FABRICATION OF TiO_2 NANOTUBE ARRAYS BY ANODIZATION AND ITS APPLICATIONS IN PHOTOREDUCTION OF CHROMIUM(VI)

Miss Wilaiwan Chanmanee

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2007

การขึ้นรูปไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีอะโนไดเซชัน และการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของโครเมียม

นางสาววิไลวรรณ จันทร์บณี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

Thesis Title	FABRICATION OF TIO_2 NANOTUBE ARRAYS BY ANODIZATION AND ITS APPLICATIONS IN PHOTOREDUCTION OF CHROMIUM(VI)
By	Miss Wilaiwan Chanmanee
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Associate Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Krishnan Rajeshwar, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

..... Dean of the Graduate School
(Assistant Professor M.R. Kalaya Tingsabadh, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)

..... Member
(Punjaporn Weschayanwiwat, Ph.D.)

..... Member
(Preecha Termsuksawad, Ph.D)

..... External committee
(Associate Professor Duangrat Inthorn, Ph.D)

วิไลวรรณ จันทร์มณี:การขึ้นรูปไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีอะโนไดเซชันและการประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาโฟโตรีดักชันของโครเมียม(FABRICATION OF TIO_2 NANOTUBE ARRAYS BY ANODIZATION AND ITS APPLICATIONS IN PHOTOREDUCTION OF CHROMIUM (VI)) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ศ. ดร. คริสแนน ราเจสชวา. 165 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการขึ้นรูปและวิเคราะห์คุณลักษณะของไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนด้วยวิธีแอโนไดเซชั่น โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าทั้งบวกและลบบนแผ่นโลหะไททาเนียม ความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้มี 2 แบบด้วยกัน กล่าวคือ 20 โวลต์ สลับกับ -4 โวลต์ และ 20 โวลย์ สลับกับ 0 โวลต์ และมีการแปรเปลี่ยนระยะเวลาในการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบและศูนย์ตั้งแต่ 2 วินาที ถึง 16 วินาที การขึ้นรูปไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนเกิดขึ้นในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ และส่วนประกอบอื่น ๆ ในสารละลาย (กรีเซอรอล เอธทิลลีนไกลคอล หรือโพลีเอธทิลลีนไกลคอล) ผลการทดลองพบว่า การขึ้นรูปแบบใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าทั้งบวกและลบนั้น ทำให้ได้ไททาเนียมไดออกไซด์ลักษณะ เป็นท่อขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และมีค่าการตอบสนองต่อปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงกว่าการใช้เพียงศักย์ไฟฟ้าบวกเพียงอย่างเดียวโดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ในการขึ้นรูปไททาเนียมไดออกไซด์ แบบท่อนาโนคือ การใช้ศักย์ไฟฟ้า 20 โวลต์ สลับกับ -4 โวลต์และใช้ระยะเวลาในการใช้ศักย์ไฟฟ้าลบ 2 วินาที เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าลบทำให้แอมโมเนียมไอออนในสารละลายสามารถเกาะติดผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งจะทำหน้าที่ป้องกันการถูกทำลายของไททาเนียมไดออกไซด์จากฟลูออไรด์ไอออนที่มีอยู่ในสารละลาย นอกจากนี้ยังมีการศึกษาความสัมพันธ์และการเปลี่ยนแปลงต่อการตอบสนองต่อปฏิกิริยาเคมี และปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกรีดักชั่น เมื่อมีเติมโลหะไอออนและสารประกอบอื่น ๆ ในสารละลาย ซึ่งผลการทดลองพบว่าการเลือกใช้โลหะไอออนกับสารประกอบอื่นๆ ที่เหมาะสมนั้น สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนในการตอบสนองต่อปฏิกิริยาเคมี และปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกรีดักชั่น โดยการทดสอบปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกรีดักชั่นของโครเมียมประจุบวก 6 ภายใต้การฉายแสงอัลตร้าไวโอเล็ต ได้ทำการทดสอบทั้งไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนและไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่มีการเติมไอออนโลหะ ผลการทดลองพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์แบบท่อนาโนที่มีการเติมไอออนนิเกิลโลหะ และกลีเซอรอลให้ค่าควอนตัมยิวสูงถึง 3.2×10^{-2}

สาขาวิชา สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....C. Wilaiwan.....
ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4889673020 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: TiO_2 / PULSE ANODIZATION / TIO_2 DOPING / PHOTOELECTROCHEMICAL RESPONSE / TITANIUM NANOTUBE / CHROMIUM / ZINC PORPHYRIN / TIO_2 DYE SENSITIZED/ PHOTOCATALYSIS /

WILAIWAN CHANMANEE: FABRICATION OF TIO_2 NANOTUBE ARRAYS BY ANODIZATION AND ITS APPLICATIONS IN PHOTOREDUCTION OF CHROMIUM (VI). THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. PUANGRAT KAJITVICHYANUKUL, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PROF. KRISHNAN RAJESHWAR, Ph.D., 165 pp.

This research focuses on preparation and characterization of TiO_2 nanotube arrays prepared by anodic oxidation of Ti substrates using pulse voltage waveforms. Voltages were pulsed between 20 V and -4 V or between 20 V and 0 V with varying durations from 2 to 16 seconds at the lower limit of the pulse waveform. Ammonium fluoride were used as the electrolyte with or without added medium modifier (glycerol, ethylene glycol, or poly (ethylene glycol) (PEG 400)) in these experiments. The pulse waveform was optimized to electrochemically grow TiO_2 nanotubes and chemically etch their walls during its cathodic current flow regime. The resultant TiO_2 nanotube arrays showed a higher quality of nanotube array morphology and photoresponse than samples grown via the conventional continuous anodization method. Films grown with a 20 V/-4 V pulse sequence and pulse duration of 2 s at its negative voltage limit afforded superior photoresponse compared to other pulse durations. Specifically, the negative voltage limit of the pulse (-4 V) and its duration promote the adsorption of NH_4^+ species that in turn inhibits chemical attack of the growing oxide nanoarchitecture by the electrolyte F^- species. The co-doping effects by metal cations on photoelectrochemistry properties were also observed on photocatalysis reduction. Thus, it was found that transition metal doping into photocatalysts with wide band gaps was effective for the development of photoelectrochemical response and photocatalytic activity if a suitable combination of dopant–codopant is chosen. Finally, photocatalytic reduction of hexavalent chromium were studied under ultraviolet light using anodically growth Ti/TiO_2 and metal modified TiO_2 nanotube show quantum yield up to 3.2×10^{-2} obtain by film were prepared with NiF_2 and used glycerol as dopant.

Field of study Environmental Management Student's signature C. Wilaiwan
Academic year 2007 Advisor's signature Puangrat
Co-advisor's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to gratefully acknowledge my thesis advisors, Assoc. Prof. Dr. Puangrat Kajitvichyanukul and Prof. Dr. Krishnan Rajeshwar, for his extraordinary guidance and encouragement throughout my research period.

I wish to extend my warm and sincere thanks to my committee members Manaskorn Rachakornkij, Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Punjaporn Weschayanwiwat, Preecha Termsuksawad, and Associate Professor Duangrat Inthorn for their helpful comments and advice.

I wish to give special thanks to Drs. Norma Tacconi and C. R. Chenthamarakshan for their priceless help and discussions. Thanks also go to all members of our research group (Yogeeswaran Ganesan, Walter Alexander Morales, Hari Krishna Timmaji, Marly Eiko Osugi, Samanthi de Zoysa and Sashikala Somasundaram and especially Apichon Watcharenwong) for their help and support.

This work was supported in part by a grant from the U.S. Department of Energy (Office of Basic Energy Sciences) and partially granted by the National Research Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) Program, Thailand. Without these financial supports, my achievement should not become true.

CONTENTS

LIST OF TABLES

Table Page

LIST OF FIGURES

NOMENCLATURES

Ti	=	titanium
TiO_2	=	titanium dioxide
NH_4F	=	ammonium fluoride
NaF	=	sodium fluoride
N_2	=	nitrogen gas
O_2	=	oxygen gas
PEG	=	polyethylene glycol
EG	=	ethylene glycol
CO_2	=	carbon dioxide gas
H^+	=	hydrogen ions
OH^-	=	hydroxide ion
h	=	hour
min	=	minute
M	=	molar
k_{app}	=	apparent rate constant
$r_{initial}$	=	initial reaction rate
$t_{1/2}$	=	half life
Φ_{app}	=	apparent quantum yield
j_{ph}	=	photocurrent density