

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E41022

การศึกษาค้นคว้าอิสระของนักศึกษาชั้นปริญญาตรี สาขาวิชา  
ศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์

นางสาวฉวีพร สุชาพันธ์พิศพงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของเกณฑ์มาตรฐานหลักสูตรปริญญาตรี สาขาวิชาศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์  
สาขาวิชาศึกษาศาสตร์ ภาควิชาศึกษาศาสตร์  
คณะศึกษาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2553  
ฉบับที่ ๑ ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๖๐๐๒๕๕๔๒

การยัดติดสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรลงบนพอลิเอทิลีนโพรไพลีนฟิล์ม  
ด้วยเทคนิคเลเซอร์บายเลเยอร์

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



นางสาววลัยพร สุธาบัณฑิตพงศ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



DEPOSITION OF NANO-SCALED ZINC OXIDE ON POLYELECTROLYTE FILM  
BY LAYER-BY-LAYER TECHNIQUE

Miss Walaiporn Suthabanditpong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title                                    DEPOSITION OF NANO-SCALED ZINC OXIDE ON  
POLYELECTROLYTE FILM BY LAYER-BY-LAYER  
TECHNIQUE  
By    Miss Walaiporn Suthabanditpong  
Field of Study                                Chemical Engineering  
Thesis Advisor                               Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.  
Thesis Co-Advisor                         Kajornsak Faungnawakij, D.Eng.

---

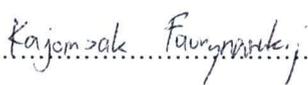
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

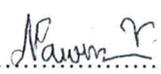
 ..... Dean of the Faculty of Engineering  
(Associate Professor Boonsom Lerdhirunwong, Dr.Ing.)

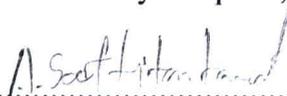
#### THESIS COMMITTEE

 ..... Chairman  
(Associate Professor Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

 ..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)

 ..... Thesis Co-advisor  
(Kajornsak Faungnawakij, D.Eng.)

 ..... External Examiner  
(Nawin Viriya-empikul, D.Eng.)

 ..... Examiner  
(Apinan Soottitantawat, D.Eng.)

วลัยพร สุธาบัณเฑิตพงศ์ : การยึติดัดสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรลงบนพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มด้วยเทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ (DEPOSITION OF NANO-SCALED ZINC OXIDE ON POLYELECTROLYTE FILM BY LAYER-BY-LAYER TECHNIQUE)  
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาศิขกุล, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม:  
 อ.ดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ, 95 หน้า.

**E**41022

การยึติดัดสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรลงบนพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มด้วยเทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ โดยให้กระจกมีความใส และมีคุณสมบัติความชอบน้ำโดยการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งการเคลือบพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มของสังกะสีออกไซด์ลงบนกระจก สามารถเตรียมได้หลายวิธีด้วยกัน โดยในงานวิจัยนี้ทำการศึกษา 3 วิธี ได้แก่ วิธีการตกผลึกสังกะสีออกไซด์ในพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์ม การเตรียมจากสารแขวนลอยของสังกะสีออกไซด์ในสารละลายพอลิอะคริลิกแอซิด และวิธีโซลเจล ซึ่งตัวอย่างนั้นจะถูกเตรียมเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์ม โดยอาศัยหลักการของเลเยอร์บายเลเยอร์ จากนั้นจะทำการเคลือบสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมได้จากทั้ง 3 วิธีด้วยเทคนิคการเคลือบแบบจุ่ม จากการทดลองพบว่า พอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มที่มีความหนาและมีผิวที่เรียบเหมาะแก่การนำไปยึติดัดสังกะสีออกไซด์นั้นควรเคลือบบนกระจกเพียง 1 ชั้นด้วยความเข้มข้นของพอลิอิเล็กโทรไลต์ 2 โมลต่อลิตร ด้วยอัตราการจุ่มและดึงขึ้น 3.0 เซนติเมตรต่อนาที หลังจากนั้นจะทำการยึติดัดสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรลงบนพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มด้วยวิธี โซลเจลที่มีค่า pH ของสารละลายโซลเท่ากับ 1 ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีค่าการส่องผ่านแสงมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงแสงที่มองเห็น และกระจกมีสมบัติความชอบน้ำอย่างมากแสดงด้วยค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่าน้อยกว่า 5 องศา หลังจากกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 15 นาที ทั้งนี้ฟิล์มบางใสของสังกะสีออกไซด์ที่เตรียมได้จากทุกวิธีจะมีการวัดความหนาของฟิล์ม และค่าความขรุขระของพื้นผิว

อย่างไรก็ตามวิธีการยึติดัดสังกะสีออกไซด์ระดับนาโนเมตรลงบนพอลิอิเล็กโทรไลต์ฟิล์มด้วยการเคลือบสารแขวนลอยของสังกะสีออกไซด์ในสารละลายพอลิอะคริลิกแอซิดนั้น สามารถนำมาปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำของกระจกได้ แต่ต้องใช้เวลาในการกระตุ้นด้วยแสงมากเพื่อทำให้กระจกมีความชอบน้ำ เนื่องจากสังกะสีออกไซด์ที่ยึติดัดบนฟิล์มนั้นเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนและกระจายตัวได้ไม่ดี

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....*วลัยพร สุธาบัณเฑิตพงศ์*  
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*ธวัชชัย ชรินพาศิขกุล*  
 ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....*ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ*

# # 5070435221: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: POLYELECTROLYTE FILM / PHOTOINDUCED HYDROPHILIC / ZINC OXIDE / SOL-GEL PROCESS / pH OF ZINC OXIDE SOL / DIP COATING

WALAIORN SUTHABANDITPONG: DEPOSITION OF NANO-SCALED ZINC OXIDE ON POLYELECTROLYTE FILM BY LAYER-BY-LAYER TECHNIQUE. ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., CO-ADVISOR: KAJORNSAK FAUNGNAWAKIJ, D.Eng., 95 pp.

**E41022**

Deposition of nano-scaled ZnO particles on polyelectrolyte film was conducted by 3 different methods which are precipitation of ZnO, suspension of ZnO in poly(acrylic acid) (PAA) and sol-gel methods. Based on the experimental results, a suitable condition for preparation of polyelectrolyte film was dipping glass substrate into 2.0 M polyelectrolyte solution (poly(allylamine hydrochloride) and poly(acrylic acid) with a withdrawal speed at 3 cm/min. Deposition of ZnO particles onto a single bilayer polyelectrolyte film could be achieved by the sol-gel method with pH of sol precursor at 1. The incorporated polyelectrolyte film with ZnO exhibits transmittance of 95% in visible light range and highly hydrophilic property with the water contact angle of lower than 5 degrees after UV irradiation for 15 min.

The method of suspension of ZnO in poly(acrylic acid) (PAA) could also provide polyelectrolyte film containing ZnO which improve hydrophilic property of the coated substrates. However, activation UV with longer time compared with that of the sol-gel method would be required. This result is attributed to the agglomeration of ZnO in the polymer solution before coating, leading to lower hydrophilic property.

Department.....Chemical Engineering.....Student's Signature.....*W. Suthabanditpong*  
 Field of study.....Chemical Engineering.....Advisor's Signature.....*T. Charinpanitkul*  
 Academic year .....2010.....Co-advisor's Signature.....*Kajornsak Faungnawakij*

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am very grateful to my advisor, Assoc. Prof. Tawatchai Charinpanitkul for invaluable guidance, continuing support and being an encouragement to me throughout this project. I am also very grateful to my co-advisor, Dr. Kajornsak Faungnawakij for his useful guidance, deep discussion and encouragement. Furthermore, I am also grateful to Assoc. Prof. Tarathon Mongkolsri, Dr. Apinan Soottitantawat and Dr. Nawin Viriya-empikul for their useful comments and participation as my thesis committee.

As a part of this project, I would like to thank the Japan Student Service Organization (JASSO, Japan) for a financial support to me during a 10 month period of this project in Japan. I gratefully acknowledge and appreciate the fruitful discussions with Prof. Masayoshi Fuji at the department of Frontier material, Nagoya Institute of Technology (NIT), Japan

Thanks to all members at the Particle Technology and Material Processing Laboratory for their warm collaborations and kindness during my thesis work.

Finally it is my great wish to express my cordial and deep thanks to my parents for their love and encouragement.

# CONTENTS

	Page
<b>ABSTRACT IN THAI</b> .....	iv
<b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....	v
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	vi
<b>CONTENTS</b> .....	vii
<b>LIST OF TABLES</b> .....	x
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	xii
<b>NOMENCLATURE</b> .....	xv
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b> .....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of research work.....	3
<b>II THEORY &amp; LITERATURE SURVEY</b> .....	4
2.1 Principle of polyelectrolyte film construction .....	4
2.1.1 Polyelectrolyte film (PET film).....	4
2.1.2 Layer-by-Layer (LBL) coating technique.....	6
2.1.3 Chemical etching (or wet etching).....	6
2.2 Photoinduced hydrophilic property.....	7
2.2.1 Physicochemical property of Zinc oxide (ZnO).....	7
2.2.2 Principle of Photoinduced hydrophilic property.....	8
2.3 Dip-coating technique for thin film fabrication.....	12
2.4 Characterization of ZnO incorporated with PET films.....	15
2.4.1 Rheometer.....	16
2.4.2 UV-Vis spectrophotometer.....	17
2.4.3 Confocal Laser Microscopy (CLSM).....	18
2.4.4 Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (FTIR) .....	18
Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM).....	19

CHAPTER	Page
2.4.5 Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	21
2.4.6 Atomic Force Microscopy (AFM).....	21
2.4.7 Contact angle measurement.....	22
<b>III EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
3.1 Raw materials.....	23
3.2 Experimental procedures.....	24
<b>Part A : Investigation effect of polymer concentration, withdrawal speed, and number of dipping cycle on the transparency and film thickness PET film</b>	<b>25</b>
3.3 Analytical instruments used.....	27
<b>Part B : Investigation an appropriate methodology for deposition ZnO on polyelectrolyte film on photoinduced hydrophilic properties of ZnO incorporated with polyelectrolyte film</b>	<b>28</b>
3.4 Characterization methods used.....	31
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>33</b>
<b>Part A : Effect of polymer concentration, withdrawal speed (WS), and number of dipping cycle</b>	<b>32</b>
4.1 Effect of polymer concentration.....	33
4.2 Effect of withdrawal speed.....	36
4.3 Effect of number of dipping cycle on film thickness.....	41
<b>Part B : Effect of methodology for depositing ZnO onto the etched polyelectrolyte film</b>	<b>44</b>
4.4 Precipitation of ZnO in polyelectrolyte film.....	44
4.5 Suspension of ZnO in PAA.....	50
4.5.1 Effect of etched time on hydrophilicity of the polyelectrolyte film.....	51
4.5.2 Investigation of the ZnO incorporated with polyelectrolyte film.....	54
4.6 ZnO embedded in polyelectrolyte film by sol-gel dip coating methods.....	66

<b>CHAPTER</b>	<b>Page</b>
4.6.1 Effect of PH of sol on the optical property and morphology of the ZnO embedded in PET film.....	67
4.6.2 Investigation of the hydrophilic property of the ZnO embedded in PET film.....	72
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....</b>	<b>80</b>
5.1 Conclusions.....	80
5.2 Recommendation for future work.....	81
<b>REFERENCES.....</b>	<b>82</b>
<b>APPENDIX.....</b>	<b>88</b>
<b>VITA.....</b>	<b>95</b>

## LIST OF TABLES

		Page
Table 2.1	Physiochemical property of ZnO.....	8
Table 3.1	Parameters for preparation of the 1 <sup>st</sup> layer of polyelectrolyte film to study effect of polymer concentration.....	25
Table 3.2	Parameters for preparation of the bilayer polyelectrolyte film to study effect of withdrawal speed at the suitable concentration as a result from experiment in Table 3.1.....	26
Table 3.3	Parameters for controlling the surface roughness and thickness of PET film to study effect of the coated number bilayer on the desired surface roughness and thickness of polyelectrolyte film.....	27
Table 4.1	Viscosity of PAH and PAA at different concentration.....	35
Table 4.2	Summary of optical transmittance of polyelectrolyte film prepared with different concentration of PAH/PAA at withdrawal speed of 3.0 cm/min and drying temperature at 180°C .....	36
Table 4.3	Summary of optical transmittance of polyelectrolyte film prepared with 1.0 and 2.0 M PAH/PAA coated at different withdrawal speed of 3.0-9.0 cm/min and drying temperature at 180°C .....	38
Table 4.4	Film thickness and RMS roughness of polyelectrolyte film determined by confocal laser scanning microscope (CLSM).....	39
Table 4.5	Summary of optical transmittance of ZnO thin films prepared with different number of precipitation cycle at withdrawal speed of 3.0 cm/min and drying temperature at 180°C .....	45
Table 4.6	Film thickness and RMS roughness of ZnO film at different number of precipitation cycle was observed by confocal laser scanning microscope (CLSM).....	46
Table 4.7	Summary of the water contact angle and surface roughness of each layer.....	53

Table 4.8	Summary of the oxide compounds on glass substrate observed by EDX.....	60
Table 4.9	Summary of the oxide compounds on polyelectrolyte film Observed by EDX.....	61
Table 4.10	Summary of the oxide compounds on the etched polyelectrolyte film for 30 min Observed by EDX.....	62
Table 4.11	Summary of the oxide compounds on the ZnO film (prepared by dipping the etched polyelectrolyte film in 0.1 wt% ZnO in PAA observed by EDX.....	64
Table 4.12	Summary of the oxide compounds on the ZnO film (prepared by dipping the etched polyelectrolyte film in 0.2 wt% ZnO in PAA observed by EDX.....	65
Table 4.13	Summary of the oxide compounds on the ZnO film (by sol-gel Precursor pH 1 withdrawal speed 3 cm/min and calcination temperature of 500°C for 1h) observed by EDX.....	77
Table 4.14	Summary of the oxide compounds on the ZnO film (by sol-gel Precursor pH 2 withdrawal speed 3 cm/min and calcination temperature of 500°C for 1h) observed by EDX.....	78

## LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1	Schematic of a sessile drop on a surface..... 12
Figure 2.2	Fabrication stages of the dip coating process: (a) immersion, (b) start-up, (c) deposition, (d) evaporation and (e) drainage..... 13
Figure 2.3	Dip coater machine..... 15
Figure 2.4	Rheometer..... 16
Figure 2.5	UV-Vis spectrophotometer..... 17
Figure 2.6	Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM)..... 18
Figure 2.7	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)..... 19
Figure 2.8	Field Emission Scanning Electron Microscope (FE - SEM)..... 20
Figure 2.9	Atomic Force Microscopy (AFM)..... 21
Figure 2.10	Contact angle measurement..... 22
Figure 3.1	Schematic diagram of formation of ZnO nanocrystals..... 28
Figure 3.2	Preparation of sol-gel ZnO..... 30
Figure 4.1	Film thicknesses as a function of polymer concentration of PAH and PAA in a range of 0.02-2.00 M..... 33
Figure 4.2	AFM topographical image of polyelectrolyte film as prepared by 2.0 M PAH/PAA at withdrawal speed of 3 cm/min and drying temperature of 180°C..... 37
Figure 4.3	Apparent film obtained by confocal laser scanning microscopy (CLSM) observation through polyelectrolyte film on a glass substrate as prepared by different concentration and various withdrawal speeds in a range of 3.0-9.0 cm/min..... 40
Figure 4.4	A plot of film thickness and surface roughness of polyelectrolyte films vs. number of dipping cycle..... 42
Figure 4.5	Optical transmittance of polyelectrolyte film at different number of dipping cycle such as 1 bilayer, 2 bilayer and 3 bilayer..... 43
Figure 4.6	2D and 3D topographical (1 $\mu$ m $\times$ 1 $\mu$ m) of ZnO in polyelectrolyte film prepared by 3 precipitation cycles..... 47

Figure 4.7	2D and 3D topographical ( $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ) of ZnO in polyelectrolyte film prepared by 4 precipitation cycles.....	48
Figure 4.8	EDX analysis of ZnO thin film prepared with 3 precipitation cycles coated at withdrawal speed of 3.0 cm/min and drying temperature of 180°C for 2 h.....	48
Figure 4.9	Schematic diagram of coating films.....	50
Figure 4.10	2D and 3D topographical images of polyelectrolyte film etched at different times (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 90 min.....	52
Figure 4.11	(a) Schematic diagram of ZnO distribution on polyelectrolyte film; (b) and (c) FESEM images in SEI and COMPO modes of ZnO incorporated with polyelectrolyte film for the left and right side of the film.....	55
Figure 4.12	FTIR spectra of PAH film, PAA film, PAH/PAA (polyelectrolyte) film and ZnO incorporated with polyelectrolyte film; drying temperature of 180°C for 2 h.....	56
Figure 4.13	Particle size distribution of ZnO in poly(acrylic acid) (PAA ) solution at concentration of 0.1 wt % ZnO in PAA for depositing ZnO into etched polyelectrolyte film.....	58
Figure 4.14	Particle size distribution of ZnO in poly(acrylic acid) (PAA ) solution at concentration of 0.2 wt % ZnO in PAA for depositing ZnO into etched polyelectrolyte film.....	58
Figure 4.15	Water contact angle vs UV irradiation time of ZnO in PAA on etched polyelectrolyte film (▲ = 0.1 wt% ZnO in PAA on etched polyelectrolyte film, ■ = 0.2 wt% ZnO in PAA on etched polyelectrolyte film).....	59
Figure 4.16	EDX analysis of glass substrate.....	60
Figure 4.17	EDX analysis of polyelectrolyte film prepared with PAH/PAA concentration of 2.0 M coated at withdrawal speed of 3.0 cm/min and drying temperature at 180°C for 2 h.....	61

Figure 4.18	EDX analysis of an etched polyelectrolyte film for 30 min and drying temperature of 180°C for 2 h.....	62
Figure 4.19	EDX analysis of ZnO film prepared by dipping etched polyelectrolyte film in 0.1 wt% ZnO in PAA solution for 15 min and drying temperature of 180°C for 2 h.....	64
Figure 4.20	EDX analysis of ZnO film prepared by dipping the etched polyelectrolyte film in 0.2 wt% ZnO in PAA solution for 15 min and drying temperature of 180°C for 2 h.....	65
Figure 4.21	Film thickness and surface roughness as a function of pH of precursor ZnO sol.....	68
Figure 4.22	Optical transmittance spectra of ZnO embedded in polyelectrolyte film from different pH of precursor sol.....	69
Figure 4.23	A plot of OD <sup>2</sup> vs energy for finding intercept on x axis that represents the gap width of ZnO embedded in polyelectrolyte film.....	70
Figure 4.24	FE-SEM images of ZnO embedded in polyelectrolyte film as prepared at (a) pH = 1.0 and (b) pH = 2.0.....	71
Figure 4.25	2D and 3D topographical (1µm×1µm) of the ZnO embedded in polyelectrolyte film prepared by the different pH of precursor of ZnO sol (a) pH 1 and (b) pH 2.....	74
Figure 4.26	Water contact angle as induced by the UV light irradiation of ZnO embedded in polyelectrolyte film as prepared by various pH of precursor of ZnO sol.....	75
Figure 4.27	EDX analysis of ZnO film prepared by sol-gel precursor pH 1 at withdrawal speed of 3 cm/min and calcination temperature of 500°C for 1 h.....	77
Figure 4.28	EDX analysis of ZnO film prepared by sol-gel precursor pH 2 at withdrawal speed of 3 cm/min and calcination temperature of 500°C for 1 h.....	78

**NOMENCLATURES**

AFM	Atomic Force Microscopy
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscope
EDX	Energy Dispersive Spectrometer X-ray
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
PAA	Poly (Acrylic Acid)
PAH	Poly (Allylamine Hydrochloride)
PET	polyelectrolyte film
$R_{rms}$	Root mean square roughness
UV-Vis	UV-Vis spectrophotometer
WS	Withdrawal Speed
XRD	X-Ray Diffraction
%T	Transmittance
$\theta$	Water contact angle ( $^{\circ}$ )