

การป้องกันการกัดกร่อนของทองแดงแบบแคโทดิกด้วยเคมีไฟฟ้าที่ เหนี่ยวนำด้วยแสง ด้วยการเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์

Photoelectrochemical Cathodic Anti-corrosion of Copper by TiO₂ Coating

ปิยพล แห้วเพชร¹, ชนาพร แซ่เฮง¹, ภาวิณี ทองมา¹, ไพลิน เชาตระการวิวัฒน์^{1,2,*}

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²หน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือกเพื่ออุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

การป้องกันการกัดกร่อนของทองแดงในสถานะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ด้วยการเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ที่มีสมบัติป้องกันการกัดกร่อนแบบแคโทดิกด้วยเคมีไฟฟ้าที่เหนี่ยวนำด้วยแสง (Photoelectrochemical Cathodic Anti-corrosion) โดยศึกษาการสูญเสียอิเล็กตรอนของทองแดงในแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 2-10 ppm พบว่า ทองแดงเกิดการกัดกร่อนสูงสุด และอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนเท่ากับ 0.8602 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ในแก๊สที่ฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 10 ppm อีกทั้ง ศึกษาผลกระทบของสถานะในการเตรียมฟิล์ม TiO₂ เคลือบบนกระจกอินเดียม-ทินออกไซด์ ที่มีต่อการเกิดอิเล็กตรอน ภายใต้การฉายแสง UV ความเข้มแสง 1 mW/cm^2 พบว่า ฟิล์มที่มีความหนา 0.35 μm ซึ่งเตรียมจากสารผสมพอลิยูรีเทน 0.25 mL/g TiO₂ จะเกิดอิเล็กตรอนสูงสุด 7.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ยิ่งไปกว่านั้น การทดสอบการกัดกร่อนของแท่งทองแดงเคลือบ TiO₂ ในแก๊สที่ฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 10 ppm ภายใต้การฉายแสง UV ที่ความเข้มแสง 1 mW/cm^2 สามารถลดอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนเทียบกับแท่งทองแดง ($i_{\text{corr}}/i_{\text{corr,copper}}$) คิดเป็น 79.5% และ 82.5% ในที่มืดและฉายแสง ตามลำดับ

คำสำคัญ : เคมีไฟฟ้าที่เหนี่ยวนำด้วยแสง, การป้องกันแบบแคโทดิก, ไททาเนียมไดออกไซด์, การกัดกร่อน, พอลิยูรีเทน

Abstract

Photoelectrochemical cathodic protection of copper was achieved by TiO₂ coating. The loss of electrons of copper under circumstances of corrosive gases affected by the concentration of corrosive gases in the range of 2-10 ppm. The corrosive condition was severe at 10 ppm of sulfur oxide leading to the highest loss of electrons at 0.8602 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Moreover, effect of parameters for the preparation of TiO₂ film coated on indium-tin oxide coated glass on photo-excited electrons generation under UV irradiation of 1 mW/cm^2 were also investigated. The suitable composition of coating solution consisted of polyurethane 0.25 mL/g TiO₂. The TiO₂ film at 0.35- μm thickness exhibited the highest photo-excited electrons generation at 7.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Furthermore, the copper rod coated with TiO₂ film could prevent corrosion under 1 mW/cm^2 UV irradiation in air consisting of corrosive gases 10 ppm. Comparing to bare copper rod, the copper rod coated with TiO₂ film could reduce the corrosion current to 79.5% and 82.5% under the dark and UV irradiation, respectively.

Keywords: Photoelectrochemical, Cathodic protection, TiO₂, Corrosion, Polyurethane

1. บทนำ

ทองแดงเป็นโลหะที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อุตสาหกรรมลวดและสายไฟทองแดง เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีและมีราคาถูก โดยจากข้อมูลความต้องการใช้ทองแดง ในอุตสาหกรรมลวดและสายไฟทองแดง ในปี พ.ศ. 2556 สูงถึง 174,761 ตัน คิดเป็นร้อยละ 70 ของความต้องการใช้ทองแดงในประเทศ [1] อีกทั้งทองแดงถูกใช้ในอุปกรณ์ควบคุมทางอิเล็กทรอนิกส์ หากเกิดการกัดกร่อน (Corrosion) จะทำให้การควบคุมกระบวนการผลิตผิดพลาด และอาจนำไปสู่การหยุดกระบวนการผลิต

การเติบโตของอุตสาหกรรม นำไปสู่ความต้องการพลังงาน ซึ่งโดยมากพลังงานมาจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ที่มีการปลดปล่อยซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_2 , SO_3) ออกสู่บรรยากาศ รวมถึงการผลิตแก๊สชีวภาพ (Biogas) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก ที่ผลิตภัณฑ์หลัก คือ มีเทน (CH_4) พร้อมๆ กับการปลดปล่อยไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ร่วมด้วย แก๊สข้างต้นมีฤทธิ์กัดกร่อน [2] ทำให้เกิดสภาวะเร่งการกัดกร่อน (Atmospheric corrosion) เนื่องจากการละลายของแก๊สที่มีฤทธิ์กัดกร่อนในไอน้ำที่ควบแน่นบนพื้นผิวของทองแดง ทำหน้าที่เสมือนอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนที่รุนแรงยิ่งขึ้น [3]

การป้องกันการกัดกร่อนแบบแคโทดิกด้วยเคมีไฟฟ้าที่เห็นขั้วนำด้วยแสง (Photoelectrochemical cathodic protection; PEC) ได้รับความนิยมน เนื่องจากสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Photo-excited electrons) เพื่อชดเชยให้กับโลหะที่ต้องการป้องกัน จะไม่เกิดการกัดกร่อน (Non-sacrificial anode) [4]

ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ถูกนำมาใช้ป้องกันการกัดกร่อนแบบ PEC เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมี และมีราคาถูก โดยการเคลือบ TiO_2 บนสแตนเลส (316L SS) ทำให้ศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน (Corrosion potential; E_{corr}) มีค่า -98 mV vs. SCE ซึ่งเป็นบวกมากกว่า E_{corr} ของสแตนเลส (-171 mV vs. SCE) แสดงให้เห็นว่า ฟิล์ม TiO_2 ที่เคลือบบนสแตนเลส สามารถป้องกันการสูญเสียอิเล็กตรอนสู่สิ่งแวดล้อมได้ และเมื่อนำสแตนเลสที่เคลือบด้วย TiO_2 วางอยู่ภายใต้แสง UV จะทำให้ E_{corr} มีค่าลดลง (-250 mV vs.

SCE) แสดงให้เห็นว่า TiO_2 สามารถกำเนิดอิเล็กตรอน และส่งผ่านอิเล็กตรอนนั้นให้แก่สแตนเลส เพื่อชดเชยการสูญเสียอิเล็กตรอนของสแตนเลสให้กับสิ่งแวดล้อมได้ โดยที่กระแสไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน (Corrosion current; i_{corr}) ของสแตนเลสที่เคลือบด้วย TiO_2 มีค่าลดลงเท่ากับ 25.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ทั้งในสภาวะที่มีแดดและฉายแสง UV ในขณะที่ i_{corr} ของสแตนเลส มีค่าสูงถึง 477 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [5]

อีกทั้ง ได้มีการเคลือบ TiO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล (Sol-gel technique) บนทองแดง เผาที่อุณหภูมิ 500°C แล้วทดสอบการป้องกันการกัดกร่อนใน 0.3 wt% NaCl (aq.) ภายใต้การฉายแสง UV (500W Hg lamp) พบว่า E_{corr} ของทองแดงที่เคลือบด้วย TiO_2 มีค่า -600 mV vs SCE ซึ่งต่ำกว่า ทองแดง (-200 mV vs SCE) และให้กระแสภายใต้การฉายแสง (Photocurrent) 0.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [6] อย่างไรก็ตาม วิธีการเตรียมข้างต้น ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเปลี่ยนโครงสร้างของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ขึ้น ให้มีโครงสร้างที่เหมาะสมในการกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งการเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิสูงบนโลหะ รวมถึงสารเคลือบที่เตรียมจากกระบวนการโซล-เจล ที่มีฤทธิ์เป็นกรด อาจทำให้โลหะเกิดกัดกร่อนได้ง่ายยิ่งขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น กระบวนการเตรียมฟิล์มข้างต้นมีความยุ่งยาก

การเตรียมฟิล์ม TiO_2 จากสารเคลือบที่มีองค์ประกอบของ 0.03 M $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ และ 0.09 M H_3BO_3 บน 304 SS แล้วทำให้แห้งที่ 80°C พบว่า E_{corr} ของ 304 SS ที่เคลือบฟิล์มข้างต้นมีค่า -600 mV vs. SCE และให้กระแสภายใต้การฉายแสง (Photocurrent) 1.33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ภายใต้การฉายแสงในช่วง 200-750 nm [7] จะเห็นได้ว่าวิธีเคลือบฟิล์มด้วยสารเคลือบ (Liquid phase deposition, LPD) จัดเป็นวิธีการที่ง่าย และให้ฟิล์ม TiO_2 ที่สามารถจ่ายกระแสภายใต้การฉายแสงที่ดี

TiO_2 ที่มีขายทางการค้า (Degussa P25) ได้รับความยอมรับว่าเป็น TiO_2 ที่มีประสิทธิภาพดี มีราคาถูก ลักษณะเป็นผง การเตรียมสารเคลือบจาก TiO_2 (Degussa P25) ร่วมกับ Polyvinyl alcohol (PVA) ที่มีองค์ประกอบโดยน้ำหนัก TiO_2 : PVA ที่ 4:6 จะทำให้ค่า E_{corr} ของสแตนเลสที่เคลือบ TiO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก -706 mV เป็น -200 mV vs. Ag/AgCl และ i_{corr} มีค่าลดลงจาก 35.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ เป็น 1.1

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ส่งผลให้สามารถป้องกันการกัดกร่อนของสแตนเลสในที่มีดีได้ดี [8] นอกจากนี้ PVA แล้ว พอลิยูรีเทน (Polyurethane; PU) ยังถูกนำมาเคลือบบนเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ (Mild steel) ทำให้มีค่า E_{corr} (-587.1 mV vs. SCE) เป็นบวกมากกว่า E_{corr} ของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำ (1.3 V vs. SCE) [9] จะเห็นได้ว่า PU สามารถใช้เป็นสารยึดติดที่มีศักยภาพในการป้องกันการกัดกร่อน หาได้ง่าย และราคาถูกอีกด้วย

งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมสารเคลือบ TiO_2 ที่มี PU เป็นสารช่วยยึดติด เพื่อป้องกันการกัดกร่อนของทองแดงในสถานะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด โดยวิธีการเคลือบ TiO_2 นี้ ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง และสามารถประยุกต์ใช้ได้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีอยู่เดิมได้

2. วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็น TiO_2 ที่มีขายทางการค้า (P25 Degussa) นำมาเตรียมร่วมกับ Polyurethane ที่มีขายทางการค้า (U-202 Unithane Beger) และ เอทานอล (Laboratory grade) 95%

2.2 การเตรียมสารเคลือบ TiO_2/PU

TiO_2 1 g ผสมกับเอทานอล 30 mL ได้เป็น TiO_2 -suspension จากนั้นนำไปผสมกับ Polyurethane ปริมาตร 0-5 mL (เพื่อศึกษาปริมาณ Polyurethane ที่เหมาะสม) ผสมให้เข้ากันในอ่างอัลตราโซนิก 10 min สารเคลือบ TiO_2 ที่ได้นั้น จะไปเคลือบบนกระจกอินเดียม-ทินออกไซด์ (Indium-tin oxide coated glass; ITO) และแท่งทองแดง (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 cm ความยาว 5 cm) ด้วยเทคนิคสเปรย์ (Spray coating technique) ที่ต่อกับปั๊มลมแรงดัน 40 psi โดยการปรับระยะห่างระหว่างหัวฉีดกับพื้นผิว เป็น 40, 50, 60 และ 70 cm เพื่อศึกษาความหนาของฟิล์มที่เหมาะสมภายหลังการสเปรย์ ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.3 การทดสอบการกัดกร่อน

สังเคราะห์แก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด (SO_2 , SO_3 , H_2S) โดยนำกำมะถัน 17.2 mg ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเข้มข้น 9.34% ในไฮโดรเจน ในภาชนะปิดขนาด 75 L ทำให้ได้ความเข้มข้น 160 ppm แก๊สที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วย Lead acetate paper

และ Gas Chromatograph และบรรจุแก๊สที่เตรียมได้ในถุงบรรจุภัณฑ์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) 3 ชั้น เคลือบชั้นนอกด้วย O-nylon หนา 65 μm ปริมาตรถุง 0.8 L และปรับความเข้มข้นของแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ให้เป็น 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm ด้วยการผสมกับอากาศที่มีความชื้น 70%RH

การทดสอบการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของฟิล์ม TiO_2 เคลือบบนกระจก ITO ภายใต้การฉายแสง UV ความเข้มแสง 1 mW/cm^2 ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ซึ่งประกอบด้วย Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ฟิล์ม TiO_2 บนกระจก ITO เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และ Platinum เป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) โดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 3.5 wt% เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ด้วยเทคนิค Chronoamperometry และ Chronopotentiometry ตามลำดับ

การทดสอบการป้องกันการกัดกร่อนทำโดยการบรรจุแท่งทองแดง และแท่งทองแดงที่เคลือบด้วย TiO_2 ในถุงบรรจุภัณฑ์ที่บรรจุแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา 12, 18, 24, 30 และ 36 hr แล้วทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดง ด้วยเทคนิค Chronopotentiometry อีกทั้งทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค Tafel polarization โดยการปรับศักย์ไฟฟ้าในช่วง 1 ถึง -1 V vs. Ag/AgCl ยิ่งไปกว่านั้น การคำนวณหาอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของแท่งทองแดง โดยให้นำแท่งทองแดงมาดึงอิเล็กตรอนออกด้วยอัตราคงที่ 1 mA จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดงสูงขึ้นจนเท่ากับศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน (E_{corr}) และคำนวณปริมาณอิเล็กตรอนที่สูญเสียได้จากสมการ (1)

$$Q = I \cdot t \quad (1)$$

โดยที่ Q คือ ปริมาณอิเล็กตรอน (C), I คือ ปริมาณกระแสที่ป้อน (A) และเวลา t คือ เวลาที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงเข้าสู่ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน

2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

พื้นผิวของแท่งทองแดง ภายหลังตั้งทิ้งไว้ในสถานะที่มีแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Microstructure (ZATURN : ZT-320) ความหนาของฟิล์ม TiO_2 ที่เคลือบบนกระจกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Roughness tester (SURFTEST

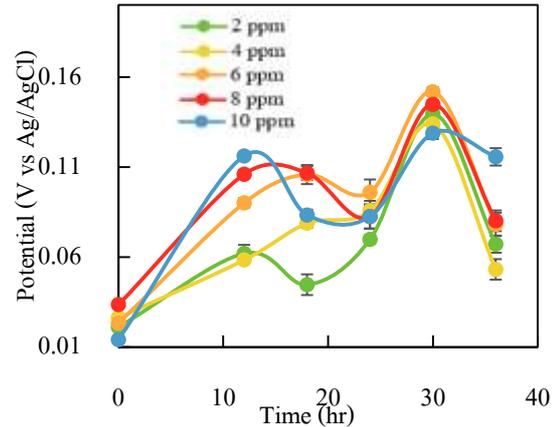
SV-3000) อีกทั้ง สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของฟิล์ม TiO_2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX (JEOL JSM-5410LV) ยิ่งไปกว่านั้น สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของทองแดง ฟิล์ม TiO_2 และแท่งทองแดงที่เคลือบด้วยฟิล์ม TiO_2 ถูกวิเคราะห์ด้วย เครื่อง Potentiostat (Autolab PGSTAT302N)

3. ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

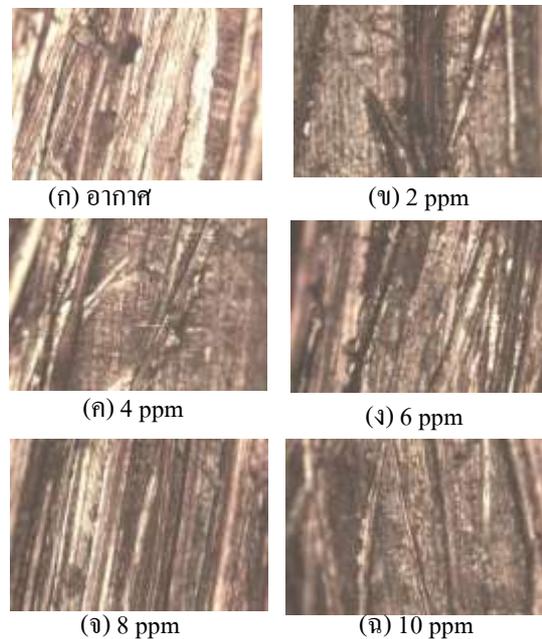
3.1 การสูญเสียอิเล็กตรอนของแท่งทองแดง

การศึกษาการกัดกร่อนของแท่งทองแดง ในสภาวะที่มีแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ความเข้มข้น 2, 4, 6, 8 และ 10 ppm และทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดง ภายหลังจากอยู่ในสภาวะดังกล่าวเป็นเวลา 12, 18, 24, 30 และ 36 hr พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของทองแดงสูงขึ้นอย่างรวดเร็วใน 12 hr แรกแสดงให้เห็นการกัดกร่อนของทองแดง และเมื่อเวลาผ่านไป 12 hr ขึ้นไป ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มไม่คงที่ ดังภาพที่ 1 ทั้งนี้เนื่องจาก อาจเกิดองค์ประกอบผสมของทองแดง ออกไซด์ ได้แก่ Cu_2O [10] และ/หรือ เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง Cu_2O ไปเป็น CuO เมื่อเวลาในการอยู่ในสภาวะที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนในเวลาต่างกัน [11] ซึ่งสีของคอปเปอร์ออกไซด์จะมีสีเขียว รวมถึง อาจเกิดสารประกอบ CuS [12] ซึ่งมีสีดำ ขึ้นด้วย จึงทำให้ศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดงภายหลังจากเริ่มเกิดการกัดกร่อน มีค่าไม่คงที่

การศึกษาพื้นผิวของแท่งทองแดง ภายหลังจากทิ้งไว้ในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา 12 hr. ด้วยเครื่อง Microstructure ดังภาพที่ 2 (ข-ฉ) จะเห็นพื้นผิวทองแดงมีลักษณะสีเข้มกว่า พื้นผิวทองแดงที่อยู่ในอากาศ ดังภาพที่ 2 (ก) เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่อง Microstructure จึงทำให้ไม่สามารถมองเห็นสีจากภาพถ่าย อย่างไรก็ตาม จากการสังเกตพื้นผิวของแท่งทองแดงในภาพที่ 2 (ข-ฉ) มีสีเขียวปนดำ ซึ่งแตกต่างจากผิวของแท่งทองแดง ในภาพที่ 2 (ก) จะมีสีเขียวเข้ม แสดงให้เห็นถึงการเกิด Cu_2O / CuO ร่วมกับ CuS บนพื้นผิวของทองแดง จากผลการทดลองข้างต้น การกัดกร่อนของทองแดงที่เวลา 12 hr และค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนของทองแดง (Corrosion potential) ในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 2-10 ppm เท่ากับ 0.0865 ± 0.0231 V vs.Ag/AgCl

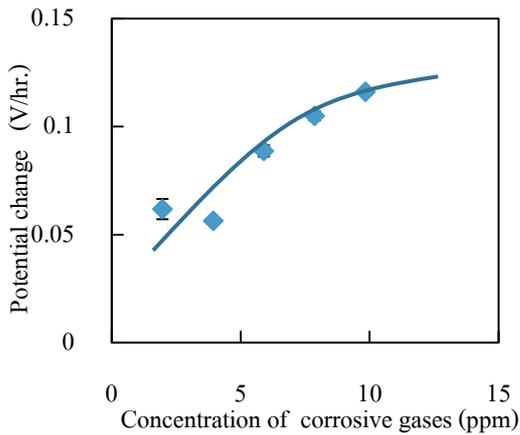


ภาพที่ 1 การเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดงในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด ความเข้มข้นต่างๆ



ภาพที่ 2 พื้นผิวของทองแดงภายหลังจากอยู่ในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด เป็นเวลา 12 hr. กำลังขยาย 200x

อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้า (Initial corrosion rate) ที่เวลา 12 hr ดังภาพที่ 3 พบว่า เมื่อความเข้มข้นแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของทองแดงสูงขึ้น กล่าวได้ว่าทองแดงสูญเสียอิเล็กตรอนมากขึ้น เนื่องจาก แก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด สามารถละลายในไอน้ำในอากาศ ที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของทองแดง ถ้ามีปริมาณมาก จะทำให้มีสารรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) มากขึ้นด้วย จึงทำให้การสูญเสียอิเล็กตรอนบนพื้นผิวเกิดง่ายขึ้นสอดคล้อง กับงานวิจัยที่ผ่านมา [13]



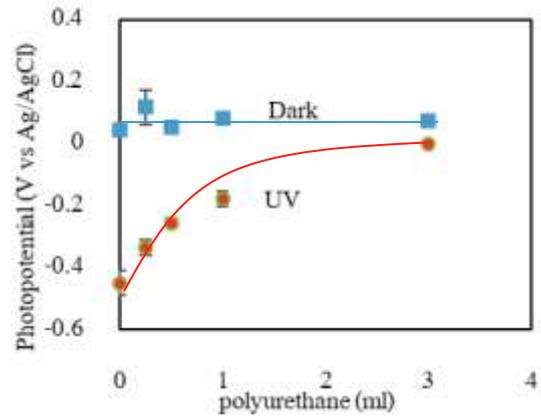
ภาพที่ 3 ผลกระทบของความเข้มข้นของแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดที่มีต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดง ที่เวลา 12 hr.

การคำนวณหาอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของแท่งทองแดง ด้วยเทคนิค Chronopotentiometry ทำโดยป้อนกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.001 A พบว่า ใช้เวลา 46.7 s ในการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Rest potential) จนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน ทำให้สามารถคำนวณปริมาณอิเล็กตรอนที่สูญเสียได้จากสมการ (1) และได้อัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของทองแดง ที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด เข้มข้น 2-10 ppm เฉลี่ยเท่ากับ $0.8602 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

3.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของ TiO_2 ภายใต้แสง UV

1) การศึกษาปริมาณ PU ที่เหมาะสมในสารเคลือบ TiO_2

การปรับปริมาณ PU ที่ 0, 0.25, 0.5, 1, 3 และ 5 mL ใน TiO_2 -suspension แล้วนำไปเคลือบด้วยวิธีสเปรย์ลงบนกระจก ITO (เพื่อลดการสูญเสียอิเล็กตรอนจากโลหะและให้ได้ค่าการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของฟิล์ม TiO_2 ที่แท้จริง) โดยหัวสเปรย์จะต่อกับปั๊มลมแรงดัน 40 psi และควบคุมระยะห่างระหว่างหัวสเปรย์กับพื้นผิว 100 cm พบว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นจากการปรับปริมาณ PU ต่างๆ กัน มีน้ำหนักฟิล์มที่ใกล้เคียงกันเท่ากับ $1.2 \text{ mg} \pm 0.1 \text{ mg}$ จากนั้นนำฟิล์มที่เตรียมได้วิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้การฉายแสง (Photopotential) UV ที่ความเข้มแสง $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ดังภาพที่ 4



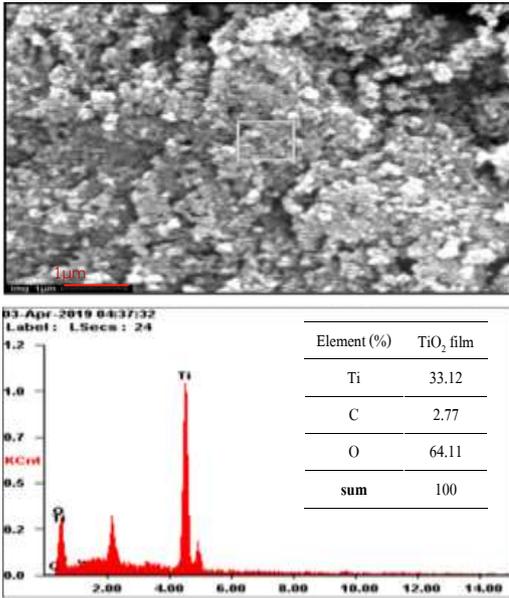
ภาพที่ 4 ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม TiO_2 ที่มี PU ในสัดส่วนต่างๆ ภายใต้แสง UV ความเข้มแสง $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$

พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ PU ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้แสง UV เป็นบวกมากขึ้น เนื่องจาก PU มีค่าการนำไฟฟ้าไม่ดี [14] ทำให้ฟิล์มมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขั้วขบวนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจาก TiO_2 โดยปริมาณ PU ที่เหมาะสม ที่ยังคงทำให้ผง TiO_2 เกาะติดบนกระจกได้ และมีค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้การฉายแสงต่ำที่สุด ($-0.359 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) คือ 0.25 mL ใน TiO_2 -suspension 30 mL

อีกทั้ง การปรับลดความเข้มแสง UV เป็น $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม TiO_2 มีค่าเท่ากับ -0.105 V ซึ่งยังคงมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของทองแดง ($0.0865 \pm 0.0231 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) กล่าวได้ว่า ฟิล์ม TiO_2 ภายใต้แสง UV ความเข้มแสง $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ สามารถขจัดเชื้ออิเล็กตรอนได้เพียงพอต่อการสูญเสียอิเล็กตรอนของทองแดงในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 2-10 ppm

การวิเคราะห์สัณฐานและองค์ประกอบของฟิล์ม TiO_2 ที่เตรียมจาก TiO_2 -suspension ที่มี PU อยู่ในสัดส่วน 0.25 mL ดังภาพที่ 5 พบว่า ฟิล์มที่เตรียมได้มีความพรุน (Porosity) สูงส่งเสริมให้น้ำในอากาศสามารถแพร่ผ่านไปยังอนุภาคของ TiO_2 ด้านล่างได้ดี ทำให้การเกิดอิเล็กตรอนมีประสิทธิภาพ และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในฟิล์ม พบว่า มี Ti และ O ซึ่งมีสัดส่วนของ Ti/O สอดคล้องกับสัดส่วน Ti/O ที่มีอยู่ในอนุภาค TiO_2 อีกทั้ง พบองค์ประกอบของ C ซึ่งเป็น

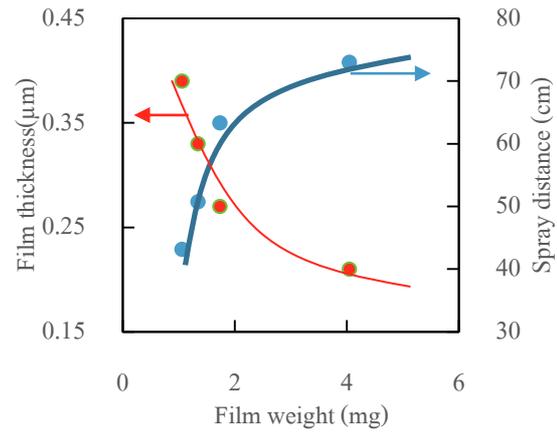
องค์ประกอบหลักของ PU สรุปลได้ว่าฟิล์ม TiO_2 ที่เหมาะสม จะมี PU 0.16 mol%



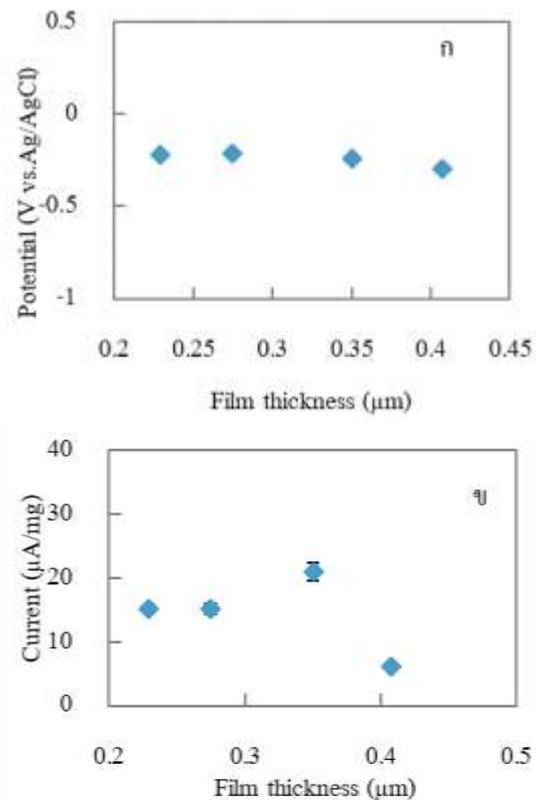
ภาพที่ 5 ลักษณะวิทยาและองค์ประกอบของธาตุนาฟิล์ม TiO_2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

2) การศึกษาความหนาของฟิล์ม TiO_2

ความหนาของฟิล์ม TiO_2 ส่งผลต่อการเกิดอิเล็กตรอน (Photo-excited electrons) จึงทดลองปรับปริมาณ TiO_2 บนกระจก โดยการปรับระยะในการสเปรย์ เท่ากับ 40, 50, 60 และ 70 cm และวิเคราะห์ความหนาของฟิล์ม TiO_2 ที่เตรียมได้บนกระจก ด้วยเครื่อง Roughness tester ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม น้ำหนักฟิล์ม และระยะในการสเปรย์ดังภาพที่ 6 จากนั้นนำฟิล์มที่มีความหนาต่างกัน ไปวิเคราะห์ค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแสภายใต้การฉายแสง UV ที่ 1 mW/cm^2 พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม TiO_2 ที่ความหนาในช่วง $0.23\text{-}0.41 \mu\text{m}$ มีค่าใกล้เคียงกัน ($-0.35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) ดังภาพที่ 7 (ก) และกระแสภายใต้การฉายแสงต่อ 1 mg TiO_2 ของฟิล์มที่มีความหนาในช่วง $0.23\text{-}0.35 \mu\text{m}$ จะให้ค่าใกล้เคียงกัน ($17 \mu\text{A/mg TiO}_2$) เป็นเพราะความหนาของฟิล์มในช่วงนี้สามารถดูดกลืนแสง และฟิล์มมีความพรุน (Porosity) เหมาะสม ทำให้อัตราการแพร่ของน้ำจากบรรยากาศเข้าสู่อนุภาค TiO_2 ในฟิล์มได้เร็ว ทำให้เกิดการกำจัดไฮโดรเจนได้ดี จึงเกิดอิเล็กตรอนอิสระไหลออกจากฟิล์ม ทำให้ได้ค่ากระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักฟิล์มคงที่ [15]



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม TiO_2 กับน้ำหนักฟิล์ม และระยะสเปรย์



ภาพที่ 7 ผลกระทบของความหนาของฟิล์ม TiO_2 ที่มีต่อค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้แสง UV (ก) และกระแสไฟฟ้าภายใต้แสง UV (ข) ที่ความเข้มแสง 1 mW/cm^2

อย่างไรก็ตาม เมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นเป็น $0.41 \mu\text{m}$ พบว่า ค่ากระแสลดลงเหลือเพียง $6 \mu\text{A/mg}$ แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มที่หนาเกินไป อาจทำให้อนุภาค TiO_2 บริเวณด้านล่างไม่ได้รับแสง และ/หรือ การแพร่ของน้ำไปยังอนุภาค TiO_2 เกิดขึ้นได้ช้า ทำให้อัตราการกำจัดไฮโดรเจนลดลง และเกิดการ

รวมตัวกับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น (e⁻-hole recombination) กระแสที่ไหลจึงลดลง

ดังนั้นฟิล์ม TiO₂ ที่ความหนา 0.35 μm (ปริมาณ TiO₂ 0.28 mg/cm²) มีสมบัติเหมาะสม โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้ฉายแสง UV -0.35 V vs.Ag/AgCl และมีค่ากระแสไฟฟ้า 17 μA/mg (อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอน เท่ากับ 7.1 μA/cm²) ซึ่งเพียงพอต่อการป้องกันการกัดกร่อน อีกทั้งกระแสที่เกิดขึ้นมีค่าสูงกว่าฟิล์ม TiO₂ ที่เตรียมจาก Sol-gel เคลือบบนทองแดง [6] ถึง 10 เท่า แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการป้องกันการกัดกร่อนของ TiO₂ บนทองแดง ที่เตรียมได้ง่าย และเหมาะนำไปประยุกต์ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีอยู่แล้ว

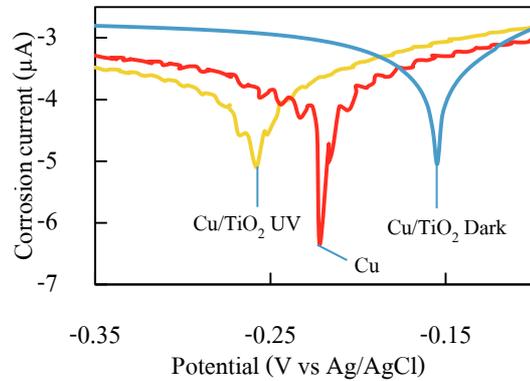
3.3 การป้องกันการกัดกร่อนของทองแดงด้วย TiO₂

การทดสอบการกัดกร่อนด้วยเทคนิค Tafel polarization ของฟิล์ม TiO₂ ที่มีความหนาเหมาะสม นำมาเคลือบบนแท่งทองแดง ซึ่งมีพื้นที่ 1.26 cm² จึงปรับระยะในการสปรายเป็น 80 cm เพื่อให้ได้น้ำหนักฟิล์ม TiO₂ ต่อหนึ่งพื้นที่ของแท่งทองแดง เท่ากับน้ำหนักฟิล์ม TiO₂ ต่อหนึ่งพื้นที่ของกระจก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Tafel polarization ดังภาพที่ 8 พบว่า ฟิล์ม TiO₂ ที่เคลือบบนแท่งทองแดง ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อน (Corrosion potential; E_{corr}) มีค่าเป็นบวกเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับ E_{corr} ของแท่งทองแดง แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม TiO₂ ลดการสูญเสียอิเล็กตรอนของทองแดงได้ และเมื่อฉายแสง UV พบว่า ค่า E_{corr} มีค่าเป็นลบมากกว่า E_{corr} ของแท่งทองแดง ปรากฏการณ์นี้แสดงถึงความสามารถในการกำเนิดอิเล็กตรอน และฟิล์ม TiO₂ มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม (มีค่าเป็นลบ มากกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนของทองแดง) และสามารถให้อิเล็กตรอนชดเชยให้กับอิเล็กตรอนที่ทองแดงเสียไปให้กับสิ่งแวดล้อม

จากภาพที่ 8 สามารถคำนวณหา E_{corr} and i_{corr} ของทองแดงที่เคลือบด้วย TiO₂ ดังตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่า ฟิล์ม TiO₂ สามารถป้องกันการกัดกร่อนของแท่งทองแดง โดยสามารถลดอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอน เมื่อเทียบกับอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของแท่งทองแดง (i_{corr}/i_{corr,copper}) คิดเป็น 79.5% และ 82.5% ในที่มืดและฉายแสง ตามลำดับ

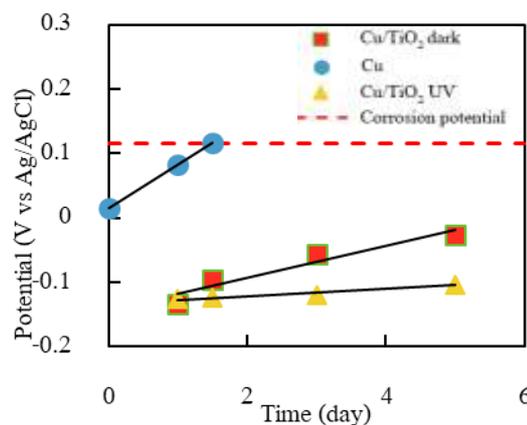
แท่งทองแดงที่เคลือบฟิล์ม TiO₂ ที่เหมาะสม บรรจุในถุงที่มีแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด เข้มข้น 10 ppm เป็นเวลา 5 วัน ดังภาพที่ 8 พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดงที่เคลือบ TiO₂ ภายใต้แสง UV (1 mW/cm²) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อ



ภาพที่ 8 กราฟไททาเฟลของทองแดงที่เคลือบ TiO₂ ขณะฉายแสง UV ความเข้มแสง 1 mW/cm² และ ในที่มืด

ตารางที่ 1 E_{corr} and i_{corr} ของทองแดงที่เคลือบด้วย TiO₂ ขณะฉายแสง UV และ ไม่ฉายแสง UV

	E _{corr} (V)	ΔE _{corr} (mV)	i _{corr} (μA)	i _{corr} /i _{corr,copper} (%)
Copper pure	-0.220	0	6.3	100
TiO ₂	-0.170	50	5.0	79.5
TiO ₂ UV	-0.250	-30	5.2	82.5



ภาพที่ 8 ศักย์ไฟฟ้าของทองแดงเคลือบฟิล์ม TiO₂ ในแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรด เข้มข้น 10 ppm ในอากาศชื้น 70%RH

เทียบกับศักย์ไฟฟ้าของแท่งทองแดงที่เคลือบด้วยฟิล์ม TiO₂ ในที่มืด เมื่อเวลาผ่านไป 5 วัน (เท่ากับ -0.103 และ -0.027 V vs. Ag/AgCl ตามลำดับ) และยังคงมีค่าต่ำกว่าค่า

ศักย์ไฟฟ้าขณะเกิดการกัดกร่อนของทองแดง ในขณะที่แท่งทองแดงจะเริ่มเกิดการกัดกร่อน เมื่อเวลาผ่านไป 1.5 วัน

4. สรุปผลการทดลอง

การเคลือบ TiO_2 บนแท่งทองแดง จากสารเคลือบที่เตรียมจาก PU 0.25 mL/ g TiO_2 สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยฟิล์มที่มีความหนา 0.35 μm มีประสิทธิภาพในการป้องกันการกัดกร่อนของแท่งทองแดง ในสภาวะแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดเข้มข้น 10 ppm ภายใต้แสง UV ที่มีความเข้มแสง 1 mW/cm^2 และสามารถลดอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอน เมื่อเทียบกับแท่งทองแดง ($i_{\text{corr}}/i_{\text{corr,copper}}$) คิดเป็น 79.5% และ 82.5% ภายใต้สภาวะที่มีแดดและฉายแสง ตามลำดับ

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนอุดหนุน การวิจัยและพัฒนาเพื่อส่งเสริมความร่วมมือกับหน่วยงานภายนอก คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (วจ.๑/๒๕๖๑) และบริษัทไอเอสไบโอเอ็นเนอร์ยี จำกัด และหน่วยวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีและนวัตกรรมพลังงานทางเลือก เพื่อภาคอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยบูรพา

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Iron and steel institute of Thailand. "Survey of the status of metal industry non-ferrous metals." Retrieved Oct. 2019, from <http://iiu.isit.or.th/reports/In-Depth%20Research%20Report/download.aspx?Content=1141>.

[2] MANKA, D. P. "Conversion of H_2S to Sulfur or Sulfuric Acid." Automated Stream Analysis for Process Control, Vol.2, pp.183–186. 1984.

[3] Wan, Y. "Corrosion Behaviors of Copper Exposed to an Urban Atmosphere." International Journal of Electrochemical Science, Vol.13, No.2, pp.6779–6790. 2018.

[4] Bu, Y., & Ao, J.P. "A review on Photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals." Green Energy & Environment, Vol.2, No.4, pp.331–362. 2017.

[5] Sahnesarayi, M. K., Sarpoolaky, H., & Rastegari, S. "Effect of heat treatment temperature on the performance of nano- TiO_2 coating in protecting 316L stainless steel against corrosion under UV

illumination and dark conditions." Surface and coatings technology, Vol.258, pp.861–870. 2014.

[6] Yuan, J., Tsujikawa, S. "Characterization of Sol-Gel-Derived TiO_2 Coatings and Their Photoeffects on Copper Substrates." Journal of The Electrochemical Society, Vol.142, No.10, pp.3444–3450, 1995.

[7] Lei, C. X., Zhou, H., & Feng, Z. D. "Effect of liquid-phase-deposited parameters on the photogenerated cathodic protection properties of TiO_2 films." Journal of alloys and compounds, Vol.542, pp.164–169. 2012.

[8] Devikala, S., Kamaraj, P., & Arthanareeswari, M. "Corrosion resistance behavior of PVA/ TiO_2 composite in 3.5% NaCl." Materials today: proceedings, Vol.5, No.2, pp.8672– 8677. 2018.

[9] Arukula, R., Narayan, R., Sreedhar, B., & Rao, C. R. K. "High corrosion resistant-redox active -moisture curable-conducting polyurethanes." Progress in organic coatings, Vol.94, pp.79–89. 2016.

[10] Vvedenskii, A., Grushevskaya, S., Ganzha, S., Eliseev, D., & Abakumov, L. I. "Copper oxides: kinetics of formation and semiconducting properties." Part II. Copper single crystals. Journal of solid state electrochemistry, Vol.18, pp.3437–3451. 2014.

[11] Ibrahim, B., Zagidulin, D., Behazin, M., Ramamurthy, S., Wren, J. C., & Shoesmith, D. W. "The corrosion of copper in irradiated and unirradiated humid air." Corrosion science, Vol.141, pp.53–62. 2018.

[12] Salas, B. V., Wiener, M. S., Badilla, G. L., Beltran, M. C., Zlatev, R., Stoycheva, M., & Gaynor, J. T. " H_2S pollution and its effect on corrosion of electronic components. in air quality-new perspective." Intechopen, Vol.14, pp.153–164, 2012.

[13] Choudhary, G., Sharma, A., Sharma, A. "Corrosive behavior of Al, Cu and MS in different acidic media, International." Journal of innovative research in science. engineering and technology, Vol.2, No.10, pp.67–74. 2007.

[14] Mussatti, E., Merlini, C., Barra, G. M. O., Güths, S., Oliveira, A. P. N., Siligardi, C. "Evaluation of the properties of iron oxide-filled castor oil polyurethane." Materials Research. 2013, Vol.16, No.1, pp.65–70. 2012.

[15] Wu, C. Y., Lee, Y.L., Lo, Y.S., Lin, C.J., Wu, C.H. "Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating." Applied Surface Science. Vol.280, pp.737–744. 2013.