



การสังเคราะห์ไทเทเนียม-วานาเดียมไดออกไซด์เจือทั้งสแตนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก

Synthesis of Thermochromic W-doped VO₂/TiO₂

พงษ์ธร คำบัว

Phongsatorn Kumbour

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Materials Engineering

Prince of Songkla University

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ไทเทเนียม-วานาเดียมไดออกไซด์เจือทั้งสเต็มที่มีสมบัติเทอร์โม
โครมิก

ผู้เขียน นายพงษ์ธร คำบัว

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

(ดร.อานอบ คันทะชา)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และขอแสดงความขอบคุณ
บุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องเกี่ยวข้อง

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายพงษ์ธร คำบัว)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายพงษ์ธร คำบัว)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ไทเทเนียม-วานาเดียมไดออกไซด์เจือทั้งสแตนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก
ผู้เขียน	นายพงษ์ธร คำบัว
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก เพื่อนำไปเคลือบบนกระจกด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ประยุกต์ใช้เป็นวัสดุประหยัดพลังงาน ผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกถูกเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการทางความร้อน ซึ่งแบ่งเป็น 2 กระบวนการ กระบวนการแรก ผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสบีเตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมงโดยใช้กรดฟอร์มิกเป็นตัวริคิวซ์ พบว่าที่ 0.3 โมลของกรดฟอร์มิกให้ปริมาณผลผลิตมากที่สุด แล้วนำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิสูง (500-700 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศในโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 และ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ร่วมกับการใช้กรดออกซาลิกในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวริคิวซ์ระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง ผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อเผาที่ 700 องศาเซลเซียสในอัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ต้องใช้กรดออกซาลิกปริมาณ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุด ผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่สังเคราะห์ได้มีอุณหภูมิแทรนซิชันที่ใกล้เคียงกันที่ประมาณ 67 องศาเซลเซียส จากนั้นมีการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมโครมิกด้วยการใช้สารเจือทั้งสแตนที่ปริมาณ 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม เพื่อลดอุณหภูมิแทรนซิชันของวานาเดียมไดออกไซด์ให้ต่ำลง เมื่อทำการเจือทั้งสแตนลงให้กับวานาเดียมไดออกไซด์ที่ 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอมพบว่าสามารถลดอุณหภูมิแทรนซิชันลดลงมาที่ประมาณ 52 และ 50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ กระบวนการที่สอง เตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกโดยการลดเวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 องศาเซลเซียส จาก 48 ชั่วโมง เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และมีการประยุกต์ใช้กรดออกซาลิกในการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และในบรรยากาศของแก๊สในโตรเจน พบว่าปริมาณกรดออกซาลิกที่ 110% โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกจากเฟส $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ หรือ V_2O_5 และ V_6O_{13} ซึ่งเป็นเฟสที่ได้จาก

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้เวลา 4 ชั่วโมง และพบว่าผงที่เตรียมได้มีอนุภาคนิวทรีนชั้น 68 องศาเซลเซียส และสามารถลดอนุภาคนิวทรีนชั้นให้ลดลงประมาณ 48 องศาเซลเซียสได้ เมื่อมีการเจือทั้งสแตนท์ที่ 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม จากนั้นนำวานิลาเนเคียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลิกที่เตรียมด้วยกระบวนการที่สองนี้ ทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยการกระจายตัวอนุภาควานิลาเนเคียมไดออกไซด์ในโซลโทเทเนียมไดออกไซด์ เคลือบฟิล์มบนกระจกสไลด์ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ เสาที่อนุภาคนิวทรีน 400 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ฟิล์มโทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 1 ชั้น มีอนุภาควานิลาเนเคียมไดออกไซด์กระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอที่สุด เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบสมบัติการทำความสะดวกตัวเอง โดยวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนฟิล์ม ฟิล์มที่ 500 องศาเซลเซียสให้ค่ามุมสัมผัสที่ดีกว่าฟิล์มที่ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่า 61.8 องศา พบว่าไม่มีสมบัติความสะดวกตัวเอง

Thesis Title	Synthesis of Thermo-chromic W-doped VO ₂ /TiO ₂
Author	Mr. Phongsatorn Kumbour
Major Program	Materials Engineering
Academic Year	2013

Abstract

This research aims to synthesis vanadium dioxide powders having thermo-chromic properties used for energy saving materials. Vanadium dioxide powders were prepared by hydrothermal and heat treatment methods which can be divided in 2 processes. **Process I**, the vanadium dioxide phase B (intermediate phase) was prepared via hydrothermal method at 180 °C for 48 h using formic acid as a reducing agent. It was found that formic acid of 0.3 mol gave highest yield of the vanadium dioxide phase B. These powders were calcined at high temperature (500-700 °C) under nitrogen atmosphere with optimum loading of oxalic acid as a reducing agent. It is found that the monoclinic vanadium dioxide (VO₂ (M)) was successfully prepared by hydrothermal method at 180 °C for 48 h and further heat treatment by means of calcination at 700 °C with a heating rate of 5 °C/min and using oxalic acid 50% by weight. The as-synthesized VO₂ (M) has a transition temperature at 67 °C. Thermo-chromic properties can be modified by doping with tungsten (W) at 0.25 and 0.50 at% to reduce transition temperature. VO₂ doped with 0.25 and 0.5 at% W exhibit phase transition temperatures at 52 and 50 °C, respectively. **Process II**, short-time hydrothermal method was applied (2-8 h) and followed by a heat treatment under nitrogen atmosphere at 700 °C for one hour incorporated with oxalic acid to convert NH₄V₄O₁₀ or V₂O₅ and V₆O₁₃ which are the intermediate phases synthesized from a short-time hydrothermal process at 180 °C for 4 h to the desired monoclinic VO₂(M) phase. It was found that 110% oxalic acid loading is an optimum dosage to synthesize VO₂ (M). The W doping in VO₂ (M) with a concentration of 0.25 at% results in the reduction of transition temperature to

be 48 °C. The thermochromic composite films coated on glass slides were prepared by dipping the glass slide into the mixed solution of W-doped VO₂ (M) powders obtained from Process II and titanium dioxide (TiO₂) sol and then calcining at 400 and 500 °C for 2 h. The self-cleaning property of synthesized film was measured in terms of a contact angle. It is seen that the prepared film has no self-cleaning effect since its contact angle is 61.8 °.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนใคร่ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาเสียสละเวลาให้คำแนะนำปรึกษาที่ดีเสมอมาตลอดจนช่วยตรวจสอบวิทยานิพนธ์และให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.อานอบ คันทะชา ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์กัลยาณี คุปตานนท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำเพิ่มเติมและตรวจสอบวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ และบุคลากรภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้คำปรึกษาเรื่องต่างๆ เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง นักศึกษาปริญญาโทและเอก ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ ที่คอยให้คำแนะนำช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดี

ท้ายที่สุดผู้วิจัยขอขอบพระคุณครอบครัวที่คอยช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดีที่สุดเสมอมา จนทำให้วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

พงษ์ธร คำบัว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(9)
สารบัญ	(10)
รายการตาราง	(13)
รายการรูป	(14)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(18)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎีและหลักการ	4
1.2.1 เทอร์โมโครมิก	5
1.2.2 วานเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก	7
1.2.3 สมบัติแสง	9
1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	11
1.3.1 วิธีการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์	11
1.3.2 การรีดิวซ์วานเดียมไดออกไซด์	14
1.3.3 การเจือวานเดียมไดออกไซด์	16
1.3.4 สัทธิบัติ	20
1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	22
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	22
1.6 ขอบเขตการวิจัย	22
2 วิธีการวิจัย	24
2.1 วิธีการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์เฟสบี	24
2.2 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิกต่อการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์โมโนคลินิก	25

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 วิธีการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	26
2.4 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกที่มีต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	26
2.5 วิธีการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตน	27
2.6 วิธีการศึกษาอิทธิพลของเวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์	28
2.7 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์ที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง	29
2.8 วิธีการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง	31
2.9 วิธีการเตรียมฟิล์ม	30
2.10 การตรวจคุณลักษณะของผงวานาเนียมไดออกไซด์	34
2.10.1 X-Ray Diffractometry (XRD)	34
2.10.2 Differential scanning calorimetry (DSC)	34
2.10.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	34
2.10.3 Transmission Electron Microscope (TEM)	34
2.10.5 การวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบาง	35
3 ผลและการอภิปรายผล	36
3.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสบี	36
3.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิกต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	38
3.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	40
3.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเผาต่อการสังเคราะห์วานาเนียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	43
3.6 ผลจากการศึกษาอิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนต์ต่อสมบัติของวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง	46
3.7 ผลการศึกษาอิทธิพลของการลดเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีผลต่อการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก	48
3.8 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	51
3.9 ผลจากการศึกษาอิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนต์ต่อสมบัติของวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	55
3.10 ผลการเตรียมฟิล์ม	55
4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	58
4.1 บทสรุป	58
4.2 ข้อเสนอแนะ	59
บรรณานุกรม	60
ภาคผนวก	65
ประวัติผู้เขียน	67

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ค่าประสิทธิภาพของกระจก	2
1.2 สถิติอุณหภูมิของประเทศไทยในฤดูกาลต่างๆ	3
1.3 ตัวอย่างของสารอนินทรีย์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก	6
1.4 เปรียบเทียบระหว่างสีเทอร์โมโครมิกในระบบต่างๆ	7
1.5 ความแตกต่างของวานาเดียมออกไซด์แต่ละชนิด	8
1.6 โครงสร้าง Nano- และ sub-micron ของวานาเดียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นระยะเวลา 2 วัน	14
2.1 อัตราส่วนผสมระหว่างผงวานาเดียมไดออกไซด์กับกรดออกซาลิก	27
2.2 อัตราส่วนผสมระหว่างผงวานาเดียมไดออกไซด์กับกรดออกซาลิก	30
3.1 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ VO ₂ (M) ที่สังเคราะห์ที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 10°C ต่อนาที ที่ปริมาณกรดฟอร์มิกต่างๆกัน	40
3.2 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ VO ₂ (M) ที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล สังเคราะห์ที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 และ 10°C ต่อนาที	41
3.3 Lattice parameters ปริมาณเฟส VO ₂ (M) ที่สังเคราะห์ระหว่าง 500 – 700 °C กับอัตราส่วนกรดออกซาลิกที่แตกต่างกัน	44
3.4 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ VO ₂ (M) เจือทั้งสแตน 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม ที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล สังเคราะห์ที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	48
3.5 Lattice parameters และปริมาณเฟสของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง หลังเผาที่ 700°C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	51
3.6 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ VO ₂ (M) ที่ ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง และต่อด้วยการเผาที่ 700 °C โดยใช้กรดออกซาลิกที่ปริมาณต่างๆ มีอัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	52
3.7 ค่ามุมสัมพัทธ์ของฟิล์ม TiO ₂ - 0.25%at W-doped VO ₂ (M) ที่เวลาต่างๆเมื่อได้รับแสงยูวี	56

รายการรูป

รูปที่	หน้า
1.1 อุณหภูมิเฉลี่ยตลอดปีในประเทศไทย	1
1.2 อุณหภูมิสูงสุดของประเทศไทย	3
1.3 หน้าต่างที่ช่วยประหยัดพลังงาน	4
1.4 เฟสไดอะแกรมของวานาเดียมออกไซด์แต่ละชนิด	8
1.5 ความยาวคลื่นของแสงในช่วงต่างๆ	9
1.6 สมบัติทางแสงของฟิล์มวานาเดียมไดออกไซด์ หนา 85 นาโนเมตรบนซิลิกอน ที่อุณหภูมิห้อง (เส้นสีน้ำเงิน) และอุณหภูมิ 100°C (เส้นสีแดง) โดยเส้นทึบแสดงเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านและเส้นประแสดงเปอร์เซ็นต์การสะท้อน	10
1.7 ข้อมูลจาก DSC ของวานาเดียมไดออกไซด์ (VO ₂) ที่มีการเจือทั้งสเต็มที่ปริมาณแตกต่างกัน a) 0% b) 0.75% c) 1.79% และ d) 2.83 %	16
1.8 ผลกระทบของปริมาณสารเจือทั้งสเต็มที่ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลง (T _c) a,b) กราฟ DSC ของตัวอย่างที่ปริมาณสารเจือทั้งสเต็มที่แตกต่างกัน c) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า T _c กับปริมาณทั้งสเต็ม	17
1.9 อุณหภูมิแทรนซิชันและฮิสเทอรีซิสหุบของวานาเดียมไดออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียม	18
1.10 อุณหภูมิแทรนซิชันและฮิสเทอรีซิสหุบของวานาเดียมไดออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม	18
1.11 อุณหภูมิแทรนซิชันและฮิสเทอรีซิสหุบของวานาเดียมไดออกไซด์เจือด้วยโครเมียม	19
1.12 สมบัติฮิสเทอรีซิสหุบของฟิล์มวานาเดียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ เจือด้วยทั้งสเต็ม (W) และเจือด้วยฟลูออรีน (F)	19
1.13 ปริมาณสารเจือ (แมกนีเซียม) ที่ส่งผลต่อการส่องผ่านของแสงและอุณหภูมิแทรนซิชัน	20
1.14 ปริมาณสารเจือ (อะลูมิเนียม) ที่ส่งผลต่อการส่องผ่านของแสงและอุณหภูมิแทรนซิชัน	20
1.15 ปฏิกิริยาการเกิดเทอร์โมโครมิคของวานาเดียมที่เจือด้วยทั้งสเต็ม (W) เหล็ก (Fe) และการเจือร่วม (W/Fe)	21

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.1 วิธีการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 0.5 และ 1.0 โมล	25
2.2 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิก	26
2.3 วิธีการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์	26
2.4 วิธีการทดลองการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อการสังเคราะห์	27
2.5 วิธีการทดลองการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทังสเตน	28
2.6 วิธีการทดลองการศึกษาอิทธิพลของเวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์	29
2.7 วิธีการทดลองการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง	30
2.8 วิธีการทดลองการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทังสเตนกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง	32
2.9 วิธีการเตรียมฟิล์ม TiO_2 -0.25%at W-doped VO_2 (M) (4h, 110%Oxalic acid)	33
2.10 มุมสัมผัสที่เกิดขึ้นระหว่างของเหลวของแข็ง	35
3.1 XRD patterns ของผงที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ปริมาณกรดฟอร์มิกแตกต่างกัน	37
3.2 อิทธิพลของปริมาณกรดฟอร์มิกที่มีผลต่อปริมาณของผง VO_2 (B) ที่สังเคราะห์ได้	37
3.3 DTA patterns ของ VO_2 (B) ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง กรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล ที่ช่วงอุณหภูมิ 50 – 800 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที	39
3.4 XRD patterns ของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอร์มิกที่ปริมาณต่างๆ และนำไปเผาที่ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตราการให้ความร้อน 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	39
3.5 XRD patterns ของผงที่มีการให้อัตราการให้ความร้อนที่แตกต่างกัน	41
3.6 XRD patterns ของผง VO_2 (B) และเฟสของผงที่ได้หลังจากกระบวนการเผาที่ 500 600 และ 700°C	42

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7 XRD patterns ของผง VO ₂ (B) ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอสฟอริกปริมาณ 0.3 โมล หลังจากกระบวนการเผาที่มีการเติมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C	44
3.8 ภาพถ่าย SEM ของผง VO ₂ (M) ที่สังเคราะห์ได้ a) VO ₂ (B) ของผง VO ₂ (B) ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอสฟอริกปริมาณ 0.3 โมล b) VO ₂ (M) ที่ 500 °C 75% กรดออกซาลิก c) VO ₂ (M) ที่ 600 °C 75% กรดออกซาลิก และ d) VO ₂ (M) ที่ 700 °C 50% กรดออกซาลิก ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	45
3.9 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก VO ₂ (M) สู่ VO ₂ (R) a) เผาที่ 500 °C โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 75% โดยน้ำหนัก b) เผาที่ 700 °C โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 50% โดยน้ำหนัก	46
3.10 XRD patterns ของ VO ₂ (M) ที่เจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาตร 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม	47
3.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก VO ₂ (M) สู่ VO ₂ (R) a) เจือทั้งสแตน 0.25% อะตอม และ b) เจือทั้งสแตน 0.50% อะตอม	48
3.12 XRD patterns ของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง	49
3.13 XRD patterns ของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง หลังเผาที่ 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	50
3.14 XRD patterns เปรียบเทียบของผงที่ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากเผาที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการผสมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน	53

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.15 a) ภาพถ่าย SEM ของผงหลังจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 4 ชั่วโมง b) ภาพถ่าย SEM c) ภาพถ่าย TEM ของผงหลังจากกระบวนการเผาที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง d) DSC แสดงอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณกรดออกซาลิก 110%	54
3.16 DSC เปรียบเทียบของผงที่ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง a) ที่ไม่มีการ เจือ b) มีการเจือทั้งสเดน 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม	55
3.17 ภาพฟิล์มบนกระจกสไลด์ที่สังเคราะห์ได้ a) ไม่มีการเคลือบ b) TiO ₂ 1 ชั้น c) TiO ₂ -0.25%at W-doped VO ₂ (M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น d) TiO ₂ - 0.25%at W-doped VO ₂ (M) (4h, 110%Oxalic acid) 2 ชั้น	56
3.18 ภาพจากการวัด มุมสัมผัส ของฟิล์ม TiO ₂ - 0.25%at W-doped VO ₂ (M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น อุณหภูมิเผาที่ 400 °C ที่เวลาแตกต่างกัน ภายใต้แสงยูวี	56
3.19 ภาพจากการวัด มุมสัมผัส ของฟิล์ม TiO ₂ - 0.25%at W-doped VO ₂ (M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น อุณหภูมิเผาที่ 500 °C ที่เวลาแตกต่างกัน ภายใต้แสงยูวี	57

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

t	ขนาดผลึก
λ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
β	Line width at half maximum height
θ	มุมสัมพัทธ์
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส

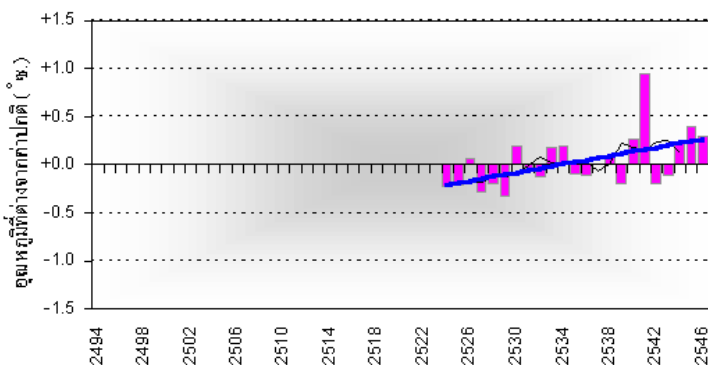
บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ปัจจุบันปรากฏการณ์เรือนกระจกเป็นปัญหาที่ทั่วโลกให้ความสนใจ เนื่องจากปรากฏการณ์ดังกล่าวส่งผลให้โลกมีอุณหภูมิโดยเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้นเกิดสภาวะโลกร้อน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1861 (พ.ศ. 2404) อุณหภูมิผิวพื้นเฉลี่ยของโลกสูงขึ้น และสูงขึ้นประมาณ 0.6°C ในศตวรรษที่ 20 (จากการรายงานการประเมินครั้งที่ 3 หรือ Third Assessment Report – TAR ของคณะกรรมการ 1 IPCC) จากการวิเคราะห์ข้อมูลในซีกโลกเหนือย้อนหลังไป 1,000 ปี พบว่า อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นมาก โดยสูงขึ้นมากที่สุดในทศวรรษที่ 1990 และ ค.ศ. 1998 (พ.ศ. 2541) เป็นปีร้อนมากที่สุดในรอบ 1,000 ปี ประเทศไทยก็เป็นหนึ่งในประเทศที่ประสบปัญหาสภาวะโลกร้อน จากรายงานพบว่า อุณหภูมิเฉลี่ยตลอดปี และอุณหภูมิสูงสุดเฉลี่ยตลอดปีมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.1

อุณหภูมิเฉลี่ยตลอดปี



- หมายเหตุ**
- ข้อมูลจากสถานีตรวจอากาศพื้น 45 สถานี
 - ค่าปกติ พ.ศ. 2524 - 2543

รูปที่ 1.1 อุณหภูมิเฉลี่ยตลอดปีในประเทศไทย

(ที่มา: http://www.tmd.go.th/info/images/trend_tm.gif)

อากาศที่ร้อนขึ้นนั้นส่งผลให้มีการคิดค้นวัสดุ อุปกรณ์ต่างๆ เพื่อลดความร้อนภายในที่อยู่อาศัยหรืออาคารต่างๆ เพื่อก่อให้เกิดความสบายของผู้อยู่อาศัย ยกตัวอย่าง เช่น

เครื่องปรับอากาศ พัดลม การติดฉนวนกันความร้อน การปลูกต้นไม้ภายในที่อยู่อาศัย เป็นต้น หนึ่งในวิธีการลดความร้อนภายในอาคารบ้านเรือนที่เป็นที่นิยมเป็นอย่างมากคือการติดตั้งเครื่องปรับอากาศ ในปี 2553 ศูนย์วิจัยกสิกรไทยได้คาดการณ์ยอดจำหน่ายเครื่องปรับอากาศในประเทศว่าจะมีอัตราการขยายตัวประมาณร้อยละ 10.0 – 15.0 (ประมาณ 1,090,000 – 1,150,00 เครื่อง) จากที่ขยายตัวร้อยละ 9.3 ในปี 2552 (ศูนย์วิจัยกสิกรไทย) ความต้องการใช้เครื่องปรับอากาศที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณความต้องการการใช้ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ถ้าภายในอาคารบ้านเรือนมีอุณหภูมิสูงเครื่องปรับอากาศก็จะทำงานหนักเพื่อลดอุณหภูมิส่งผลทำให้ปริมาณการใช้ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้าภายในอาคารบ้านเรือนมีอุณหภูมิไม่สูงมากนักก็จะช่วยลดการทำงานของเครื่องปรับอากาศได้ ดังนั้นจึงมีการคิดค้นเทคโนโลยีที่ช่วยในการลดความร้อนภายในตัวอาคารบ้านเรือน หนึ่งในเทคโนโลยีที่กำลังได้รับความนิยมคือการใช้กระจกที่มีสมบัติช่วยสะท้อนความร้อนออกจากพื้นผิวและลดปริมาณแสงที่เข้าสู่ตัวอาคาร เพื่อลดการสะสมความร้อนเข้าไปภายในอาคารทำให้เครื่องปรับอากาศทำงานน้อยลงส่งผลให้ปริมาณการใช้ไฟฟ้าลดลง

กระจกลดพลังงานที่ใช้เป็นส่วนประกอบของผนังด้านนอกของอาคารจะช่วยให้สามารถอนุรักษ์พลังงานได้ โดยการลดความร้อนจากรังสีอาทิตย์ที่ส่องผ่านทางกระจก ฉะนั้นกระจกจึงสามารถลดภาระการทำงานของเครื่องปรับอากาศได้ โดยได้กำหนดค่าประสิทธิภาพของกระจกดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ค่าประสิทธิภาพของกระจก

ค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านความร้อนจากรังสีอาทิตย์	0.55-0.30
ค่าการส่องผ่านของแสงธรรมชาติต่อค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านความร้อนจากรังสีอาทิตย์ (LSG)	1.20-1.60

(ที่มา: <http://ksglass.com/web/กระจกประหยัดพลังงาน.html>, 22 กุมภาพันธ์ 2555)

กระจกลดพลังงานที่ใช้เป็นส่วนประกอบของผนังด้านนอกของอาคารจะช่วยให้สามารถอนุรักษ์พลังงานได้ โดยการลดความร้อนจากรังสีอาทิตย์ที่ส่องผ่านทางกระจก ฉะนั้นกระจกจึงสามารถลดภาระการทำงานของเครื่องปรับอากาศได้ โดยได้กำหนดค่าประสิทธิภาพของกระจกดังแสดงในตารางที่ 1.1

ยกตัวอย่าง หากติดตั้งใช้งานกระจกประสิทธิภาพสูงในห้องที่มีพื้นที่ 30 ตารางเมตร ปีการใช้งานเครื่องปรับอากาศประหยัดไฟเบอร์ 5 วันละ 6 ชั่วโมง 300 วัน จะทำให้ประหยัด

พลังงานได้ 1,207 kWh/ปี คิดเป็นเงิน 3,621 บาทต่อปี (<http://ksgglass.com/web/กระจกประหยัดพลังงาน.html>, 22 กุมภาพันธ์ 2555)

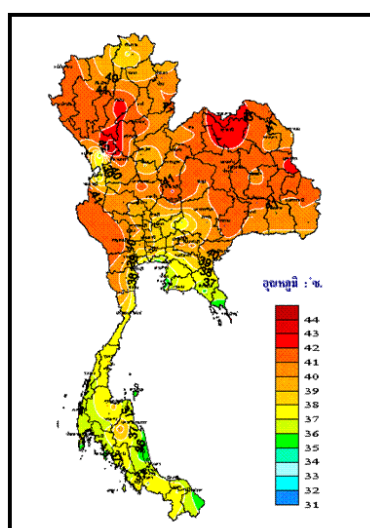
จากรายงานของกรมอุตุนิยมวิทยาแสดงสถิติอุณหภูมิของประเทศไทยพบว่า อุณหภูมิของประเทศไทยจะอยู่ในช่วง 18 – 35 °C และอุณหภูมิที่ร้อนที่สุดโดยส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 35- 40 °C ดังตารางที่ 1.2 และรูปที่ 1.2 แสดงอุณหภูมิสูงสุดในแต่ละภูมิภาคของประเทศไทย ตารางที่ 1.2 สถิติอุณหภูมิของประเทศไทยในฤดูกาลต่างๆ

สถิติอุณหภูมิของประเทศไทยในฤดูกาลต่างๆ

ภาค	ร้อน	ฝน	หนาว	ร้อน	ฝน	หนาว	ร้อน	ฝน	หนาว
	อุณหภูมิเฉลี่ย (°C)			อุณหภูมิสูงสุดเฉลี่ย (°C)			อุณหภูมิต่ำสุดเฉลี่ย (°C)		
เหนือ	28.0	27.3	23.1	35.8	32.2	30.8	21.4	23.7	17.1
ตะวันออกเฉียงเหนือ	28.5	27.7	23.9	35.0	32.3	30.3	30.3	24.2	18.3
กลาง	29.6	28.3	26.1	35.5	32.8	31.7	31.7	24.8	21.1
ตะวันออก	28.9	28.1	26.4	33.9	32.1	31.7	31.7	25.0	21.8
ใต้ฝั่งตะวันออก	28.1	27.7	26.3	32.8	32.1	29.9	29.9	23.7	22.0
ใต้ฝั่งตะวันตก	28.3	27.4	26.8	34.0	31.4	31.9	31.9	24.1	22.9

หมายเหตุ: เป็นค่าเฉลี่ยในคาบ 30 ปี (พ.ศ. 2514-2543)

(ที่มา: <http://www.tmd.go.th/index.php>, สืบค้นเมื่อ 20 มกราคม 2555)



รูปที่ 1.2 อุณหภูมิสูงสุดของประเทศไทย

(ที่มา: <http://www.dek-d.com/board/view.php?id=2009957>, สืบค้นเมื่อ 20 มกราคม 2555)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกและนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบกระจกเพื่อลดการส่งผ่านแสงและความร้อนที่ส่องผ่านเข้ามาภายในตัวอาคารบ้านเรือน

1.2 ทฤษฎีและหลักการ

ปรากฏการณ์เรือนกระจกส่งผลให้อุณหภูมิของโลกเพิ่มขึ้น สภาวะโลกร้อนขึ้นทำให้ปริมาณความต้องการการใช้เครื่องปรับอากาศเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณความต้องการใช้ไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้น หนึ่งในวิธีการช่วยประหยัดพลังงานคือ การลดการทำงานของเครื่องปรับอากาศด้วยการใช้หน้าต่างเพื่อประหยัดพลังงาน

หน้าต่างเพื่อประหยัดพลังงานที่แสดงในรูปที่ 1.3 เป็นหน้าต่างที่เปลี่ยนตัวเองให้มีมืดและใสได้ หลักการคือเมื่ออุณหภูมิสูงหน้าต่างก็จะเปลี่ยนตัวเองให้มีมืดดังนั้นจึงลดแสงที่เข้ามาได้ เมื่ออุณหภูมิต่ำลงหน้าต่างก็จะเปลี่ยนตัวเองให้ใสทำให้เพิ่มแสงให้เข้าบ้านได้มากขึ้น โดยหลักการการเปลี่ยนสีตัวเองเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เรียกว่า “เทอร์โมโครมิก (Thermochromic)”



รูปที่ 1.3 หน้าต่างที่ช่วยประหยัดพลังงาน

(ที่มา: <http://home.howstuffworks.com/home-improvement/construction/green/smart-window3>)

1.2.1 เทอร์โมโครมิก

คำว่า Thermo-chromism นั้นได้มีการกำหนดความหมายไว้ว่า เป็นการเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาที่สังเกตเห็นได้ง่ายโดยเกี่ยวข้องกับจุดเดือดของสารที่อยู่ในสถานะของเหลว จุดเดือดของตัวทำละลายในกรณีของสารละลาย หรือจุดหลอมเหลวของของแข็ง กล่าวอีกในหนึ่งคือเป็นปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาของสารเมื่อมีการเปลี่ยนอุณหภูมินั่นเอง

วัสดุอินทรีย์ และสารประกอบโลหะอินทรีย์ จำนวนมากที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกได้ โดยสามารถตอบสนองต่ออุณหภูมิได้หลากหลายอีกทั้งยังมีกลไกในการเกิดปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิกที่หลากหลาย ยกตัวอย่างเช่น เฟสที่แตกต่างกันส่งผลทำให้สีที่เกิดขึ้นแตกต่างกัน เช่น Cu_2HgI_4 จะมีสีแดงที่อุณหภูมิ 20°C แต่จะเปลี่ยนเป็นสีดำเมื่ออุณหภูมิ 70°C การลดลงของระดับชั้นพลังงานของสารกึ่งตัวนำเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เช่น ZnO จะมีสีขาว แต่จะกลายเป็นสีเหลืองที่อุณหภูมิสูง In_2O_3 จะมีสีเหลืองที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองน้ำตาลเมื่อมีการให้ความร้อน, ความหลากหลายของโครงสร้างผลึก เช่น 1:9 $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ จะมีสีแดงที่อุณหภูมิ 20°C และจะมีสีเทาที่อุณหภูมิ 400°C การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโครงสร้างทางเคมี เช่น $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$ ที่อุณหภูมิ 20°C จะมีสีเขียวอ่อนมีลักษณะโครงสร้างเป็น Square planar และจะมีสีเหลืองที่อุณหภูมิ 43°C มีลักษณะโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า, การเปลี่ยนแปลงเลขโคออร์ดิเนชัน เช่น ไอโซโพรพานอล CoCl_2 ที่ 25°C จะให้สีชมพูเนื่องจากเกิดโครงสร้างแบบทรงแปดหน้ารอบไอออนโคบอลต์ (Co^{2+}) และจะเกิดการเปลี่ยนเป็นโครงสร้างทรงสี่หน้าอุณหภูมิ 75°C ได้สารที่มีสีฟ้า (ที่มา: Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry (Second Edition), 2010) สารอนินทรีย์หลายชนิดมีสมบัติเทอร์โมโครมิก ดังแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 ตัวอย่างของสารอนินทรีย์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก

Inorganic pigments	Colour change	Temperature (°C)
$\text{Ni}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	light green \rightarrow grey	~120
$\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{-pyridine}$	green \rightarrow yellow	~135
	yellow \rightarrow black	~220
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	yellow \rightarrow black	140–160
$\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	fuchsia \rightarrow deep blue	~140
	deep blue \rightarrow grey	~500
NH_4VO_3	white \rightarrow brown	~150
	brown \rightarrow black	~170
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$	yellow \rightarrow blue	~200
$(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$	yellow \rightarrow grey	~200
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{O}_4)_3$	yellow \rightarrow violet	~215
	violet \rightarrow brown	250–270
	brown \rightarrow black	320–350
$\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_7$	violet \rightarrow white	~400
$\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$	red \leftrightarrow brown	~70
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	pink \leftrightarrow purple	~75
HgI_2	red \leftrightarrow yellow	~127

(ที่มา: Thermochromic Phenomena in Polymers, 2008)

จากตารางที่ 1.3 สารประกอบของวานาเดียมเป็นกลุ่มของสารตัวอย่างที่แสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกที่น่าสนใจ ถึงแม้ว่าอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนสีจะสูงกว่า $\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$ หรือ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ แต่น่าจะมีความเป็นพิษน้อยกว่า และจากตารางที่ 1.4 แสดงให้เห็นว่าสีเทอร์โมโครมิกในระบบของสารอนินทรีย์มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้กลางแจ้ง

ตารางที่ 1.4 การเปรียบเทียบระหว่างสีเทอร์โมโครมิกในระบบต่างๆ

Comparison between thermochromic inorganic pigments, organic thermochromic microcapsules and conjugated polymers			
Material property	Inorganic pigments	Organic microcapsules	Conjugated polymers
Switching temperature	70–500 °C	0–130 °C	?
Thermostability	Stability at 500 °C possible	<200 °C	<200 °C
Light stability	Suitable for outdoor applications	Insufficient	Insufficient
Multiswitching between different colours possible?	Reversible: no; only two colours Irreversible: yes	Yes	No
Switching temperature adjustable?	Fixed transition temperatures	Switching temperature is adjustable	Fixed transition temperatures
Colour variable at constant switching temperature?	Fixed colours	Colour variable by changing dye component	Fixed colours
Toxicity	Toxic	Non-toxic	Non-toxic

(ที่มา: Thermochromic Phenomena in Polymers, 2008)

1.2.2 วานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก

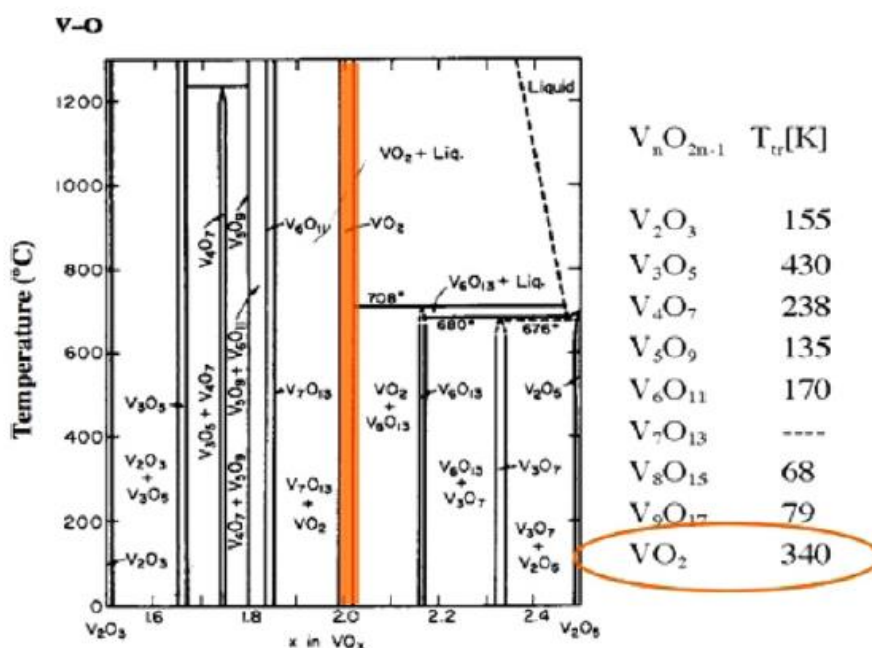
วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก ($\text{VO}_2(\text{M})$) เมื่อได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิวิกฤตจะเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์ ($\text{VO}_2(\text{R})$) ซึ่งทำให้สมบัติทางแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง (เกิดการเปลี่ยนสี) วานเนเดียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเมื่อเกิดการเปลี่ยนสีจะมีแนวโน้มเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงในช่วงของรังสีอินฟราเรด และอุณหภูมิที่สามารถกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสี (ประมาณ 67 °C) มีค่าที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง (25 °C) มากที่สุด วานเนเดียมออกไซด์แต่ละชนิดจะมีสี อุณหภูมิแทรนซิชัน (T_c) โครงสร้างผลึก และจุดหลอมเหลวที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1.5

ตารางที่ 1.5 ความแตกต่างของวานาเดียมออกไซด์แต่ละชนิด

Material	System	T_t ($^{\circ}\text{C}$)	T_m	Color
$\text{VO}_2(\text{M}_1)$	Monodinic	67	1967	Dark blue
V_2O_3	Monodinic	-105	1970	Black
$\text{V}_5\text{O}_9(\text{R})$	Tetragonal	-138		
V_6O_{13}	Monodinic	-123	700	
VO		-147		Grey
V_3O_7	Monodinic			
V_2O_5	Orthorhombic	375	685	Yellow

(ที่มา: Y. Kim และคณะ, 2003)

เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของวานาเดียมออกไซด์ที่แสดงในรูปที่ 1.4 ช่วยให้ความเข้าใจมากขึ้นเกี่ยวกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของวานาเดียมออกไซด์แต่ละชนิด



รูปที่ 1.4 เฟสไดอะแกรมของวานาเดียมออกไซด์แต่ละชนิด

(ที่มา: N. Joyeeta และคณะ, 2008)

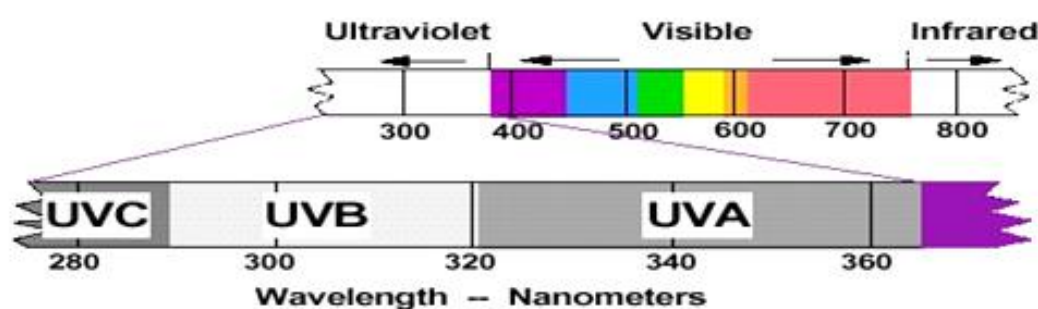
วานาเดียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องจะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ และยอมให้รังสีอินฟราเรดส่องผ่านได้มาก เมื่อวานาเดียมไดออกไซด์ได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิทรานซิชัน

สมบัติของวาเนเดียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นโลหะนำไฟฟ้า และจะสะท้อนหรือดูดซับรังสีอินฟราเรดได้มากขึ้น

1.2.3 สมบัติทางแสง

1) แสงอาทิตย์

ประกอบไปด้วยพลังงานในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แบ่งตามความยาวคลื่น (Wavelength) ได้ 3 กลุ่ม ดังต่อไปนี้ ดังแสดงในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ความยาวคลื่นของแสงในช่วงต่างๆ

(ที่มา: <http://www.hanitathailand.com/usefull.php>, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555)

รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultra violet-UV) มีความยาวคลื่นระหว่าง 100-400 นาโนเมตร (Nanometers-nm) เป็นพลังงานที่ทำให้สีของวัตถุซีดจาง แห้งกรอบหมดอายุเร็ว เป็นอันตรายต่อผิวหนังของมนุษย์ แบ่งออกเป็น UVC (100-250 nm) เป็นอันตรายมากที่สุด แต่ถูกดูดกลืนไว้โดยชั้นโอโซนในบรรยากาศ UVB (250-300 nm) ถูกดูดกลืนไว้โดยชั้นโอโซนเป็นส่วนใหญ่ ส่องถึงพื้นโลกเพียงบางส่วน UVA (300-400 nm) ถูกดูดกลืนไว้โดยชั้นโอโซนเป็นส่วนน้อย ส่วนมากจะส่องถึงพื้นโลกได้เกือบทั้งหมด ในพลังงานแสงอาทิตย์จะมีรังสีอัลตราไวโอเล็ตประกอบอยู่ 3%

แสงที่สามารถมองเห็นได้ (Visible light) มีความยาวคลื่นระหว่าง 380-780 nm เป็นความยาวคลื่นที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า โดยจะเห็นเป็นแสงสีขาว แต่จริงๆแล้วประกอบไปด้วยสี 7 สี หรือสีรุ้งนั่นเอง สามารถทดสอบได้โดยใช้ปริซึมในพลังงานแสงอาทิตย์จะมีแสงที่สามารถมองเห็นได้ประกอบอยู่ 44%

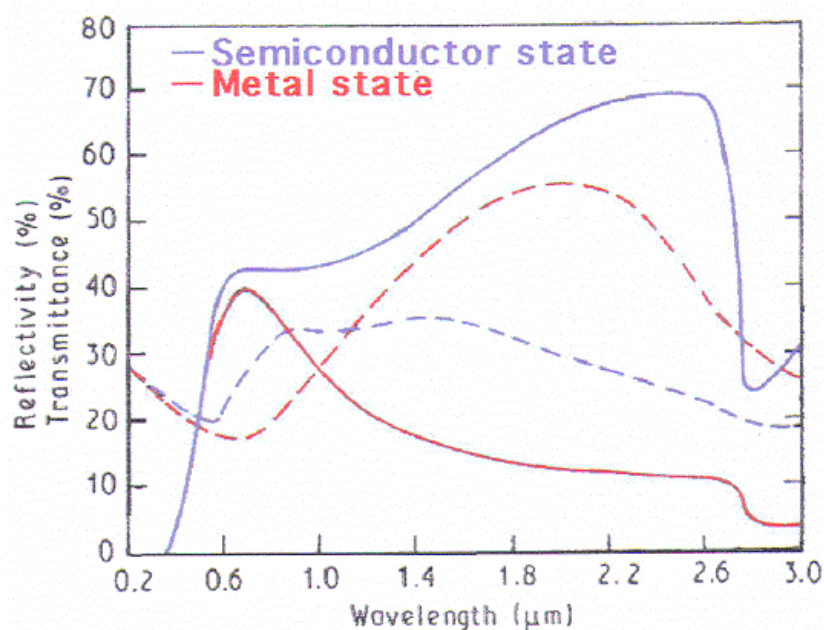
แสงที่ไม่สามารถมองเห็นได้ (Near infrared-NIR) มีความยาวคลื่นมากกว่า 780 nm ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า หรือที่เรียกว่าอินฟราเรด ในพลังงานแสงอาทิตย์จะมีแสงที่

ไม่สามารถมองเห็นได้ประกอบอยู่ 53 % (ที่มา: <http://www.hanitathailand.com/usefull.php>, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555)

2) สมบัติทางแสงของวาเนเดียมไดออกไซด์

ปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิกของวาเนเดียม (IV) ออกไซด์ได้รับความสนใจและให้ความสำคัญ เนื่องจากสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปของวาเนเดียม (IV) ออกไซด์ เมื่อวาเนเดียม (IV) ออกไซด์ได้รับความร้อนจะส่งผลทำให้การส่องผ่านของแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดเกิดขึ้นน้อยลง นอกจากนี้ยังส่งผลเล็กน้อยต่อช่วงของรังสีอัลตราไวโอเลต-แสงขาว (UV-Vis) ดังแสดงในรูปที่

1.6



รูปที่ 1.6 สมบัติทางแสงของฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์ หนา 85 นาโนเมตรบนซิลิคอน ที่อุณหภูมิห้อง (เส้นสีน้ำเงิน) และอุณหภูมิ 100 °C (เส้นสีแดง) โดยเส้นทึบแสดงเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน (Transmittance) และเส้นประแสดงเปอร์เซ็นต์การสะท้อน (Reflectivity) (ที่มา: E. Shouji และคณะ, 2000)

1.3 การตรวจเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.1 วิธีการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์

เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงวานเนเดียมไดออกไซด์มีดังต่อไปนี้

1) วิธีแบบดั้งเดิม (Traditional thermal-reaction process)

เป็นวิธีการโดยทั่วไปในการเตรียมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) จากการให้ความร้อนของสารผสมวานเนเดียมไดรอกไซด์ (V_2O_3) กับวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ตามส่วนเพื่อให้กลายเป็นวานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ต้องนำไปบรรจุในหลอดซิลิกา (Silica tube) ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 2 วัน หรือลดออกไซด์ของวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ในเบ้าหลอมโลหะแพลทินัมภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่อุณหภูมิ $1227\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 วัน หรือหลอมออกไซด์ของวานเนเดียมไดรอกไซด์ (V_2O_3) ในเบ้าหลอมโลหะแพลทินัมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ $1350\text{ }^\circ\text{C}$ เหตุที่ต้องให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลานานก็เพื่อที่จะกำจัดเฟสเจือปนที่ไม่ต้องการออก ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีขนาดใหญ่จึงจำเป็นต้องนำไปบดต่อไปเพื่อลดขนาดอนุภาค

2) ไพโรจีนชัน (Pyrogenation)

เป็นวิธีผลิตผงโลหะออกไซด์ที่มีขนาดเล็กได้โดยการทำให้สารละลายเกลือโลหะเกิดการสลายตัวโดยตรง ผงที่ได้จึงไม่จำเป็นต้องล้างและบด ถ้ามีระบบการเผาที่มีประสิทธิภาพจะทำให้ผงที่ได้ละเอียดมีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบ กระบวนการไพโรจีนชันเป็นกระบวนการที่ง่าย สามารถผลิตได้ต่อเนื่อง และเหมาะใช้ในอุตสาหกรรม

ได้มีการให้ความร้อนแอมโมเนียมเมทวานาเตท (NH_4VO_3) เพื่อให้เกิดการสลายตัว โดยอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวนั้นอยู่ในช่วง $200\text{-}537\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศที่มีแอมโมเนียมากเกินไป

มีการสังเคราะห์ผงวานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) โดยการระเหยและการสลายตัวของสารละลาย $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่อุณหภูมิ $740\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้การไหลของแก๊สไฮโดรเจน (10%) ผสมกับแก๊สไนโตรเจน ใน Spray-pyrolysis reactor แบบธรรมดา ข้อเสียของวิธีการนี้คือปริมาณกำมะถันที่เหลือในผงที่สังเคราะห์ได้นั้นมีมากกว่า 1% อดอม แต่ข้อดีของวิธีการนี้คือสามารถทำการเจือได้โดยการผสมสารละลายวานาซิลลเฟต (VOSO_4) กับ WO_2Cl_2 หรือ MoO_2Cl_2 ได้

มีการรายงานวิธีใหม่ในการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ VO_2 ระดับนาโน ด้วยกระบวนการไพโรจีนเนชัน (Pyrogenation) จากสารตั้งต้น $[\text{NH}_4]_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ข้อดีของวิธีการนี้คือง่าย ผลผลิตสูง และราคาถูก

ยังมีการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) จากแอมโมเนียมเมทตาวานาเดท (NH_4VO_3) โดยการให้ความร้อนภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 560°C เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง

3) วิธีการทางเคมี (Soft (wet) – chemical)

เป็นวิธีการที่นิยมในการสังเคราะห์สารในกลุ่มของผงโลหะและผงเซรามิก เนื่องจากง่ายต่อการควบคุมความบริสุทธิ์ โครงสร้าง ขนาด ความเป็นเนื้อเดียวกัน และผลึกของสารที่ได้

ได้มีการเตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ในระดับนาโนเมตร จากวานาเดิลซัลเฟต (VOSO_4) ด้วยวิธีการไฮโดรไลซิสแบบของเหลว นอกจากนั้นมีการผลิตผงวานาเดียมไดออกไซด์ (Monoclinic phase) ขนาด 2 ไมโครเมตร ด้วยการลดสารละลายโพแทสเซียมวานาเดียมออกไซด์ (K_3VO_4) โดยการใช้โพแทสเซียมบอโรไฮไดรด์ (KBH_4) เป็นตัวรีดิวซ์เพื่อให้วานาเดียมไดออกไซด์เฟสมอนอคลินิกแบบเสถียรเปลี่ยนฟอร์มผันกลับไม่ได้เป็นวานาเดียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ (Rutile) แบบเสถียรที่อุณหภูมิประมาณ 350°C และเปลี่ยนฟอร์มอย่างสมบรูณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 500°C แต่โพแทสเซียมบอโรไฮไดรด์ (KBH_4) ที่ใช้นั้นมีความเป็นพิษสูง และราคาแพง ซึ่งรบกวนต่อกระบวนการผลิต

มีการเตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ด้วยกระบวนการทางเคมีจากวานาเดียมเพนทอกไซด์และใช้ฟอร์มัลดีไฮด์เป็นตัวรีดิวซ์

4) วิธีการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

เป็นกระบวนการที่ดำเนินการในรูปของสารละลายหรือไออน้ำที่ความดันสูง ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้จะมีขนาดเล็กระดับนาโน ข้อดีของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคือ อนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน สารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ผลึกที่ได้เติบโตได้อย่างสมบรูณ์ และไม่จำเป็นต้องการเผา ตัวแปรที่สำคัญสำหรับกระบวนการนี้คือ อัตราส่วนและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

วานเนเดียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยการให้ความร้อนสารแขวนลอย $\text{VO}(\text{OH})_2$ ที่อุณหภูมิ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง และการให้ความร้อนสารแขวนลอยวานิลซัลเฟต (V_2O_5) และวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ระหว่างอุณหภูมิ 220 และ $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ระบบการสังเคราะห์ที่คล้ายกันอีกระบบคือ การสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบมอนอกlinikด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากการให้ความร้อนสารแขวนลอย วานิลซัลเฟต (V_2O_5) และวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ที่อุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

มีวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสเสถียร ($\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ด้วยการทำให้ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 15 วัน ที่อุณหภูมิ $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้แอมโมเนียมเมทาดาเวท (NH_4VO_3) และไฮดราซีน (N_2H_4) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งไฮดราซีน (N_2H_4) ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิว นอกจากนี้ยังใช้ไฮดราซีน (N_2H_4) เป็นตัวควบคุมขนาดอนุภาค และโครงสร้างของสาร

5) วิธีการโซล – เจล (Sol-gel)

กระบวนการโซล – เจล เป็นกระบวนการใหม่ที่ใช้ในการเตรียมพวกของแข็งออกไซด์หรือสารประกอบอื่นๆ ในกระบวนการโซล – เจล สารตั้งต้นจะทำการละลายธาตุที่ต้องการสังเคราะห์ในตัวทำละลาย จากนั้นทำละลายไฮโดรไลต์อย่างต่อเนื่องจนเป็นเจล นำเจลที่ได้ไปอบแห้ง เฝ้า และบด ตามลำดับ ข้อดีของกระบวนการโซล – เจล คือ สามารถประยุกต์ใช้ได้หลากหลายสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ การกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ และสารที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน

ให้ความร้อนผงวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ที่อุณหภูมิ $800 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 10 – 15 นาที ในเบ้าหลอมเซรามิกอะลูมินา จากนั้นเทลงในน้ำปราศจากไอออน จะได้ sol สีเหลือง นำ sol ที่ได้อบที่ $100 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 10 – 20 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเป็นเจล นำเจลที่ได้ไปบดให้เป็นผงด้วย อัลตราโซนิก (Ultrasonic) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 10 – 30 ชั่วโมง

ผงวานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) สีดำเทาที่ได้จากการให้ความร้อนผงเจลวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะสุญญากาศ การสังเคราะห์ VO_2 โดยการรีดิวซ์แอมโมเนียมเมทาดาเวท (NH_4VO_3) ด้วยไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$) ที่การให้ความร้อนอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์กับสิ่งเจือปนเล็กน้อย (วานเนเดียมเพนทอกไซด์)

การสังเคราะห์แท่งวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ระดับนาโนประสบความสำเร็จจากการใช้วานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) และ Cetyltrimethyl ammonium bromine ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Br}^-$) จากกระบวนการโซล-เจล แล้วตามด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $180\text{ }^\circ\text{C}$ 2.5 MPa เป็นระยะเวลา 7 วัน สารที่สังเคราะห์ได้เป็นแท่งวานาเดียมไดออกไซด์ โครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิกขนาดนาโน CTAB ไม่ได้เพียงแต่เป็นตัวสร้างบรรยากาศรีดิวซ์ แต่ยังมีส่วนสำคัญในการทำให้ผงที่ได้มีรูปร่างแบบแท่ง

1.3.2 การรีดิวซ์วานาเดียมออกไซด์

1) การรีดิวซ์ด้วยกรดต่างๆ

K.C.Kinson และคณะ (2006) ได้ทำการเตรียมแท่งนาโนวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกจากแอมโมเนียมเมทาทวานาเดท (NH_4VO_3) ผสมกับกรดฟอร์มิกปริมาณ 10 มิลลิลิตร ลงใน Teflon autoclave กวจนกระทั่งค่า pH ประมาณ 2.5 จากนั้นให้ความร้อนที่ $180\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 2 วัน หล่อเย็นที่อุณหภูมิห้อง แยกตะกอนที่ได้โดยการปั่นเหวี่ยง นำตะกอนที่ได้ล้างให้สะอาดด้วย เอทานอลนำตะกอนไปอบที่อุณหภูมิ $60\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง ปรากฏว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นแท่งนาโนวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 50 - 250 นาโนเมตร และมีการเปลี่ยนเฟสจากมอนอคลินิกเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ที่ช่วงอุณหภูมิ $75\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ (แสดงสมบัติเทอร์โมโครมิก) นอกจากนี้ในงานวิจัยยังทำการเปลี่ยนแปลงแหล่งให้วานาเดียมและกรดที่ใช้ ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 โครงสร้าง Nano- และ sub-micron ของวานาเดียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 2 วัน

	Reagents of vanadium NH_4VO_3	$\text{VO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	V_2O_5
Formic acid	VO_2 , 1D nanowires 50–100 nm	VO_2 , 1D nanowires 150 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}^a$, 1D nanowires 75–175 nm
Acetic acid	$(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5^a$, 1D nanowires 100–200 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 100–150 nm	V_2O_5 , 1D nanowires 100–150 nm
Propionic acid	VO_2 , 1D nanowires 100–400 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 100–250 nm	V_2O_5^a , 1D nanowires 50–100 nm
Oxalic acid	VO_2 , square platelets 200–400 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 75–150 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 150–250 nm
Malonic acid	V_2O_5 , no nanowires obtained	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 150–200 nm	V_2O_5 , 1D rods $\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$
Succinic acid	V_3O_7 , 1D nanowires 40–80 nm	$\text{V}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, 1D nanowires 100–200 nm	V_2O_5 , 1D rods 100 nm–1 μm

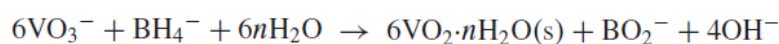
(ที่มา: K.C.Kinson และคณะ, 2006)

2) การรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต (hydrazine hydrate, $N_2H_4 \cdot H_2O$)

J. Shidong และคณะ (2011) ได้เตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) จากผงวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ใน Teflon-Autoclave ขนาด 25 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมไฮดราซีนไฮเดรต ($N_2H_4 \cdot H_2O$) ในปริมาณที่เหมาะสม นำ Teflon-Autoclave นำเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 260 °C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากทำกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้ว นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกรองแล้วล้างตะกอนที่ได้ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่นและแอลกอฮอล์ที่ปราศจากน้ำหลายๆครั้ง นำผงที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นระยะเวลา 10 ชั่วโมง ผลปรากฏว่าผงที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิ 55 °C มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดน้อยกว่า 20 นาโนเมตร

3) การรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรต (hydrazine hydrate, $N_2H_4 \cdot H_2O$)

B. Huaping และคณะ (2009) ทำการเตรียมวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการ convenient wet chemical จากแอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH_4VO_3) โดยใช้โพแทสเซียมโบโรไฮไดรไรด์ (KBH_4) และกรีเซอร์ออล เป็นตัวรีดิวซ์ตามสมการ



จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรอง ล้าง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600-650 °C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนหรือไนโตรเจน สังเคราะห์ได้วานาเดียมไดออกไซด์

4) การรีดิวซ์ด้วยแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน (H_2) และอาร์กอน (Ar)

แก๊สไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในแก๊สที่นิยมใช้ลดปริมาณออกซิเจนในโลหะออกไซด์ V.Keppens และคณะ(1998) ใช้ไฮโดรเจน 4% ผสมกับก๊าซอาร์กอนเพื่อกำจัดออกซิเจนที่มากเกินไปออกจากวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ที่อุณหภูมิ 500 °C फिल्मจะค่อยๆเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาลเป็นสีเทาของ วานาเดียมไดออกไซด์ (V_2O_3) ขั้นตอนต่อมาทำการการอบชุบ (Heat Treatment) ที่อุณหภูมิ 450 °C ภายใต้บรรยากาศฟองก๊าซอาร์กอนที่ไหลผ่านน้ำ ไอน้ำที่ระเหยจะทำให้เกิดบรรยากาศออกซิเดชันเล็กน้อยซึ่งนำไปสู่การเกิดวานาเดียมไดออกไซด์สีฟ้าที่เสถียร

C. Hua-Kuo และคณะ (2004) ศึกษาฟิล์ม VO_2-SiO_2 ที่เตรียมจาก $VO(OR)_3$ และ $Si(OR)_4$ ในอัตราส่วนระหว่างซิลิคอนต่อวานาเดียม (Si/V) ต่างๆกันด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel) นำไปเคลือบบนแก้วด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) นำชิ้นงานที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600 °C 15 นาที ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนผสมไฮโดรเจน (Ar/ H_2) ฟิล์มที่

ได้แสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิประมาณ 65 – 67 °C ซิลิคอนที่เติมลงไปช่วยให้ฟิล์มที่ได้ตอบสนองต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิได้เร็วขึ้น และช่วยให้การส่งผ่านของคลื่นที่มีความยาวคลื่น 700 nm เพิ่มขึ้นถึง 75% ที่อัตราส่วน ระหว่างซิลิคอนต่อวานาเดียม (Si/V) เท่ากับ 0.05

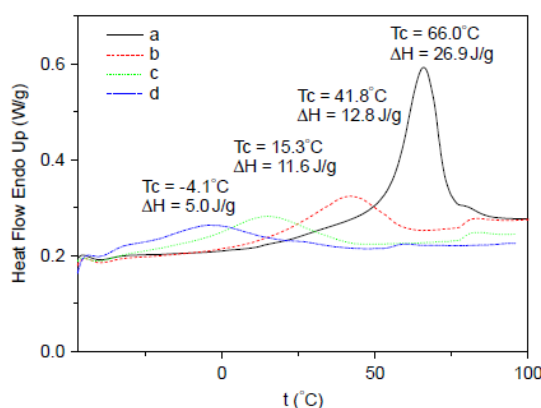
5) การรีดิวซ์ด้วยแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจน (H₂) และไนโตรเจน (N₂)

C. Jeong-Ho และคณะ (2011) ได้ทำการสร้างฟิล์มบางของวานาเดียมไดออกไซด์บนอะลูมินาด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โดยการเตรียมสารละลายวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V₂O₅) ผ่านวิธีการโซล-เจล ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่าย ราคาถูก และมีประสิทธิภาพ หลังจากทำการเคลือบสารละลายวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V₂O₅) บนอะลูมินาแล้วจะทำการเปลี่ยนฟิล์มบางของวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V₂O₅) ให้เป็นวานาเดียมไดออกไซด์ (VO₂) ด้วยกระบวนการให้ความร้อนภายในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน/ไฮโดรเจน ฟิล์มที่ได้จะแสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกในช่วงอุณหภูมิประมาณ 64 – 72 °C

1.3.3 การเจือวานาเดียมไดออกไซด์

1) วานาเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทังสเตน (W)

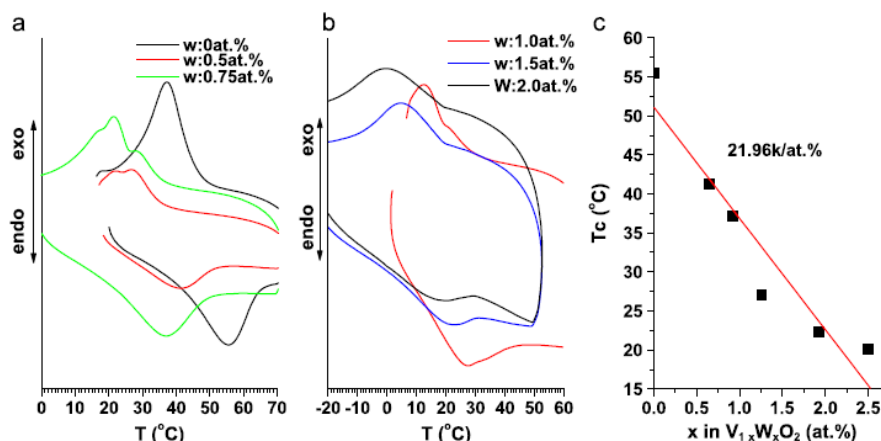
S. Jianqiu และคณะ (2007) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาควานาเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนจาก วานาดีลซัลเฟต (VOSO₄) ที่ผสมกับโซเดียมทังสเตนดีไฮเดรต (Sodium tungstate dehydrate, Na₂O₄W·2H₂O) ด้วยวิธีการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) หลังจากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปเผาพบว่าเมื่อมีการเจือด้วยทังสเตนจะทำให้อุณหภูมิทรานซิชัน (T_c) มีค่าที่ลดลงดังแสดงในรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 ข้อมูลจาก DSC ของวานาเดียมไดออกไซด์ (VO₂) ที่มีการเจือทังสเตนที่ปริมาณแตกต่างกัน

a) 0% b) 0.75% c) 1.79% และ d) 2.83 % (ที่มา: S. Jianqiu และคณะ, 2007)

J. Shidong และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาปริมาณของสารเจือที่ส่งผลต่อสมบัติเทอร์โมโครมิก ในงานวิจัยเลือกนี้เลือกใช้ทั้งสเดนเป็นสารเจือพบว่าเมื่อปริมาณสารเจือ (ทั้งสเดน) เพิ่มขึ้นทำให้ค่า T_c ของวานเดียมมีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 1.8



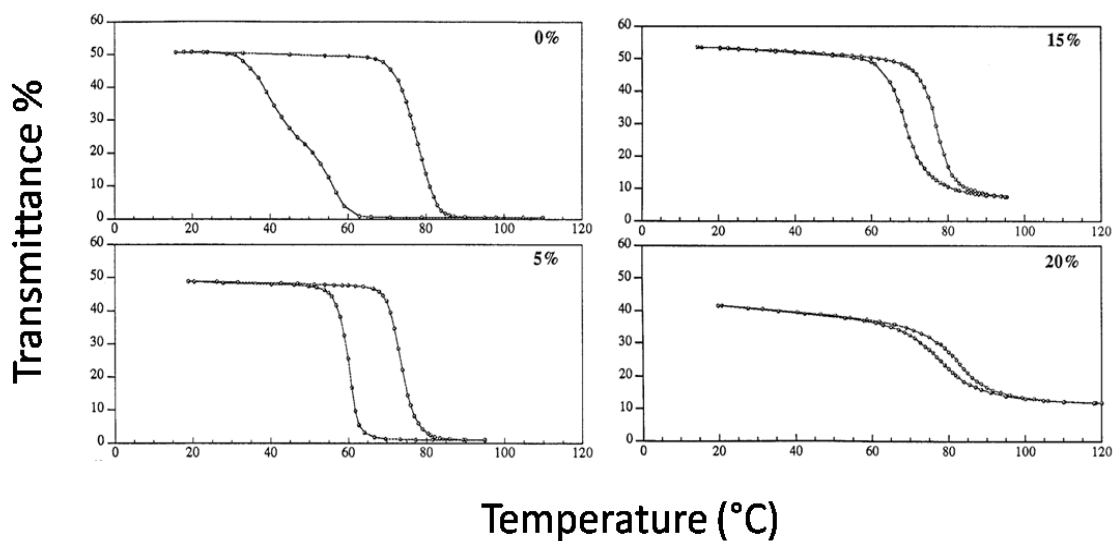
รูปที่ 1.8 ผลกระทบของปริมาณสารเจือทั้งสเดนที่ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลง (T_c) a,b) กราฟ DSC ของตัวอย่างที่ปริมาณสารเจือทั้งสเดนที่แตกต่างกัน c) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_c กับปริมาณทั้งสเดน (ที่มา: J. Shidong และคณะ, 2011)

C. Jeong-Ho และคณะ (2011) ได้ศึกษาฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสเดนผลปรากฏว่าฟิล์มบางที่ได้สามารถแสดงสมบัติความเป็นเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิต่ำลงที่ปริมาณสารเจือทั้งสเดนที่เพิ่มขึ้น และที่ปริมาณ 2.7 โมลเปอร์เซ็นต์ทั้งสเดนออกไซด์จะสามารถแสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิห้องได้

2) วานเดียมไดออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียม (Ti)

T. Isao และ N. Kentaro (2008) ได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียม-วานเดียมออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกจากสารละลาย Peroxotitanate และ Peroxovanadate ฟิล์มบางที่ได้แสดงปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิประมาณ 45°C นอกจากนี้ไทเทเนียมยังทำให้สมบัติในการสะท้อนความยาวคลื่นในช่วง 700-1000 nm เพิ่มขึ้น

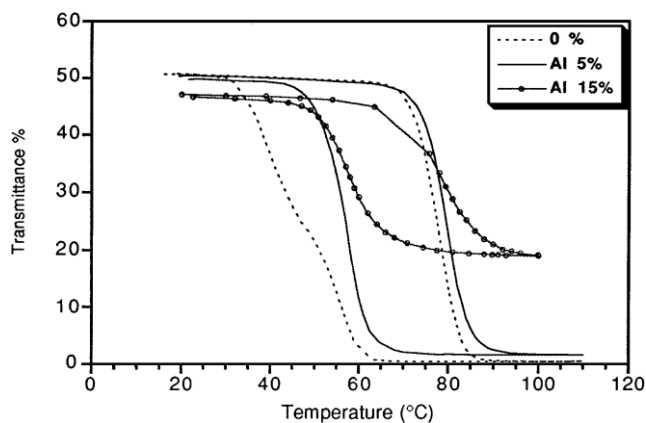
F. Beteille และ J. Livage (1998) ได้เตรียมและศึกษาฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียม พบว่าสารเจือทำให้อุณหภูมิทรานซิชันมีค่าลดลงและช่วยให้ฮิสเทอรีซิสลูป (Hysteresis loop) แคบขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.9 ปริมาณของสารเจือที่ให้ผลดีที่สุดอยู่ในช่วงอัตราส่วนระหว่าง Ti/V ที่ 5 – 8 %



รูปที่ 1.9 อุณหภูมิทรานซิชันและฮิสเทอริซิสหุบบของวานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยไทเทเนียม (ที่มา: F. Beteille และ J. Livage, 1998)

3) วานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม (Al)

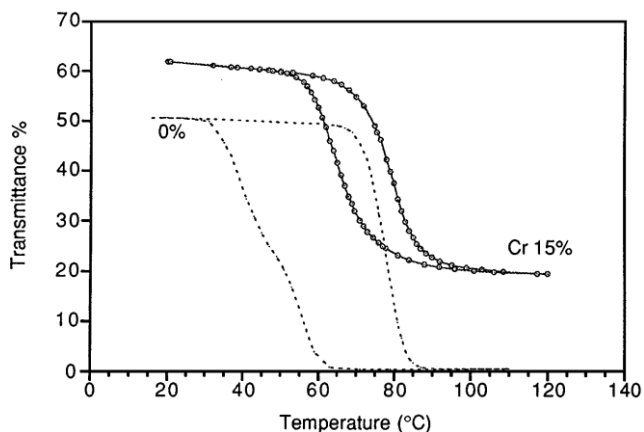
F. Beteille และ J. Livage (1998) ได้เตรียมและศึกษาฟิล์มบางวานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม พบว่าเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิทรานซิชันเพิ่มขึ้นและปริมาณการส่องผ่านของแสง (%Transmittance) เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.10



รูปที่ 1.10 อุณหภูมิทรานซิชันและฮิสเทอริซิสหุบบของวานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยอะลูมิเนียม (ที่มา: F. Beteille และ J. Livage, 1998)

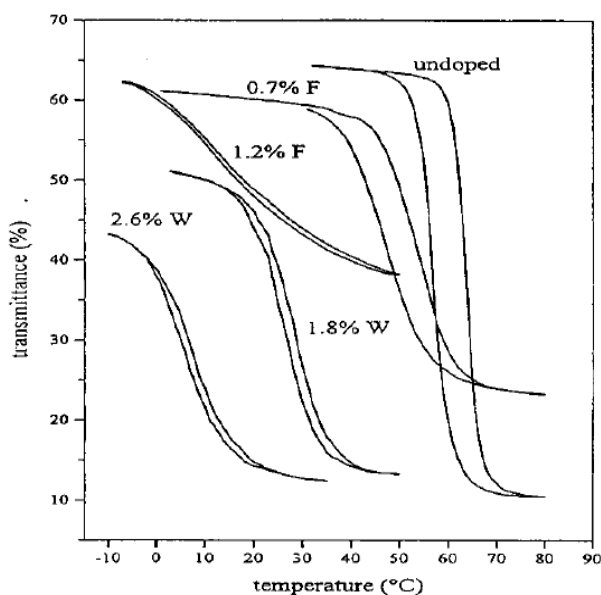
4) วานเดียมไดออกไซด์เจือด้วยโครเมียม (Cr)

F. Beteille และ J. Livage (1998) ได้เตรียมและศึกษาฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์เจือด้วยโครเมียม พบว่าเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิทรานซิชันเพิ่มสูงขึ้น และปริมาณการส่องผ่านของแสงทั้งก่อนและหลังได้รับความร้อนเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 อุณหภูมิทรานซิชันและฮิสเทอรีซิสหูลบของวานเดียม ไดออกไซด์เจือด้วยโครเมียม (ที่มา: F. Beteille และ J. Livage, 1998)

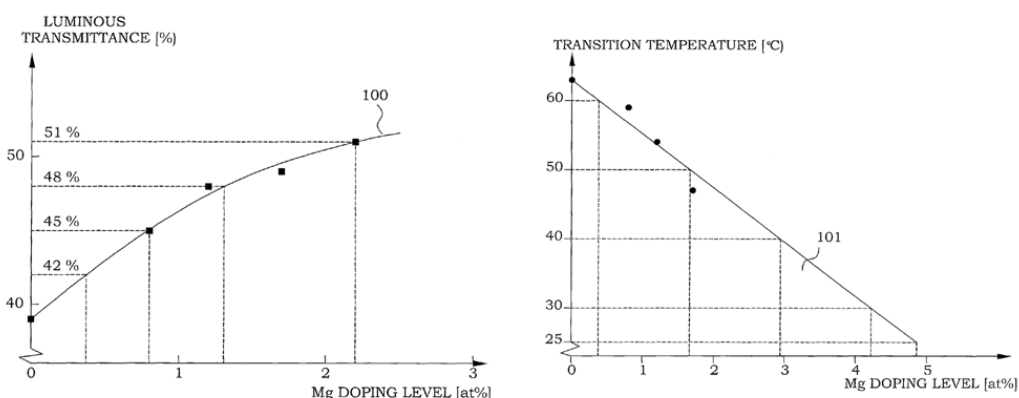
การเจือวานเดียมไดออกไซด์นอกจากจะทำให้อุณหภูมิทรานซิชันเกิดการเปลี่ยนแปลงแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสมบัติทางแสงอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 1.12



รูปที่ 1.12 สมบัติฮิสเทอรีซิสหูลบของฟิล์มวานเดียมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือ เจือด้วยทั้งสแตน (W) และเจือด้วยฟลูออรีน (F) (ที่มา: M.N. Field และคณะ, 2000)

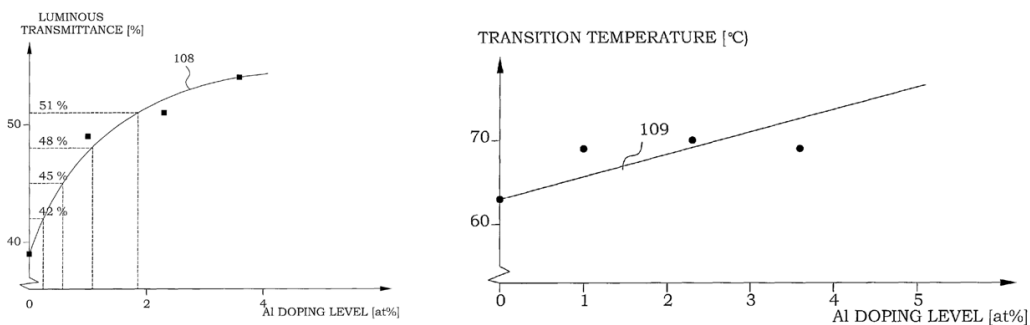
1.3.4 สิทธิบัตร

G. Claes Goran และคณะ (2011) ได้ทำการสร้างวัสดุเทอร์โมโครมิกวานเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม (Al) หรือแมกนีเซียม (Mg) เพื่อเพิ่มปริมาณการส่งผ่านของแสงเมื่อวัสดุเกิดปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิก จากการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้วานเดียมไดออกไซด์มีอุณหภูมิทรานซิชันที่ลดลง และทำให้การส่งผ่านของแสงเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 1.13



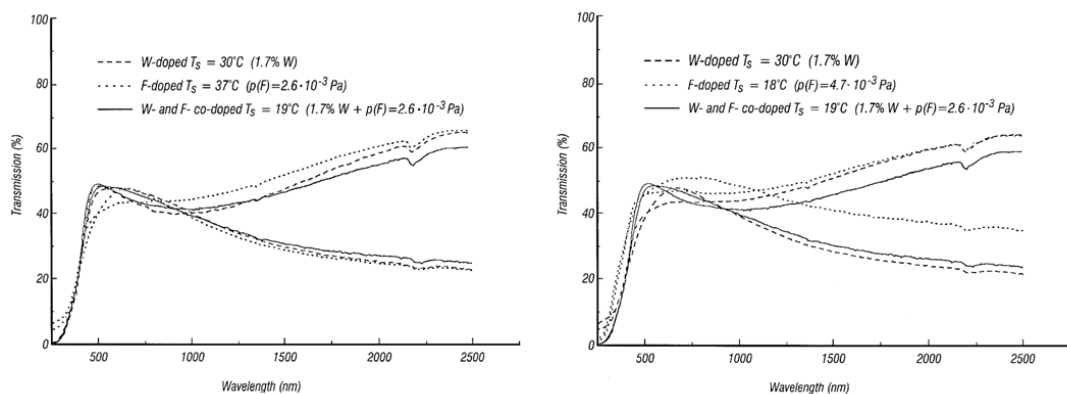
รูปที่ 1.13 ปริมาณสารเจือ (แมกนีเซียม) ที่ส่งผลต่อการส่งผ่านของแสง และอุณหภูมิทรานซิชัน (ที่มา: G. Claes Goran และคณะ, 2011)

ยังได้ศึกษาการใช้อะลูมิเนียมเป็นสารเจือพบว่าเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นส่งผลให้วานเดียมไดออกไซด์มีอุณหภูมิทรานซิชันที่เพิ่มขึ้น และทำให้การส่งผ่านของแสงเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1.14



รูปที่ 1.14 ปริมาณสารเจือ (อะลูมิเนียม) ที่ส่งผลต่อการส่งผ่านของแสง และอุณหภูมิทรานซิชัน (ที่มา: G. Claes Goran และคณะ, 2011)

M.K. Bruno และคณะ (2002) ได้สร้างชั้นวานเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการสเป็คเตอริง ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน/อาร์กอน ผสมกับเตตระฟลูออโรมีเทน (CHF_3) และการสร้างชั้นฟิล์มวานเดียมที่เจือด้วยทังสเทน (W), เหล็ก (Fe) หรือการเจือร่วม (W/Fe) ปรากฏว่าสารเจือส่งผลทำให้คุณสมบัติทรานซิชันลดลง และชั้นวานเดียมที่ได้ยังคงมีสมบัติเทอร์โมโครมิก ดังแสดงในรูปที่ 1.15



รูปที่ 1.15 ปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิกของวานเดียมที่เจือด้วยทังสเทน (W), เหล็ก (Fe) และการเจือร่วม (W/Fe) (ที่มา: Bruno และคณะ, 2002)

J. Ping และ J. Shidong (2011) ได้จัดสิทธิบัตรการสังเคราะห์แท่งวานเดียมไดออกไซด์ระดับนาโนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์มีดังนี้ 1) แหล่งให้วานเดียมประกอบด้วยวานเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) VOCl_2 $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ VOSO_4 2) ตัวรีดิวซ์ประกอบด้วย กรดออกซาลิก (COOH) $_2$ (COOH) $_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) สังเคราะห์ผ่านกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 250 °C หรือ 270 °C เป็นระยะเวลาไม่น้อยกว่า 7 วัน หรือ 1 ชั่วโมงถึง 5 วัน หรือประมาณ 12 ชั่วโมง

จากการศึกษาพบว่าวานเดียมไดออกไซด์มีสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้องมากที่สุด คือที่อุณหภูมิ 67 °C ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์แต่เนื่องจากอุณหภูมิทรานซิชันของวานเดียมไดออกไซด์ยังมีค่าสูงอยู่จึงจำเป็นต้องใช้สารเจือเพื่อลดอุณหภูมิทรานซิชัน จึงเลือกใช้ทังสเทนเป็นสารเจือเพราะสามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันของวานเดียมไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ปริมาณที่ใช้ในการเจือน้อย และสามารถทำให้สมบัติเทอร์โมโครมิกของวานเดียมออกไซด์ลดลงมาใกล้เคียงอุณหภูมิที่ต้องการได้ จากการศึกษาวิธีการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์ได้หลายวิธีการด้วยกัน แต่กระบวนการที่เลือกใช้ในการสังเคราะห์สำหรับงานวิจัยนี้จะเลือกใช้วิธีการแบบ 2 ขั้นตอนคือ ในขั้นตอนแรกจะ

สังเคราะห์เฟสทางผ่าน (Intermediate phase) ด้วยวิธีการกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 °C จากนั้นนำเฟสทางผ่านเผาที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพราะการสังเคราะห์เพียงขั้นตอนเดียวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นจำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงกว่า 260 °C ซึ่งส่งผลทำให้ความดันภายในหม้ออบความดัน (Autoclave) สูงขึ้นตามด้วย อาจส่งผลให้หม้ออบความดันเกิดความเสียหาย ในการการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นจำเป็นจะต้องมีตัวรีดิวซ์ ในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้กรดฟอร์มิก เพราะเป็นสารที่หาได้ง่าย ราคาถูก และยังมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกได้ จากนั้นนำอนุภาควานเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสเดนไปใช้เคลือบบนแก้วนั้นเลือกใช้กระบวนการเคลือบด้วยวิธีการโซล – เจล และเลือกระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์

1.4 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์อนุภาควานเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก
3. เพื่อศึกษาผลกระทบจากสารเจือทั้งสเดนที่มีต่อสมบัติเทอร์โมโครมิก และการนำอนุภาคที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกเคลือบบนผิวกระจกด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สังเคราะห์อนุภาคที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ
2. พัฒนาระบบการในการสังเคราะห์อนุภาคที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก
3. นำอนุภาคระดับนาโนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกไปประยุกต์เพื่อทำเป็นกระจกประหยัดพลังงาน

1.6 ขอบเขตการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เน้นการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก และนำอนุภาคที่ได้ไปเคลือบบนผิวแก้วเพื่อทำเป็นกระจกประหยัดพลังงาน โดยพิจารณากระบวนการของ VO_2 ที่เจือด้วยทั้งสเดน (W) ผสมกับไทเทเนียมไทเทเนียมไดออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าวานเดียมไดออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิ 68 °C สารเจือที่เลือกใช้นั้นมี

สมบัติช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเทอร์โมโครมิก (อุณหภูมิทรานซิชัน) จากนั้นนำอนุภาคที่ได้เคลือบบนผิวแก้ว โดยใช้ระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

การศึกษาแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะสังเคราะห์เฟสทางผ่าน (Intermediate phase) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนนี้จะศึกษา เวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน ขั้นตอนต่อมาคือการเผาเฟสทางผ่านภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก [VO₂(M)] ในขั้นตอนนี้จะศึกษาถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา อัตราการให้ความร้อน และอิทธิพลจากกรดออกซาลิกที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์

ส่วนที่ 2 ศึกษาถึงอิทธิพลสารเจือทั้งสแตนต์ต่อการลดอุณหภูมิทรานซิชัน (T_c) ของวานเนเดียมไดออกไซด์

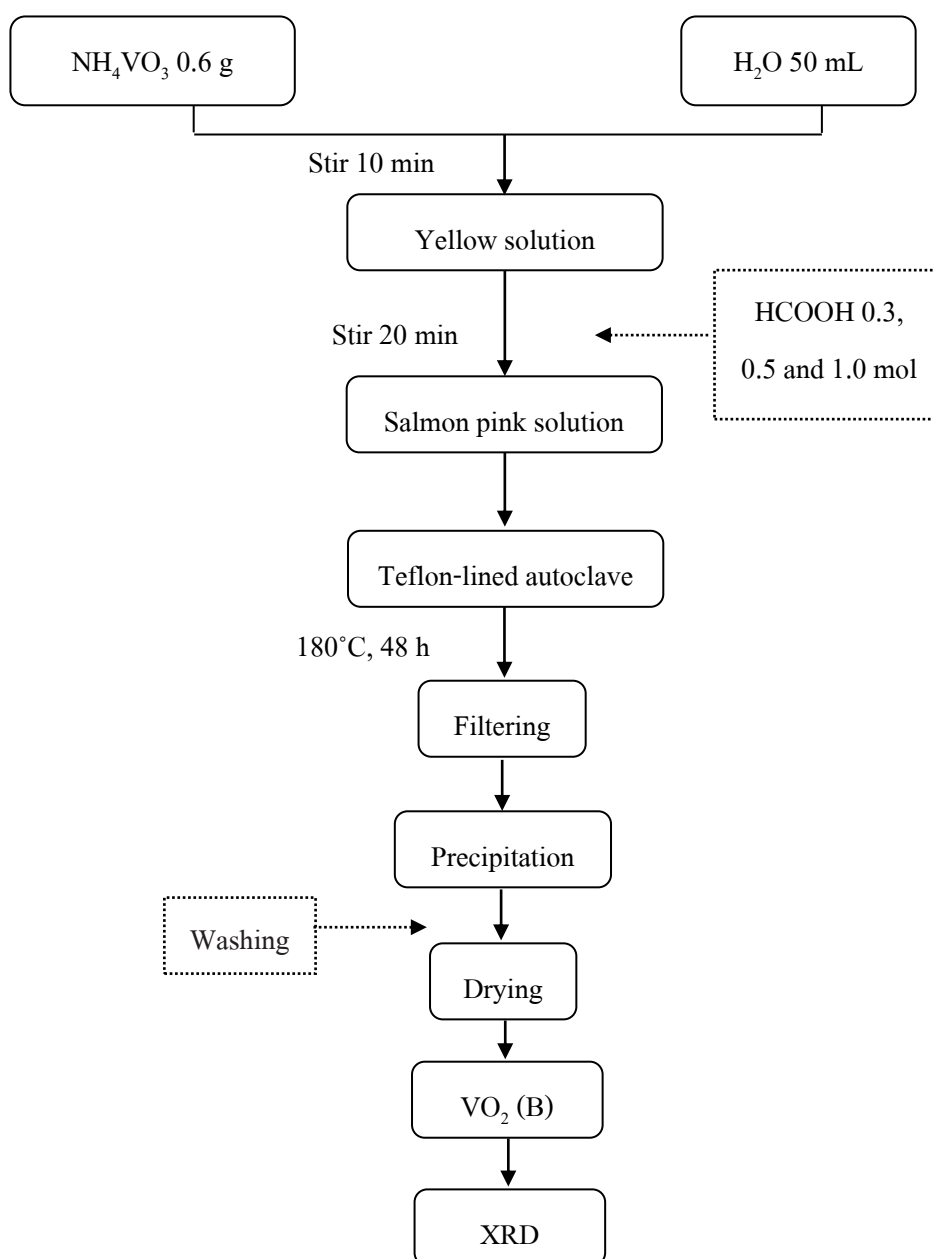
ส่วนที่ 3 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธีการกระจายตัวอนุภาควานเนเดียมไดออกไซด์ในโซลโทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการจุ่มเคลือบบนกระจกสไลด์ นำฟิล์มที่ได้เผาทันทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

2.1 วิธีการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบี

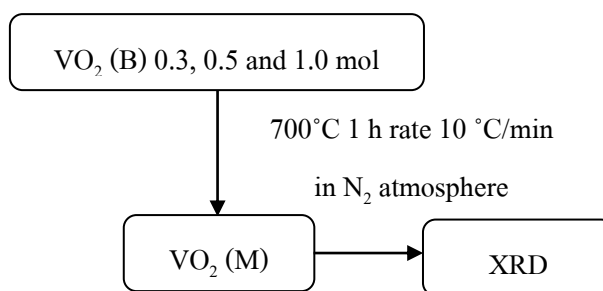
การสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบี เตรียมจาก แอมโมเนียมเมตาวานาเดท (NH₄VO₃, Ajax Finechem) ปริมาตร 0.6 กรัม เป็นสารตั้งต้นละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 55 °C จนครบ 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอร์มิก (HCOOH, Fisher Scientific) ปริมาณ 0.3 0.5 และ 1.0 โมล กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กจนครบ 20 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนอโตเคลปขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนหม้ออบความดันที่ 180 °C เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง นำหม้ออบความดันทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายๆ ครั้ง อบไล่ความชื้นตะกอนที่กรองได้ที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1

2.2 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิกต่อการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์โมนอกlinik

เตรียมโดยนำผงวานเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 2.2 เติมน้ำที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



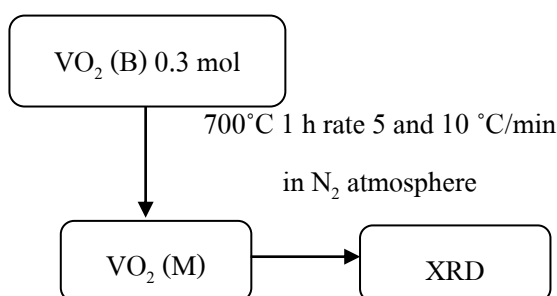
รูปที่ 2.1 วิธีการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 0.5 และ 1.0 โมล



รูปที่ 2.2 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิก

2.3 วิธีการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมนอกคลินิก

เตรียมโดยนำผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่ปริมาตรกรดฟอร์มิก 0.3 โมล เผาที่อุณหภูมิ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 และ 10 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



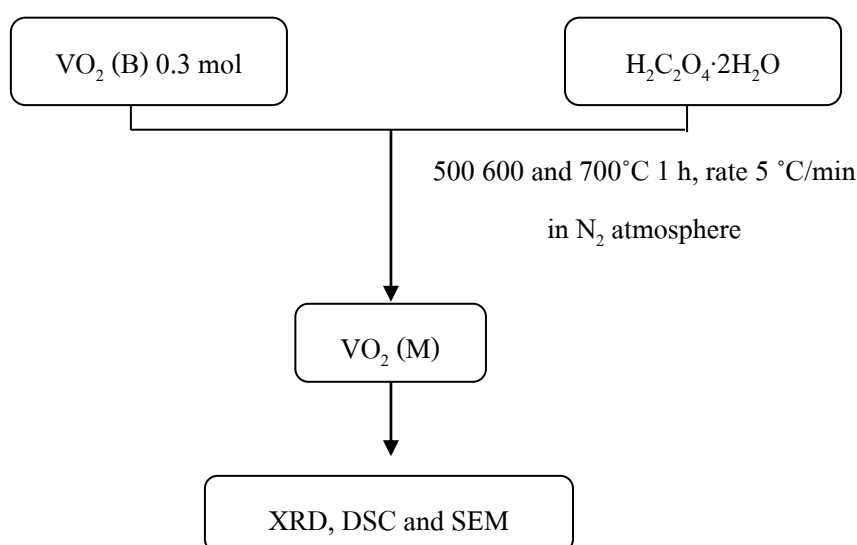
รูปที่ 2.3 วิธีการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์

2.4 วิธีการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกที่มีต่อการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมนอกคลินิก

เตรียมโดยนำผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่ปริมาตรกรดฟอร์มิก 0.3 โมล ผสมกับกรดออกซาลิก $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Ajax Finechem] ที่ปริมาณต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เผาที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค XRD, DSC และ SEM ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนผสมระหว่างผงวานเนเดียมไดออกไซด์กับกรดออกซาลิก

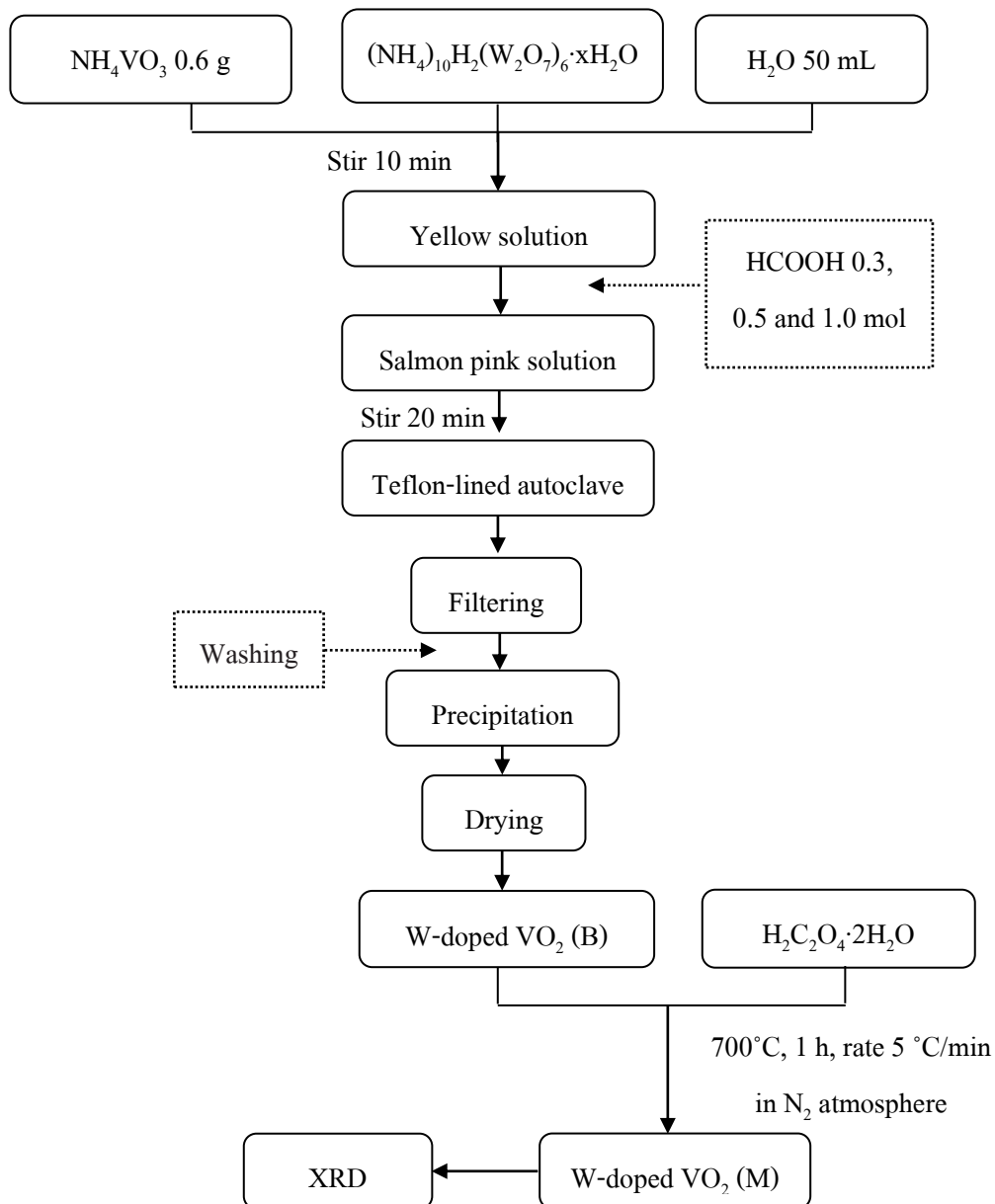
	VO ₂ (B) (กรัม)	กรดออกซาลิก (กรัม)
pure	0.150	0
25% Oxalic acid	0.150	0.036
50% Oxalic acid	0.150	0.075
75% Oxalic acid	0.150	0.113



รูปที่ 2.4 วิธีการทดลองการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อการสังเคราะห์

2.5 วิธีการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทังสเทน

เตรียมโดยละลายแอมโมเนียมพาราทังสเทน ((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆·xH₂O, 99.99%, Sigma-Aldrich) 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เติมแอมโมเนียมเมทตาวานาเตท 0.6 กรัม กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 55 °C จนครบ 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก จนครบ 20 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนอโตเคลปขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนหม้ออบความดันที่ 180 °C เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง นำหม้ออบความดันทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายๆ ครั้ง อบไล่ความชื้นตะกอนที่กรองได้ที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ปริมาณ 0.3 กรัม ผสมกับกรดออกซาลิก 0.075 (50%) กรัม นำตัวอย่างที่ผสมเรียบร้อยแล้วเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD และ SEM ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5

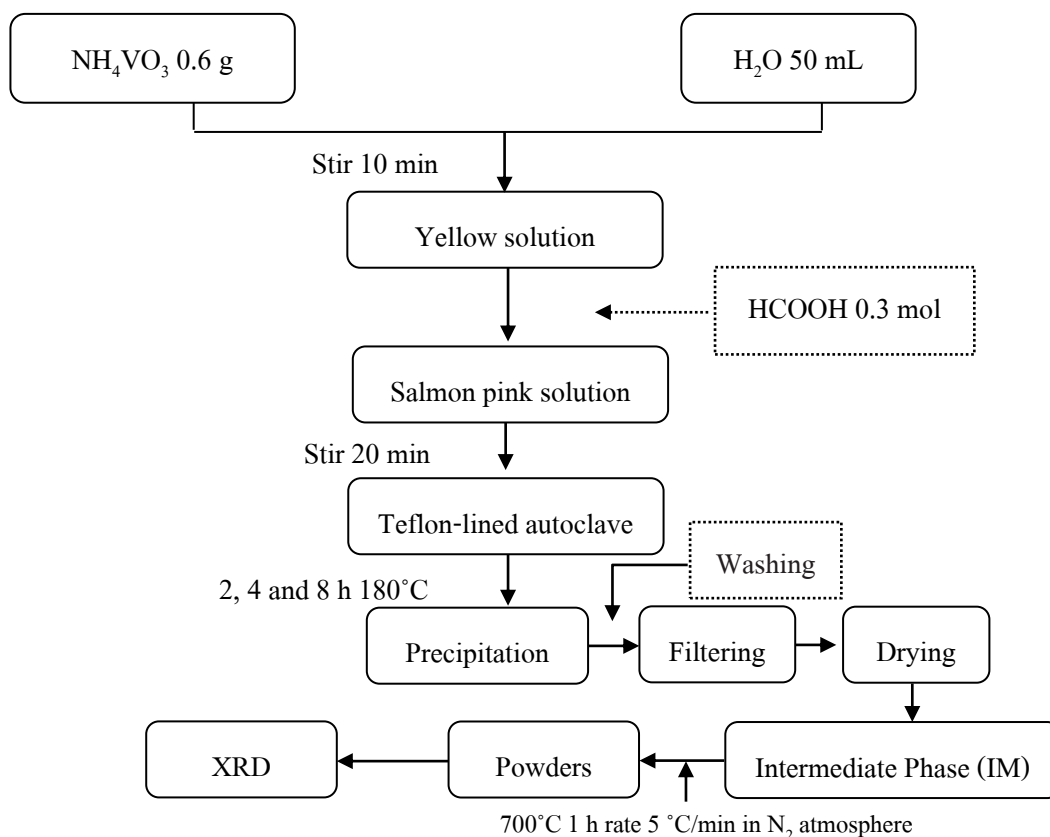


รูปที่ 2.5 วิธีการทดลองการสังเคราะห์หัวานเดิมไดออกไซด์เจือด้วยทังสแตน

2.6 วิธีการศึกษาอิทธิพลของเวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์หัวานเดิมไดออกไซด์

เตรียมโดยละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเตท ปริมาณ 0.6 กรัม ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 55 °C จนครบ 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 0.5 และ 1.0 โมล กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก จนครบ 20 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนอโตเคลปขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนหม้ออบความดันที่ 180 °C เป็นระยะเวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง นำหม้ออบความดันทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายๆครั้ง อบ

ไล่ความชื้นตะกอนที่กรองได้ที่ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD) จากนั้นนำผงที่ได้เผาที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 วิธีการทดลองการศึกษายัทธิพลของเวลากระบวนการวนไฮโดรเทอร์มอลต่อการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์

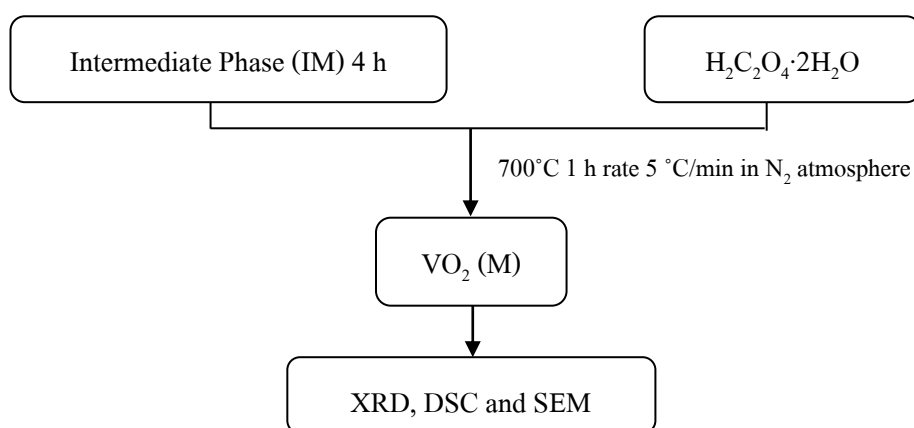
2.7 วิธีการศึกษายัทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์ที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง

เตรียมโดยละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดตปริมาณ 0.6 กรัม ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ จนครบ 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก จนครบ 20 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนออคิลขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนหม้ออบความดันที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง นำหม้ออบความดันทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายๆครั้ง อบไล่ความชื้นตะกอน

ที่กรองได้ที่ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ปริมาณ 0.3 กรัมผสมกับกรดออกซาลิกที่ปริมาณต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 เผาที่อุณหภูมิ 700°C อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD DSC และ SEM ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.7

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนผสมระหว่างผงวานาเดียมไดออกไซด์กับกรดออกซาลิก

	น้ำหนักตะกอน (กรัม)	กรดออกซาลิก (กรัม)
pure	0.30	0
50% Oxalic acid	0.30	0.150
100% Oxalic acid	0.30	0.300
110% Oxalic acid	0.30	0.330
125% Oxalic acid	0.30	0.375
150% Oxalic acid	0.30	0.450
175% Oxalic acid	0.30	0.525



รูปที่ 2.7 วิธีการทดลองการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง

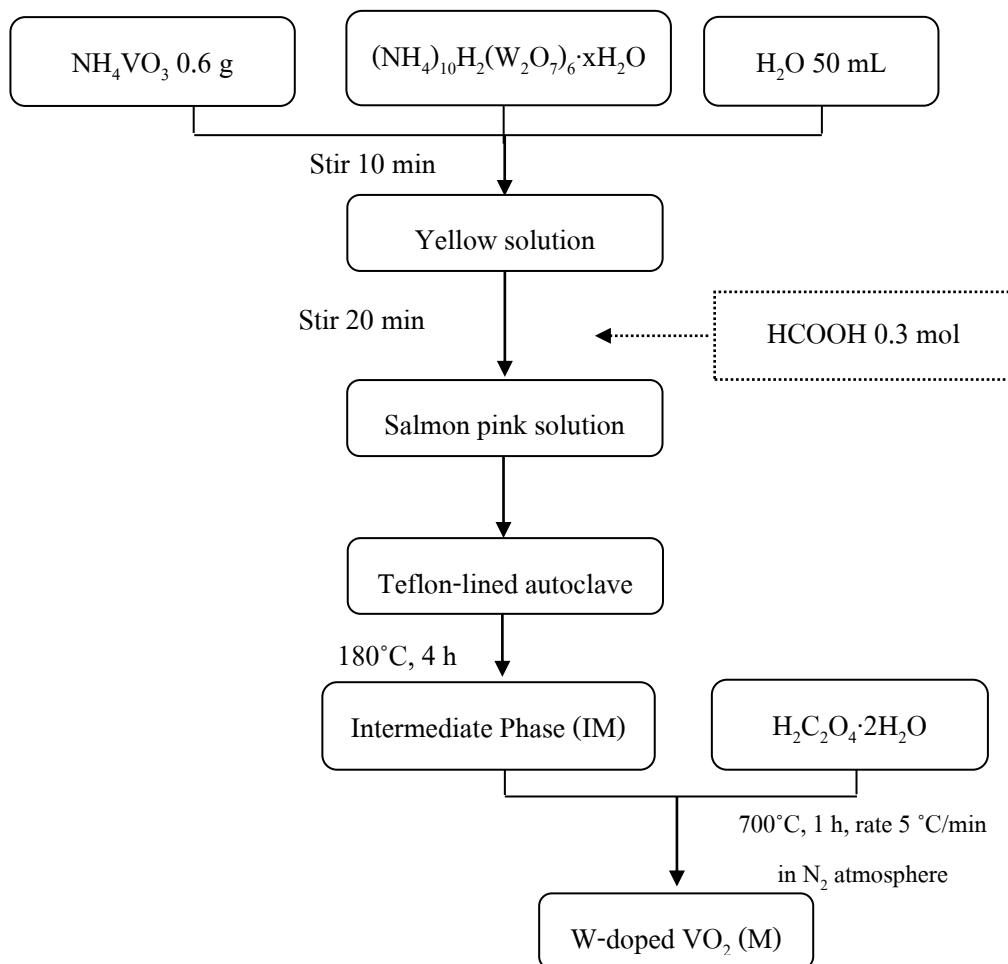
2.8 วิธีการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนท์ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง

เตรียมโดยละลายแอมโมเนียมพาราทังสแตนท์ 0 และ 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร เติมแอมโมเนียมเมทาวานาเดท 0.6 กรัม กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อนาที ที่

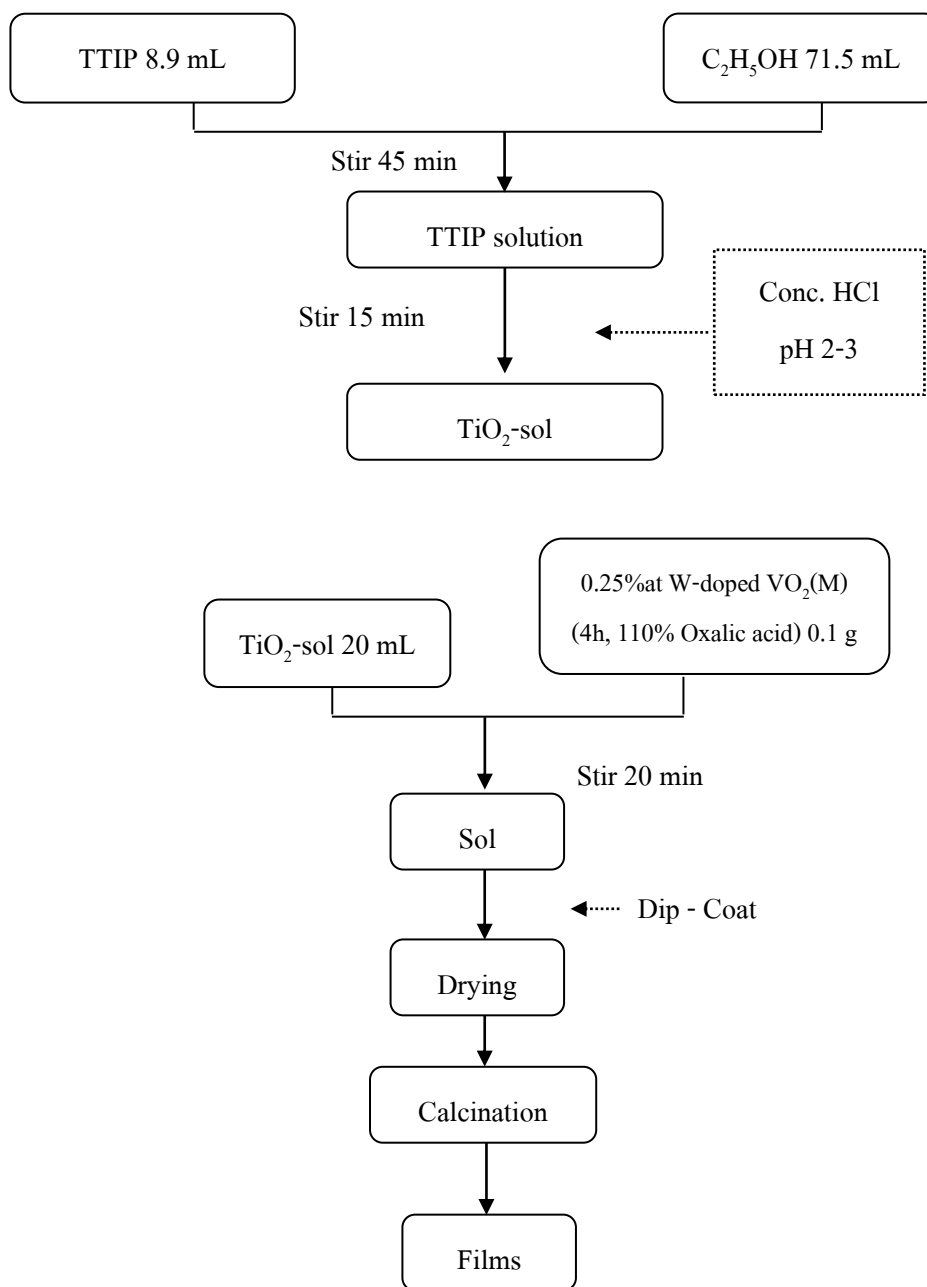
อุณหภูมิ 55 °C 10 นาที จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็ก จนครบ 20 นาที นำสารละลายที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนออโตเคลป ขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนหม้ออบความดันที่ 180 °C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง นำหม้ออบความดันทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลายๆครั้ง อบไล่ความชื้นตะกอนที่กรองได้ที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ ปริมาณ 0.3 กรัม ผสมกับกรดออกซาลิก 0.330 (110%) กรัม นำตัวอย่างที่ผสมเรียบร้อยแล้วเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน นำผงที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค DSC ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8

2.9 วิธีการเตรียมฟิล์ม

เตรียมโดยใช้ Titanium (IV) isopropoxide (Fluka, United Kingdom) ปริมาณ 8.9 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้นละลายในเอทานอลปริมาณ 71.5 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อ นาที จนครบ 45 นาที จากนั้นปรับ pH ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ปรับจนกระทั่งค่า pH ประมาณ 2-3 กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กจนครบ 15 นาที จะได้ TiO₂-Sol จากนั้นนำผง 0.25%at W-doped VO₂(M) (4h, 110%Oxalic acid) ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 700 °C ปริมาณ 0.1 กรัม กระจายใน TiO₂-Sol ปริมาตร 20 มิลลิลิตร กวนด้วยความเร็ว 800 รอบต่อ นาที จนครบ 20 นาที ทำการจุ่มเคลือบบนกระจกสไลด์ ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง นำกระจกสไลด์ที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อ นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 วิธีการทดลองการสังเคราะห์หัวนาเนเดียมไดออกไซด์เจือด้วยทังสเทนกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 4 ชั่วโมง



รูปที่ 2.9 วิธีการเตรียมฟิล์ม TiO_2 -0.25%at W-doped $\text{VO}_2(\text{M})$ (4h, 110%Oxalic acid)

2.10 การตรวจสอบคุณลักษณะ

2.10.1 X-Ray Diffractometry (XRD)

เทคนิค XRD ใช้ศึกษาวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของเฟส และคำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นในผงที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่ 2.1

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

เมื่อ t คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโนเมตร)

β คือ Line width at half maximum height (เรเดียน)

θ คือ มุมสะท้อน (องศา)

2.10.2 Differential scanning calorimetry (DSC)

เทคนิค DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่าง โดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน เมื่อมีการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิในบรรยากาศที่ถูกลควบคุม ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค DSC วิเคราะห์หาอุณหภูมิอุณหภูมิทรานซิชันที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิกไปเป็นรูไทล์ของวานาเดียมไดออกไซด์เพื่อป้องกันสมบัติเทอร์โมโครมิก

2.10.3 Scanning Electron Microscope (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นเครื่องมือสำหรับใช้ในการอธิบาย หรือวิเคราะห์ลักษณะรูปร่าง ขนาด และพื้นผิวของตัวอย่าง เนื่องจากให้ภาพที่มีความละเอียดสูง สามารถเห็นรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาด 2-5 นาโนเมตร โดยในบางรุ่นมีกำลังขยายถึง 100,000 เท่า รวมทั้งภาพที่ได้จะมีความชัดลึกสูง มีมิติ ภาพที่ได้จาก SEM จึงมีความชัดเจนกว่าภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาที่ให้ภาพเป็นแบบ 2 มิติ และมีกำลังขยายเพียง 1,000 เท่า สำหรับในงานวิจัยใช้ SEM FEI Quanta 400 สำหรับตรวจสอบลักษณะของผง

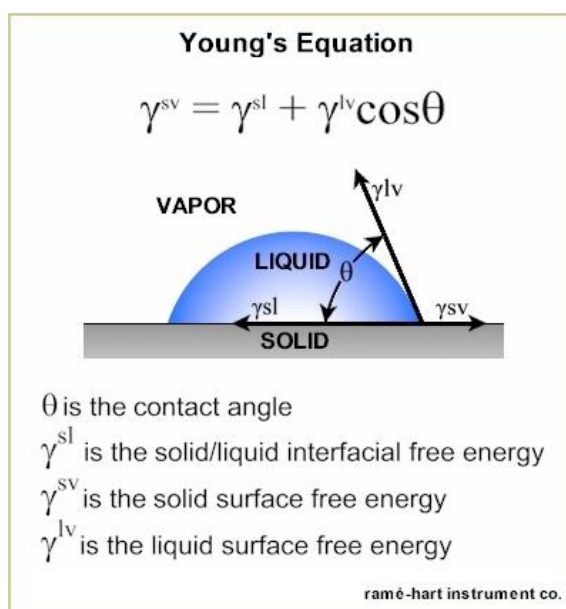
2.10.4 Transmission Electron Microscope (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง และเล็ก ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการ

ตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ พลังเซลล์ อนุภาคที่มีขนาดเล็ก เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร) ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพ 2 มิติ สำหรับในงานวิจัยใช้ TEM JEOL JEM-2010

2.10.5 การวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบาง

การวัดมุมสัมผัสจะแสดงถึงสภาพเปียกน้ำของผิว (Hydrophilic surface) หรือผิวไม่เปียกน้ำ (Hydrophobic) ของผิวเคลือบ โดยมุมสัมผัสมีค่าต่ำแสดงถึงความชอบน้ำของผิวมีมาก ในขณะที่มุมสัมผัสมีค่าสูงแสดงถึงผิวที่ไม่ชอบน้ำมากขึ้นและลักษณะหยดน้ำมีลักษณะเป็นหยดน้ำกลมมากขึ้น ถ้ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนกระจกมีค่ามากกว่า 100 องศา ก็จะมีสภาพคล้ายๆ หยดน้ำที่อยู่บนใบบัว หรือเรียกว่า Lotus effect ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ขั้นตอนวัดมุมสัมผัสมีดังนี้ หยดน้ำกลั่นลงบนผิวฟิล์มกระทำภายใต้รังสียูวี (จากหลอด Black light ขนาด 60 วัตต์) ซึ่งกระทำภายในกล่องดำทึบ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัดมุมสัมผัสหรือมุม θ ที่เวลา 0 10 20 40 และ 60 นาที



รูปที่ 2.10 มุมสัมผัสที่เกิดขึ้นระหว่างของเหลวของแข็ง

(<http://www.ramehart.com/contactangle.htm>)

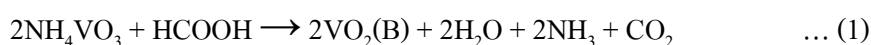
บทที่ 3

ผลและการอภิปรายผล

จากการทดลองสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิในการเผา ปริมาณกรดออกซาลิก ปริมาณสารเจือทังสแตนเพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมโครมิกให้ดีขึ้น และการนำไปประยุกต์เคลือบบนกระจก

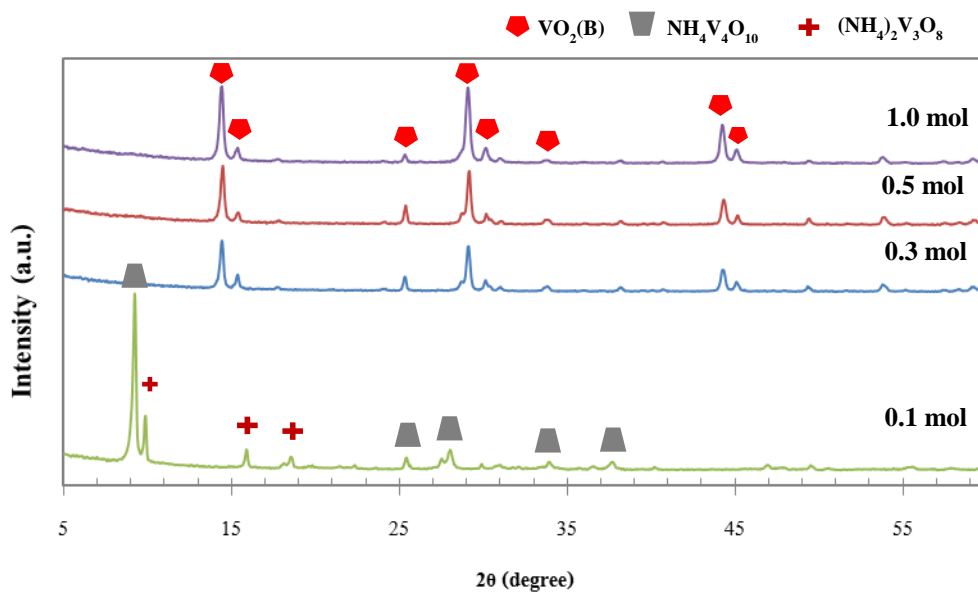
3.1 ผลการศึกษาการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบี

จากการวิเคราะห์เฟสของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยศึกษาถึงปริมาณกรดฟอร์มิกที่แตกต่างกันคือ 0.1 0.3 0.5 และ 1.0 โมล ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 3.2 พบว่าปริมาณกรดฟอร์มิกซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ในระบบเป็นตัวควบคุมการเกิดเฟส เมื่อปริมาณกรดฟอร์มิก 0.1 โมล จะสามารถสังเคราะห์ได้เฟส $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ และ $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณกรดมากขึ้นเป็น 0.3 โมล เฟสที่สังเคราะห์ได้คือ $\text{VO}_2(\text{B})$ ทั้งนี้เกิดจากปริมาณกรดฟอร์มิกที่น้อยเกินไปจนไม่สามารถรีดิวซ์สารตั้งต้นในระบบได้หมดซึ่งจะเห็นว่าที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.1 โมล เลขออกซิเดชันของวานเนเดียมที่สังเคราะห์ได้เป็น $\text{V}^{4.67+}$ และ $\text{V}^{4.75+}$ ตามลำดับ แต่เมื่อปริมาณกรดเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.3 โมล ปริมาณตัวรีดิวซ์ในระบบมีปริมาณมากพอจนสามารถรีดิวซ์จาก $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ ได้ เฟสที่สังเคราะห์ได้จึงเป็น $\text{VO}_2(\text{B})$ จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นได้ดังสมการที่ 1

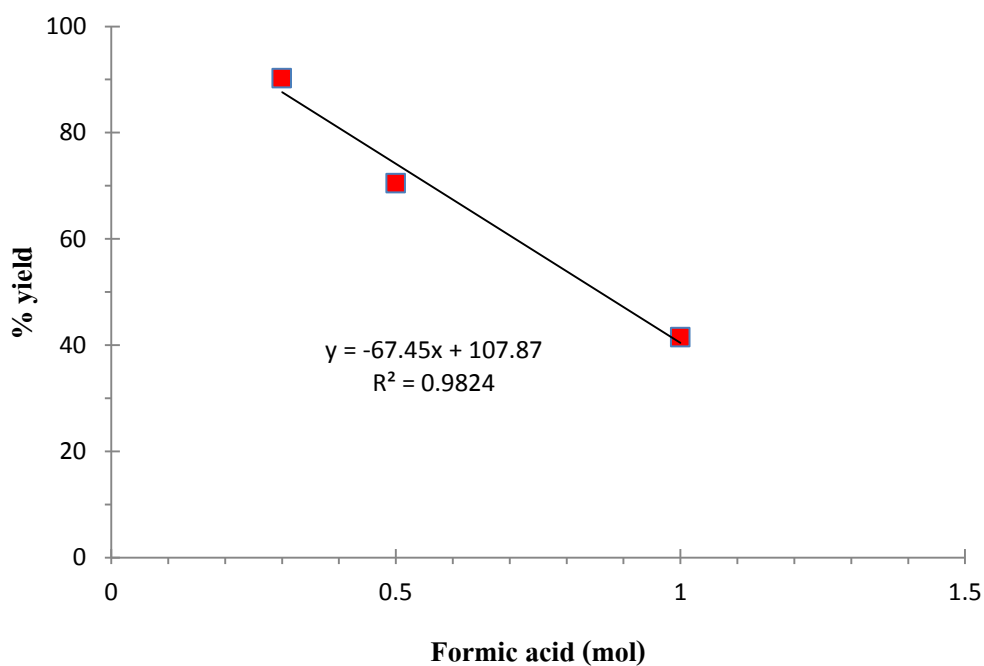


ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yifu Zhang และคณะ (2011) ที่ทำการศึกษากการสังเคราะห์วานเนเดียมออกไซด์โดยมี V_2O_5 เป็นสารตั้งต้น ใช้กลูโคสและเอทานอล (ตัวทำละลาย) เป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าเมื่อปริมาณกลูโคสต่ำไม่เพียงพอจะสามารถสังเคราะห์ได้ $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เลขออกซิเดชันเป็น $\text{V}^{4.67+}$ แต่เมื่อปริมาณกลูโคสเพิ่มขึ้นจะสามารถทำการสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{B})$ ได้นอกจากนั้นพบว่าเมื่อปริมาณกรดเพิ่มมากขึ้นทำให้พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 14.4^{\circ}$ และ 29.1° มีพิกัดที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณกรดฟอร์มิกเพิ่มขึ้น ทำให้ความเป็นผลึกของ $\text{VO}_2(\text{B})$ เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jijiang Huang และคณะ (2011) แต่เมื่อพิจารณาถึงปริมาณน้ำหนักรวม

ผงที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์กลับมีปริมาณลดลงเมื่อปริมาณกรดมากขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณกรดฟอร์มิกที่มากเกินไป ดังแสดงในรูปที่ 3.2



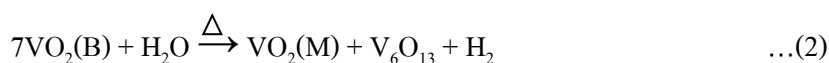
รูปที่ 3.1 XRD patterns ของผงที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ปริมาณกรดฟอร์มิกแตกต่างกัน

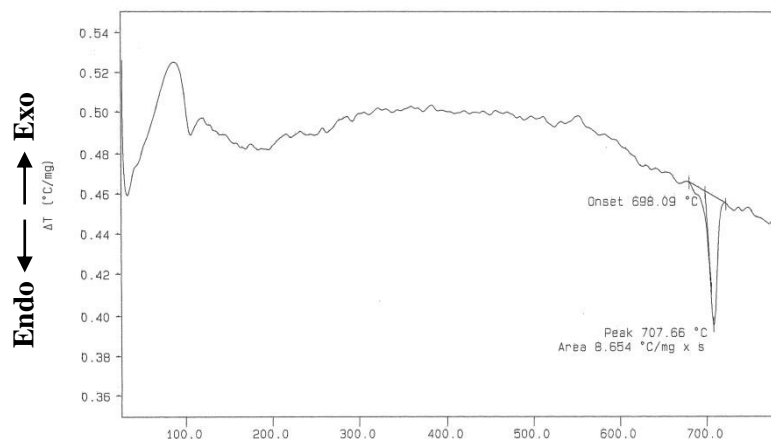


รูปที่ 3.2 อิทธิพลของปริมาณกรดฟอร์มิกที่มีผลต่อปริมาณของผง $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่สังเคราะห์ได้

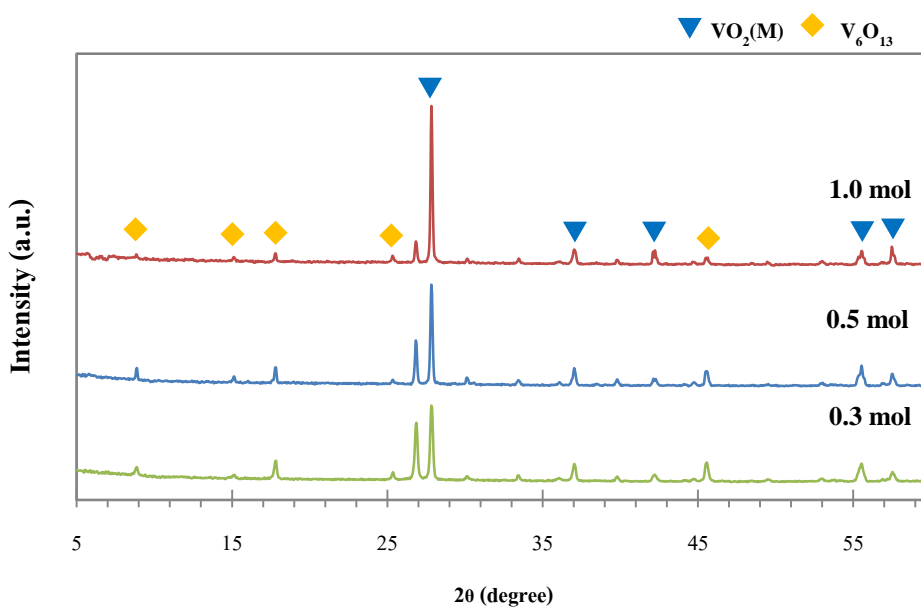
3.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดฟอร์มิกต่อการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก

จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของผง $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $180\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง กรดฟอร์มิก 0.3 โมล ด้วยเทคนิค DTA ที่ช่วงอุณหภูมิ $50 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้อัตราการให้ความร้อนที่ $5\text{ }^\circ\text{C}$ ต่อนาที พบว่าที่อุณหภูมิ $707.66\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{VO}_2(\text{B})$ มีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้น จึงทำการเลือกอุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kinson C. Kam และคณะ (2006) ที่นำ $\text{VO}_2(\text{B})$ เผาที่ $700\text{ }^\circ\text{C}$ เพื่อเปลี่ยนจาก $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$ เผาผงวานเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่ปริมาณกรด 0.3 โมล เผาที่อุณหภูมิ $700\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อนที่ $10\text{ }^\circ\text{C}$ ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เมื่อวิเคราะห์ผงที่ได้หลังเผาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.4 พบว่าผงเกิดการเปลี่ยนเฟส โดยเปลี่ยนจาก $\text{VO}_2(\text{B})$ เป็น $\text{VO}_2(\text{M})$ (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ\ 36.9^\circ\ 42.1^\circ\ 55.5^\circ$ และ 57.4°) และ V_6O_{13} (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ\ 15.1^\circ\ 17.8^\circ\ 25.3^\circ$ และ 45.6°) ที่กรดฟอร์มิก 0.3 โมล สามารถสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้ 71.15% และ V_6O_{13} ได้ 28.85% แต่เมื่อเพิ่มกรดปริมาณกรดฟอร์มิกเป็น 0.5 และ 1 โมล สามารถสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{M})$ เพิ่มขึ้น (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ$ มีปริมาณเพิ่มขึ้น) เป็น 72.25% และ 84.74% ตามลำดับ และการเกิด V_6O_{13} ลดลงเมื่อปริมาณกรดเพิ่มขึ้น (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ\ 15.1^\circ\ 17.8^\circ\ 25.3^\circ$ และ 45.6° มีปริมาณลดลง) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ดังนั้นกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณกรดฟอร์มิกเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณเฟส $\text{VO}_2(\text{M})$ เพิ่มขึ้น แต่ปริมาณเฟส V_6O_{13} มีปริมาณน้อยลง ทั้งนี้อาจเกิดจากเมื่อปริมาณกรดฟอร์มิกที่เพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นผลึกของ $\text{VO}_2(\text{B})$ เพิ่มขึ้น จึงทำให้การเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นค่า Lattice parameters ที่คำนวณได้จาก XRD ของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่สังเคราะห์ได้ในทุกสูตร มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ดังที่กล่าวแล้วข้างต้นในหัวข้อ 3.1 จึงส่งผลทำให้ความสามารถในการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$ แตกต่างกัน จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการเผาได้ดังสมการที่ 2





รูปที่ 3.3 DTA patterns ของ $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง กรดฟอสฟอริกปริมาณ 0.3 โมล ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 800 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อ นาที



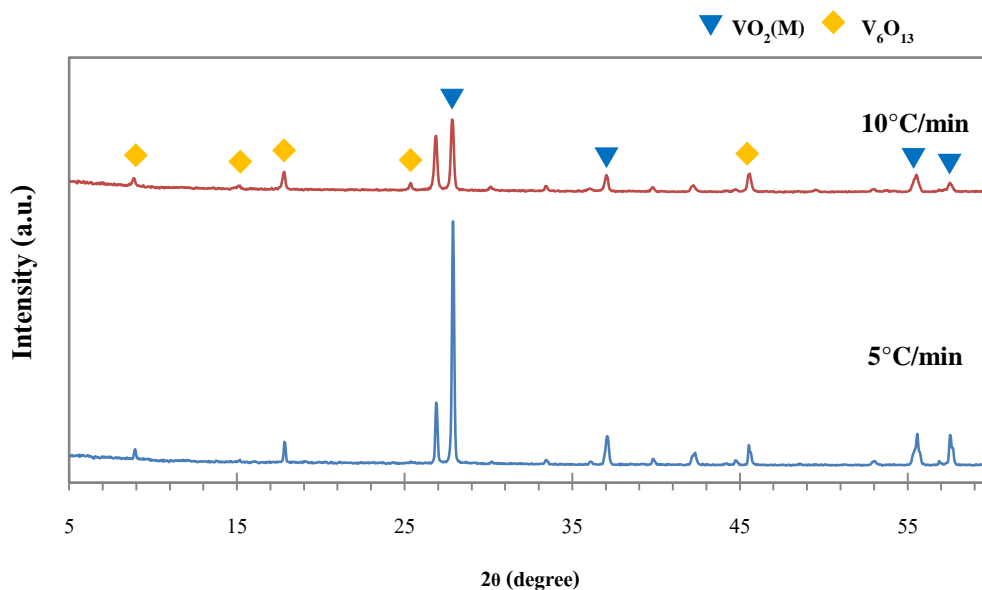
รูปที่ 3.4 XRD patterns ของผงวานาเดียม ไดออกไซด์ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอสฟอริกที่ปริมาณต่างๆ และนำไปเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C ต่อ นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ตารางที่ 3.1 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่สังเคราะห์ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C ต่อนาที ที่ปริมาณกรดฟอร์มิกต่างกัน

Samples	Lattice parameters of $\text{VO}_2(\text{M})$ [Å]			%Phase	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\text{VO}_2(\text{M})$	V_6O_{13}
JCPDS 82-0661	5.7529	4.5263	5.3825	-	-
0.3 mol	5.7596	4.5263	5.3826	71.15	28.85
0.5 mol	5.7593	4.5263	5.3858	72.25	27.75
1.0 mol	5.7583	4.5247	5.3858	84.74	15.26

3.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนในการเผาต่อการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก

เมื่อนำผง $\text{VO}_2(\text{B})$ ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล เผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อน 5 และ 10 °C ต่อนาที ผงที่ได้หลังเผา นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.5 พบว่าเมื่ออัตราการให้ความร้อนต่ำทำให้การเกิด $\text{VO}_2(\text{M})$ (พีคตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ$ 36.9° 55.5° และ 57.4°) เกิดขึ้นได้ดีกว่าที่อัตราการให้ความร้อนสูง แต่ยังคงมีเฟส V_6O_{13} (พีคตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ$ 15.1° 17.8° 25.3° และ 45.6°) เกิดขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากการให้ความร้อนแก่วัสดุที่เร็วเกินไปส่งผลให้ความร้อนไม่ทั่วถึงกันทั้งระบบ วัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อความร้อนที่เข้าสู่ระบบอย่างฉับพลันในปริมาณมากได้ และนอกจากนั้นการให้ความร้อนที่เร็วยังทำให้เกิดการเลื่อนของอุณหภูมิที่เกิดขึ้นภายในระบบทำให้อุณหภูมิภายในระบบไม่เป็นไปตามที่ต้องการ ซึ่งจากงานวิจัยของ Dengyu Chen และคณะ (2014) แสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการให้ความร้อนที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ความร้อนที่เกิดขึ้นภายในระบบเลื่อนไปในทิศทางเพิ่มขึ้น จึงส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟส ทำให้ปริมาณเฟส $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่เกิดขึ้นมีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อน และนอกจากนั้นยังทำให้ปริมาณเฟส V_6O_{13} เกิดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้จะเห็นว่าค่า Lattice parameters ที่คำนวณได้จาก XRD ของ $\text{VO}_2(\text{M})$ มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661) ดังแสดงในตารางที่ 3.2 จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการเผาได้ดังสมการที่ 2



รูปที่ 3.5 XRD patterns ของผงที่มีการให้อุณหภูมิให้ความร้อนที่แตกต่างกัน

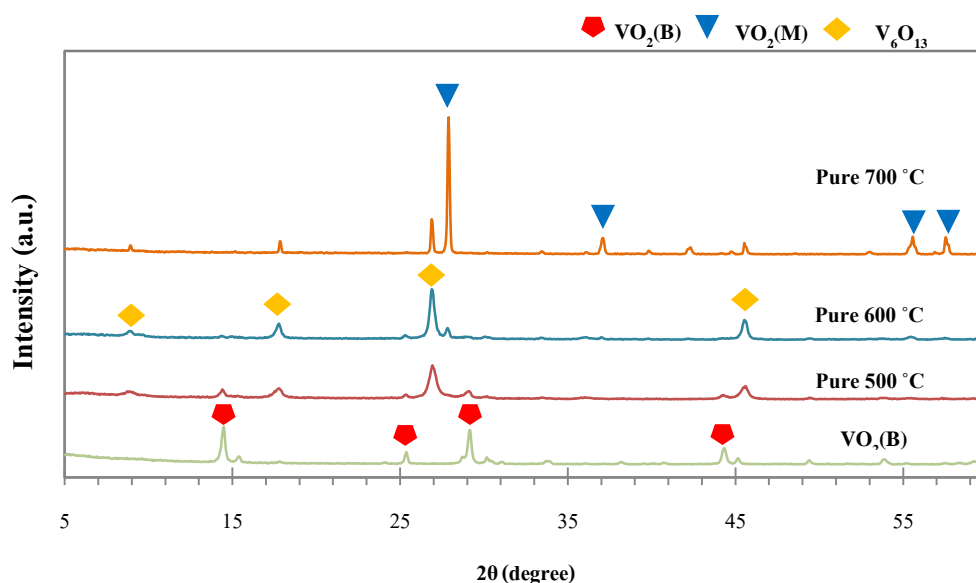
ตารางที่ 3.2 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล สังกะระห์ที่ 700°C อุตการให้ความร้อนที่ 5°C และ 10°C ต่อนาที

Samples	Lattice parameters of $\text{VO}_2(\text{M})$ [\AA]			%Phase	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\text{VO}_2(\text{M})$	V_6O_{13}
JCPDS 82-0661	5.7529	4.5263	5.3825	-	-
$5^\circ\text{C}/\text{min}$	5.7534	4.5250	5.3672	79.71	20.29
$10^\circ\text{C}/\text{min}$	5.7596	4.5263	5.3826	71.15	28.85

3.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเผาต่อกรังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์เฟสโมนอกลิติก

เมื่อนำผงวานเดียมไดออกไซด์เฟสโมนอกลิติกที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล เผาที่อุณหภูมิ 500°C , 600°C และ 700°C ที่อุตรการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน วิเคราะห์เฟสของผงที่ได้หลังการเผาด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.6 พบว่าที่อุณหภูมิเผา 700°C เป็นอุณหภูมิที่สามารถเปลี่ยน $\text{VO}_2(\text{B})$ (ตำแหน่ง $2\theta = 14.4^\circ$, 25.3° , 29.1° และ 44.2°) ไปเป็น $\text{VO}_2(\text{M})$ (พิกตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ$, 36.9° , 55.5° และ 57.4°) ได้มากที่สุด และปริมาณมี V_6O_{13} (พิกตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ$, 17.8° , 26.8° และ 45.6°) ที่เกิดขึ้นเล็กน้อยน้อย ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ผลการ

ทดลองมีแนวโน้มที่สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{B})$ ด้วยเทคนิค DTA ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jianqiu Shi และคณะ (2007) ที่ศึกษาอุณหภูมิเผาค่อยๆ เพื่อการเกิด $\text{VO}_2(\text{M})$ ในช่วงอุณหภูมิ 300 – 800 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความเป็นผลึกของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ยิ่งเพิ่มขึ้น และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kinson C. Kam และคณะ (2006) ที่ทำการเผา $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่อุณหภูมิ 700 °C เพื่อเปลี่ยนจาก $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$ จากนั้นเมื่อลดอุณหภูมิเผาเป็น 600 °C พบว่า $\text{VO}_2(\text{B})$ ยังไม่สามารถเปลี่ยนเป็น $\text{VO}_2(\text{M})$ หรือ V_6O_{13} ได้ทั้งหมด เพราะยังพบพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 14.4^\circ$ 25.3° 29.1° และ 44.2° ซึ่งเป็นตำแหน่งของ $\text{VO}_2(\text{B})$ และมีปริมาณ $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่ยังเหลืออยู่ 3.50% เมื่อลดอุณหภูมิเผาเป็น 500 °C พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้ แต่พบการเกิดเฟส V_6O_{13} (พีคตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ$ 17.8° 26.8° และ 45.6°) และยังมีเฟส $\text{VO}_2(\text{B})$ เหลืออยู่ 4.61% นอกจากนี้จะเห็นว่าค่า Lattice parameters ของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่คำนวณได้จาก XRD มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661) จากที่ข้อมูลข้างต้นสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการเผาได้ดังสมการที่ 3



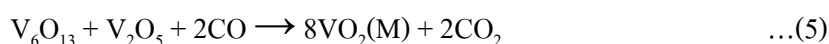
รูปที่ 3.6 XRD patterns ของผง $\text{VO}_2(\text{B})$ และเฟสของผงที่ได้หลังจากกระบวนการเผาที่ 500 600 และ 700 °C

3.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เฟสโม่โนคลินิก

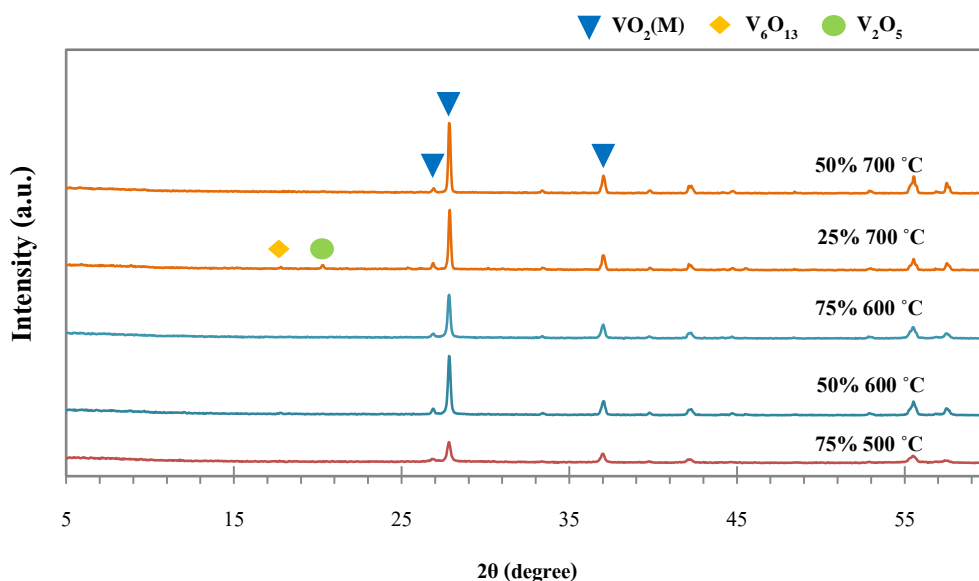
เมื่อนำผงของ $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล เฝ้าที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C โดยมีการเติมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนต่างๆกัน ไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.7 พบว่ากรดออกซาลิกจะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ในระบบ เนื่องจากเมื่อกรดออกซาลิกเกิดการสลายตัวทางความร้อนจะได้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ 4



ซึ่งก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในระบบจะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ จึงช่วยรีดิวซ์เฟส V_6O_{13} และ V_2O_5 ที่มีเลขออกซิเดชัน $\text{V}^{4.33+}$ และ V^{5+} ตามลำดับ ด้วยการเปลี่ยนจาก $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ โดยการดึงออกซิเจนจากออกไซด์ทั้งสองจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันเป็น V^{4+} แสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 5



จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นจึงทำให้ทราบว่าปริมาณของกรดออกซาลิกที่ใช้ในแต่ละอุณหภูมินั้นจะแตกต่างกัน เพราะผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิต่างกัน ทำให้ปริมาณเฟส V_6O_{13} (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 17.8^\circ$) ที่เกิดขึ้นในระบบมีปริมาณที่ต่างกัน พิจารณาที่อุณหภูมิ 700 °C เมื่อมีการเติมกรดออกซาลิก 25% จะเห็นว่าปริมาณ $\text{VO}_2(\text{M})$ (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 26.8, 27.8^\circ$ และ 36.9°) เพิ่มขึ้นและปริมาณเฟส V_6O_{13} ลดลง และจะได้เฟส $\text{VO}_2(\text{M})$ เพียงเฟสเดียวเมื่อมีการเติมกรดออกซาลิก 50% ซึ่งจัดเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดที่อุณหภูมิ 700 °C ที่อุณหภูมิ 600 °C ปริมาณการเติมกรดออกซาลิกที่เหมาะสมคือ 50% และที่อุณหภูมิ 500 °C ปริมาณการเติมกรดออกซาลิกที่เหมาะสมคือ 75% ดังแสดงสรุปไว้ในตารางที่ 3.3 นอกจากนั้นแล้ว Lattice parameters ของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่เผา 500 600 และ 700 °C โดยมีการเติมกรดออกซาลิก ที่คำนวณได้จาก XRD มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661)



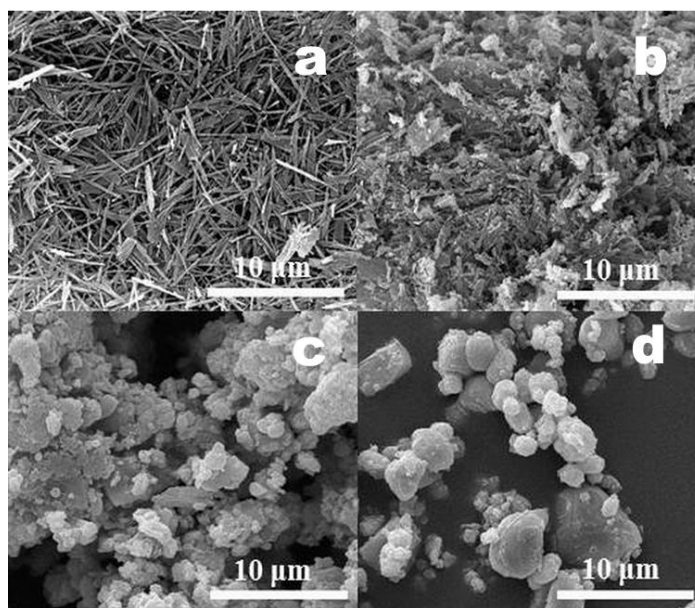
รูปที่ 3.7 XRD patterns ของผง $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล หลังจากกระบวนการเผาที่มีการเติมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C

ตารางที่ 3.3 Lattice parameters ปริมาณเฟส $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่สังเคราะห์ระหว่าง 500 – 700 °C กับอัตราส่วนกรดออกซาลิกที่แตกต่างกัน

Samples	Lattice parameters of $\text{VO}_2(\text{M})$ [Å]			%Phase			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\text{VO}_2(\text{B})$	$\text{VO}_2(\text{M})$	V_6O_{13}	V_2O_5
0% 500 °C	-	-	-	4.61	-	95.39	-
75% 500 °C	5.7654	4.5216	5.3981	-	100	-	-
0% 600 °C	5.7639	4.5394	5.3660	3.50	11.15	85.35	-
50% 600 °C	5.7595	4.5218	5.3895	-	100	-	-
75% 600 °C	5.7637	4.5243	5.3923	-	100	-	-
0% 700 °C	5.7534	4.5250	5.3672	-	79.71	20.29	-
25% 700 °C	5.7596	4.5263	5.3731	-	93.28	2.33	4.39
50% 700 °C	5.7589	4.5247	5.3822	-	100	-	-

จากนั้นทำการศึกษานาโนภาคของผง $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ได้หลังการเผาที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C โดยการมีการเติมกรดออกซาลิกในปริมาณที่เหมาะสมสำหรับอุณหภูมิผานั้นๆ จากภาพถ่าย SEM ที่แสดงในรูปที่ 3.8 พบว่าอนุภาคของ $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล ดังแสดงในรูปใน 3.8 a) มีรูปร่างเป็นแท่ง มี

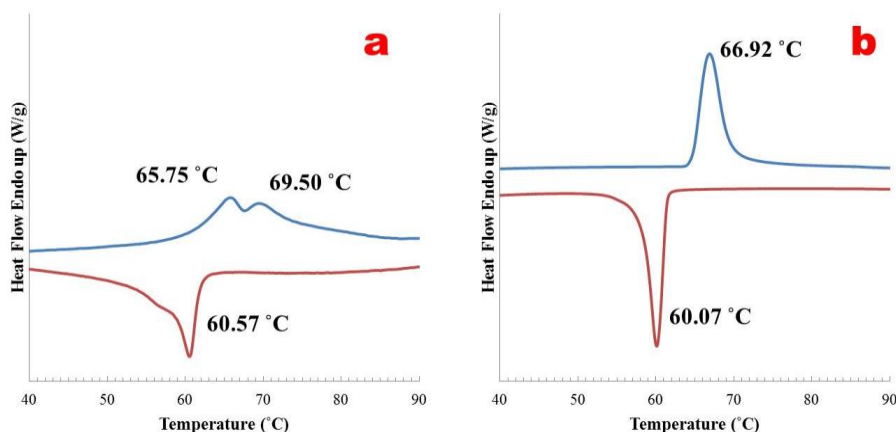
ขนาดประมาณ กว้าง 120 – 400 นาโนเมตร หนา 50 นาโนเมตร และความยาวน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร จากนั้นหลังเผาที่ 500 °C ที่มีการเติมกรดออกซาลิก 75% พบว่า $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ได้มีลักษณะที่หลากหลายเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค (Agglomerate) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 b) ที่อุณหภูมิเผา 600 °C ที่มีการเติมกรดออกซาลิก 75% พบว่าอนุภาค $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ได้มีรูปร่างที่โตขึ้นเกิดการรวมตัวของอนุภาค อนุภาคมีรูปร่างกลมมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.8 c) ที่อุณหภูมิเผา 700 °C ที่มีการเติมกรดออกซาลิก 50% พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทั้งขนาดและรูปร่างเกิดขึ้นคืออนุภาคมีขนาดที่โตขึ้นมากกว่าที่ 600 °C และมีรูปร่างกลม ทั้งนี้เกิดจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำอนุภาคเกิดการจับตัวเป็นก้อน (Agglomeration) และเกิดการหลอมตัวกันของอนุภาค (Sintering) เพื่อลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xinyu Zhang และคณะ (2013) ที่ทำการสังเคราะห์แท่งนาโน ZnO พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นแท่งนาโนจะเปลี่ยนเป็นอนุภาคมีลักษณะกลมมากขึ้น



รูปที่ 3.8 ภาพถ่าย SEM ของผง $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่สังเคราะห์ได้ a) $\text{VO}_2(\text{B})$ ของผง $\text{VO}_2(\text{B})$ ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 48 ชั่วโมง เมื่อใช้กรดฟอร์มิกปริมาณ 0.3 โมล b) $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ 500 °C 75% กรดออกซาลิก c) $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ 600 °C 75% กรดออกซาลิก และ d) $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ 700 °C 50% กรดออกซาลิก ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากนั้นนำผงวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่สังเคราะห์สุทธที่ได้จากการเผาที่ 500°C โดยใช้กรดออกซาลิก 75% โดยน้ำหนัก และที่ 700 °C โดยใช้กรดออกซาลิก 50% โดยน้ำหนัก วิเคราะห์สมบัติการเปลี่ยนเฟส (สมบัติเทอร์โมโครมิก) ด้วยเทคนิค DSC ดังแสดงในรูปที่

3.9 พบว่าอุณหภูมิทรานซิชันของผง $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้จากการเผาที่ $700\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 50% โดยน้ำหนัก เกิดที่ประมาณ $67\text{ }^\circ\text{C}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.9 b) และอุณหภูมิทรานซิชันของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้จากการเผาที่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 75% เกิดพีค 2 ตำแหน่งคือที่ประมาณ $66\text{ }^\circ\text{C}$ และ $70\text{ }^\circ\text{C}$ จากรูปที่ 3.8 b) จะเห็นว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดอนุภาคที่หลากหลายตั้งแต่ขนาดเล็กจนขนาดใหญ่ จึงส่งผลให้พีคจุดความร้อนเกิดพีค 2 ตำแหน่งด้วยกัน อธิบายได้จากการวิจัยของ Lei Dai และคณะ (2011) ที่พบว่าขนาดอนุภาคที่ต่างกันจะส่งผลต่ออุณหภูมิทรานซิชัน กล่าวคือ อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีอุณหภูมิทรานซิชันที่ต่ำกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนั้นจะเห็นได้ว่าทั้ง 2 สูตรมีอุณหภูมิทรานซิชันที่เกิดขึ้นใกล้เคียงกัน แต่จะมีความสูงของพีคที่เกิดขึ้นแตกต่างกัน ซึ่งเกิดจากความแตกต่างที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 จึงส่งผลให้ ผง $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้จากการเผาที่ $700\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 50% โดยน้ำหนัก เกิดพีคที่สูงและชัดกว่าผง $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้จากการเผาที่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดออกซาลิก 75% โดยน้ำหนัก

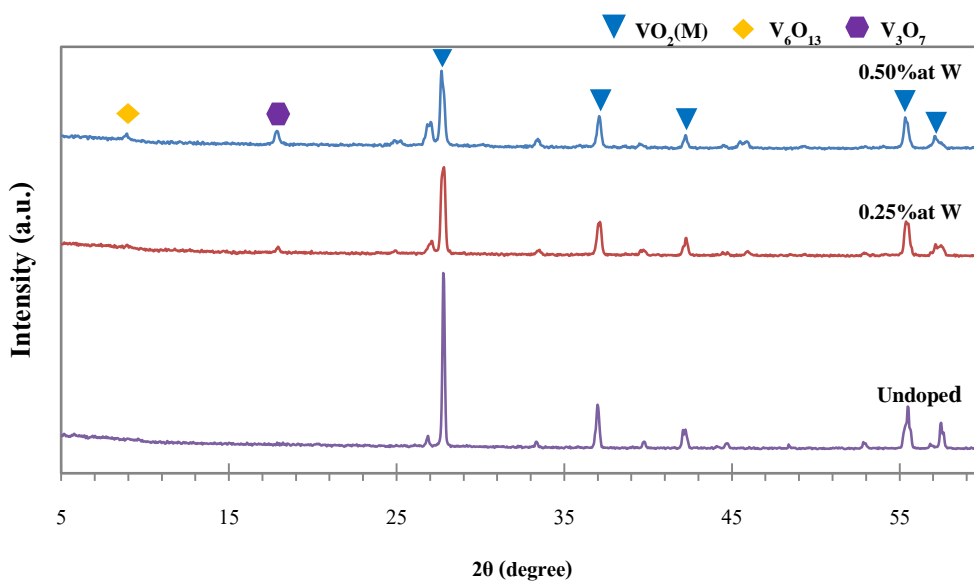


รูปที่ 3.9 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{VO}_2(\text{M})$ สู่ $\text{VO}_2(\text{R})$ a) เผาที่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 75% โดยน้ำหนัก b) เผาที่ $700\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้กรดกรดออกซาลิก 50% โดยน้ำหนัก

3.6 ผลจากการศึกษาอิทธิพลของสารเจือทั้งสทนต่อสมบัติของวานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 48 ชั่วโมง

เมื่อนำผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสทนที่ปริมาตร 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอมหลังการเผาไปวิเคราะห์ด้วยเฟสด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.10 พบว่าเมื่อมีการเจือทั้งสทนลงในระบบส่งผลทำให้เฟสที่เกิดขึ้นนอกจาก $\text{VO}_2(\text{M})$ (พีคตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ, 36.9^\circ, 42.2^\circ, 55.5^\circ$ และ 57.4°) แล้วยังเฟส V_6O_{13} (พีคตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ$) และ V_3O_7 (พีค

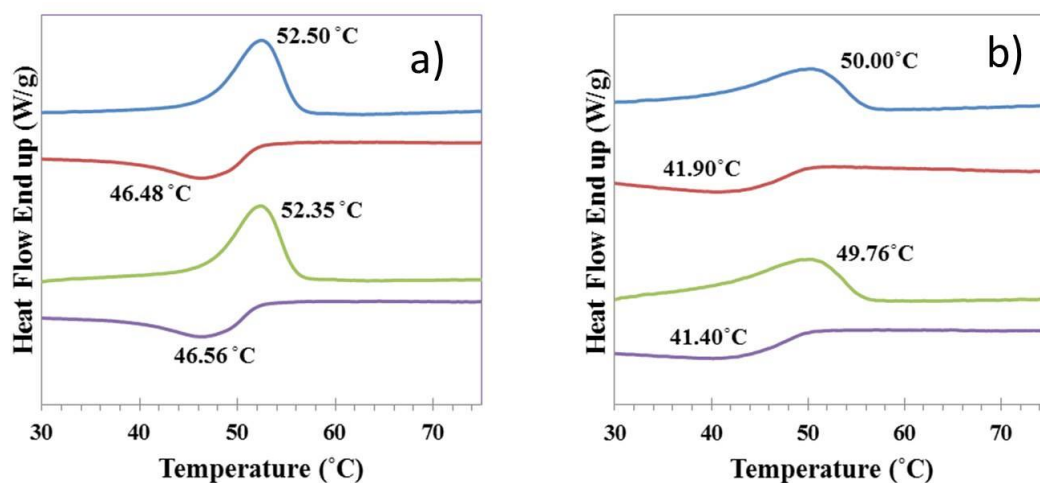
ตำแหน่ง $2\theta = 17.9^\circ$) เกิดขึ้นร่วมด้วย จะเห็นว่าเมื่อปริมาณสารเจือทั้งสเดนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้เฟส V_6O_{13} และ V_3O_7 เกิดเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.4 นอกจากนี้ยังแสดงค่า Lattice parameters ของ $VO_2(M)$ ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าค่า Lattice parameters ของ $VO_2(M)$ ที่มีสารเจือมีค่าที่แตกต่างจากเดิมเล็กน้อย นั้นเกิดจากอะตอมของทั้งสเดนไปแทนที่อะตอมของวาเนเดียมจึงทำให้ผลึกที่ได้มีคิรูปจากเดิมส่งผลให้ค่า Lattice parameters เกิดการเปลี่ยนแปลงต่างไปจากเดิมเล็กน้อย เมื่อศึกษาถึงอุณหภูมิทรานซิชันในการเปลี่ยนเฟสจาก $VO_2(M)$ สู่ $VO_2(R)$ ด้วยเทคนิค DSC ดังแสดงในรูปที่ 3.11 พบว่าสารเจือส่งผลต่ออุณหภูมิทรานซิชันของ $VO_2(M)$ ($T_c = 67^\circ C$) ที่ปริมาณทั้งสเดน 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม $T_c = 52.50^\circ C$ และที่ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม $T_c = 50.00^\circ C$ ทั้งนี้เกิดจากเมื่อมีการเจือทั้งสเดนในระบบ ไอออน W^{6+} จะแพร่ไปในโครงสร้างผลึกและแทนที่ V^{4+} ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัว จากชั้น d ของไอออนทั้งสเดนถ่ายเทไปสู่ไอออนวาเนเดียมใกล้เคียงและฟอร์มพันธะเป็น $V^{3+}-W^{6+}$ และ $V^{3+}-V^{4+}$ ภายในโครงสร้างของโมโนคลินิก ดังนั้นเมื่อมีการสูญเสีย พันธะ $V^{4+}-V^{4+}$ ทำให้เกิดการลดลงของระดับชั้นพลังงาน (Band gap) เพราะฉะนั้นเฟสกึ่งตัวนำไม่เสถียร อุณหภูมิทรานซิชันจึงลดลง (Lili Zhao และคณะ (2013))



รูปที่ 3.10 XRD patterns ของ $VO_2(M)$ ที่เจือด้วยทั้งสเดนที่ปริมาตร 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม

ตารางที่ 3.4 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ $\text{VO}_2(\text{M})$ เจือทั้งสเดน 0.25 และ 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม ที่ปริมาณกรดฟอร์มิก 0.3 โมล สังเคราะห์ที่ 700°C อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

Samples	Lattice parameters of $\text{VO}_2(\text{M})$ [\AA]			%Phase		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\text{VO}_2(\text{M})$	V_6O_{13}	V_3O_7
JCPDS 82-0661	5.7529	4.5263	5.3825	-	-	-
0 %at W	5.7589	4.5247	5.3822	100	-	-
0.25 %at W	5.7499	4.5586	5.3563	78.58	-	21.42
0.50 %at W	5.7549	4.5527	5.4137	81.62	6.27	12.11

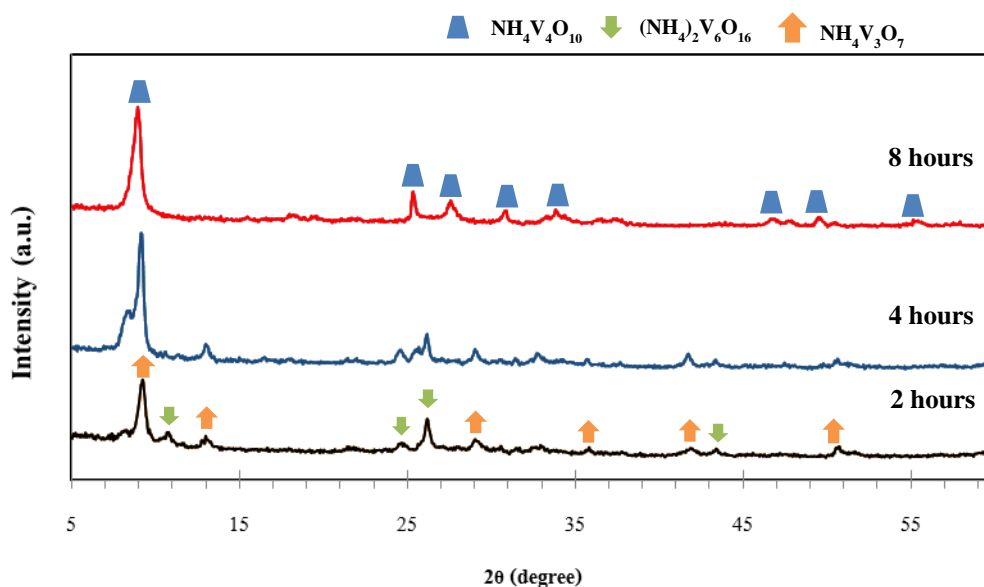


รูปที่ 3.11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{VO}_2(\text{M})$ สู่ $\text{VO}_2(\text{R})$ a) เจือทั้งสเดน 0.25% อะตอม และ b) เจือทั้งสเดน 0.50% อะตอม

3.7 ผลการศึกษาอิทธิพลของการลดเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีผลต่อการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก

จากการวิเคราะห์เฟสของผงที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นเวลา 2, 4 และ 8 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.12 พบว่าที่ 2, 4 และ 8 ชั่วโมง ไม่สามารถทำการสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{B})$ ได้เหมือนที่ 48 ชั่วโมง โดยที่ 2 ชั่วโมง จะสามารถสังเคราะห์ได้เฟส $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (ตำแหน่ง $2\theta = 10.7^\circ$ 24.6° 26.1° และ 43.3°) และ $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$

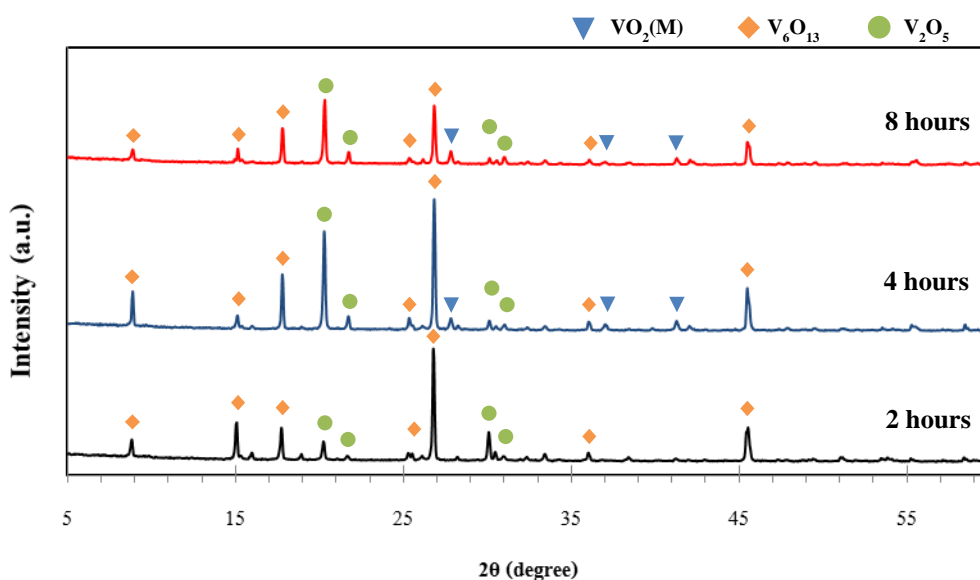
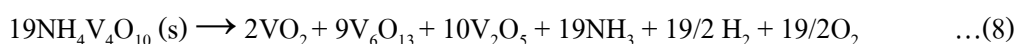
(ตำแหน่ง $2\theta = 9.2^\circ$ 13.1° 29.1° 35.8° 41.8° และ 50.5°) ที่ 4 ชั่วโมง จะเห็นพิกัดมีการเปลี่ยนแปลงมีการเคลื่อนตัวเปลี่ยนตำแหน่ง 2θ มายังตำแหน่ง $2\theta = 9.2^\circ$ 25.4° 27.6° 30.8° 33.4° 46.7° 49.5° และ 55.3° ซึ่งเป็นตำแหน่งของเฟส $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ และ ที่ 8 ชั่วโมง จะสามารถสังเคราะห์ได้เฟส $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ได้อย่างสมบูรณ์ จากข้อมูลที่กำลังมาข้างต้นสามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นได้ดังนี้ สมการที่ 6 แสดงสมการที่ 2 ชั่วโมง และสมการที่ 7 แสดงสมการที่ 8 ชั่วโมง



รูปที่ 3.12 XRD patterns ของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง

เมื่อนำผงที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เป็นเวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง ไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 5°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.13 พบว่า ที่ 4 และ 8 ชั่วโมง จะมี $\text{VO}_2(\text{M})$ (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ$ 36.9° และ 42.1°) เล็กน้อยเกิดร่วมกับ V_6O_{13} (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 8.8^\circ$ 15.1° 17.8° 25.3° 26.8° 36.1° และ 45.5°) และ V_2O_5 (พิกัดตำแหน่ง $2\theta = 20.2^\circ$ 21.6° 30.9° และ 32.3°) แต่ที่ 2 ชั่วโมง ไม่พบ $\text{VO}_2(\text{M})$ เกิดขึ้น (ไม่ปรากฏพิกัดที่ตำแหน่ง $2\theta = 27.8^\circ$ 36.9° และ 42.1°) จึงสามารถกล่าวได้ว่าการเกิด $\text{VO}_2(\text{M})$ สามารถเกิดผ่าน $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ได้ แต่ไม่สามารถเกิดผ่าน ของ $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ และ $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ ได้ ที่ 4 ชั่วโมง มีปริมาณเฟส $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่เกิดขึ้น 5.9% และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 8 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้มากขึ้น เป็น

10.36% แสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มที่สังเคราะห์ $\text{VO}_2(\text{M})$ ได้เพิ่มขึ้น จะพบว่าสัดส่วนของ $\text{VO}_2(\text{M})\text{:V}_6\text{O}_{13}\text{:V}_2\text{O}_5$ เป็น 10.36:42.21:47.43 คิดเป็นตัวเลขอย่างง่ายได้ 2:9:10 จึงได้ทำการเสนอปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างการเผาของผงที่ 8 ชั่วโมง ให้สอดคล้องกับปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นดังตารางที่ 3.5 ได้ตั้งสมการที่ 8 นอกจากนั้นแล้ว Lattice parameters ที่คำนวณได้จาก XRD ของ $\text{VO}_2(\text{M})$ ที่ 4 และ 8 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661)



รูปที่ 3.13 XRD patterns ของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง หลังเผาที่ 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.5 Lattice parameters และปริมาณเฟสของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เวลา 2 4 และ 8 ชั่วโมง หลังเผาที่ 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Samples	Lattice parameters of VO ₂ (M) [Å]			%Phase		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	VO ₂ (M)	V ₆ O ₁₃	V ₂ O ₅
JCPDS 82-0661	5.7529	4.5263	5.3825	-	-	-
2 hours	-	-	-	-	86.57	13.43
4 hours	5.7604	4.5433	5.3684	5.9	53.6	40.5
8 hours	5.7679	4.5183	5.3995	10.36	42.21	47.43

3.8 ผลการศึกษาอิทธิพลของกรดออกซาลิกต่อกระบวนการสังเคราะห์วานเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกจากผงที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

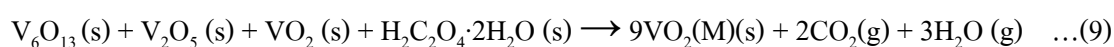
จากการศึกษาในข้อที่ 3.7 พบว่าผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มี VO₂(M) เกิดร่วมกับเฟส V₆O₁₃ และ V₂O₅ และจากการศึกษาในข้อที่ 3.5 แสดงให้เห็นว่ากรดออกซาลิกมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเฟส V₆O₁₃ ให้เป็น VO₂(M) ได้มากขึ้น ซึ่งกรดออกซาลิกจะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ V₆O₁₃ และ V₂O₅ ตามที่แสดงในสมการที่ 4 และ 5 จึงนำมาประยุกต์ใช้กับผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเฟส V₆O₁₃ และ V₂O₅ ในระบบให้หมดไป จากการวิเคราะห์ผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังการเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการเติมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนต่างๆกัน 0, 50, 100, 110, 125, 150 และ 175 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 3.14 พบว่าเมื่อปริมาณกรดออกซาลิกเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณ VO₂(M) เพิ่มขึ้น (พิกัดตำแหน่ง 2θ = 27.8° 36.9° 42.1° 55.5° และ 57.4° เพิ่มขึ้น) ปริมาณ V₆O₁₃ ลดลง (ตำแหน่งพิกัด 2θ = 8.8° 15.1° 17.8° 25.3° 26.8° 36.1° และ 45.5° ลดต่ำลง) และ ปริมาณ V₂O₅ ลดลง (พิกัดตำแหน่ง 2θ = 20.2° 21.6° 30.9° และ 32.3° ลดต่ำลง) เมื่อปริมาณกรดออกซาลิก 110% พบว่า จะสามารถสังเคราะห์ VO₂(M) ได้เพียงเฟสเดียว ไม่ปรากฏพิกัด 2θ ของ V₆O₁₃ และ V₂O₅ ดังแสดงปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในตารางที่ 3.6 แต่เมื่อกรดออกซาลิกเพิ่มสูงมากขึ้นคือสูงกว่า 110% จะทำให้เฟสที่ได้เปลี่ยนจาก VO₂(M) ไปเป็น V₃O₅ (ตำแหน่งพิกัด 2θ = 19.1° 27.0° 31.1° 33.9° และ 37.0°) และ V₂O₃ (ตำแหน่งพิกัด 2θ = 24.2° 33.0° และ 36.1°) นอกจากนั้นแล้ว Lattice parameters ที่คำนวณ

ได้จาก XRD ของ VO₂(M) ที่เกิดขึ้นทุกสูตรมีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน (JCPDS 82-0661) ดังแสดงในตารางที่ 3.6

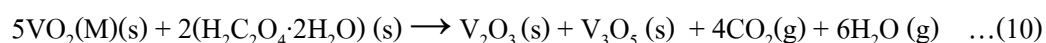
ตารางที่ 3.6 Lattice parameters และปริมาณเฟสของ VO₂(M) ที่ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง และต่อด้วยการเผาที่ 700 °C โดยใช้กรดออกซาลิกที่ปริมาณต่างๆ มีอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

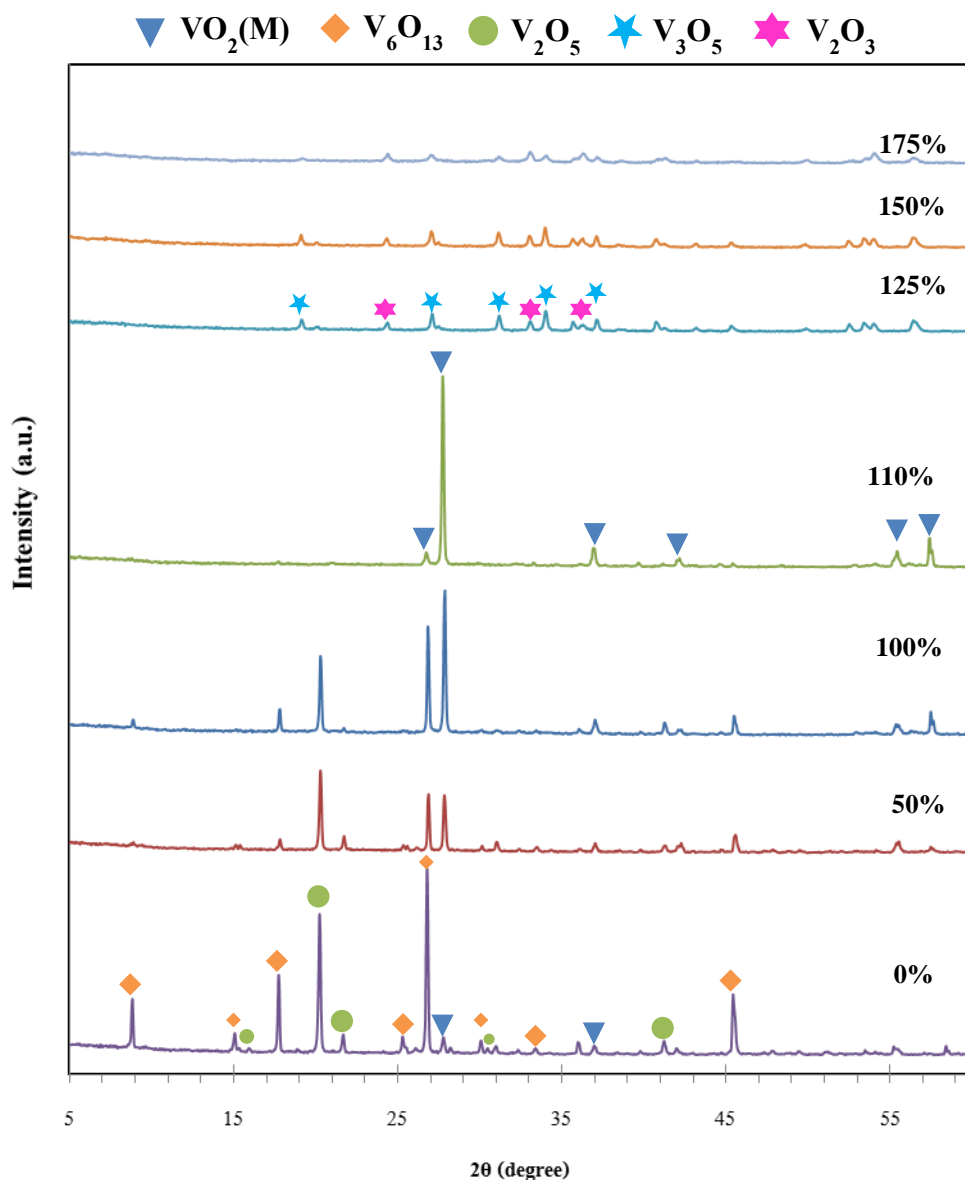
Samples	Lattice parameters of VO ₂ (M) [Å]			%Phase				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	VO ₂ (M)	V ₆ O ₁₃	V ₂ O ₅	V ₃ O ₅	V ₂ O ₃
JCPDS 82-0661	5.7529	4.5263	5.3825	-	-	-	-	-
non	5.7604	4.5433	5.3684	5.9	53.6	40.5	-	-
50%	5.7635	4.5288	5.3791	29.0	29.4	41.6	-	-
100%	5.7616	4.5537	5.3397	44.1	32.5	23.4	-	-
110%	5.7742	4.5345	5.4097	100	-	-	-	-
125%	-	-	-	-	-	-	67.6	32.4
150%	-	-	-	-	-	-	64.4	35.6
175%	-	-	-	-	-	-	66.7	33.3

จากข้อมูลข้างต้นที่ปริมาณกรดออกซาลิก 110% สามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นได้ดังสมการที่ 9



และเมื่อปริมาณกรดออกซาลิกมากกว่า 110% สามารถแสดงสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าน่าจะเกิดขึ้นได้ดังสมการที่ 10

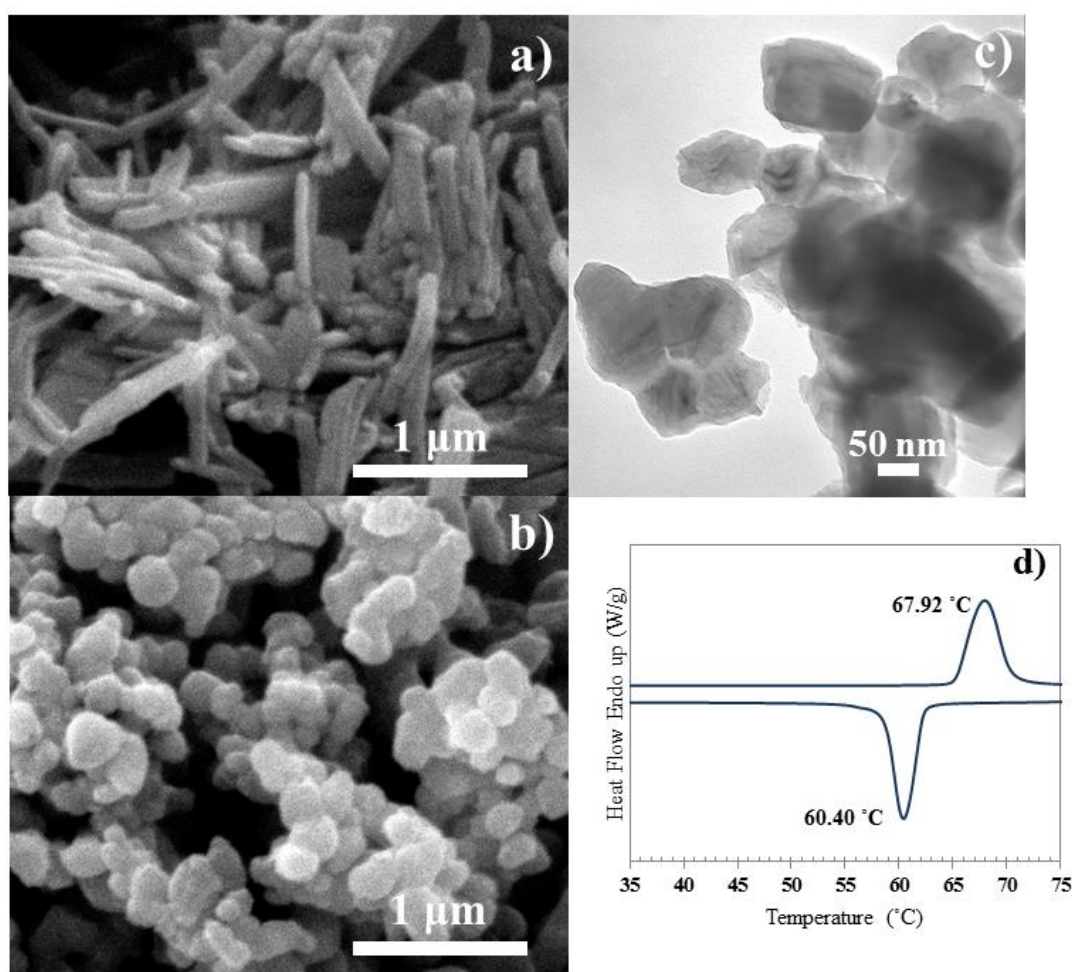




รูปที่ 3.14 XRD patterns เปรียบเทียบของผงที่ ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากเผาที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีการผสมกรดออกซาลิกในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน

จากนั้นทำการศึกษาลักษณะรูปร่างของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนเผาและผงหลังเผาที่ 700 °C โดยใช้กรดออกซาลิก 110% ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 3.15 a) และ b) ตามลำดับ พบว่าผงก่อนเผามีลักษณะรูปร่างเป็นแท่งมีขนาด 100 นาโนเมตรยาวประมาณ 1 ไมครอน หลังจากเผาผงที่ได้มีลักษณะรูปร่างกลมมีขนาดอนุภาค 100 - 200 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย TEM ดังแสดงในรูปที่ 3.15 c) จะเห็นว่าเมื่อเผาผง

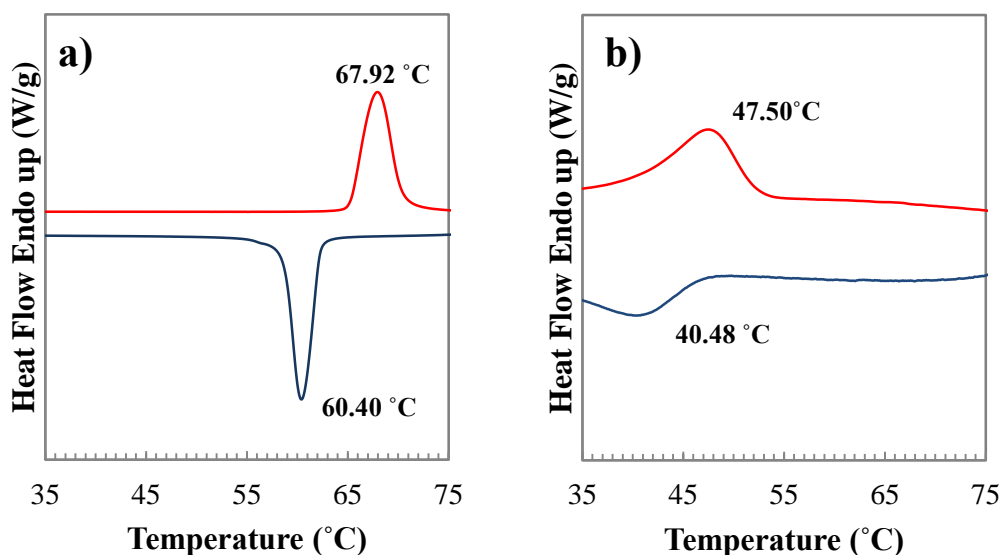
จะมีการเปลี่ยนรูปร่างเนื่องจากเมื่ออนุภาคได้รับความร้อนจะการหลอมและรวมตัวกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิวจึงเกิดการเปลี่ยนรูปร่างจากแท่งเป็นกลม ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในข้อที่ 3.5 นอกจากนี้ นำผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังเผาที่ปริมาณการเติมกรดออกซาลิกที่ 110% ศึกษาอุณหภูมิทรานซิชันด้วยเทคนิค DSC ดังแสดงในรูปที่ 3.15 d) พบว่าผงที่ได้โดยใช้กรดออกซาลิก 110% มีอุณหภูมิทรานซิชันประมาณ 68 °C ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติของ VO₂(M)



รูปที่ 3.15 a) ภาพถ่าย SEM ของผงหลังจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 4 ชั่วโมง b) ภาพถ่าย SEM c) ภาพถ่าย TEM ของผงหลังจากกระบวนการเผาที่ 700 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง d) DSC แสดงอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ได้ที่ปริมาณกรดออกซาลิก 110%

3.9 ผลจากการศึกษาอิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนต์ต่อสมบัติของวาเนเดียมไดออกไซด์เฟสโม่โนคลินิกที่เวลากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์อุณหภูมิอุณหภูมิตransition (T_c) ของผงที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังเผาที่ 700 °C ปริมาณการเติมกรดออกซาลิกที่ 110% ปริมาณสารเจือทั้งสแตนต์ 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม ด้วยเทคนิค DSC ดังแสดงในรูปที่ 3.16 พบว่า ธาตุเจือทั้งสแตนต์สามารถลดอุณหภูมิอุณหภูมิตransitionในการเปลี่ยนเฟสจาก VO₂(M) → VO₂(R) ได้ โดยที่ปริมาณทั้งสแตนต์ 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม สามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันลงมาอยู่ที่ประมาณ 47.5 °C จากเดิม VO₂(M) ที่ไม่มีธาตุเจืออุณหภูมิตransitionจะประมาณ 68 °C ลดลงจากเดิมประมาณ 20 °C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.16 DSC เปรียบเทียบของผงที่ไฮโดรเทอร์มอลเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง a) ที่ไม่มีการเจือ b) มีการเจือทั้งสแตนต์ 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม

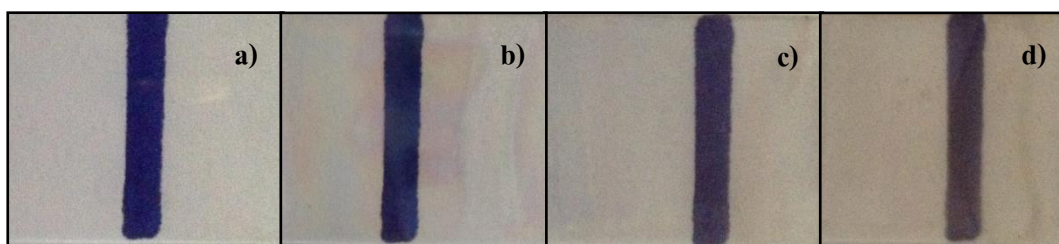
3.10 ผลการเตรียมฟิล์ม

จากการศึกษาพบว่าเมื่อจำนวนชั้นของฟิล์มเพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิ 0.25% at W-doped VO₂(M) (4h, 110% Oxalic acid) มีการรวมตัวกันบนชั้นฟิล์ม ดังนั้นฟิล์มที่เคลือบเพียงชั้นเดียวจะมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 3.17 นำฟิล์มที่การเคลือบ 1 ชั้น วัดมุมสัมผัสภายใต้แสงยูวีที่เวลาต่าง ๆ กัน พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีความชอบน้ำ ผิวเปียกได้ดี มีค่ามุมสัมผัสแสดงในตารางที่ 3.7 ยังไม่มีสมบัติการทำความสะอาดได้ด้วยตนเอง แต่จะเห็นได้ว่าเมื่อ

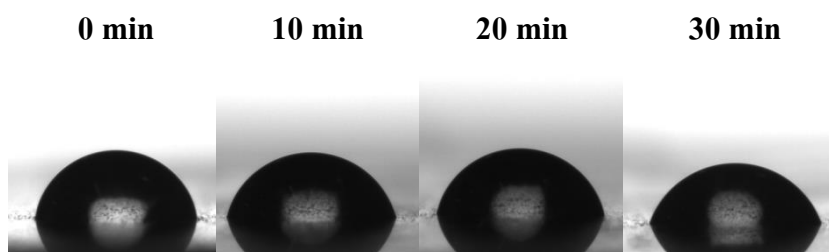
อุณหภูมิเผาเพิ่มสูงขึ้นมุมสัมผัสมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เกิดจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ฟิล์มไทเทเนียมที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเฟสอะนาเทสเพิ่มขึ้น และเมื่อเวลาเพิ่มสูงขึ้นมุมสัมผัสที่วัดได้มีแนวโน้มที่ลดลง แต่ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้นั้นยังไม่มีสมบัติการทำความสะอาดด้วยตนเองซึ่งอาจเนื่องมาจากการเฟสอะนาเทสถูกขัดขวางจากอนุภาค 0.25% at W-doped VO₂(M)(4h, 110% Oxalic acid) ดังนั้นอาจต้องมีการปรับปรุงสมบัติการทำความสะอาดได้ด้วยตนเองด้วยการใช้ธาตุเจอร์

ตารางที่ 3.7 ค่ามุมสัมผัสของฟิล์ม TiO₂- 0.25%at W-doped VO₂(M) (4h, 110% Oxalic acid) ที่เวลาต่างๆ เมื่อได้รับแสงยูวี

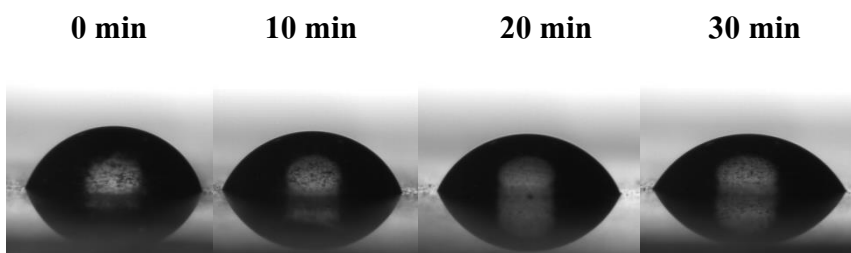
	เวลา (นาที)	0	10	20	40
อุณหภูมิเผา 400 °C	มุมสัมผัส (องศา)	81.7	77.7	75.7	73.0
อุณหภูมิเผา 500 °C	มุมสัมผัส (องศา)	70.2	65.0	61.8	62.1



รูปที่ 3.17 ภาพฟิล์มที่อุณหภูมิเผา 400 °C บนกระจกสไลด์ที่สังเคราะห์ได้ a) ไม่มีการเคลือบ b) TiO₂ 1 ชั้น c) TiO₂-0.25%at W-doped VO₂(M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น d) TiO₂-0.25%at W-doped VO₂(M) (4h, 110%Oxalic acid) 2 ชั้น



รูปที่ 3.18 ภาพจากการวัด มุมสัมผัส ของฟิล์ม TiO₂- 0.25%at W-doped VO₂(M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น อุณหภูมิเผาที่ 400 °C ที่เวลาแตกต่างกัน ภายใต้แสงยูวี



รูปที่ 3.19 ภาพจากการวัด มุมสัมผัส ของฟิล์ม TiO_2 - 0.25%at W-doped VO_2 (M) (4h, 110%Oxalic acid) 1 ชั้น อุณหภูมิเผาที่ 500°C ที่เวลาแตกต่างกัน ภายใต้แสงยูวี

บทที่ 4

สรุปและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุป

การวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก ศึกษาอิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อกระบวนการสังเคราะห์ และอิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนเพื่อลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส สามารถแบ่งกระบวนการสังเคราะห์ได้ 2 กระบวนการ ดังนี้

กระบวนการที่ 1 เตรียมวานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกจากวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบีที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมงโดยใช้กรดฟอรั่มิกที่ปริมาณต่างๆ จากนั้นเปลี่ยนวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสบีไปเป็นวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกด้วยการเผาที่อุณหภูมิสูง (500-700 °C) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และมีการใช้กรดออกซาลิกที่ปริมาณต่างๆ พบว่า

1. ปริมาณกรดฟอรั่มิกที่เหมาะสม คือ 0.3 โมล และอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมที่ให้วานเนเดียมไดออกไซด์บีเปลี่ยนไปเป็นวานเนเดียมไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิกคืออุณหภูมิ 700 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และมีกรดออกซาลิกร่วมด้วย 50% โดยน้ำหนัก

2. สารเจือทั้งสแตนสามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันได้ โดยสามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันจาก 68 °C ของผงที่ไม่มีสารเจือลดลงมาที่ 50 °C เมื่อมีการเจือทั้งสแตน 0.50 เปอร์เซ็นต์อะตอม

3. อนุภาคที่ได้มีรูปร่างกลม มีการเกาะรวมกันเป็นก้อนขนาด 0.1-5 ไมครอน

กระบวนการที่ 2 ทำการลดเวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอลจากกระบวนการที่ 1 ให้สั้นลง (2-8 ชั่วโมง) และตามด้วยกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 700 °C โดยมีและไม่มีการใช้กรดออกซาลิกร่วมด้วยในปริมาณต่างๆ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และยังได้ศึกษาอิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสด้วย พบว่า

1. เวลาในการทำไฮโดรเทอร์มอลที่เหมาะสมคือ 4 ชั่วโมง และตามด้วยการเผาที่ 700 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และมีกรดออกซาลิกร่วมด้วยเป็นปริมาณ 110 % โดยน้ำหนัก

2. สารเจือทั้งสองสามารถลดอุณหภูมิเทรนซิชันได้ โดยสามารถลดอุณหภูมิเทรนซิชันจาก 68 °C ของพงที่ไม่มีสารเจือลดลงมาที่ 47.5 °C เมื่อมีการเจือทั้งสอง 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม

3. อนุภาคที่ได้มีรูปร่างกลมขนาด 100-250 นาโนเมตร เกาะรวมกันเป็นก้อน การเตรียมฟิล์มวานเนเดียมไดออกไซด์ที่ได้จากกระบวนการที่ 2 โดยนำพงจากกระบวนการที่สองที่เจือทั้งสอง 0.25 เปอร์เซ็นต์อะตอม ในโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วนำไปเคลือบบนกระจกสไลด์ 1 ชั้น และ 2 ชั้น แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำฟิล์มที่ได้มาทดสอบหาค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำ และสมบัติการเปลี่ยนเฟส พบว่า

1. อนุภาคของวานเนเดียมไดออกไซด์สามารถกระจายได้ดีใน โซลไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถผลิตเป็นฟิล์มได้ การเคลือบ 1 ชั้น จะให้ฟิล์มที่การกระจายของอนุภาควานเนเดียมไดออกไซด์ดีที่สุด

2. ฟิล์มที่เผา 500 °C ให้ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำภายใต้แสงยูวีดีกว่าที่เผา 400 °C โดยค่าที่วัดได้คือ 61.8 องศา

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์พงวานเนเดียมไดออกไซด์ให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง โดยวิธีลดอุณหภูมิในการเผา หรือการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิสูงขึ้น

2. นำพงวานเนเดียมที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้ในการทำกระจกที่สามารถทำความสะอาดได้ด้วยตนเอง โดยวิธีการโซล-เจล ในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีการเจือสารให้กลุ่มโลหะ

บรรณานุกรม

- เสาวลักษณ์ บุญยอด. 2554. ปฏิกริยาแคตะไลติกและพฤติกรรมการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์บนพอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Bai H, Cortie MB, Maarroof AI, Dowd A, Kealley C, Smith GB. 2009. The preparation of a plasmonically resonant VO₂ thermochromic pigment. *Nanotechnology* (20): 1-9. Chen HK, Hung HC, Yang T C-K, Wang SF. 2004. The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO₂-SiO₂ films from the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* (347): 138-143.
- Betteille F, Livage J. 1998. Optical Switching in VO₂ Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (13): 915-921.
- Bruno M.K, Dirk Schalch S and Thomasn C. 2002. Thermochromic coating. US 2002/6,440,592 B1
- Cho JH, Byun YJ, Kim JH, Lee YJ, Jeong YH, Chun MP, Paik JH, Sung TH. 2011. Thermochromic characteristics of WO₃-doped vanadium dioxide thin films prepared by sol-gel method. *Ceramics International* (38): S589-S593.
- Dai L, Cao C, Gao Y, Luo H. 2011. Synthesis and phase transition behavior of undoped VO₂ with a strong nano-size effect. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (95): 712-715.
- Dengyu C, Jianbin Z, Qisheng Z. 2014. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology* (169): 313-319.

- Evans P, Pemble M.E, Sheel D.W, Yates H.M. 2007. Multi-functional self-cleaning thermochromic films by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (189): 387–397.
- Field M.N, Parkin I.P. 2000. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium(V) oxide films on glass substrates from reactions of VOCl_3 and VCl_4 with water. *Journal of Materials Chemistry* (10): 1863-1866.
- Goeran G C, Gunnar A N, Nuru R M. 2011. Thermochromic material and fabrication method, US 2011/0260123 A1G.
- Guo Y, Zhang XW, Han GR. 2006. Investigation of structure and properties of N-doped TiO_2 thin films grown by APCVD. *Materials Science and Engineering B* (135): 83-87.
- He P, Huang WX, Yan JZ, Zhi MY, Cai JH, Luo RR. 2011. Preparation and thermochromic property of VO_2 /mica pigments. *Materials Research Bulletin* (46): 966–969.
- Huang JJ, Wang X, Liu JF, Sun XM, Wang L, He XM. (2011). Flexible Free-Standing $\text{VO}_2(\text{B})$ Nanobelt Films as Additive-Free Cathode for Lithium-Ion Batteries. *International journal of electrochemical science* (6): 1709-1719.
- Jin P, Ji S. 2011. Particles, Method of producing particles, and coating material, Film, And ink including particles. US 2011/0284809 A1
- Ji S, Zhang F, Jin P. 2011. Preparation of high performance pure single phase VO_2 nanopowder by hydrothermally reducing the V_2O_5 gel. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (95): 3520-3526.
- Kam KC, Cheetham AK. 2006. Thermochromic VO_2 nanorods and other vanadium oxides nanostructures. *Materials Research Bulletin* (41): 1015–1021.

- Karlessi T, Santamouris M, Apostolakis K, Synnefa A, Livada I. 2009. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures. *Solar Energy* (83): 538–551.
- Keppens V, Mandrus D, Boatner L.A. 1997. Chemical and Sonochemical Approaches to the formation of VO₂ and VO₂-impregnated materials. *Materials Research Society* (495): 439.
- Kevin S.J, Charles G.B. 1983. Thermochromic vanadium oxide coated glass. US1983/4, 400412.
- Kim Y, Gopukumar S, Kim K, Cho B. 2003. Performance of electrostatic spray-deposited vanadium pentoxide in lithium secondary cells. *Journal of Power Sources* (117): 110–117.
- Lafort A, Kebaili H, Goumri-Said S, Deparis c O, Cloots R, De Coninck J, Voué M, Mirabella F, Maseri F, Lucas S. 2011. Optical properties of thermochromic VO₂ thin films on stainless steel: Experimental and theoretical studies. *Thin Solid Films* (519): 3283–3287.
- Loetzsch D, Seeboth A. 2008. *Thermochromic Phenomena in Polymers*. first edition. UK: Smithers Rapra. 37-39
- Luo Z, Wu Z, Xu X, Du M, Wang T, Jiang Y. 2011. Microstructures and thermochromic properties of tungsten doped vanadium oxide film prepared by using VO_x-W-VO_x sandwich structure. *Materials Science and Engineering B* (176): 762–766.
- Nag J, Haglund Jr RF. 2008. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter* (20): 1-14.
- Onar N, Aksit A.C, Sen Y, Mutlu M. 2011. Antimicrobial, UV-Protective and Self-Cleaning Properties of Cotton Fabrics Coated by Dip-Coating and Solvothermal Coating Methods. *Fibers and Polymers* (12), 461-470.

Peter Bamfield. 2010. *Chromic Phenomena Technological Applications of Colour Chemistry*.
Second Edition. UK : The Royal Society of Chemistry. 47-48

Qureshi U, Manning TD, Blackman C, Parkin IP. 2006. Composite thermochromic thin films:
(TiO₂)–(VO₂) prepared from titanium isopropoxide, VOCl₃ and water. *Polyhedron* (25):
334–338.

Shi J, Zhou S, You B, Wu L. 2007. Preparation and Thermochromic property of tungsten-doped
vanadium dioxide particles. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (91): 1856-1862.

Shouji E, Buttry D A. 2000. EQCM measurements of solvent transport during Li⁺ intercalation
in V₂O₅ xerogel films. *Electrochimica Acta* (45): 3757-3764.

Tsuyumoto I, Nawa K. 2008. Thermochromism of titanium–vanadium oxide thin films prepared
from peroxotitanate and peroxovanadate solutions. *Solid State Ionics* (179): 1227–1229.

Zhang X, Qin J, Xue Y, Yu P, Zhang B, Wang L, Liu R. 2013. Effect of aspect ratio and surface
defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Scientific Reports* (4): 1-8.

Zhang YF, Fan MJ, Zhou M, Huang C, Chen CG, Cao YL, Xie GY, Li HB, Liu XG. 2012.
Controlled synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide with different
nanostructures. *Bulletin of Materials Science* (35): 369-376

Zhao L, Miao L, Tanemura S, Zhou J, Chen L, Xiao X, Xu G. 2013. A low cost preparation of
VO₂ thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process.
Thin Solid Films (543): 157–161.

Zhiyou L, Dumeng C, Kechao Z. 2006. Review on Synthetic Technology of Vanadium Dioxide
Powder. *Rare metal materials and engineering* (35): 316-320.

<http://home.howstuffworks.com/home-improvement/construction/green/smart-window>, สืบค้นเมื่อ

<http://ksgglass.com/web/กระจกประหยัดพลังงาน.html>, สืบค้นเมื่อ 22 กุมภาพันธ์ 2555

<http://www.buildernews.in.th/page.php?a=10&n=268&cno=2994>, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555

<http://www.hanitathailand.com/usefull.php>, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555

<http://www.matichon.co.th/khaosod/kh... sectionid=0303>, สืบค้นเมื่อ 10 ธันวาคม 2554

http://www.tmd.go.th/info/images/trend_tm.gif, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555

<http://www.ramehart.com/contactangle.htm>, สืบค้นเมื่อ 9 มกราคม 2555

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. ผลงานที่ตีพิมพ์

Kumbour P, Sikong L. 2013. Effect of oxalic acid and temperature on hydrothermal VO₂(B) transformation to VO₂(M). *Advanced Materials Research (785-786)*: 335-338.

Advanced Materials Research Vols. 785-786 (2013) pp 335-338
Online available since 2013/Sep/04 at www.scientific.net
© (2013) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.785-786.335

Effect of oxalic acid and temperature on hydrothermal VO₂ (B) transformation to VO₂ (M)

Phongsatorn Kumbour^{1,2,a} and Lek Sikong^{1,2,b}

¹Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University (PSU), Hat Yai, Thailand 90110

²Center of Excellence of Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University

^atonnumkite@hotmail.com, ^blek.s@psu.ac.th

Keywords: metastable VO₂ (B), tetragonal vanadium dioxide, monoclinic vanadium dioxide

Abstract. The thermochromic vanadium dioxide was successfully synthesized by thermal treatment of a metastable VO₂ (B) prepared by hydrothermal process at 180°C for 48 h with oxalic acid in nitrogen atmosphere. Both annealing temperature and amount of oxalic acid have an effect on phase transformation of VO₂ (B) to VO₂ (M). Various techniques such as SEM, XRD and DSC were used to characterize the morphology, phase composition, and phase transition temperature, respectively. The transformation of VO₂ (B) to VO₂(R) increased with an increase in treatment temperature. Moreover, the addition of oxalic acid in heating process exhibited completely transformation of VO₂ (B) to VO₂ (M).