



รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การพัฒนาวัสดุเคลือบนาโนชนิดโฟโตแคตะลิสต์

Development of Nano-coating Materials, Photocatalyst Type

คณะผู้จัดทำ

รศ.ดร.เล็ก สีคง

รศ.กัลยาณี คุปตานนท์

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

บทคัดย่อ

การพัฒนาสารเคลือบชนิดไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเติมสาร 2 กลุ่มคือชนิด SiO_2 และ/หรือ SnO_2 และชนิด Ag และ/หรือ MWNTs เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกและสมบัติไฮโดรฟิลิกผลิตด้วยวิธีโซล-เจล โดยสารเคลือบกลุ่มแรกเคลือบลงบนกระจกโซดาไฟและกลุ่มที่สองเคลือบลงบนกระเบื้องเคลือบสีขาวด้วยวิธีการหมุนปั่น งานวิจัยนี้เน้นการศึกษาผลของชนิดและปริมาณสารเติม อุณหภูมิในการสังเคราะห์ฟิล์ม ความหนาของชั้นฟิล์มที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส ประสิทธิภาพโฟโตคะตะไลติกและสมบัติไฮโดรฟิลิกของผงและฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และฟิล์มผสมที่มีองค์ประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นหลัก

สารเติมกลุ่มแรก จากผลการวิเคราะห์เฟสของผงไทเทเนียมไดออกไซด์ พบเฟสอนาเทสจะเกิดขึ้นที่ $300 - 600^\circ\text{C}$ และที่อุณหภูมิ 700°C เกิดเฟสผสมระหว่างเฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์ เมื่อเติม SiO_2 หรือ SnO_2 มีผลทำให้ความเป็นผลึกของเฟสอนาเทสลดลง และโครงสร้างอนาเทสเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C จากการทดสอบประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 500°C และเวลาในการรับรังสียูวี 6 ชั่วโมง พบว่าฟิล์ม $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ ฟิล์ม $\text{TiO}_2/5\text{SiO}_2$ สามารถย่อยสลาย Methylene blue ได้ 98.13 % และ 82.79 % ตามลำดับ เมื่อเทียบกับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีสารเติมจะมีค่าเท่ากับ 78.05 % และประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกของฟิล์ม $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600°C และได้รับรังสียูวี 6 ชั่วโมง เท่ากับ 82.51 % ในขณะที่ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีสารเติมเท่ากับ 68.06 % มุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิวกระจกของ Uncoated, pure TiO_2 , $\text{TiO}_2/15\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ที่เคลือบ 3 ชั้น และเวลาในการรับรังสียูวี 30 นาที มีค่าเท่ากับ 6, 13, 0, 0 และ 7 องศา ตามลำดับ เมื่อเพิ่มจำนวนชั้นฟิล์มจาก 1 ชั้นเป็น 2 ชั้น ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติกและสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการลดลงของมุมสัมผัสแต่ที่ฟิล์มเคลือบ 3 ชั้น มุมสัมผัสจะมากขึ้นเพราะมีรอยแตกของชั้นฟิล์มเกิดขึ้น พบว่าการเติม SiO_2 มีผลต่อการเพิ่มสมบัติไฮโดรฟิลิกในขณะที่การเติม SnO_2 มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลติก ดังนั้นจึงทำให้สารเคลือบที่มี 3 องค์ประกอบของ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ ที่ได้พัฒนาขึ้นมีสมบัติ

TiO₂/SiO₂/SnO₂ ที่ได้พัฒนาขึ้นมีสมบัติทั้งด้าน โฟโตแคตะไลติกและไฮโดรฟิลิกที่ดี จากผลการทดสอบการทนการกัดกร่อนในภาวะกรดไนตริกและด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5 % ของฟิล์มในกลุ่มนี้ พบว่าฟิล์มทุกชนิดจะทนต่อการกัดได้ดีกว่าต่าง เพราะฟิล์มทุกชนิด (TiO₂-TiO₂/5SiO₂, TiO₂/3SnO₂, TiO₂/SiO₂/SnO₂, TiO₂/SiO₂/3SnO₂) มีสภาพเป็นกรดจึงทำปฏิกิริยากับด่างดีกว่ากรด และพบว่าฟิล์มสามองค์ประกอบของ TiO₂/SiO₂/SnO₂ และ TiO₂/SiO₂/3SnO₂ จะทนกรดและด่างได้ดีที่สุด นอกจากนั้นยังพบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไป SnO₂ จะทนต่อการกัดและด่างมากกว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไป SiO₂ ทั้งนี้เพราะโดยธรรมชาติ SnO₂ จะทนกรดและด่างดีกว่า SiO₂ อย่างไรก็ตามการกัดกร่อนยังขึ้นอยู่กับ การติดแน่นของฟิล์มบนวัสดุฐานด้วย ดังนั้นจะเห็นว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไป SiO₂ เท่ากับหรือมากกว่า 10% จะทนการกัดกร่อน โดยเฉพาะต่อสภาพด่างดีมากเพราะฟิล์มที่มีปริมาณ SiO₂ มากจะติดกับผิวกระจกได้แน่นขึ้น เช่นเดียวกันกับความหนาของฟิล์มที่เคลือบ 1-2 ชั้นจะทำให้ติดแน่นและไม่มีรอยแตกขนาดเล็กเหมือนฟิล์มหนา 3 ชั้นจึงมีการกัดกร่อนน้อยกว่าฟิล์ม 3 ชั้น

สารได้ปฏิกิริยาที่สอง อุณหภูมิในการเผาฟิล์มที่ 400 °C และ 500 °C ให้ผลประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงกว่าที่ 300 °C และอุณหภูมิ 400-500 °C แสดงประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงสุดเนื่องจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิช่วงนี้ให้โครงสร้างนาเทสที่สมบูรณ์และมีขนาดผลึกเล็กที่สุด - สารได้ปฏิกิริยา Ag มีผลต่อขนาดผลึกของนาเทสในการช่วยยับยั้งการเติบโตของผลึกนาเทส ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคเพิ่มขึ้น และทำให้ฟิล์มเรียบมากขึ้นเนื่องจากมีผลึกเล็กลงทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกและสมบัติไฮโดรฟิลิกเพราะ Ag สามารถกักอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงไม่ให้กลับไปรวมตัวกับโฮลเร็วทำปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม MWNTs ถึงแม้ว่ามีผลต่อการทำให้ขนาดผลึกของนาเทสลดลงก็จริงแต่ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มชนิดนี้กลับไม่ดีกว่า pure TiO₂ น่าจะเป็นเพราะการกระจายตัวของ MWNTs ในฟิล์มไม่ค่อยสม่ำเสมอเพราะมีขนาดของท่อคาร์บอนขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดผลึกของ TiO₂ สารได้ปฏิกิริยา Ag หรือ MWNTs มีผลต่อความยาวคลื่นแสงและแถบช่องว่างของพลังงาน กล่าวคือเพิ่มความยาวคลื่นและลดแถบช่องว่างของพลังงานลง พบว่าประสิทธิภาพโฟโตแคตะไลติกของฟิล์มเมื่อกระตุ้นด้วยแสงยูวีเรียงจากสูงไปต่ำได้ดังนี้ 1Ag/TiO₂ > 1Ag/1MWNTs/TiO₂ > pureTiO₂ ≥

1MWNTs/TiO₂ แต่การกระตุ้นด้วยแสงฟลูออเรสเซนซ์ ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาลดลงจากสูงไปต่ำ ดังนี้ 1Ag/TiO₂ > 1Ag/1MWNTs/TiO₂ > 1MWNTs/TiO₂ > pureTiO₂ ซึ่งเป็นผลมาจาก Ag หรือ MWNTs เพิ่มความยาวคลื่นและลดแถบช่องว่างของพลังงานลงนั่นเอง ฟิล์ม 1Ag/TiO₂, 1MWNTs/TiO₂ และ 1Ag/1MWNTs/TiO₂ สังเคราะห์ที่ 500°C มีสมบัติในการทำความสะอาดตัวเอง ได้เป็นอย่างดีเพราะสามารถกระตุ้นด้วยแสงยูวีเพียง 5-10 นาทีก็จะมีสมบัติเป็นซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก ได้โดยเฉพาะฟิล์มที่โด๊ปด้วย Ag และ MWNTs หรืออย่างใดอย่างหนึ่งเป็นปริมาณ 1% อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกของ สาร โด๊ป Ag และ MWNTs หรืออย่างใดอย่างหนึ่งสามารถเขียนเป็นสมการเอ็กโพเนนเชียลดังนี้คือ $R = 1.00 e^{-kt}$ เมื่อ k ค่าคงที่ของจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา และ t คือเวลาที่ฉายแสงหน่วยเป็นชั่วโมง

Abstract

The development of coating material of TiO₂ by doping some additives divided into 2 groups, group one were either SiO₂ or SnO₂ and both of them, and group two were either Ag or MWNTs and both of them to improve the photocatalytic efficiency and hydrophilic properties by sol-gel technique. For the first group, titanium dioxide and composite films were coated on soda-lime glasses whereas for the second group, they were coated on white-glazed ceramic tile substrates. This research is focused on not only the effect of the type and an amount of dopant but also that of the synthesized temperatures and film thickness on morphology, phase transformation, photocatalytic reaction and hydrophilic property of TiO₂ and composite films.

First Group of Dopants: For TiO₂ powder, it was found that anatase phase appears at the temperature range of 300 – 600 °C and mixed phases of anatase and rutile exist together at 700 °C. The addition of either SiO₂ or SnO₂ results in a decrease in the crystallinity of anatase phase at the temperature over than 700 °C. In addition, the photocatalytic activities of the films calcined at temperature of 500 °C were performed by means of the degradation of methylene blue solution while contact angles of water droplet on film surfaces which are responsible for hydrophilic property were measured under UV irradiation at various times. It was

found that $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ and $\text{TiO}_2/5\text{SiO}_2$ films could degrade methylene blue by 98.13 % and 82.79 % respectively, whereas that of pure TiO_2 was 78.05 %. Furthermore, the efficiency of photocatalytic reaction of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ film calcined at the temperature of 600 °C was 82.51 %, while that of pure TiO_2 was only 68.06 %. The contact angle of water droplet on the uncoated and three layers coated films of TiO_2 , $\text{TiO}_2/15\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/3\text{SnO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ for the irradiation time 30 minutes were 6, 13, 0, 0 and 7 degrees respectively. When number of coating layers was increased from 1 to 2 layers, the photocatalytic efficiency and hydrophilic property of the films increased due to a decrease in contact angle. In contrast, the three layers of film thickness caused to raise contact angle because of the micro cracks on the film surface. In this finding, the addition of SiO_2 can improve hydrophilic property, whereas that of SnO_2 can improve the photocatalytic efficiency. Therefore, coating material of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ can provide the better property in both photocatalytic and hydrophilic properties. Corrosion test of films was performed by soaking the coated specimens in nitric acid and sodium hydroxide solution with the concentration of 5 % for 48 hours. It was found that all kinds of films can resist to nitric acid than sodium hydroxide because these films are naturally acidic films, they therefore reacted better with basic solution than acidic solution. It was also found that the three components composite films of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/3\text{SnO}_2$ exhibit a high resistance to both nitric acid and sodium hydroxide solutions. Furthermore, SnO_2 -doped TiO_2 film resist to acid and base more than SiO_2 -doped TiO_2 film because SnO_2 itself has higher resistance to acid and base than SiO_2