.

1. Introduction

In recent years, anodic aluminum oxide (AAO) has attracted considerable attention due to its potential use in a field of nanotechnology, its pore size is typically in a nanometer scale. Anodic aluminum oxide is the oxide of aluminum, it can be fabricated by anodization process. Anodization firstly use in the industry to prevent corrosion of the aircraft, it can be protect aluminium components from corrosion and mechanical damage. The anodization makes up the solution such as sulfuric acid (H_2SO_4) [1], phosphoric acid (H_3PO_4) [2], nitric acid (HNO_3) [3] oxalic acid ($H_2C_2O_4$) [4] and etc. It can be used to a variety of examples such as titanium, magnesium, zinc, tantalum and etc. AAO nanoporous formed looks like a honeycomb. AAO have nanoporous, highly porosity, large surface area and corrosion resistance. The pore diameter of AAO can be controlled by varying the anodizing condition and chemical etching process. The initial pore size of AAO depends on the acid solution used in the anodization process. The pore size of AAO is increased by the anodization process, because the various properties of the AAO film depend on the pore size. Anodization process conditions as one-step anodized [5], two-step anodized [6], mild anodized [7] and hard anodized [5, 8]. Mild anodized operate at low voltage, hard anodized operate at high voltage. Anodic aluminum oxide used in a wide range of application such as colorimetric sensor [9], photonic [10], sensors for the detection of DNA hybridization [11], humidity sensors [12], template [13]. The effect of the anodization process on the morphology of anodic aluminum oxide such as temperature, voltage and anodization time has been investigated. We expect to find the optimization conditions for anodization process.

2. Experimental

2.1 Prepare aluminum plate

Oxalic acid, absolute ethanol and chromium oxide were purchased from CARLO ERBA Co. Ltd., perchloric acid purchased from Ajax Finechem Pty. Ltd. Phosphoric acid purchased from Merck. The process of anodization is as followed. Aluminium 6061 plate was mechanically polished by sandpaper, ultrasonically cleaned in acetone and deionized (DI) water for 10 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid and ethanol for 5 min. Temperature and voltage during electro-polishing was kept constant at 25°C and 19v. After electro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water for 5 min.

2.2 Anodization process

The anodization process was carried in anodization experiment as shown in **Fig.1**. It has strong cooling coil and magnetic stirrer to maintain electrolyte temperature, concentration and flow. The Al sheet was attached to the anode and lead sheet was used as cathode. The first-step anodization have condition show in **Table1**. The electrolyte used in anodization was 0.3 M oxalic acid. After anodization the alumina layer formed at surface, Chemical etching used to remove alumina layer from first step anodized. Etching process was carried in 6 wt% phosphoric acid (H_3PO_4) and 2 wt% chromic acid (H_2CrO_4) for 2 hr at 75°C. The second step of anodization have same condition in first step anodized show in **Table1**.

Table 1. Anodization conditions

| First step anodized | Second step anodized |
|---------------------|----------------------|
| 5°C 40v. 2hr | 5°C 40v. 8hr |
| 15°C 40v. 2hr | 15°C 40v. 8hr |
| 25°C 40v. 2hr | 25°C 40v. 8hr |
| 5°C 20v. 2hr | 5°C 20v. 8hr |
| 5°C 60v. 2hr | 5°C 60v. 8hr |
| 5°C 40v. 2hr | 5°C 40v. 4hr |

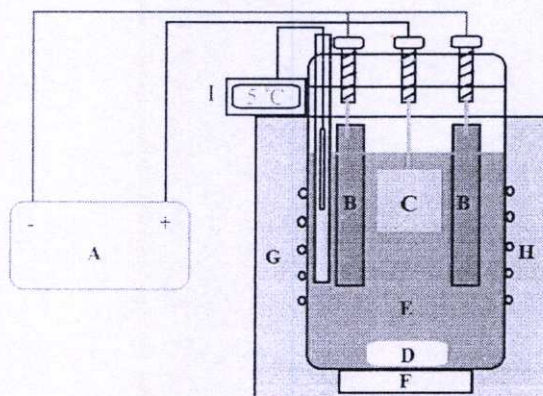


Fig.1 Anodization experiment: A) power supply, B) lead sheet, C) aluminum, D) magnetic bar, E) oxalic acid, F) magnetic stirrer, G) insulator, H) copper coil, I) digital thermometer

3. Results and Discussion

Surface morphology of nanoporous anodic aluminum oxide on aluminum substrate was observed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). Fig. 2 show the top-view FE-SEM images of two step anodization at 40v for 8 hr but different anodizing temperatures from 5, 15 and 25°C. We notice that higher temperature does accelerate the chemical dissolution, resulting in the pore broadening from 45, 55 and 65 nm, respectively. In the present study, the porous structure appeared different depending on anodization temperature. Nevertheless, the regularity of the pore arrangement has not been disturbed and keeping a hexagonal close packing structure.

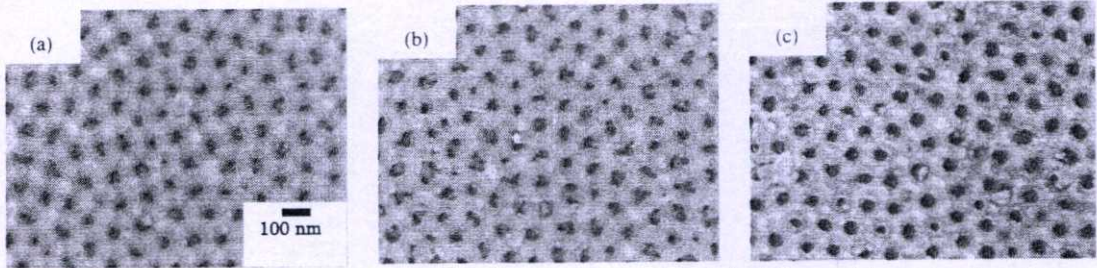


Fig.2 FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different temperature:
(a) 5°C, (b) 15°C, (c) 25°C

In the traditional two-step treatment, the voltage in the second anodization must be the same as that in the first step because once the ordering by first anodization was accomplished, the applied voltage in second step must produce an interpore spacing that matches the remnant structures of the first step. Fig.3 show the top-view FE-SEM images of two-step anodization at 5°C for 2 hr but different anodizing voltages from 20, 40 and 60v. It is clearly that the pore width, interpore distance and homogeneity increased with increasing the applied voltage. The interpore distance in aluminium oxide layer formed at 40 and 60v were estimated 45 and 70 nm. On the other hand, if the applied voltage is not high enough, the oxide film cannot form to hexagonal close packing structure (Fig.3a).

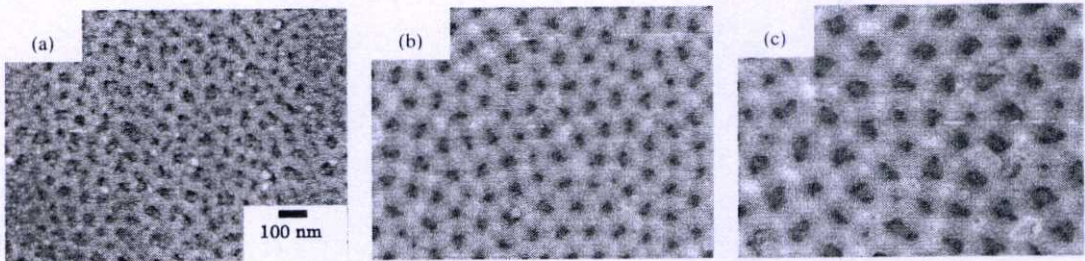


Fig.3 FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different voltage:
(a) 20 v, (b) 40 v, (c) 60 v

Fig. 4 show the top-view FE-SEM images of two step anodization at 5°C for 40v but different anodization time from 4 and 8hr. The porous AAO nanostructures is clearly seen and obtained for both cases. The anodization time has no effect on the pore width and interpore distance but has effect on the thickness of anodic aluminium oxide and uniform pore size. It was also observed that the thickness of anodic aluminium oxide increase with prolonged second anodization time. This phenomenon further confirms that the regularity of the pore arrangement has not been disturbed and keeping a hexagonal close packing structure mentioned above.

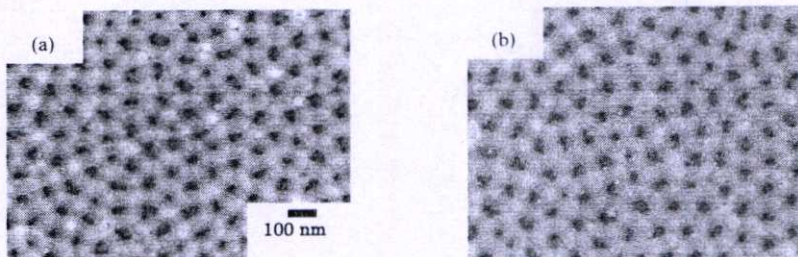


Fig.4 FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different anodization time:
(a) 4 hr, (b) 8 hr

4. Conclusion

In this study, we have presented and discussed a fabrication process for producing nanoporous anodic aluminium oxide film under mild conditions. The formation behavior of nanoporous anodic aluminium oxide was investigated by varying the effect of the temperature, voltage and anodization time. It was found that the anodization in temperature of 5°C, voltage in 40 v and anodization time 8 hr resulted in optimum conditions for this research now. This kind of porous structure would be more benefit for filtration application (AAO membranes) in the near future.

Acknowledgment

The authors sincerely thank to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology for their supporting.

References

- [1] W. Bensalah1, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, Thick and Dense Anodic Oxide Layers Formed on Aluminum in Sulphuric Acid Bath, *J. Mater. Sci. Technol.* 26(2) (2010) 113-118.
- [2] R. Zhang , K. Jiang, G. Ding, Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 3797–3800.
- [3] N. M. Yakovleva, L. Anicai, A. N. Yakovlev, L. Dima, E. Ya. Khanina, E. A. Chupakhina, Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO₃ Solutions, *Inorganic Materials.* 39 (2003) 50–56.
- [4] J.Zhang, J. E. Kielbasa, D. L. Carroll, Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis, *Materials Chemistry and Physics.* 122 (2010) 295–300.
- [5] C.K. Chung , M.W. Liao, H.C. Chang, C.T. Lee, Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1554–1558.
- [6] E. Pembe, Y. Behiye, B. Yucel, Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process, *Applied Surface Science.* 258 (2012) 4544–4550.
- [7] K. K. Ajab, K. K. Jafar, A. Nitin, B. Erik, Continuous Voltage Detachment and Etching (CVDE) Technique for Fabrication of Nano-Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membrane, *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* 4 (2012) 1–7.
- [8] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization, *J. Electro. Chem.* 632 (2009) 139–142.
- [9] Y. Liu, H.H. Wang, J.E. Indacochea, M.L. Wang, A colorimetric sensor based on anodized aluminum oxide (AAO) substrate for the detection of nitroaromatics, *Sensors and Actuators B.* 160 (2011) 1149– 1158.
- [10] Z. Yuhai, J. S. Sang, J. Heongkyu, Anodized aluminum oxide membranes of tunable porosity with platinum nanoscale-coating for photonic application, *Current Applied Physics.* 12 (2012) 1561-1565.
- [11] K. Bongkeun, Y. Unjin, Y. Kyung-Hwa, Anodized aluminum oxide-based capacitance sensors for the direct detection of DNA hybridization, *Biosensors and Bioelectronics.* 25 (2010) 1592–1596.
- [12] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, H. Abbasian, A. Khayyatian, Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization, *Sensors and Actuators A.* 174 (2012) 69–74.
- [13] S. Agarwala , G.W. Ho, Self-ordering anodized nanotubes: Enhancing the performance by surface plasmon for dye-sensitized solar cell, *J. Solid State Chem.* 189 (2012) 101–107.

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF ANODIC ALUMINUM OXIDE BY CHEMICAL ETCHING SOLUTION

Jameekorn Jadto¹, Attawit Supatti², Apiluck Eiad-ua^{1,3*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang 10520, Bangkok, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok, 10100, Thailand.

³Nanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrong road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

* Author for correspondence; E-Mail: keapiluc@kmitl.ac.th, Tel. +66 2329 8000 ext.3132, Fax. +66 2329 8265

Abstract: Anodic aluminum oxide (AAO) templates were successfully fabricated by using a two step anodization process. Morphology features and mechanical properties of anodic aluminum oxide templates depend on various process parameters such as temperature, time, voltage, chemical etching and etc. The chemical etching treatments have also a large impact on the morphology features and mechanical properties of the AAO templates. It was found that etching solution of nitric acid and phosphoric acid fail to remove the anodic aluminium oxides from the first step anodization. The addition of chromic acid offers a marked improvement in the AAO pore features. Chemical etching solution of chromic acid is the optimum. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Micro Hardness Tester were used to characterize the morphology and the mechanical properties of AAO template, respectively. In addition, the relationship between AAO templates and chemical etching is further discussed.

1. Introduction

Porous oxide growth on aluminium under anodic basis has been studied [1]. It has attracted considerable attention due to its potential use in a field of nanotechnology. The anodic aluminum oxide is the oxide of aluminium. It can be fabricated by anodization process. Anodization process conditions such as one-step anodized [2], two-step anodized [3], mild anodized [4] and hard anodized [2, 5]. The anodization makes up the solution such as sulfuric acid (H_2SO_4) [6], phosphoric acid (H_3PO_4) [7], nitric acid (HNO_3) [8], oxalic acid ($H_2C_2O_4$) [9], and etc. The pore size is typically in a nanometer scale. AAO forms hexagonally arranged arrays of nanopores like a honeycomb, highly porosity, large surface area and corrosion resistance. Anodic aluminium oxide used in a wide range of application by modify surface of anodic aluminium oxide used to humidity sensors [10], molecular separation [11], biomedical [12], drug delivery [13], template [14] and etc. The pore structure (pore diameter, inter pore distance, wall thickness, pore length, barrier layer thickness) depend on various parameter such as potential, current, concentration of the electrolyte, temperature of the electrolyte solution, types of electrolyte acids. The chemical etching treatment had a highly affect on the morphology of the AAO templates. It used to remove the anodic aluminium oxide in first step anodization. The anodic aluminium oxide from first step have disordered porous. The chemical etching

parameter as etching temperature, concentration of etching solution, type of acid and etching time have been investigated. The main goal of the research was study effect of acid treatment on morphology and mechanical properties of AAO.

2. Materials and Methods

2.1 Prepare aluminium plate

Oxalic acid, absolute ethanol, chromium oxide and Nitric acid were purchased from CARLO ERBA Co. Ltd., Perchloric acid purchased from Ajax Finechem Pty. Ltd. Phosphoric acid purchased from Merck. Aluminium plate dimension 20x20x0.5 mm. The process flow of anodization process is as followed. Aluminium plate was degreased by detergent and ultrasonically cleaned in acetone and deionized water for 10 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid and ethanol for 5 min. Temperature and voltage during electro-polishing was kept constant at 25°C and 19 Volt. After electro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water for 5 min to obtain aluminium plate.

2.2 Anodization process

The two step anodization process was employed to produce AAO templates. The first-step anodization treatment in Table1 shows the anodization of aluminium samples in a solution of 0.3 M oxalic acid, 40 V, 5°C for 240 min. On the other hand, the second-step anodization treatment in Table1 shows the anodization of aluminium samples in a solution of 0.3 M oxalic acid, 5°C, 40 V for 480 min. A series of two step anodization experiments were performed to identify the effect of chemical etching treatment on the features of AAO templates. A total of 7 different chemical etching solutions in Table 2 were investigated to identify the best etching solution for the chemical etching process.

Table 1 The parameter of first and second anodization treatment in two-step anodization experiments in the present study

| First anodization | Second anodization |
|-------------------|--------------------|
| 40 V | 40 V |
| 5 ° C | 5 ° C |

240 min

480 min

Table 2 The parameter of chemical etching conditions in the present study

| Acid | Time (min) | Temperature ($^{\circ}$ C) |
|---|------------|-----------------------------|
| Nitric acid | 120 | 70 |
| Phosphoric acid | 120 | 70 |
| Chromic acid | 120 | 70 |
| Phosphoric acid and Nitric acid | 120 | 70 |
| Nitric acid and Chromic acid | 120 | 70 |
| Phosphoric acid and Chromic acid | 120 | 70 |
| Nitric acid, Phosphoric acid and Chromic acid | 120 | 70 |

The schematic diagram for fabrication steps of Anodic Aluminium Oxide (AAO) is shown in Figure 1.

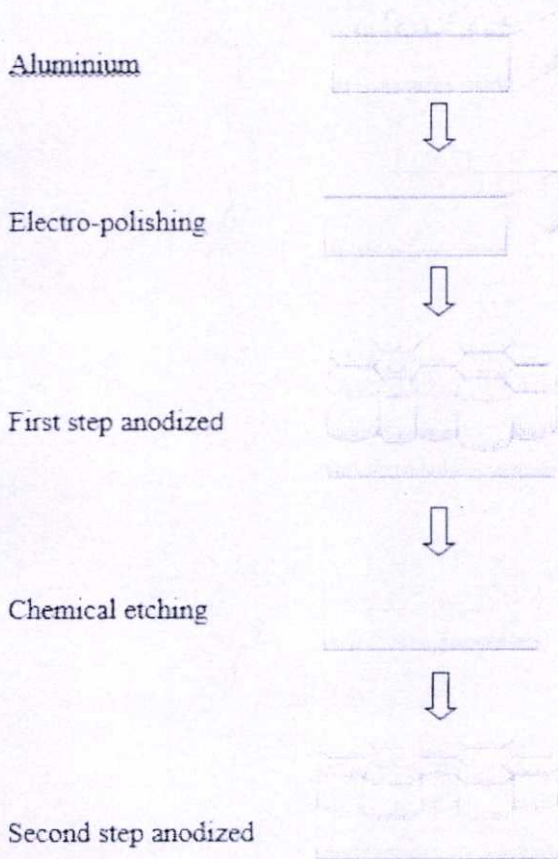


Figure1. Schematic diagram for fabrication steps of Anodic Aluminium Oxide (AAO).

3. Results and Discussion

Surface morphology and hardness of Anodic Aluminum Oxide on aluminum substrate were observed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F) and Micro Hardness Tester (SHIMADZU), respectively. A series of two step anodization experiments were performed to identify the effect of chemical etching treatments on the features of AAO templates. The effect of etching solutions on the AAO features is rarely investigated in (Fig. 2, 3 and 4), respectively. The FE-SEM micrographs taken from the surface of the oxide layer suggest that chemical etching solutions have an important effect on the morphology of AAO templates.

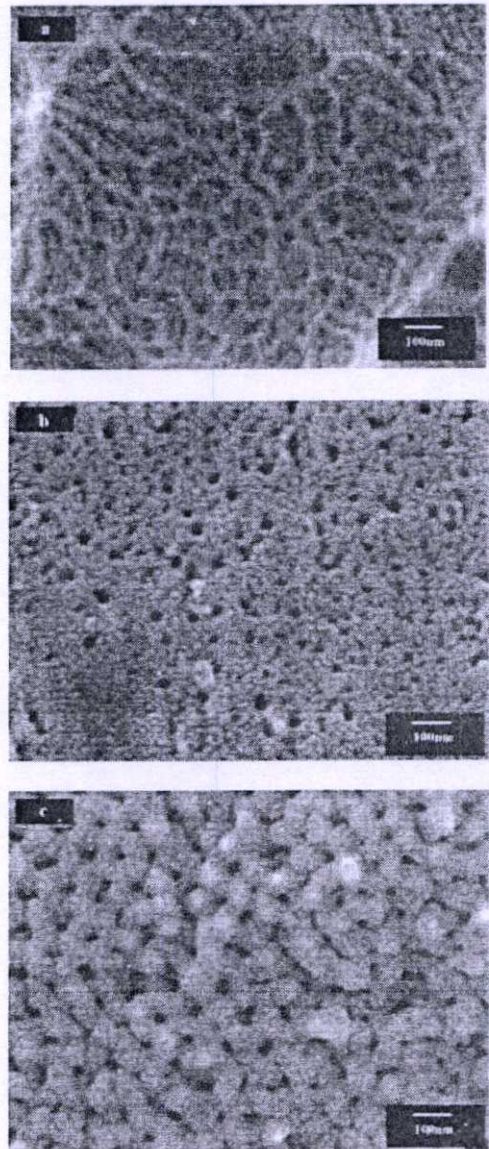


Figure 2. FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different etching solution: a) Nitric acid, b) Phosphoric acid, and c) Chromic acid.

From Fig.2 suggest that the kind of etching solution has an important effect on the morphology of AAO templates. Nitric acid and phosphoric acid do not proper to facilitate pore formation since the aluminium oxides produced the first anodization step can be removed at all (Fig. 2a and 2b). A uniform aluminium surface essential for the second anodization step cannot be established with such kind of etching solutions. Pore formation were noted when the etching treatment was employed with chromic acid (Fig. 2c). Their distribution on the surface does not show the feature organized hexagonal pore array. CrO_4^{2-} ions are believed to penetrate into the imperfections of the aluminium oxide structure. However, etching was still sufficient to form ordered AAO template.

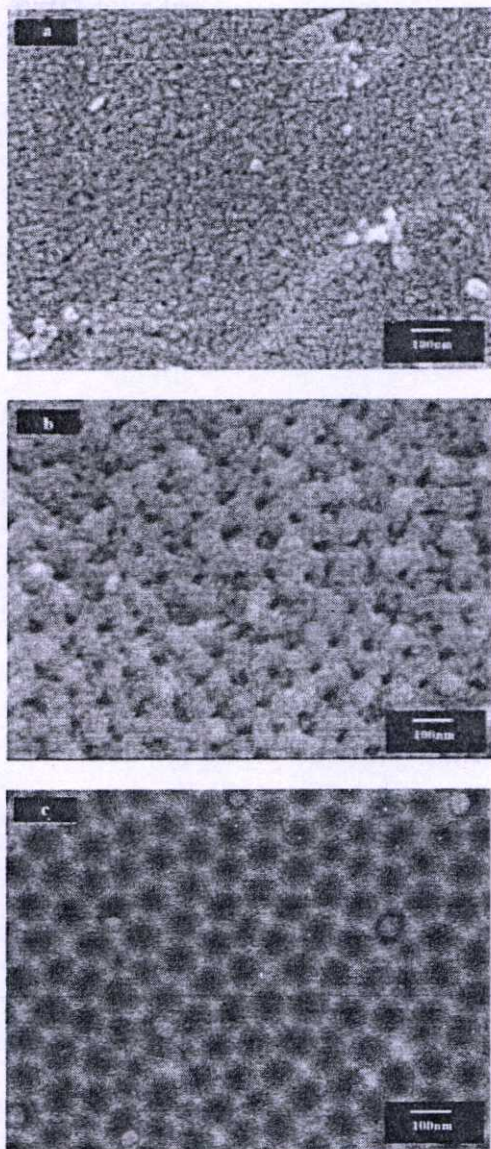


Figure 3. FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different binary mixtures of etching solutions; a)

Nitric acid and Phosphoric acid, b) Nitric acid and Chromic acid, c) Phosphoric acid and Chromic acid.

The next series of anodization experiment were performed with a focus on the effect of binary mixture etching solutions on AAO features. The FE-SEM micrographs of the AAO layers produced with these experiments are shown in Fig. 3. The binary mixtures of nitric acid and phosphoric acid did not produce any either (Fig. 3a). The AAO pores were not properly etched in etching solutions of binary mixtures of nitric acid and phosphoric acid. Binary mixtures of nitric acid and chromic acid were also tested. AAO pore formation was form (Fig. 3b). While etching is still insufficient to form ordered AAO template, pore formation improved upon the addition of chromic acid in to the etching solutions. Ordered aluminium oxide pores formed in the etching solutions of binary mixtures of phosphoric acid and chromic acid suggesting that the disordered aluminium oxide layer from the first anodization step was removed entirely without any damage to the aluminium substrate (Fig. 3c). Highly ordered pore structure of adequate quality was obtained with etching solutions of binary mixtures of phosphoric acid and chromic acid. Their distribution on the surface is homogeneous. Hexagonal AAO pores were noted when the etching treatment was employed for binary mixtures of phosphoric acid and chromic acid. This is because the CrO_4^{2-} ions can penetrate into the surface of the aluminum oxide structure and react with the aluminum sample to form Cr_2O_3 . Cr_2O_3 use to repairs and improving the properties of the aluminum oxide structure [3].

The oxides have formed during a first step anodization process, largely remained on the surface when intermediate etching step employed tertiary mixtures of nitric acid, phosphoric acid and chromic acid (Fig. 4). The pore walls fail to develop the nanoporous AAO template. On the other, macroporous structure, tumbledown of pore structure and void were observed. If the acid in etching solution is excessively strong, the oxide usually burn. It can be seen that a thin burnt layer of Al_2O_3 partially covers disordered and branched pores [15]. The AAO pores were not properly etched in etching solutions of tertiary mixtures.

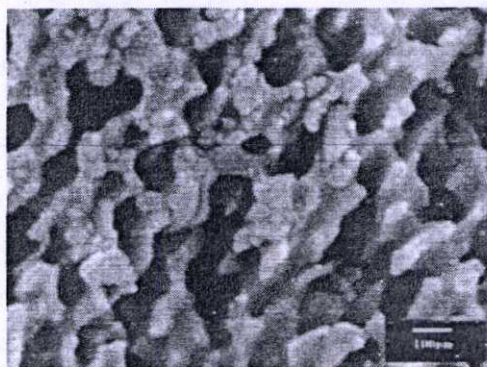


Figure 4. FE-SEM images of anodic aluminum oxide etching by tertiary mixtures of etching solutions of nitric acid, phosphoric acid and chromic acid.

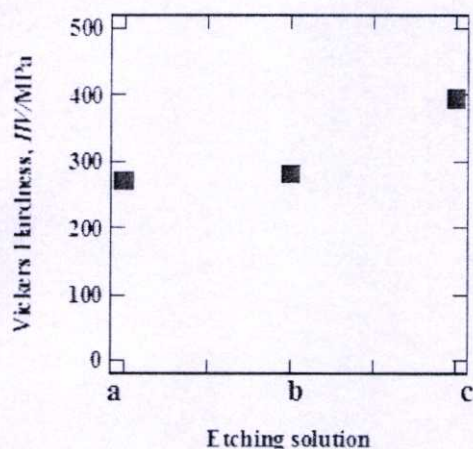


Figure 5. Hardness of anodic aluminum oxide with different etching solution; a) Nitric acid, b) Phosphoric acid and c) Chromic acid

Figure 5 shows the effect of the different etching solution on the hardness of anodic aluminum oxide. We can observe that the hardness of chemical etching, nitric acid, phosphoric acid and chromic acid solution were 271.7, 281.5 and 394.2 MPa, respectively.

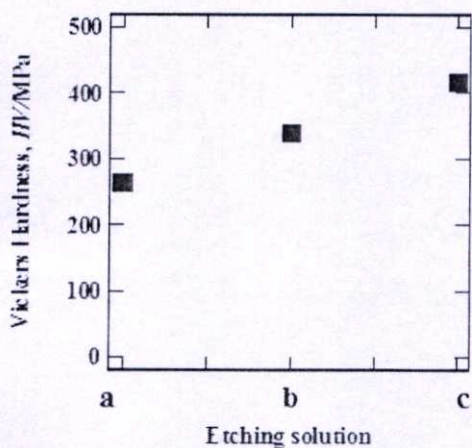


Figure 6. Hardness of anodic aluminum oxide with different mixture etching solutions; a) Nitric acid and Phosphoric acid, b) Nitric acid and Chromic acid, c) Phosphoric acid and Chromic acid.

Figure 6 shows the effect of different mixture of etching solutions on the hardness of anodic aluminum oxide. When etching with mixture of etching solutions between [nitric acid and phosphoric acid], [nitric acid and chromic acid] and [phosphoric acid and chromic acid], the hardness were 262.8, 338.3 and 416.8 MPa, respectively. The hardness of anodic aluminum oxide depends on acidity of chemical etching solutions. This is because of acidity of nitric acid is stronger than chromic

acid and phosphoric acid, respectively. Although, chromic acid is stronger than phosphoric acid but etch only anodic aluminum oxide [3].

4. Conclusions

The chemical etching treatments have also a large impact on the morphology features and hardness of anodic aluminium oxide. The results lead us to following conclusions:

- (1) The nitric acid and phosphoric acid had no effect on the AAO structure because fail to remove the aluminium oxides from the first anodization step.
- (2) The addition of chromic acid which is a marked improvement in the AAO pore features.
- (3) Tertiary mixtures of chemical etching treatment were found to be undesirable.
- (4) Chemical etching solutions of binary mixtures of phosphoric acid and chromic acid were identified to be the optimum for the etching step.
- (5) The hardness of anodic aluminum oxide depends upon acidity of chemical etching solutions.

Acknowledgements

This work was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

- [1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*. 268 (1995) 1466–1468.
- [2] C.K. Chung, M.W. Liao, H.C. Chang, C.T. Lee, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1554–1558.
- [3] E. Pembe, Y. Behiye, B. Yucel, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 4544–4550.
- [4] K. K. Ajab, K. K. Jafar, A. Nitin, B. Erik, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 4 (2012) 1–7.
- [5] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, *J. Electro. Chem.* 632 (2009) 139–142.
- [6] W. Bensalah, M. Feki, M. Wery, H.F. Ayedi, *J. Mater. Sci. Technol.* 26 (2) (2010) 113–118.
- [7] R. Zhang, K. Jiang, G. Ding, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 3797–3800.
- [8] N. M. Yakovleva, L. Anicai, A. N. Yakovlev, L. Dima, E. Ya. Khanina, E. A. Chupakhina, *Inorganic Materials*. 39 (2003) 50–56.
- [9] J. Zhang, J. E. Kielbasa, D. L. Carroll, *Materials Chemistry and Physics*. 122 (2010) 295–300.
- [10] Y. Kima, B. Junga, H. Leea, H. Kimb, K. Leeb, H. Parka, *Sensors and Actuators*. 141 (2009) 441–446.
- [11] W. Shia, Y. Shena, D. Gea, M. Xueb, H. Caoa, S. Huang, J. Wangc, G. Zhanga, F. Zhanga, *Journal of Membrane Science*. 325 (2008) 801–808.
- [12] Y. Ma, M. Huang, J. Wan, Y. Wang, X. Sun, H. Zhang, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 4410–4415.
- [13] K. Takoh, A. Takahashi, T. Matsue, and M. Nishizawa, *Analytica Chimica Acta*. 52 (2004) 45–49.
- [14] N. Tasaltun, S. Öztürk, N. Kılınc, H. Yüzer, Z. Ziya Öztürk, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 3894–3898.
- [15] A. Santos, P. Formentin, J. Ferré-Borrull, J. Pallarés, L.F. Marsal, *Materials Letters*. 67 (2012) 296–299.

Influence of anodization times on morphology of anodic aluminum oxide

Pimsuree Choksumlitpol, Peerawith Sumtong, Chayangkoon Mangkornkarn, Jameekorn Jaddo, Apiluck Eiad-ua*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
E-mail address: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract

The anodic aluminum oxide (AAO) can be controlled the morphology of pore by varies anodization conditions. The many researchers study involve anodization conditions such as temperature, solution, voltage and etc. It is mostly used for two step anodization because it has high order pore. In this research we study effect of anodization times in anodization process. This work used oxalic acid and mild anodized for fabrication anodic aluminum oxide. Scanning Electron Microscopy were used to identify morphology of AAO. It can be observed that increase anodization times the morphology of AAO have high pore uniform. For more detail will be discussed.

1. Introduction

Anodic aluminum oxide is the oxide of aluminum, it can be fabricated by anodization process. Anodization firstly use in the industry to prevent corrosion of the aircraft, it can be protect aluminum components from corrosion and mechanical damage. Later time, the researcher apply anodic aluminum oxide used in widely applications such as colorimetric sensor [1], photonic [2], filter [3], template [4] and etc. They are study anodization conditions as temperature, solution, voltage, time and times with finds appropriate conditions for applications. The two step anodization used in anodization process by masuda [5]. High order porous of anodic aluminum oxide can be fabricated by two step anodization. The anodization process can be used to a variety of examples such as titanium, magnesium, zinc, tantalum and etc. The anodization makes up the solution such as sulfuric acid (H_2SO_4) [6], phosphoric acid (H_3PO_4) [7], nitric acid (HNO_3) [8] oxalic acid ($H_2C_2O_4$) [9] and etc. In this research, we study effect of multi-step of anodizing processes on surface morphology of anodic aluminum oxide. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) used to identify surface morphology of AAO.

2. Experimental

2.1 Prepare aluminum plate

Oxalic acid, absolute ethanol and chromium oxide were purchased from CARLO ERBA Co. Ltd., perchloric acid purchased from Ajax Finechem Pty. Ltd. Phosphoric acid purchased from Merck. The process of anodization is as followed. Aluminium 6061 plate was mechanically polished by sandpaper number 600, 1000 and 2000, respectively. Rinse sample by water, degreaser by detergent and rinse sample again. Ultrasonically cleaned in acetone and deionized (DI) water for 5 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid and ethanol for 5 min. Temperature and voltage during electro-polishing was kept constant at room temperature and 10v. After electro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water for 5 min. Finally, dry aluminum sample with

heat gun.

2.2 Anodization process

The anodization process was carried in anodization experiment as shown in Fig.1. It has strong cooling coil and magnetic stirrer to maintain electrolyte temperature, concentration and flow. The Al sheet was attached to the anode and lead sheet was used as cathode. The first-step anodization have condition show in Table1. The electrolyte used in anodization was 0.3 M oxalic acid. After anodization the alumina layer formed at surface, the chemical etching used to remove alumina layer from first step anodized. Etching process was carried in 6 wt% phosphoric acid (H₃PO₄) and 2 wt% chromic acid (H₂CrO₄) for 2 hr at 75°C. The second step of anodization have same condition in first step anodized. The second, third and fourth anodization used chemical etching process before anodized.

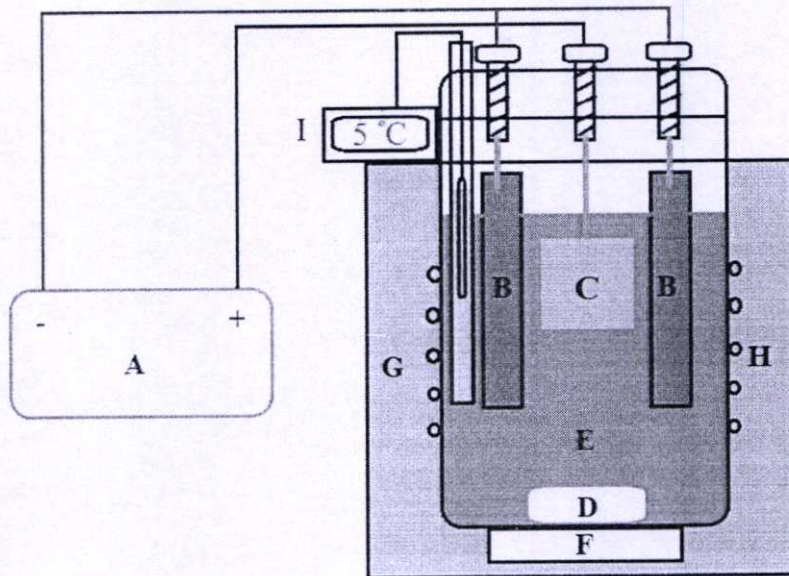


Fig.1 Anodization experiment: A) power supply, B) lead sheet, C) aluminum, D) magnetic bar, E) oxalic acid, F) magnetic stirrer, G) insulator, H) copper coil, I) digital thermometer

Table 1 Anodization conditions.

| | Anodization condition | | |
|-------------------------|-----------------------|------------------|-------------|
| | Time (hr) | Temperature (°C) | Voltage (v) |
| First anodization step | 4 | 5 | 40 |
| Second anodization step | 4 | 5 | 40 |
| Third anodization step | 4 | 5 | 40 |
| Fourth anodization step | 4 | 5 | 40 |

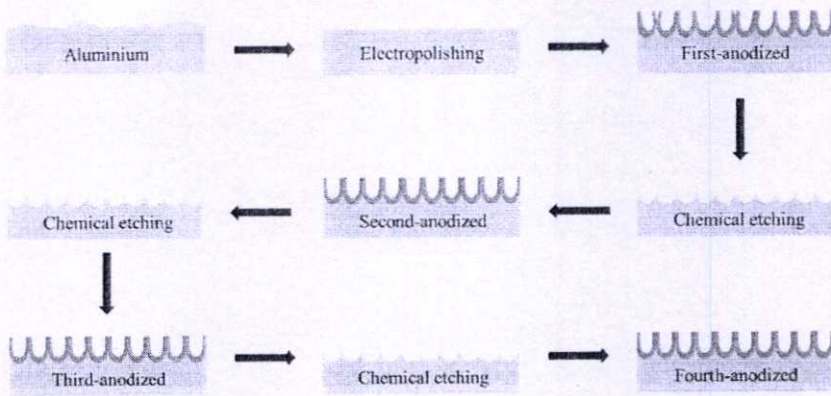


Fig.2 Anodization process

3. Results and Discussion

Surface morphology of Anodic Aluminum Oxide on aluminum substrate were observed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). In this research investigate the effect of the multi-step anodization, series of samples were fabricated by one (A), two (B), three (C) and four (D) step anodizing processes, respectively. No structure of a pore forming AAO from one step anodizing process because one step anodizing process has low potential to pore formation. On the other hand, two, three and four anodizing processes generate with the formation of the nanopores in the anodizing process. It was found that the multi-step in the anodizing processes significantly improve the ordering of the pores structure.

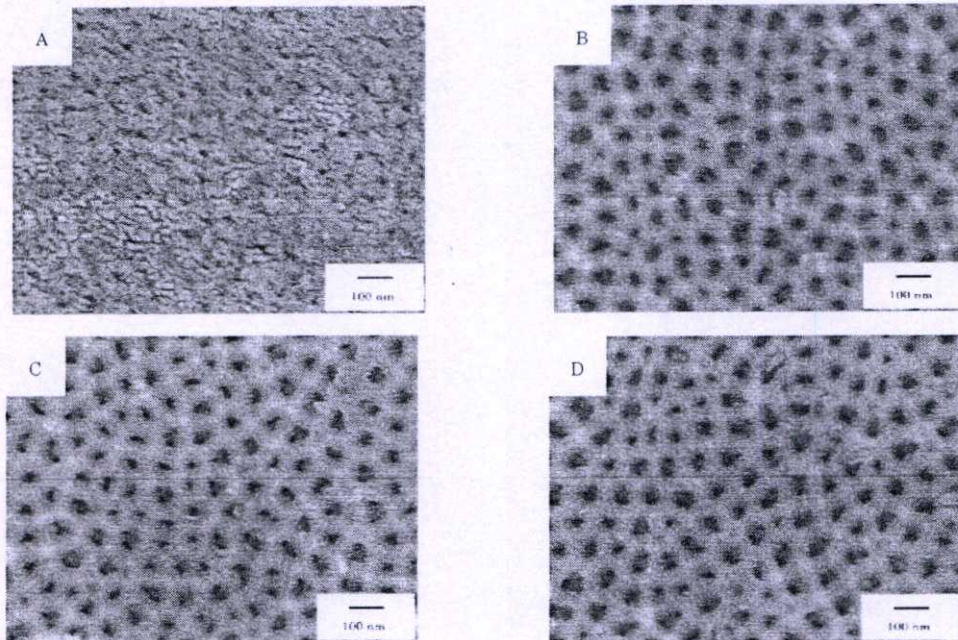


Fig.3 FE-SEM of Anodization: A) 1 times, B) 2 times, C) 3 times, D) 4 times

4. Conclusion

In this research, we investigate the multi-step of anodizing processes on morphology of anodic aluminum oxide. It was also observed that increase anodization times increased the ordered pore. Material fabrication of AAO is based on facile and inexpensive electrochemical anodization and the outcome of the process are perfectly ordered and size controlled nanopores.

Acknowledgment

This work was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. The authors sincerely thank to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

- [1] Liu, Y.; Wang, H.H.; Indacochea, J.E.; Wang, M.L., *Sensors and Actuators B*, **160**, 1149–1158 (2011).
- [2] Yuhai, Z.; Sang, J. S.; Heongkyu, J., *Current Applied Physics*, **12**, 1561-1565 (2012).
- [3] Xue, M.; Ling, Y.; Wu, G.; Liu, X.; Ge, D.; Shi, W., *Journal of Chromatography B*, **912**, 1–7 (2013).
- [4] Agarwala, S.; Ho, G.W., *J. Solid State Chem*, **189**, 101–107 (2012).
- [5] Masuda, H.; Fukuda, K., *Science*, **268**, 1466–1468(1995).
- [6] Bensalah, W.; Feki, M.; Wery, M.; Ayedi, H.F., *J. Mater. Sci. Technol*, **26(2)**, 113-118 (2010).
- [7] Zhang, R.; Jiang, K.; Ding, G., *Thin Solid Films*, **518**, 3797–3800 (2010).
- [8] Yakovleva, N. M.; Anicai, L.; Yakovlev, A. N.; Dima, L.; Khanina, E. Y.; Chupakhina, E. A., *Inorganic Materials*, **39**, 50–56 (2003).
- [9] Zhang, J.; Kielbasa, J. E.; Carroll, D. L., *Materials Chemistry and Physics*, **122**, 295–300 (2010).

PORE DEVELOPMENT OF NANOPOROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE IN GROWTH PROCESS

Jameekorn Jadto¹, Nawin Viriya-empikul² and Apiluck Eiad-ua^{1*}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Ladkrabang 10520, Bangkok, Thailand

²National Nanotechnology Center (Nanotec), NSTDA, Klongloung, Pathumthani 12120, Thailand

*E-mail: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract: Anodic aluminum oxide (AAO) was successfully fabricated by two step anodizing process at mild anodizing (low voltage and temperature). Morphology features and mechanical property of anodic aluminum oxide depend on various process parameters. Pore widening process (temperature and time) is one of the most important parameter for developing of pore. The formation of nanoporous anodic aluminum oxide is used phosphoric acid with different temperature and time to investigate pore development process. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and micro hardness tester were used to characterize the morphology and the mechanical property of anodic aluminum oxide, respectively. It was found that, when increased the pore widening time and temperature, the pore diameter of anodic aluminum oxide was increased from 45 ± 7 to 55 ± 7 nm at 10 and 20 min. The pore diameter increase from 33 ± 7 , 45 ± 7 , 69 ± 6 and 83 ± 6 nm at 30, 40, 50 and 60° C, respectively. The hardness of AAO was decreased with increase pore widening time from 610 ± 90 , 590 ± 39 , 335 ± 4 , 322 ± 11 and 320 ± 11 MPa, respectively. On the other hand, the hardness of anodic aluminum oxide was decreased with increase the pore widening temperature from 657 ± 137 , 610 ± 90 , 594 ± 85 and 504 ± 71 , respectively.

1. Introduction

The formation of disordered anodic aluminum oxide by the anodizing of aluminum has been widely studied. The hexagonal pore arrays first fabricated via a two-step anodizing has been investigated since 1995 [1]. The anodizing makes up the solution such as sulfuric acid (H_2SO_4)[2], phosphoric acid (H_3PO_4)[3], nitric acid (HNO_3)[4], oxalic acid ($H_2C_2O_4$)[5], and etc. The structure of AAO can be described as a close-packed hexagonal array of parallel cylindrical nanopores perpendicular to the surface on top of the underlying Al substrates. The pore size is typically in a nanometer scale. It have high porosity and high surface area. The anodic aluminum oxide used in a wide range of application by modify surface used to humidity sensors[6], molecular separation[7], drug delivery[8], template for growth of nanorods, nanowire, dot and nanotubes [9-10] and etc. The structural features (pore diameter, inter pore distance, wall thickness, pore length, barrier layer thickness) of anodic aluminum oxide can be controlled by various parameter in the anodizing process[11-14], chemical etching process and pore widening process. The pore widening used

to develop pore size of AAO. The pore diameter of the anodic aluminum oxide can be adjusted by pore-widening solution of phosphoric acid. The pore diameter of AAO depends on pore-widening conditions such as pore-widening time, pore-widening temperature, concentrations of phosphoric acid and etc.

In this research, we report the effect of pore-widening time and temperature on pore diameter and hardness of AAO in two-step anodizing process at low temperature. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) used to identify surface morphology of AAO and Vicker Hardness Tester used to identify hardness of AAO.

2. Experimental

Oxalic acid, absolute ethanol, chromium oxide and Nitric acid were purchased from CARLO ERBA Co. Ltd., Perchloric acid purchased from Ajax Finechem Pty. Ltd. Phosphoric acid purchased from Merck. Aluminum plate dimension 20x20 mm. The process flow of anodizing process is as followed.

2.1 Sample preparation

Aluminum plates were degreased by detergent and ultrasonically cleaned in acetone and deionized water for 5 min. After that the sample was electro-polished in 1:4 ratios of perchloric acid ($HClO_4$) and ethanol (C_2H_5OH) for 5 minute. Temperature and potential during electro-polishing was kept constant at $25^\circ C$ and 10v. After electro-polishing the Al plate was again cleaned ultrasonically with acetone and DI water for 5 min to obtain aluminum plate.

2.2 Anodizing process

The two step anodizing process was employed to produce AAO templates. The first-step anodizing treatment in solution of 0.3 M oxalic acid at 40 V, $5^\circ C$ for 240 min. Then the specimens were immersed in 6 wt% phosphoric acid (H_3PO_4) and 2 wt% chromic acid (H_2CrO_4) at $70^\circ C$ for 2 hr of chemical etching to remove anodic aluminum oxide layer. On the other hand, the second-step anodizing treatment in a solution of 0.3 M oxalic acid, $5^\circ C$, 40 V for 480 min. After second anodizing the sample was pore widening in 5%wt phosphoric acid. The pore widening conditions show in table.1 and table.2

3. Results and Discussion

In this research study effect of pore-widening time and pore-widening temperature on surface morphology of anodic aluminum oxide in second step anodized.

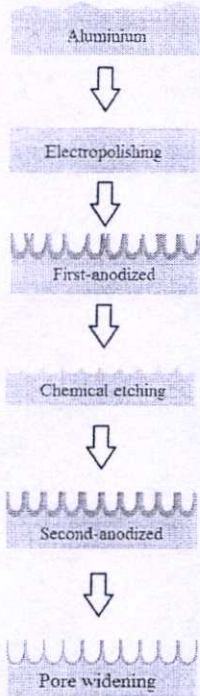


Figure1. Schematic diagram for fabrication steps of Anodic Aluminum Oxide (AAO).

Table 1: Study pore widening temperature.

| Concentration (%wt) | Time (min) | Temperature (°C) |
|---------------------|------------|------------------|
| 5% phosphoric | 10 | 30 |
| 5% phosphoric | 10 | 40 |
| 5% phosphoric | 10 | 50 |
| 5% phosphoric | 10 | 60 |

Table 2: Study pore widening time.

| Concentration (%wt) | Temperature (°C) | Time (min) |
|---------------------|------------------|------------|
| 5% phosphoric | 40 | 10 |
| 5% phosphoric | 40 | 20 |
| 5% phosphoric | 40 | 40 |
| 5% phosphoric | 40 | 60 |
| 5% phosphoric | 40 | 80 |

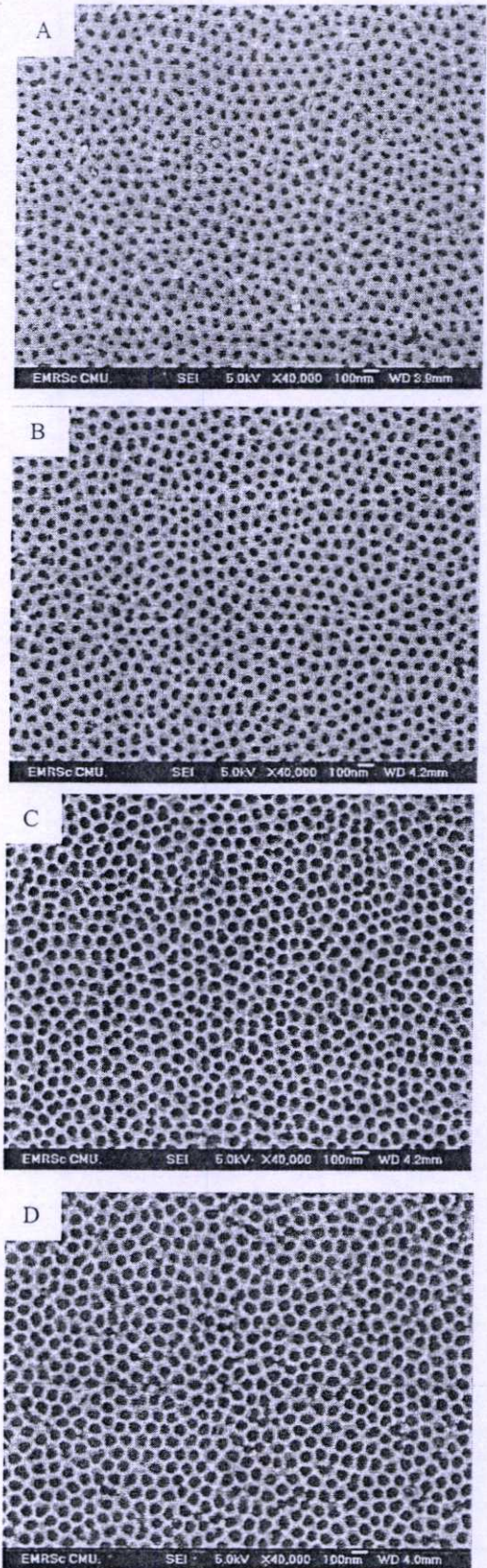


Figure2. FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different pore widening temperature: A) 30°C, B) 40°C, C) 50°C and D) 60°C

594±85 and 504±71 MPa, respectively. This is because the temperature is increased dissolution rate of oxide. Likewise, in fig.5 was decreased from 610±90, 590±39, 335±4, 322±11 and 320±11 MPa, respectively. Due to the phosphoric acid etching leading to thinner of pore wall both of outer and inner. The hardness and pore size are related by the pore diameter increased, the hardness is decrease because the pore wall of large pore is thin. Therefore it low resistance to indenter [15].

4. Conclusions

In this work was successfully investigated the effect of pore-widening time and temperature. It was found that the pore diameter increase with increasing pore-widening time but the hardness was decrease because anodic aluminum oxide was removed by phosphoric acid. On the other hand, the pore-widening time more than 20 min pore is tumbledown. Also, the pore diameter increased with increasing pore-widening temperature but the hardness is decreased because pore wall is thinning.

Acknowledgements

This work was supported by Office of the National Research Council of Thailand (NRCT). The authors sincerely thank to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and National Nanotechnology Center, NSTDA for their supporting.

References

- [1] Masuda, H., 1995, *Science*, 268, 1466.
- [2] Bensalah, W., Feki, M., Wery, M., Ayedi, H.F., 2010, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26, 113-118.
- [3] Zhang, R., Jiang, K., Ding, G., 2010, *Thin Solid Films.*, 518, 3797-3800.
- [4] Yakovleva, N. M., Anicai, L., Yakovlev, A. N., L. Dima, Khanina, E. Y., Chupakhina, E. A., 2003, *Inorganic Materials.*, 39, 50-56.
- [5] Zhang, J., Kielbasa, J. E., Carroll, D. L., 2010, *Materials Chemistry and Physics.*, 122, 295-300.
- [6] Kim, Y., Junga, B., Lee, H., Kim, H., Lee, K. and Park, H., 2009, *Sensors and Actuators B.*, 141, 441-446.
- [7] Song, J., Oh, H., Kong, H. and Jang, J., 2011, *Journal of Hazardous Materials.*, 187, 311-317.
- [8] Kuang, Q., Lin, Z.W., Lian, W., Jiang, Z.Y., Xie, Z.X., Huang, R.B., Zheng, L.S., 2007, *Journal of Solid State Chemistry.*, 180, 1236-1242.
- [9] Takoh, K., Takahashi, A., Matsue, T., Nishizawa, M., 2004, *Analytica Chimica Acta.*, 522, 45-49.
- [10] Sabzi, R.E., Kant, K., Losic, D., 2010, *Electrochimica Acta.*, 55, 1829-1835.
- [11] Oh, J., Thompson, C. V., 2011, *Electrochimica Acta*, 56, 4044-4051.
- [12] C.K. Chung, M.W. Liao, H.C. Chang, C.T. Lee, 2011, *Thin Solid Films*, 520, 1554-1558.

- [13] Montero-Moreno, J.M., Sarret, M., Müller C., 2010, *Microporous and Mesoporous Materials*, 136, 68-74.
- [14] Yu, C.U., Hu, C.C., Bai, A., Yang, Y.F., 2007, *Surface & Coatings Technology*, 201, 7259-7265.
- [15] Li, Z., Yang, L., Li, Y., Yang, Y., Zhou, C., Ding, Y., Zhao, J., Li Y., 2013, *Materials and Design*, 45, 52-55.

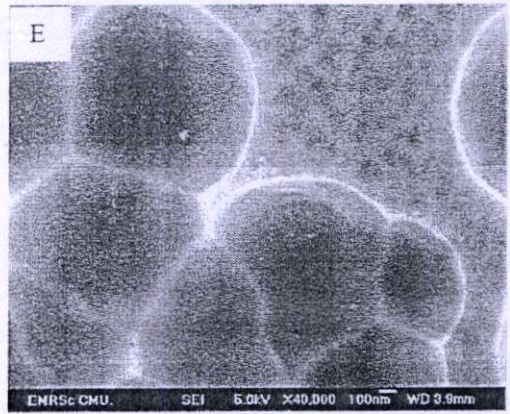
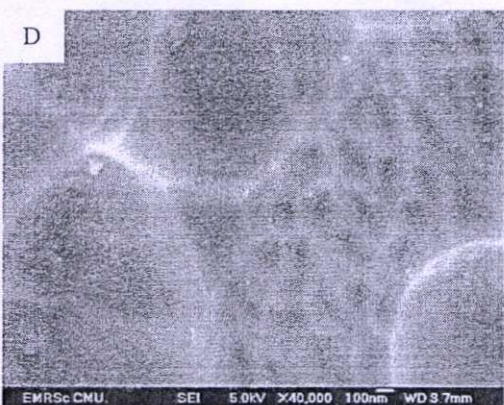
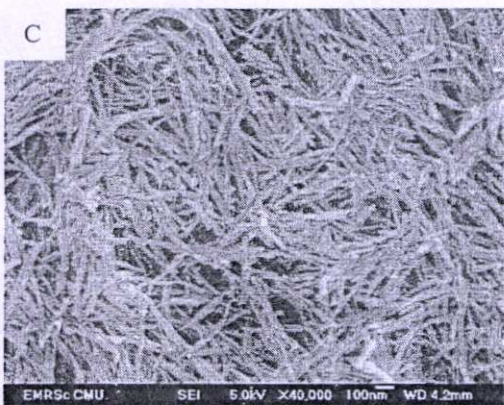
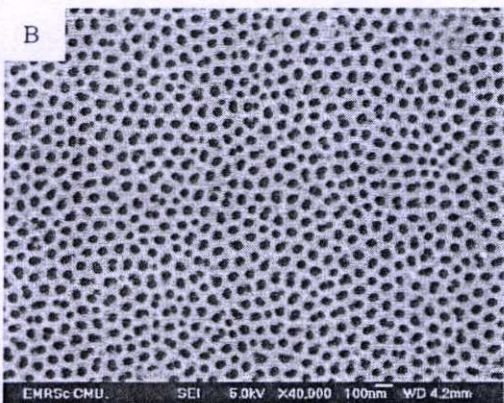
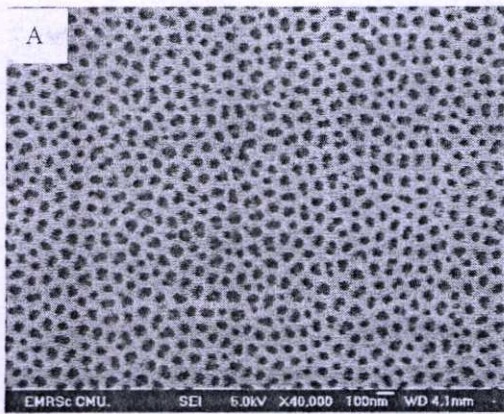


Figure3. FE-SEM images of anodic aluminum oxide with different pore widening time: A) 10min, B) 20min, C) 40min, D) 60min and E) 80 min.

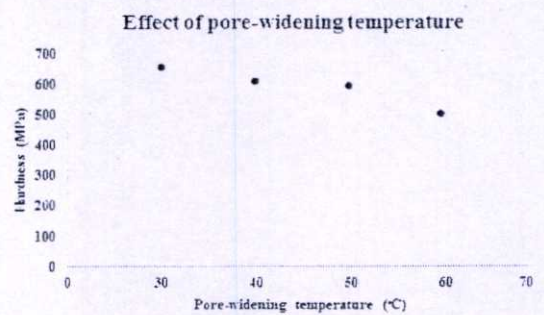


Figure4. Hardness of AAO with difference widening temperature

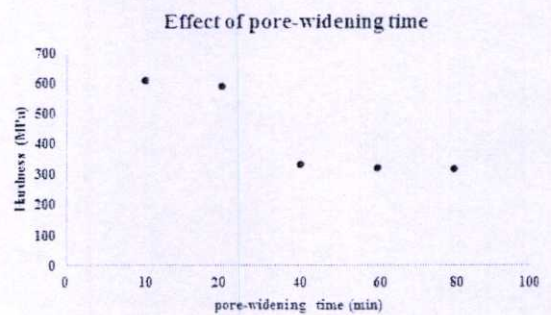


Figure5. Hardness of AAO with difference widening time

From SEM image in Fig.2 (A), (B), (C) and (D) shows surface morphology of anodic aluminum oxide with study reaction temperature at 30, 40, 50 and 60°C. It was clearly seen the pore diameter is increased from 32 ± 7 , 45 ± 7 , 69 ± 6 and 83 ± 6 nm. This is because the high temperature increasing reaction rate for dissolution aluminum oxide. Fig.3 (A), (B), (C), (D) and (E) study reaction time for 10, 20, 40, 60 and 80 min, respectively. It was found that pore diameter is increased from 45 ± 7 to 55 ± 7 nm. On the other hand, the reaction time increased from 40 to 80 min pore is tumbledown and remove by phosphoric acid. The hardness of anodic aluminum oxide in fig.4 the hardness was decreased from 657 ± 137 , 610 ± 90 ,