ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยบูรพา
Burapha University

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

The 5th NPRU National Academic Conference 2013
Nakhon Pathom Rajabhat University | Nakhon Pathom | Thailand | 18 – 19 July 2013

สมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล
Hydrophilic Property of TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel methode

กวิสรา ศรีศักดา[1] นิรันดร์ วิทิตอนันต์[1,2] ธนัสถา รัตนะ[1] และ อดิศร บูรณวงศ์[1]

[1]ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา
[2]ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศฟิสิกส์ (ThEP) สกอ. ศธ. กรุงเทพฯ
srisakda3@hotmail.com

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ที่ความหนาต่างๆกัน โดยใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีโซลเจลแบบจุ่มเคลือบ โดยจะศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมและเครื่องวัดมุมสัมผัสตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะพบโครงสร้างผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสเมื่อความหนาของฟิล์มมีค่ามากกว่า 163 นาโนเมตร และสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อฉายแสงรังสียูวีความหนาของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์และเวลาการฉายแสงรังสียูวีมากขึ้นจะมีผลทำให้สมบัติไฮโดรฟิลิกดียิ่งขึ้น

คำสำคัญ: ไททาเนียมไดออกไซด์ โซลเจล สมบัติไฮโดรฟิลิก

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) thin films with different thicknesses were deposited on glass slide by sol-gel dip coating method. The structural, morphology and hydrophilic property of thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and UV-VIS-NIR spectrophotometer, respectively. The XRD results showed that the anatase-TiO_2 phase was observed with the thickness rather than 163 nm. The irradiation by ultraviolet light showed the increasing of the hydrophilic property of TiO_2 thin film. Moreover, the hydrophilic property was increased with the increasing of the duration of irradiation.

Keywords: Titanium Dioxide, Sol - Gel, Hydrophilic

1. บทนำ

ในปัจจุบันมีการนำกระจกแผ่นเรียบมาใช้งานด้านต่างๆ มากมาย เช่นการใช้กระจกในอุตสาหกรรมรถยนต์ หรือใช้กระจกในการตกแต่งอาคาร ซึ่งสิ่งก่อสร้างอาคารสำนักงานขนาดใหญ่นิยมก่อสร้างด้วยกระจกมากขึ้น และสิ่งที่ต้องคำนึงตามมาคือ การทำความสะอาดโดยเฉพาะในบริเวณที่มีฝุ่นละอองมาก และสิ่งสกปรกที่เป็นสารอินทรีย์ติดที่ผิวซึ่งมักจะทำความสะอาดได้ยาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของกระจกแผ่นเรียบที่ติดตามอาคารสูงหรือกระจกรถยนต์ นอกจากนี้ยังมีคราบสกปรกที่มาจากน้ำมันจากมือที่จับต้องผิวกระจก หากทิ้งไว้เป็นเวลานานสิ่งสกปรกดังกล่าว จะติดแน่นผิวกระจกกำจัดออกได้ยากขึ้นดูเหมือนมีสารบางอย่างมาเคลือบอยู่ทำให้ดูหมอง ไม่สะอาดใส สำหรับปัญหาการทำความสะอาดนอกจากจะเกิดขึ้นกับกระจกแล้ว เครื่องสุขภัณฑ์ต่างๆ ที่มีใช้ในบ้านเรือน การทำความสะอาด เสื้อผ้าหรืออื่นๆ เป็นต้น ปัญหาดังที่กล่าวมาเหล่านี้มีวิธีการทำความสะอาดได้ด้วยน้ำยาทำความสะอาด กำจัดพวกคราบน้ำมัน แต่ข้อเสียของการใช้น้ำยาทำความ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

สะอาด คือผู้ใช้อาจแพ้ฝุ่นละอองของน้ำยาทำความสะอาดได้ และยิ่งการทำความสะอาดอาคารขนาดใหญ่คงต้องเสียค่าใช้จ่ายไม่น้อยในการทำความสะอาดแต่ละครั้ง ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงและแก้ปัญหาเกี่ยวกับความสกปรกของกระจกดังกล่าว จึงได้มีการวิจัยและพัฒนาเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของกระจกโดยการเคลือบชั้นเคลือบของสารที่มีสมบัติเฉพาะในลักษณะของฟิล์มบาง ซึ่งจะทำให้กระจกแผ่นที่ผ่านการเคลือบฟิล์มบางนั้นมีลักษณะพิเศษ ในด้านการทำความสะอาด กล่าวคือเป็นกระจกที่ทำความสะอาดได้ง่าย จนอาจเรียกว่ากระจกพิเศษนั้นสามารถจะทำความสะอาดตัวเองได้ หรือที่เรียกว่า "กระจกทำความสะอาดด้วยตัวเอง (Self-cleaning glass)" [1] โดยสามารถย่อยสลายคราบสกปรกที่จับบนกระจกได้ โดยมีรังสียูวีจากแสงแดดเป็นตัวกระตุ้น นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติทำให้น้ำไม่เกาะเป็นหยด แต่จะเปียกบนกระจก และไหลลงในลักษณะเป็นฟิล์มบาง กระจายไปทั่วพื้นผิวกระจก ซึ่งจะช่วยให้เห็นทัศนียภาพภายนอกได้ขณะที่ฝนตก นอกจากนี้ยังช่วยให้น้ำชะล้างสิ่งสกปรกออกได้ดี ถือได้ว่าเป็นอีกนวัตกรรมใหม่นวัตกรรมหนึ่งที่ไม่สิ้นเปลืองแรงงาน เวลา และค่าใช้จ่ายในการทำความสะอาด ทั้งนี้โดยสรุปอาจกล่าวได้ว่ากระจกไร้คราบสกปรกจะต้องมีสมบัติสำคัญสองประการคือ (1) ต้องมีสมบัติในการเป็นโฟโตคะตะไลติก (Photocatalytic) ที่มีความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์หรือสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้ากระจก และ (2) ต้องมีสภาพชอบน้ำ(Hydrophilic property) กล่าวคือน้ำไม่จับตัวเป็นหยดหรือเม็ดบนผิวหน้ากระจกแต่จะกระจายตัวออกเต็มพื้นที่ของกระจกที่น้ำสัมผัส

ปกติแล้วกระจกแผ่นเรียบที่ยังไม่ได้มีการเคลือบอาจจะมีสิ่งสกปรก เช่น ฝุ่นละออง คราบไขมัน จับบนผิวหน้าของกระจก ซึ่งเมื่อฉีดหรือราดน้ำไปบนกระจก น้ำจะจับตัวเป็นหยดน้ำ แสดงว่ากระจกมีสภาพชอบน้ำที่ไม่ดี แต่ถ้านำกระจกแผ่นเรียบมาเคลือบด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมก็จะทำให้กระจกแผ่นเรียบนั้นมีสภาพชอบน้ำที่ดีขึ้น โดยสารเคลือบที่เหมาะสมสำหรับนำมาเคลือบเพื่อให้กระจกแผ่นเรียบมีสภาพชอบน้ำที่ดีคือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) [2] ทั้งนี้ถ้าฉีดหรือราดน้ำไปบนกระจกแผ่นเรียบที่เคลือบด้วยฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ น้ำจะไม่จับตัวเป็นหยดแต่จะกระจายออกเป็นชั้นบางๆ ของน้ำปกคลุมผิวหน้ากระจก ที่เรียกว่าเกิดสภาพชอบน้ำขึ้น ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งของกระจกไร้คราบสกปรก สภาพชอบน้ำของกระจกที่ผ่านการเคลือบแล้วจะเกิดขึ้นเมื่อกระจกนั้นสัมผัสแสงอาทิตย์ รังสีอัลตราไวโอเลตของแสงอาทิตย์จะกระตุ้นฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์แล้วทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ขึ้นที่ผิวหน้าของฟิล์มบางที่เคลือบบนกระจก ทำให้กระจกนั้นสามารถดูดซับน้ำได้ดีขึ้นอีกทั้งยังช่วยป้องกันน้ำจับตัวเป็นหยดบนผิวหน้ากระจก[3] ทั้งนี้ประสิทธิภาพของสภาพชอบน้ำสามารถบอกได้ด้วยค่ามุมสัมผัส (contact angle) ของหยดน้ำกับวัสดุรองรับ โดยถ้ามุมสัมผัสมีค่าน้อยแสดงว่ากระจกนั้นมีสภาพชอบน้ำที่ดี [4] จากลักษณะเด่นของสภาพชอบน้ำของกระจกที่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์นี้ทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นการใช้งานกลางแจ้ง เช่น หน้าต่างอาคารบ้านเรือน กระจกหน้าของยานพาหนะ สัญญาณไฟจราจร หรือการใช้งานในร่ม ที่ต้องการความสวยงามและสะอาด เช่น ตู้แสดงสินค้า จอคอมพิวเตอร์ รวมถึงกล้องถ่ายรูป และอุปกรณ์วิทยาศาสตร์ต่างๆ อีกด้วย ตัวอย่างของการนำมาประยุกต์ใช้งานตัวอย่างหนึ่ง คือ การเคลือบกระจกรถยนต์ โดยทั่วไปเมื่อฝนตกกระจกมองข้างรถยนต์ที่ไม่มีการเคลือบผิวนั้นน้ำฝนที่ตกมากระทบกระจกจะไหลออกจากผิวหน้ากระจกได้ยาก ทำให้เกิดเป็นหยดน้ำเกาะทั่วผิวหน้ากระจก ทำให้การมองเห็นของกระจกนั้นไม่ดี ทั้งนี้ [5] ได้เสนอแนวทางการแก้ปัญหานี้โดยได้ทดลองเคลือบฟิล์ม TiO_2 ลงบนกระจกแผ่นเรียบแล้วนำไปทดสอบการจับตัวของน้ำพบว่ากระจกที่ผ่านการเคลือบนั้นไม่มีหยดน้ำมาเกาะบนผิวหน้ากระจก

ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจจากกลุ่มวิจัยทั่วโลกในการศึกษาวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการโดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางแสง อาทิ สมบัติการส่งผ่านแสง มีค่าดัชนีหักเหสูง มีเสถียรภาพทางเคมี จากสมบัติต่างๆ ที่โดดเด่นนี้ทำให้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในงานด้านทัศนศาสตร์ และ การเคลือบเพื่อปกป้องผิว รวมทั้งงานด้านเส้นใยแก้วนำแสง ตลอดรวมถึงการใช้เป็น photocatalysts ด้วย ซึ่งไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ประมาณ 3.2 - 3.02 eV [6] โดยทั่วไปจะมีอยู่ 3 เฟส ได้แก่ เฟสรูไทล์ (rutile) เฟสอนาเทส (anatase) และเฟสบรูไกท์ (brookite) [7] เฟสอนาเทสและเฟสรูไทล์มีโครงสร้างผลึก (crystal structure) เป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ส่วนเฟสบรูไกท์มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก (orthorhombic) [8] ทั้งนี้ไททาเนียมไดออกไซด์แต่ละเฟสจะมีเงื่อนไขและเทคนิคการเตรียมที่แตกต่างกันรวมถึงยังเหมาะสำหรับการใช้งานที่ต่างกันอีกด้วย

จากข้อมูลข้างต้นสิ่งที่ผู้วิจัยต้องการศึกษาคือจำนวนรอบในการจุ่มเคลือบ และเวลาที่ฉายรังสียูวีมีผลต่อสภาพชอบน้ำ (Hydrophilic property) ของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล sol-gel [9] เพื่อใช้เป็นข้อมูลสนับสนุนหลักการพื้นฐานทางทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์และเพื่อประยุกต์ใช้ในการผลิตกระจกไร้คราบสกปรกต่อไป

2. วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Igor และคณะได้ศึกษาโดยการทำการเปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ผงไททาเนียมไดออกไซด์และเตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นquartz ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ไททาเนียม(IV)ไอโซโพพานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้ 2-โพรพานอลเป็นตัวทำละลาย เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างผลึกของไททาเนียม-ไดออกไซด์ ซึ่งวิเคราะห์ด้วย XRD, UV-Vis Spectroscopy, AFM และSEM พบว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงไททาเนียม-ไดออกไซด์สังเกตได้ชัดเจนกว่าฟิล์มไททาเนียมไดออกว์ คือที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปรากฏผลึกอนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 800 องศาเซลเซียส ได้เปลี่ยนเฟสกลายเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์ขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมเป็นฟิล์มมีขนาดเล็กกว่าที่เตรียมเป็นผง ในขณะเดียวกันยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีเกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดในกระบวนการโฟโตคะตะไลติก เนื่องจากมีอนุภาคที่เล็กกว่าผงไททาเนียมไดออกไซด์

Kim และคณะ ได้ศึกษาถึงผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการอบเคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลโดยใช้ไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์:ไอโซโพรพานอล:ไฮโดรคลอริก (0.7) ในอัตราส่วนโมลาร์ 1:26.5:1.5 โดยใช้อุณหภูมิในการอบฟิล์มตั้งแต่ 300 จนถึง 1,100 C ผลการทดลองได้ว่าที่ 300 C ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ยังคงเป็นอสัญฐานอยู่ สามารถพบผลึกอนาเทสได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 C ขึ้นไป และความเข้มของพีคมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ ความเข้มของพีคอนาเทสลดลงที่ตั้งแต่ 1,000 C และเริ่มเปลี่ยนเป็นผลึกรูไทล์เกิดขึ้นแทน โดยที่ความเข้มของพีครูไทล์เริ่มสูงขึ้นในขณะที่พีคของอนาเทสเริ่มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบฟิล์มสูงขึ้น

Hou และคณะ ได้ศึกษาอิทธพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีสปัตเตอริงเคลือบบนซิลิกอนเวเฟอร์ที่อุณหภูมิห้อง อบฟิล์มที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-1100 C หลังอบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 C เริ่มปรากฏเฟสอนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 700 C เกิดเฟสอนาเทสอย่างสมบูรณ์ ฟิล์มททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 C ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบฟิล์มลดลง ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์อบที่อุณหภูมิ 500 C มีคุณสมบัติทางแสงดีที่สุด

Seung Yong chae และคณะ ได้ศึกษาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีขนาดที่ควบคุมได้อยู่ในช่วง 5-50 นาโนเมตร โดยใช้การทำปฏิกิริยาโซล-เจล ในสภาวะที่เป็นกรด(พีเอช 1) พบว่า มี 2 ปัจจัยที่มีผลต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ คือ ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์) และอัตราส่วนของตัวทำละลาย (เอทานอล: น้ำ) นอกจากนี้ยังพบว่า Degussa P25 ซึ่งเป็นผงไททาเนียมไดออกไซด์ ที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 25 นาโนเมตร จะรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดประมาณ 200-400 นาโนเมตร เมื่ออยู่ในสารละลาย และรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร มื่อนำมาเตรียมเป็นฟิล์มบาง(โดย spin coating)และหากต้องการเตรียมให้ได้ฟิล์มที่ใส (optically clear) ต้องใช้สารละลายที่มีอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ขนาดเล็กกว่า 25 นาโนเมตร มาใช้

Verma และคณะได้ทำการศึกษาถึงการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือใช้เอทานอลอามีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อะเซทิลอะซีโตนร่วมกับกรดอะซิติกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์เป็นสารตั้งต้น และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่า ฟิล์มที่ได้จากทั้งสองสภาวะนั้นมีคุณสมบัติความติดทนที่ดี และฟิล์มยึดติดกันดี นอกจากนี้ยังพบว่า มีปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อการเตรียมฟิล์มบางอีกมากมาย เช่น การเลือกสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการอบเคลือบฟิล์ม จำนวนรอบในการจุ่มเคลือบและความเร็วในการจุ่มเคลือบ เป็นต้น

Guillard และคณะได้ทำการศึกษาถึงประสิทธิภาพของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้การเตรียมที่แตกต่างกันด้วยวิธีโซล-เจล พบว่า ประสิทธิภาพของฟิล์มนั้นขึ้นอยู่กับจำนวนรอบในการจุ่มเคลือบ ความหนาของฟิล์ม อุณหภูมิในการอบเคลือบ และการเตรียมสารละลายในการจุ่มเคลือบ ต้องเลือกสภาวะที่เหมาะสมแล้วจะได้ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุด

Andrew Mills และคณะได้ศึกษาเกี่ยวกับการน้ำเทคนิค plasma-assisted reactive dc magnetron sputtering (PAR-DC-MS)มาใช้ในการเตรียมฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนา 250 นาโนเมตร บนกระจก ฟิล์มไททาเนียม-ไดออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะโปร่งแสงไม่มีสี และมีคุณสมบัติเป็นตัวคะตะลิสที่ดี โดยได้ทำการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายสารอินทรีย์กับกรดสเตียริกและสีรีดอกซ์ชนิด resazurin(Rz) ด้วยแสง พบว่า เมื่อกระตุ้นด้วยแสงยูวีเป็นเวลา 2 นาที จะทำให้สี resazurinเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีชมพูของ resorufin(Rf)ภายในเวลา 2 นาทีเท่านั้น ซึ่งพบว่าใช้เวลา

น้อยกว่าการย่อยสลายกรดสเตียริกมาก เนื่องจาก การย่อยสลายกรดสเตียริกด้วยแสงใช้เวลานานเป็นชั่วโมง นอกจากนี้ ยังพบว่า ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวแสดงคุณสมบัติ Superhydrophilicity ด้วย

3. วิธีดำเนินการวิจัย

ผู้วิจัยได้แบ่งกิจกรรมการดำเนินงานวิจัยนี้ออกเป็น 2 ส่วนคือ (3.1) ส่วนการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ (3.2) ส่วนการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ในส่วนของการเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ผู้วิจัยจะใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีโซลเจลโดยใช้ไฮโดรพรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นและใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายโดยจะศึกษาถึงผลของความหนาของฟิล์มที่มีต่อลักษณะเฉพาะไททาเนียมไดออกไซด์ ในส่วนการวิเคราะห์การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มจะใช้เครื่อง X-ray Diffractometer, Atomic force Microscopy, contact angle goniometer เพื่อศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างระดับจุลภาค เฟส ลักษณะพื้นผิว และคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มไททาเนียมไดออกซ์ที่เคลือบได้ ตามลำดับ

3.1 การเตรียมฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

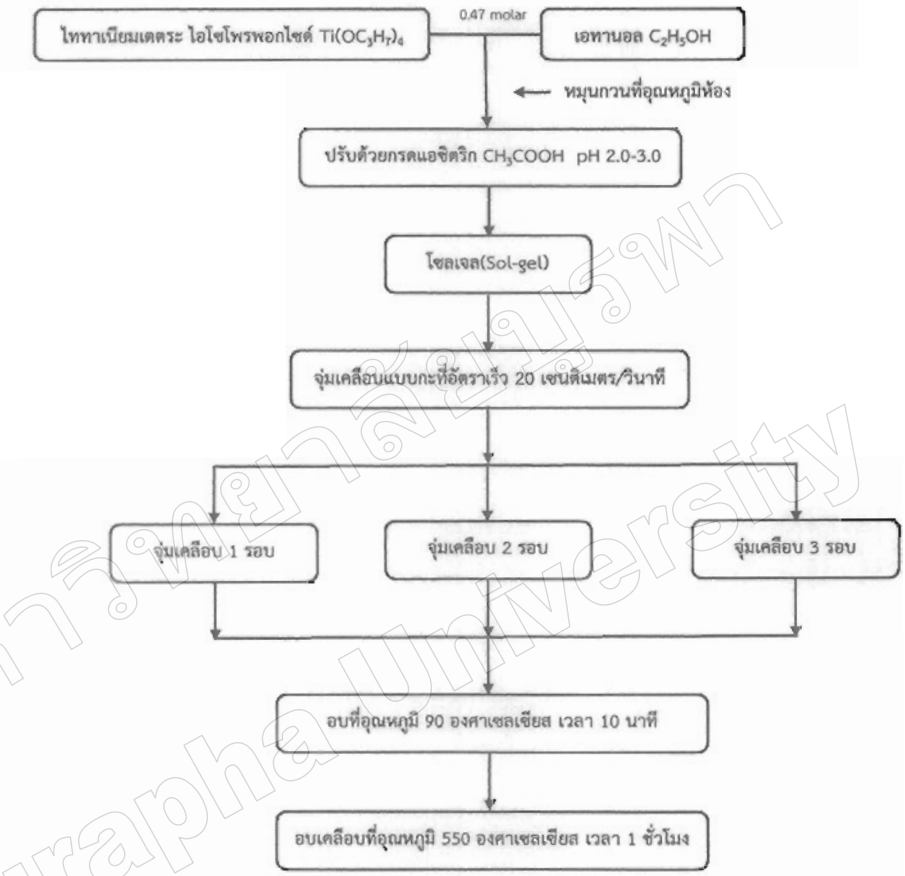
ก่อนการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ลงบนกระจกสไลน์จะต้องนำกระจกสไลน์ที่ต้องการเคลือบมาทำความสะอาดเพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกก่อนนำไปเคลือบฟิล์ม ทำให้ฟิล์มที่เคลือบยึดติดแน่นลงบนผิวหน้าของวัสดุรองรับซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ เริ่มจากนำวัสดุรองรับไปล้างด้วยอะซิโตน เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปล้างต่อด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanal) อีก 10 นาที นำไปแช่ในสารละลายกรดไนตริก 3 % อีก 1 ชั่วโมง และนำวัสดุรองรับเข้าด้วยลมร้อนจนแห้ง จากนั้นนำวัสดุรองรับใส่เข้าในภาชนะเพื่อรอการเคลือบ

ภาพที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง

หลังจากนั้นทำการการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจลโดยผสมสารไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ กับตัวทำละลายเอทานอล ให้ความเข้มข้น 0.47 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งทำการ stirrer ไปด้วย โดยปรับด้วยกรดแอซิตริกให้อยู่ในสภาวะเป็นกรด (PH 2-3) ทำการกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการจุ่มเคลือบแบบกะสารละลายลงในแผ่นกระจกสไลน์ ที่อัตราเร็ว 20 เซนติเมตรต่อนาที นำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ทำการ

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

เคลือบและอบฟิล์มซ้ำเป็นวงจรตามจำนวนชั้นของการเคลือบฟิล์ม (1,2 และ 3 ชั้น) ชั้นสุดท้ายของฟิล์มให้นำไปอบที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

3.2. การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

3.2.1 สำหรับศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคและเฟสของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-Ray Diffractrometer

3.2.2 สำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Atomic Force Microscope และ surftest ตามลำดับ

3.2.3. ส่วนการทดสอบสภาพชอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส สำหรับวัดมุมสัมผัสของน้ำที่หยดบนผิวหน้าของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนาต่างกันภายใต้การฉายแสงรังสียูวีลงบนผิวฟิล์ม

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

เป็นเวลา 20, 40, 60 และ 80 นาที เพื่อศึกษาถึงผลของสภาพชอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่ความหนาต่างๆ กัน เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองคือ เครื่องวัดมุมสัมผัส

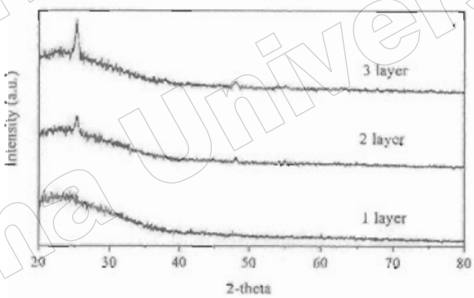
4. ผลการดำเนินการวิจัย

ภาพที่ 3 แสดงลักษณะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนา 1 ชั้น ไม่พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทส ส่วนฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนา 2 ชั้น และ3 ชั้น พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสอนาเทสปรากฏที่ระนาบผลึกที่ (101) ที่มุม 2θ เท่ากับ 25.24 และ 25.22 องศา ตามลำดับ และเมื่อนำไปคำนวณหาขนาดผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้สมการ Seherrer Equation [9]

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ L คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์
k คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (CuK_α = 1.5406)
β คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด
θ คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีค

ฟิล์มบางที่ความหนา 1 ชั้น ไม่พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ จึงไม่สามารถคำนวณหาขนาดของผลึกได้ ส่วนฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนา 2 ชั้น และ 3 ชั้น สามารถคำนวณหาขนาดของผลึกได้เป็น 18.47 nm และ 18.48 nm ตามลำดับ

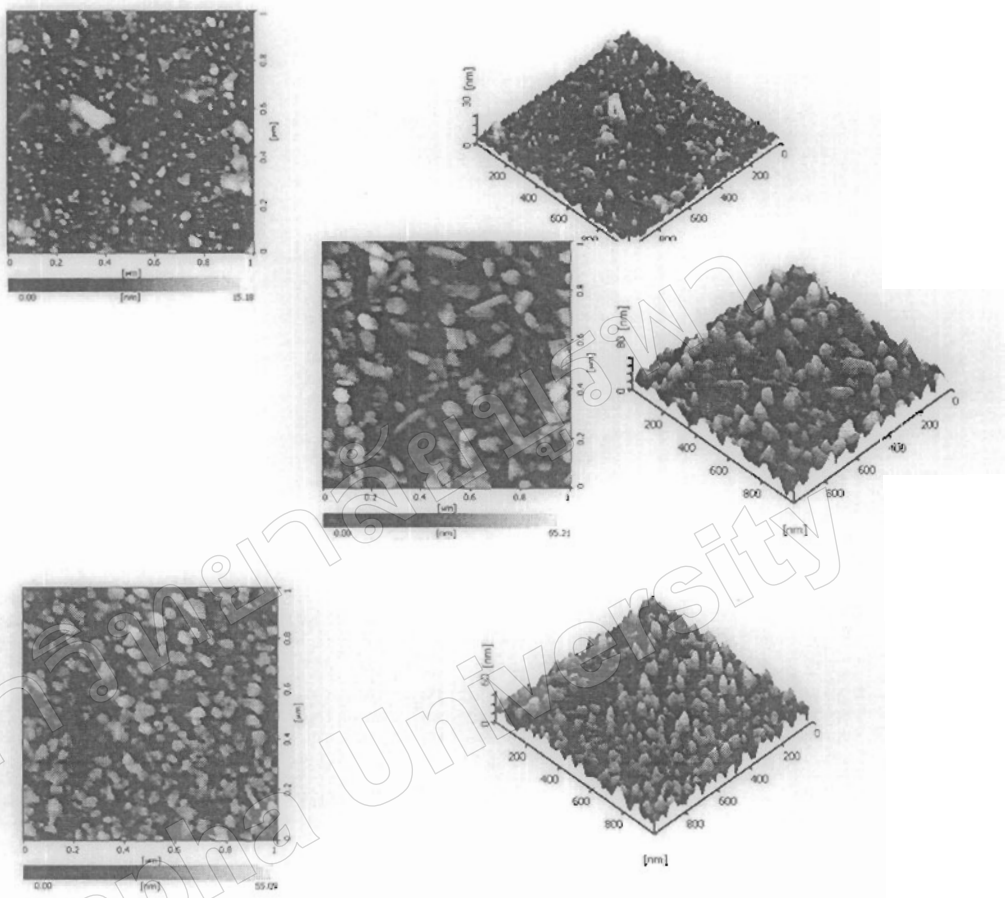


ภาพที่ 3 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วย XRD ที่ความหนาต่างๆ (1) 1 ชั้น (2) 2 ชั้น (3) 3 ชั้น ตามลำดับ

4.1 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

ลักษณะพื้นผิว ความหยาบผิวและหาความหนาของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscope [10] ดังแสดงในภาพที่ 4 แสดงสภาพพื้นผิวและภาพ 3 มิติของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนาต่างๆ พบว่า ฟิล์มบางที่ความหนา 1 ชั้น ลักษณะของเกรนยังไม่ชัดเจน พื้นผิวมีรูพรุน และมีความขรุขระ ที่ความหนา 2 ชั้น และ 3 ชั้น เกรนมีลักษณะเป็นแท่งเหลี่ยมและกลมมน ขนาดของเกรนสม่ำเสมอ พื้นผิวมีรูพรุน ขนาดของเกรนที่ความหนา 1 ชั้น 2 ชั้น และ 3 ชั้น มีค่า 24.17 nm, 62.96 nm และ 45.51 nm ตามลำดับ เมื่อศึกษาความหนาของฟิล์มบางด้วยเครื่อง Surftest พบว่า ฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนา 1 ชั้น 2 ชั้น และ 3 ชั้น มีค่าความหนาเป็น 81.54, 163.57 และ 211.49 nm ตามลำดับ ซึ่งจะได้ว่าเมื่อจำนวนชั้นของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้น ทำให้ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

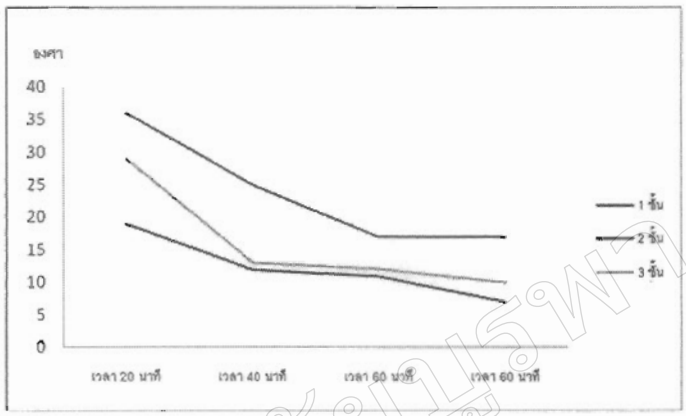


ภาพที่ 4 สภาพพื้นผิวและภาพ 3 มิติของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนาต่างๆ (1) 1 ชั้น (2) 2 ชั้น (3) 3 ชั้น

4.2 การศึกษาสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์

ผลการศึกษาฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์สภาพชอบน้ำของกระจกที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ จากการทดลองวัดค่ามุมสัมผัสของกระจกที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่า มุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังฉายแสงยูวีมีค่าเท่ากันคือ 20 องศา แสดงให้เห็นว่ากระจกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์จะไม่สามารถแสดงสภาพชอบน้ำได้ [10] จำนวนชั้นของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์มีผลต่อสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์หนาขึ้น สมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ก็จะมีมากขึ้นมุมสัมผัสจะลดลง และผลของการฉายแสงยูวีเมื่อเวลาในการฉายแสงยาวนานขึ้นแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่ามุมสัมผัสก็ลดลงด้วย

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและเวลาที่ฉายแสงรังสียูวี กับจำนวนชั้นของการจุ่มเคลือบ

5. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของความหนาของฟิล์มที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไททาเนียม-ไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลแบบจุ่มเคลือบ โดยเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์บนกระจกสไลด์ ภายใต้เงื่อนไขความหนาของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว และสมบัติทางแสง โดยใช้สารตั้งต้นไททาเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ในตัวทำละลายเอทานอล ให้มีความเข้มข้น 0.47 โมลาร์ และทำการจุ่มเคลือบที่ความเร็ว 20 เซนติเมตรต่อนาที ทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะใส และเรียบ

ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD [8] พบว่า ฟิล์มบางไททาเนียม-ไดออกไซด์ที่ความหนา 1 ชั้นนั้น ฟิล์มที่ได้บางมาก เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จึงไม่พบพีคอนาเทส ส่วนฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่ความหนา 2 ชั้น และ 3 ชั้น จะพบพีคอนาเทสปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25.24 และ 25.22 ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นผลึกอนาเทส

ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ จากการศึกษาผลของความหนาที่มีต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์จากเทคนิค AFM พบว่า ฟิล์มบางที่ความหนา 1 ชั้น มีลักษณะไม่เป็นผลึกชัดเจน และมีความขรุขระที่ความหนา 2 ชั้น และ 3 ชั้น เกรนมีลักษณะแท่งเหลี่ยมและกลมมน ขนาดของเกรนสม่ำเสมอ โดยฟิล์มบางที่ความหนา 2 ชั้น มีความขรุขระมากกว่าฟิล์มบางที่ความหนา 3 ชั้น

สภาพชอบน้ำของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ จากการทดลองวัดค่ามุมสัมผัสของกระจกที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์พบว่า มุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังฉายแสงยูวีมีค่าเท่ากันคือ 20 องศา แสดงให้เห็นว่ากระจกที่ใช้ในงานวิจัยนี้ที่ไม่เคลือบฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์จะไม่สามารถแสดงสภาพชอบน้ำได้ [10]

จำนวนชั้นของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์มีผลต่อสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์หนาขึ้นสมบัติไฮโดรฟิลิกของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ก็จะมีมากขึ้นมุมสัมผัสจะลดลง และผลของการฉายแสงยูวีเมื่อเวลาในการฉายแสงยาวนานขึ้นแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่ามุมสัมผัสก็ลดลงด้วย

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

6. เอกสารอ้างอิง

[1] GlassonWEb. special glass. (2006, May). Self-Cleaning glass. Retrieved August 10, 2006, from GlassonWEb Web site: www.glassonweb.com/glassmanual/topics/index/selfclean.html

[2] Sirghi, L., Aoki, T., and Hatanaka, Y. (2002). Hydrophilicity of TiO_2 thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition. *Thin Solid Films, 442*, 55-61.

[3] Watanabe, T., Nagajima, A., Wang, R, Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. and Hashimoto, Y. (1999). Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glassd. *Thin Solid Films, 351*, 260-263.

[4] Yamagishi, M., Kuriki, S., Song, P.K. and Shigesato, Y. (2003). Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films, 442*, 227-231.

[5] Nakamura, M., Kobayashi, M., Kuzuya, N., Komatsu, T., & Mochizuka, T. (2006). Hydrophilic Property of SiO_2/TiO_2 Double Layer Films. *Thin Solid Films, 502*, 121-124.

[6] Zhao, X.T., Sakka, K., Kihara, N., Takada, Y., Arita, M. and Masuda, M. (2005). Structure and photo-induced features of TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Microelectronics Journal, 36*, 549-551.

[7] Diebold, U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports, 48*, 53-299.

[8] Zeman, P. and Takabayashi, S. (2002). Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO_2 films sputtered on unheated substrate. *Surface and Coatings Technology, 153*, 93-99.

[9] Zheng, S.K., Wang, T.M, Xiang, T.M. and Wang, C. (2001). Photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 thin films prepared by dc magnetron sputtering method deposited by reactive magnetron sputtering. *Vacuum, 62*, 361-366.

[10] พรนภา สุจริตวรกุล. (2548). กระจกวิเศษ ทำความสะอาดตัวเอง (Self-Cleaning Glass). *CERAMIC Journal*. 69-71.

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University