



ความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกสำหรับกระเบื้องเซรามิก แบบเผาเร็ว

Photocatalytic Activity of Glass-Ceramic Glaze for Fast Firing Ceramic Tiles

จิรัชญา อายะวรรณ^{1*}, นันทิพย์ กิ่งน้อย¹, ธัญญาพร วันเพ็ญ¹ และ สลิษา ไชยพุทธ²

Jiratchaya Ayawanna^{1*}, Namthip Kingnoi¹, Thanyapon Wanpen¹ and Salisa Chaiyaput²

สาขาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี¹

ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง²

Ceramic Engineering, Institute of Engineering; Suranaree University of Technology¹

Civil Engineering, Department of Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang²

*Corresponding Author: jiratchaya@sut.ac.th

ข้อมูลบทความ	บทคัดย่อ
ประวัติบทความ: รับเพื่อพิจารณา: 20 พฤศจิกายน 2563 แก้ไข: 24 ธันวาคม 2563 ตอบรับ: 22 มกราคม 2564	งานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และสารผสม $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก บนกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบทับชั้น TiO_2 ที่ผิวของกระเบื้องเคลือบเซรามิกอีกครั้ง เพื่อลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงานในการผลิตกระเบื้องเคลือบ แต่สามารถเพิ่มประโยชน์ในการใช้งานรวมทั้งเพิ่มความแข็งแรงทนทานของกระเบื้อง โดยศึกษาผลของปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา TiO_2 และสารผสม $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ตลอดจนอุณหภูมิและอัตราในการเผาที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่ใช้ฟritแก้วเป็นวัตถุดิบ ผลการศึกษาพบว่า การเติมสารเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เพียงอย่างเดียวโดยไม่มีการเติม Al_2O_3 ในเคลือบฟrit และเคลือบแก้ว-เซรามิก ส่งผลให้ TiO_2 เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Anatase ไปเป็น Rutile ทั้งหมดหลังจากเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งมีสมบัติโฟโตคาตาลิติกต่ำมาก ส่วนการเติมสารผสม $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในสัดส่วน 52/48 จนถึง 48/52 โดยน้ำหนัก ในเคลือบฟrit ไม่พบเฟสเดี่ยวของ Rutile TiO_2 แยกออกมา แต่ TiO_2 จะรวมตัวกับ BaO ในฟrit เกิดสารประกอบ Barium Titanium Oxide (BaTiO_x) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโฟโตคาตาลิติกได้ดีกว่าเฟส Rutile TiO_2 เคลือบฟrit ผสม $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C พบปริมาณการสลายเมทิลีนบลู กว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที



Article Info

Article History:

Received: November 20, 2020

Revised: December 24, 2020

Accepted: January 22, 2021

Keywords:

Ceramic tile/ Ceramic glaze/
Photocatalysis/ Glass-ceramic
glaze/ Fast firing

Abstract

This research aims to study the additions of the TiO_2 and the mixed $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ photocatalysts on the photocatalytic capability of the glass-ceramic glaze on the fast-firing ceramic tiles for developing the self-cleaning glass-ceramic glazed tiles without coating the TiO_2 layer on the outer surface of the glazed-ceramic tiles. In addition, the self-cleaning glass-ceramic glazed tiles can reduce the manufacturing process and cost, while enhancing the utility and durability of the ceramic tiles. This work was conducted by studying the content and the particle size of the TiO_2 and the mixed $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ photocatalysts, the firing temperature, and the firing rate on the photocatalytic capability of the glass-ceramic glaze on the fast-firing ceramic tiles prepared from glass frit raw material. The results of the study showed that adding solely TiO_2 without Al_2O_3 in frit or glass-ceramic glazes were resulted in the transformation of TiO_2 from anatase to rutile phase after firing at 1200°C , in which the photocatalytic activity was very low. Additionally, adding the mixed $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (52/48 up to 48/52 by weight) in the frit glaze, no segregation of the single rutile TiO_2 was observed. TiO_2 reacted with BaO in the frit, and form barium titanium oxide (BaTiO_x), which had better photocatalytic activity than rutile TiO_2 . The mixed $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in frit glaze and firing at 1200°C exhibited the degradation of methylene blue more than 44% from the continual test for 60 min.

1. บทนำ

ปัจจุบันเรามักได้ยินคำว่า “Self-cleaning” มากับผลิตภัณฑ์ในชีวิตประจำวันหลายประเภท รวมถึงวัสดุสำหรับการปลูกสร้างพวกกระเบื้องเซรามิกชนิดต่าง ๆ ซึ่งก็หมายถึงได้มีการพัฒนาคุณสมบัติ โดยการติดตั้งส่วนประกอบพิเศษให้กระเบื้องเซรามิก สามารถทำความสะอาดหรือฆ่าเชื้อโรคได้ เมื่อมีของเหลวไหลผ่านหรือมีอากาศสัมผัสกับพื้นผิวของส่วนประกอบพิเศษนั้น ทำให้สามารถรักษาความสะอาดของผิวกระเบื้องเซรามิก ยืดอายุการใช้งานและทำให้พื้นที่ที่มีการติดตั้งกระเบื้องเซรามิกชนิดนี้ดูใหม่อยู่เสมอ

ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศ โดยกระบวนการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต หรือแสงยูวีฉายลงไปยังพื้นผิว



ไททาเนียมออกไซด์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก (Photocatalytic reaction) ของอิเล็กตรอนและโฮลในไททาเนียมออกไซด์กับออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำ ทำให้เกิดอนุมูลของออกไซด์และไฮโดรเจนที่มีประจุ ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ [1] อย่างไรก็ตามในการสร้างระบบพื้นผิว ที่สามารถฆ่าเชื้อโรคหรือทำความสะอาดตัวเองบนพื้นฐานของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ในปัจจุบันทำได้โดยการสร้างชั้นบาง ๆ ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ลงบนผิวเคลือบด้านนอกของกระเบื้องเซรามิก หรือผิวนอกสุดของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่จะสามารถรับแสงที่มากกระทบได้เต็มที่ วิธีการนี้แม้ว่าจะเป็นการเพิ่มพื้นที่การรับแสงยูวีที่มากกระตุ้น แต่ในกระบวนการผลิตก็จำเป็นต้องมีการเพิ่มขั้นตอนและค่าใช้จ่ายในส่วนดังกล่าว [2-3] นอกจากนี้ชั้นฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานกับกระเบื้องที่ติดตั้งภายในอาคาร เพราะปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ จำเป็นต้องถูกกระตุ้นจากแสงยูวี ซึ่งมีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร เพื่อให้มีพลังงานอย่างน้อยเท่ากับช่องว่างพลังงานในไททาเนียมไดออกไซด์ และพอที่จะกระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล สำหรับปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก [2]

มีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่พยายามพัฒนาประสิทธิภาพ และปรับปรุงวิธีการเคลือบสารไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวของกระเบื้องเซรามิกในรูปแบบที่ต่างออกไปจากเดิม โดยการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปผสมในน้ำเคลือบที่ใช้เคลือบกระเบื้อง แทนการเคลือบชั้นอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ทับอีกครั้ง หลังการเผาเคลือบกระเบื้องเซรามิก แต่กลับพบว่ากระเบื้องเซรามิกดังกล่าว ไม่สามารถแสดงปฏิกิริยาทางโฟโตคาตาไลติกได้อย่างชัดเจน เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ จากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ ซึ่งมีคุณสมบัติทางโฟโตคาตาไลติกต่ำกว่า [4] ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเผาเคลือบกระเบื้องเซรามิกที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกดังกล่าว [5] อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ผ่านมา เป็นเพียงการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาเคลือบเท่านั้น ในขณะที่ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ยังขึ้นกับปริมาณของสารไททาเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงรูปผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ในชั้นเคลือบ โดยในปัจจุบันยังไม่พบงานวิจัยชิ้นใดที่มีการศึกษาปัจจัยดังกล่าว รวมถึงการหาวิธีที่จะตรึงโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปผลึก ที่มีความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกสูง แม้จะผ่านอุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ในการเผาเคลือบเซรามิก

ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาความสามารถ ในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบกระเบื้องเซรามิก โดยให้ความสนใจในการนำเคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) มาใช้และมีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์หรือสารผสมระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ลงในเคลือบ เพื่อเป็นสารเร่งปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกของกระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบกระเบื้อง จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ลงในไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลในการขัดขวางการเกิดโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ในไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติโฟโตคาตาไลติก ต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส [6] นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ ยังส่งผลต่อการลดลงของช่องว่างพลังงาน (Band gap) ในไททาเนียมไดออกไซด์ ทั้งในรูปผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์ ส่งผลให้สามารถขยายการตอบสนองต่อพลังงานแสงจากช่วงยูวี ไปสู่แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก [7]

เคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) ที่นำมาใช้เป็นเคลือบที่มีการพัฒนาต่อมาจากเคลือบฟริต (Frit glaze) เพื่อปรับผิวเคลือบให้มีตำหนิพูนลดลง เพิ่มความความแข็งแรงทนทานต่อการขัดสี และความทนทานต่อสารเคมีมากขึ้น โดยในเคลือบแก้วเซรามิกจะมีส่วนของผลึก (Crystalline phase) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเนื้อแก้ว (Glass matrix) [8] ซึ่งการทำให้เกิดผลึกในชั้นเคลือบแก้ว-เซรามิก มีความเหมาะสมอย่างมากกับเทคโนโลยีการเผาเร็ว



(Fast firing) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระเบื้อง เนื่องจากกระบวนการเผาเร็วจะเป็นการควบคุมการตกผลึกในเนื้อเคลือบ รวมทั้งความสามารถในการไหลตัวของเคลือบ [9-10] เมื่อเทียบกับกระเบื้องเคลือบแบบดั้งเดิม ผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิก จึงมีข้อได้เปรียบในเรื่องของความทนทานต่อสารเคมีต่าง ๆ และความแข็งแรงเชิงกล นอกจากนี้แล้วในด้านการผลิต ยังสามารถลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงาน เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลึกในเคลือบแก้ว-เซรามิก โดยกระบวนการเผาเร็ว จึงไม่จำเป็นต้องใช้สารก่อผลึกที่ทำให้เคลือบมีความทึบแสง (Opacifier) [11] ดังนั้นการใช้เคลือบแก้ว-เซรามิก ในการผลิตกระเบื้องด้วยกระบวนการเผาเร็ว จึงถูกคาดหวังว่า จะสามารถควบคุมการเกิดผลึกในชั้นเคลือบที่มีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ลงไปเป็นส่วนผสมในน้ำเคลือบ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตคาตาไลติก

งานวิจัยชิ้นนี้ จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก บนกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบทับชั้นไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผิวหน้าของกระเบื้องเคลือบเซรามิกอีกครั้ง จึงเป็นการลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงานในการผลิตกระเบื้องเคลือบ แต่สามารถเพิ่มประโยชน์ในการใช้งาน รวมทั้งเพิ่มความแข็งแรงทนทานของกระเบื้องในงานวิจัยนี้ จะทำการศึกษาผลของปริมาณและขนาดอนุภาคของสารเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ตลอดจนอุณหภูมิและอัตราในการเผา ที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก เพื่อเป็นประโยชน์ในการสร้างองค์ความรู้ใหม่ด้านเทคโนโลยีเซรามิก เพื่อผลักดันให้นักวิจัยสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม

2. วิธีดำเนินการวิจัย

ในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ เศษแก้วจะถูกบดแบบเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเศษแก้วหลังบดจะถูกนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วร่อนผ่านตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 325 mesh ในส่วนของฟลิต จะถูกบดแบบแห้งเป็นเวลา 30 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำมาร่อนผ่านตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 325 mesh เศษแก้วและฟลิต หลังการบดจะตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Energy dispersive X-ray fluorescence หรือ ED-XRF Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope) การศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน เศษแก้วหลังบดจะถูกผสมด้วย Propanol ให้เข้ากันจนมีความเหนียวพอเหมาะ โดยใช้โกร่งบดสาร จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยการอัดให้มียาว 5 cm. พื้นที่หน้าตัด 1 cm^2 ชิ้นงานจะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C แล้วจึงนำมาขัดให้มีขนาดความยาวประมาณ 3-5 cm. พื้นที่หน้าตัดประมาณ 0.5-0.8 cm^2 โดยขัดพื้นผิวหน้าชิ้นงานให้เรียบ จากนั้นจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Dilatometer ในการเตรียมดิน จะใช้ดินปั้นสำเร็จรูป (Compound clay) มารีดด้วยเครื่องอัดรีด (Extrude) ชิ้นงานจะถูกขึ้นรูปแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C จากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5 °C/นาที ยืนไฟเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ขั้นตอนการเตรียมเคลือบฟลิต และเคลือบแก้ว-เซรามิก แสดงได้ในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ โดยส่วนผสมในแต่ละสูตรจะถูกบดเป็นเวลา 10 นาที ด้วยโกร่งบดขนาดเล็ก จากนั้นขึ้นงานดินหลังเผาที่ 800 °C จะถูกนำไปชุบเคลือบเป็นเวลา 5 วินาที ในขั้นตอนการเผาเคลือบจะเลือกอุณหภูมิการเผาที่ 1100-1200 °C โดยจะยืนไฟเป็นเวลา 30 นาที



ตารางที่ 1 ตารางแสดงส่วนผสมของเคลือบฟritte

สูตร	Total 65 wt%			สารช่วยกระจายตัว	น้ำ
	Frit	Mixed 30 wt%			
		TiO ₂	Al ₂ O ₃		
1F	70	100	0	CMC (binder) 0.1 wt% Na ₃ PO ₄ (dispersant) 0.3 wt%	35 wt%
2F	70	52	48		
3F	70	48	52		
4F	70	0	100		

ตารางที่ 2 ตารางแสดงส่วนผสมของเคลือบแก้ว-เซรามิก

สูตร	Total 65 wt%				สารช่วยกระจายตัว	น้ำ
	Frit	เศษแก้ว	Mixed 30 wt%			
			TiO ₂	Al ₂ O ₃		
1G	40	30	100	0	CMC (binder) 0.1 wt% Na ₃ PO ₄ (dispersant) 0.3 wt%	35 wt%
2G	40	30	52	48		
3G	40	30	48	52		
4G	40	30	0	100		

ชิ้นงานเคลือบหลังเผาจะถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffraction โดยมี Cu-K α เป็นแหล่งกำเนิด โดยจะวิเคราะห์ในช่วง 2 θ เท่ากับ 20-80° การศึกษาลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานหลังการเผาเคลือบ ต้องเตรียมให้มีขนาดไม่เกิน 1 cm x 1 cm ชิ้นงานจะถูกนำไปแช่ในกรด Hydrofluoric (HF) 5% vol. เป็นเวลา 5 นาที ล้างน้ำสะอาดแล้วอบให้แห้ง แล้วนำชิ้นงานไปติดบนฐานด้วยเทปคาร์บอนก่อนทำการเคลือบทอง (Au-sputtering) เป็นเวลา 3 นาที ด้วยเครื่อง Au-sputter แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM/EDX) การทดสอบความสามารถทางไฟฟ้าคาตาไลติก ภายใต้แสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็น ต้องเตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue: MB) ที่ความเข้มข้น 10 ppm ของเคลือบทุกสูตร โดยการแช่ในสารละลายเมทิลีนบลู 50 ml เป็นเวลา 15 30 45 และ 60 นาที ภายใต้การให้แสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็น เพื่อวิเคราะห์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูด้วย UV-Vis Spectrophotometer ภายใต้ความยาวคลื่น 200-700 นาโนเมตร

3. ผลการวิจัย

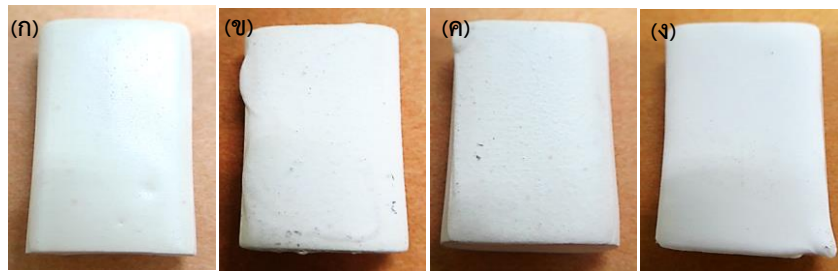
จากตารางที่ 3 สรุปได้ว่า ฟritte และเศษแก้ว มี SiO₂ และ CaO เป็นออกไซด์องค์ประกอบหลักเหมือนกัน แต่ฟritte จะมี BaO และ ZnO เพิ่มขึ้นมา ขณะที่ในเศษแก้วจะมี Na₂O และ MgO ซึ่งไม่พบในฟritte

ตารางที่ 3 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของฟritte และเศษแก้ว (Cullet)

ออกไซด์ (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O	BaO	Others
Frit	67.809	-	-	6.689	-	18.719	3.137	3.178	0.468
เศษแก้ว	72.118	0.557	15.819	7.208	3.411	-	0.114	-	0.773

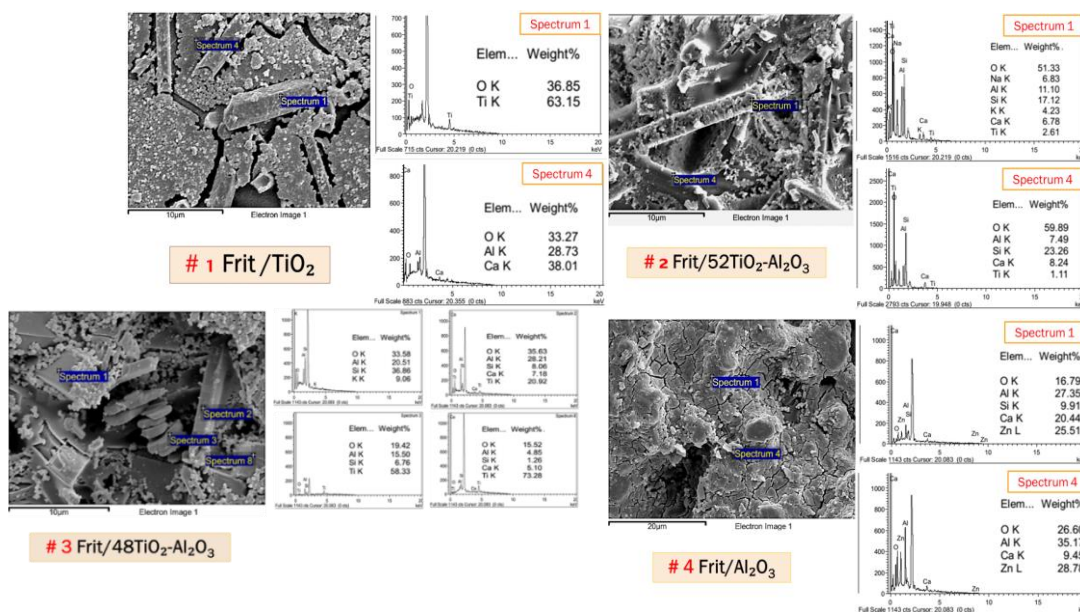


รูปที่ 1 แสดงชิ้นงานเคลือบฟritเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C พบว่า สูตรที่ไม่มี Al_2O_3 ในส่วนผสมจะทำให้ผิวเคลือบมีความมัน แสดงให้เห็นถึงการหลอมอันเป็นผลมาจากองค์ประกอบของเคลือบฟrit โดยที่ TiO_2 ที่เติมลงไปไม่มีผลต่อความมันของผิวเคลือบ ในขณะที่สูตรที่ 2F 3F และ 4F ที่มี Al_2O_3 ในส่วนผสม พบว่า ผิวเคลือบจะมีความต้านทานมากขึ้นตามอัตราส่วนของ Al_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น แต่ยังคงความขาวของผิวเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจาก Al_2O_3 เป็นวัตถุดิบที่มีความทนไฟ เมื่อเทียบกับ TiO_2 และออกไซด์องค์ประกอบอื่น ๆ ในฟrit



รูปที่ 1 พื้นผิวชิ้นงานเคลือบฟritหลังเผาที่ 1200 °C

จากผลวิเคราะห์ทางโครงสร้างจุลภาคของเคลือบฟrit ในรูปที่ 2(ก)–2(ง) สามารถสรุปความแตกต่างของสัณฐานผลึก ที่พบและธาตุองค์ประกอบในเคลือบทั้ง 4 สูตร ได้ดังตารางที่ 4 โดยพบว่า สูตรที่ 1F ซึ่งมี Frit และ TiO_2 พบผลึกของ TiO_2 ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นในรูปผลึกแบบ Rutile จากผลการวิเคราะห์เฟสปรากฏในตารางที่ 5 ขณะที่สูตรที่ 2F ซึ่งมี Frit และ $52\text{TiO}_2\text{-}48\text{Al}_2\text{O}_3$ ไม่พบผลึก TiO_2 ในรูปแบบ Rutile แต่พบผลึก TiO_2 ในกลุ่มของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต สูตรที่ 3F ซึ่งมี Frit และ $48\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}52\text{TiO}_2$ ไม่พบโครงสร้างผลึก TiO_2 ในรูปแบบ Rutile แต่พบผลึก TiO_2 ในกลุ่มของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่นเดียวกับผลึกในสูตรที่ 2F ส่วนในสูตรที่ 4F ซึ่งมี Frit และ Al_2O_3 ไม่พบสัณฐานผลึกที่มีลักษณะแตกต่างกัน แต่จะพบเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่น ๆ ของสารประกอบแบเรียมอะลูมิเนียมซิลิเกต



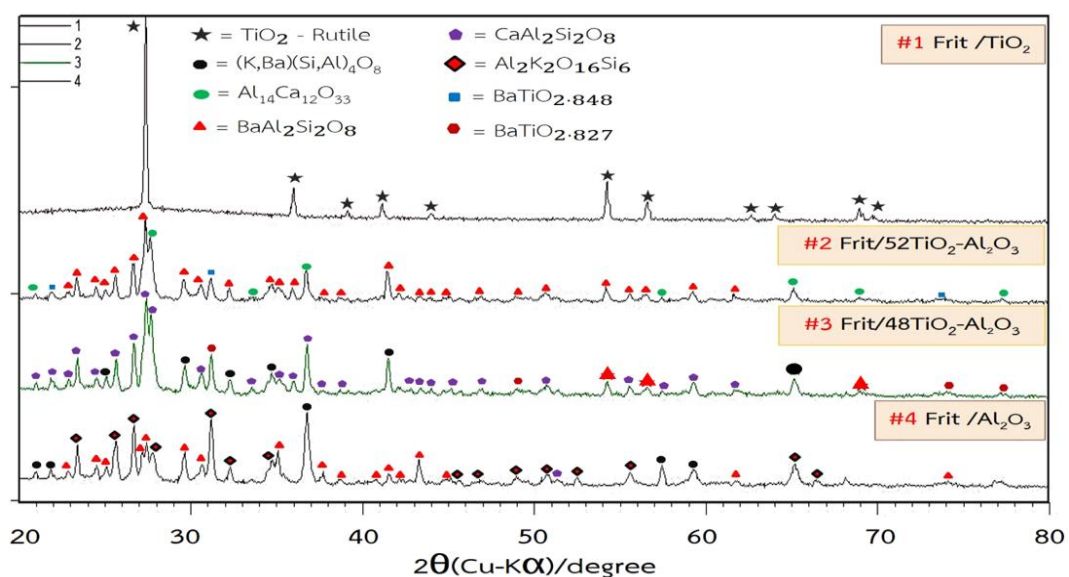
รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบฟrit (ก) สูตรที่ 1F (2F) สูตร 2(ค) สูตรที่ 3 และ (ง) สูตรที่ 4 หลังเผา 1200 °C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง Spectrum 1 และ 4



ตารางที่ 4 สรุปความแตกต่างของสัณฐานผลึกที่พบและธาตุองค์ประกอบในเคลือบฟritte ทั้ง 4 สูตร

สูตร	ลักษณะสัณฐานผลึกและธาตุองค์ประกอบที่พบในผลึก			
#1F	Ti ₂ O ₃			O, Al >> Ca
#2F		O, Si > Al, Ca > Ti		O, Si > Al > Ca, K >> Ti
#3F		Al, Ti, O >> Ca, Si	Si, O > Al > K	O, Al, Si > Ca
#4F			O, Al > Ca > Si > Zn	

ผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบของเฟสในเคลือบฟritte หลังเผาในรูปที่ 3 สามารถสรุปเฟสของสูตรเคลือบแต่ละสูตรได้ดังตารางที่ 5 โดยพบว่า สูตรที่ 1 ประกอบด้วย Frit และ TiO₂ จะเกิดเฉพาะเฟสของ TiO₂ ในรูปแบบ Rutile ขณะที่สูตรที่ 2 ซึ่งประกอบด้วย Frit และ 52%TiO₂ และ 48% Al₂O₃ จะมีเฟสใหม่เกิดขึ้นมาหลายเฟส ได้แก่ เฟส Celsian, Meyenite และ Barium Titanium Oxide ส่วนในสูตรที่ 3 ประกอบด้วย Frit และ 48% TiO₂ และ 52% Al₂O₃ ก็จะมีเฟสใหม่เกิดขึ้นมาหลายเฟส ได้แก่ Anorthite, Hyalophane รวมถึง Celsian และ Barium Titanium Oxide เช่นเดียวกับในสูตรที่ 2 ขณะที่ในสูตรที่ 4 ซึ่งประกอบด้วย Frit และ Al₂O₃ จะไม่พบเฟสใด ๆ ที่มีส่วนผสมของ TiO₂



รูปที่ 3 แสดงองค์ประกอบเฟสเคลือบแต่ละสูตรหลังเผาที่ 1200°C

ตารางที่ 5 สรุปองค์ประกอบเฟสของเคลือบทั้ง 4 สูตรหลังเผาที่ 1200 °C

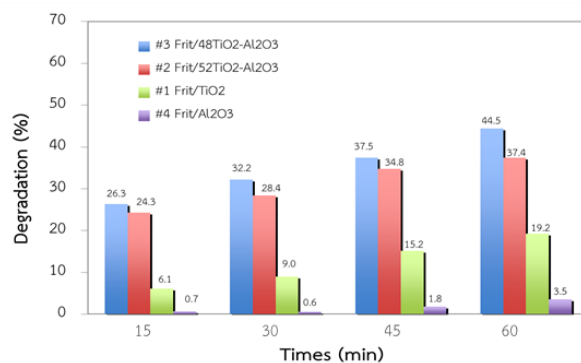
สูตรเคลือบ	เฟสที่พบ
#1 Frit/TiO ₂	-TiO ₂ (Rutile)
#2 Frit/52TiO ₂ -Al ₂ O ₃	- Celsian - Meyenite - Barium titanium oxide
#3 Frit/48TiO ₂ -Al ₂ O ₃	- Anorthite - Hyalophane - Celsian - Barium titanium oxide
#4 Frit/Al ₂ O ₃	- Microcline - Anorthite - Hyalophane - Celsian



จากข้างต้นกล่าวได้ว่า TiO_2 ซึ่งก่อนเผาจะมีโครงสร้างผลึก Anatase จากการวิเคราะห์เบื้องต้นก่อนทำการทดลองนี้ เมื่อไม่มีการเติม Al_2O_3 เป็นองค์ประกอบในเคลือบฟริต โครงสร้างผลึก Anatase จะเปลี่ยนไปเป็น Rutile ทั้งหมดหลังจากเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C ซึ่งการเติม Al_2O_3 และ TiO_2 ในเคลือบฟริต ไม่พบเฟสใหม่จากการรวมตัวของออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด และไม่พบการมีเฟสเดี่ยวของ Rutile TiO_2 แยกออกมา โดยพบว่า Al_2O_3 ที่เติมในเคลือบฟริต สามารถไปเกิดสารประกอบพวก Barium/Calcium Aluminum silicate ร่วมกับออกไซด์องค์ประกอบในฟริต ในขณะที่ TiO_2 แยกไปเกิดสารประกอบ Barium Titanium Oxide (BaTiO_x) กับ BaO ในฟริตเช่นเดียวกัน ซึ่ง Barium Titanium Oxide (BaTiO_x) เป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโพโตคาตาลิติกได้ดีกว่าเฟส Rutile TiO_2

ตารางที่ 6 แสดงค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (%Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโพโตคาตาลิติก ของเคลือบฟริตที่เวลาต่าง ๆ

#1 Frit/ TiO_2					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	3.150	2.959	0.939	0.061	6.1
30min	3.150	2.867	0.910	0.090	9.0
45min	3.188	2.705	0.848	0.152	15.2
60min	3.188	2.575	0.808	0.192	19.2
#2 Frit/52 TiO_2 - Al_2O_3					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	2.060	1.560	0.757	0.243	24.3
30min	1.960	1.404	0.716	0.284	28.4
45min	2.060	1.344	0.652	0.348	34.8
60min	2.060	1.289	0.626	0.374	37.4
#3 Frit/48 TiO_2 - Al_2O_3					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	1.084	0.799	0.737	0.263	26.3
30min	1.084	0.735	0.678	0.322	32.2
45min	1.084	0.678	0.625	0.375	37.5
60min	1.084	0.602	0.555	0.445	44.5
#4 Frit/ Al_2O_3					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	3.424	3.400	0.993	0.007	0.70
30min	3.449	3.430	0.994	0.006	0.55
45min	3.424	3.363	0.982	0.018	1.78
60min	3.424	3.303	0.965	0.035	3.53



รูปที่ 4 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (%Degradation) ของเมทิลีนบลู
หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบฟริตที่เวลาต่าง ๆ

จากตารางที่ 6 แสดงผลของค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบฟริตทั้ง 4 สูตร ที่เวลาต่าง ๆ สามารถสรุปได้ดังกราฟรูปที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ปริมาณการสลายตัวของเมทิลีนบลูในสารละลายก็จะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน การสลายตัวสูงสุดจึงเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที โดยพบว่า การสลายตัวของเมทิลีนบลูพบมากในเคลือบที่มี TiO₂/Al₂O₃ ผสมอยู่ กล่าวคือ ในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 โดยปริมาณการสลายสูงสุด พบในเคลือบสูตรที่ 3 ในปริมาณกว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที รองลงมาเป็นเคลือบสูตรที่ 2 ซึ่งพบว่า สามารถสลายสารเมทิลีนบลู อยู่ที่ประมาณ 37% ขณะที่เคลือบสูตรที่ 1 มีการสลายของเมทิลีนบลู ประมาณ 19% และสุดท้าย คือ เคลือบสูตรที่ 4 ซึ่งไม่มี TiO₂ ผสมอยู่เลยพบว่า มีการสลายตัวน้อยมาก ประมาณ 3.5% และเป็นไปได้ว่าจะเป็นการสลายอันเกิดจากการการฉายแสงมากกว่า การเกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยา TiO₂ และสารผสม TiO₂/Al₂O₃ ต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ของเคลือบแก้ว-เซรามิกบนกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบทับชั้น TiO₂ ที่ผิวนอกของกระเบื้องเคลือบเซรามิกอีกครั้ง สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. ในการเตรียมเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้ สำหรับกระเบื้องเซรามิก แบบเผาเร็ว การเติมสารเร่งปฏิกิริยา TiO₂ เพียงอย่างเดียว ไม่มีการเติม Al₂O₃ เป็นองค์ประกอบในเคลือบฟริต
2. การเติมสารผสม TiO₂/Al₂O₃ ในสัดส่วน 52/48 จนถึง 48/52 โดยน้ำหนักในเคลือบฟริต ไม่พบการมีเฟสเดี่ยวของ Rutile TiO₂ แยกออกมา แต่ TiO₂ จะรวมตัวกับ BaO ในฟริตเกิดสารประกอบ Barium Titanium oxide (BaTiO_x) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโฟโตคาตาไลติกได้ดีกว่าเฟส Rutile TiO₂
3. เคลือบฟริตผสม TiO₂/Al₂O₃ เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200 °C พบปริมาณการสลายเมทิลีนบลู กว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที

5. กิตติกรรมประกาศ : ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในการสนับสนุนทุนวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Banerjee, S., Dionysiou, DD. And Pillai, SC. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 2015; 176–177: 396–428.



- [2] Murugan, K., Subasri, R., Rao, TN., Gandhi, AS., and Murty, BS. Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO₂ coatings on glass and glazed ceramic tiles. *Progress in Organic Coatings*, 2013; 76: 1756–1760.
- [3] Shen, W., Zhang, C., Li, Q., Zhang, W., Cao, L., and Ye, J. Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete. *Journal of Cleaner Production*, 2015; 87: 762-765.
- [4] Tezza, VB., Scarpato, M., Oliveira, LFS., and Bernardin, AM. Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes. *Powder Technology*, 2015; 276: 60–65.
- [5] Celik, E., Keskin, I., Kayatekin, I., Azem, F., and Özkan, E. Al₂O₃–TiO₂ thin films on glass substrate by sol–gel technique, *Materials Characterization*, 2007; 58, 349–357.
- [6] Mostaghimie, ME. Contreras-Garcia. Photocatalytic activity of Al₂O₃-doped TiO₂ thin films activated with visible light on the bacteria *Escherichia coli*. *Materials Science and Engineering B*, 2010; 174: 74–79.
- [7] Barajas-Ledesma, E., Garcia-Benjume, ML., Espitia-Cabrera, I., Ortiz-Gutierrez, M., Espinoza-Beltran, FJ. Mostaghimie, J., and Contreras-Garcia, ME. Determination of the band gap of TiO₂–Al₂O₃ films as a function of processing parameters. *Materials Science and Engineering B*, 2010; 174: 71–73.
- [8] Strnad, Z. *Glass-Ceramic Materials*. Elsevier Science Publishers Amsterdam: 9; 1986.
- [9] Manfredini, V. Ceramic tile glazes: design, trends and application. 7th Conference of the European Ceramic Society, 2001; 2031-2034.
- [10] Banijimali, S. Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF₂ substitution with B₂O₃ in the CaO–CaF₂–Al₂O₃–SiO₂ system. *Ceramics International*, 2013; 39: 8815-8822.
- [11] Casasola, R., Ma Rincon, J. and Romero, M. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review, *Journal of Materials Science*, 2012; 47: 553-582.
- [12] Midtdal, K., & Jelle, BP. Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013; 109: 126-141.
- [13] Fujishima, A., Zhang, X., and Tryk, DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 2008; 63: 515–582.
- [14] ฉลาด บรรเทา และชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกุล. กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก. 2548.
- [15] ขวีสร์ กรณ์ย์เมธากุล. การปรับแต่งผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต]. กรุงเทพมหานคร: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า พระนครเหนือ; 2549.
- [16] Surekha, K. & Sundararajan, S. “Self-cleaning glass” Anti-Abrasive Nanocoatings. Elsevier Ltd.: South Africa; 2015.
- [17] วรพงษ์ เทียมสอน. กระเบื้องเซรามิก เซรามิกเพื่อการก่อสร้าง และเซรามิกเพื่องานเทคนิค. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์ โอเดียนสโตร์; 2555.
- [18] Hanaor, DAH. & Sorrell, CC. Review of the anatase to rutile phase transformation”. *Journal of Materials Science*, 2011; 46: 855–874.
- [19] Kumar, KNP., Keizer, K. and Burggraaf, AJ. Textural stability of titania-alumina composite membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 1993; 3: 917-922.
- [20] Shirley, R., Inderwildi, OR. and Kraft, M. Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations. United Kingdom: Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge; 2009.
- [21] Akhtar, MK. & Pratsinis SE. Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992: 75; 3408-3416.