

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### i. ชื่อชุดโครงการ -

### ii. ชื่อโครงการเดี่ยว

- 1) ภาษาไทย การสังเคราะห์ฟิล์มบางของวัสดุผสมที่มีทังสเตนออกไซด์เป็นองค์ประกอบเพื่อใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
- 2) ภาษาอังกฤษ Synthesis of tungsten oxide composite thin film for electrochromic device

### iii. คณะนักวิจัย และหน่วยงานต้นสังกัด

- 1) รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง หัวหน้าโครงการวิจัย  
ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

#### หน่วยงานต้นสังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ได้รับอนุมัติงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558-2559

(รหัสข้อเสนอโครงการ 2558A11502068)

งบประมาณที่ได้รับ 720,400 บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี

เริ่มทำการวิจัยเมื่อ (เดือน ปี) เดือน ตุลาคม พ.ศ. 2557 ถึง (เดือน ปี) กันยายน พ.ศ. 2559

## สารบัญ

	หน้า
i. ชื่อชุดโครงการ	1
ii. ชื่อโครงการเดี่ยว	1
iii. คณะนักวิจัย และ หน่วยงานต้นสังกัด	1
iv. สารบัญ	2
- รายการตาราง	4
- รายการรูปภาพ	6
v. กิตติกรรมประกาศ	23
vi. บทคัดย่อ	24
- บทคัดย่อภาษาไทย	24
- บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	25
1. บทนำ	26
1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	27
1.2 ขอบเขตการวิจัย	27
1.3 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	28
1.4 การทบทวนวรรณกรรม/ สารสนเทศที่เกี่ยวข้อง	28
เอกสารอ้างอิงบทที่ 1	69
2. วิธีวิจัย	75
2.1 ศึกษาอิทธิพลของโมลิปตินัมไตรออกไซด์ของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสเดน ไตรออกไซด์และโมลิปตินัมไตรออกไซด์ และระบบ 3 สารระหว่างทั้งสเดน ไตรออกไซด์ โมลิปตินัมไตรออกไซด์และกราฟีน	75
2.2 ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมโมลิบเดตของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสเดนไตรออกไซด์ และลิเทียมโมลิบเดต	87
2.3 ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมวานาเดตของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสเดนไตรออกไซด์ และลิเทียมวานาเดต	88
2.4 ศึกษาอิทธิพลของดีสโพรเซียมของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสเดนไตรออกไซด์ และดีสโพรเซียม	89
2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของโมลิปตินัมไตรออกไซด์	89
เอกสารอ้างอิงบทที่ 2	99
3. ผลและการอภิปรายผล	101
3.1 การเตรียมผงโมลิปตินัมไตรออกไซด์	101

3.2 การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทั้งสแตนไตรออกไซด์	201
3.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไตรออกไซด์ (50-100% WO <sub>3</sub> )	219
3.4 ผลการสังเคราะห์ฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกที่มีทั้งสแตนไตรออกไซด์เป็นองค์ประกอบ	254
3.5 ผลของการเจือลิเทียมโมลิเบต (Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ) ในฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์	287
3.6 ผลการเตรียมฟิล์มของทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือด้วยลิเทียมวานาเดต	290
3.7 การศึกษาอิทธิพลของดีสโพรเซียมต่อสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์	295
เอกสารอ้างอิงบทที่ 3	300
4. สรุปผลและข้อเสนอแนะ	312
4.1 สรุปผล	312
4.2 ข้อเสนอแนะ	315
ภาคผนวก : บทความที่ตีพิมพ์เผยแพร่	316

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ระบบอิเล็กโทรโครมิกที่มีชั้นอิเล็กโทรโครมิกเป็นสารอินทรีย์ และมีอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง	26
1.2 ระบบอิเล็กโทรโครมิกที่มีชั้นอิเล็กโทรโครมิกเป็นสารอินทรีย์	32
1.3 การเปลี่ยนสีและกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของฟิล์มออกไซด์ของโลหะเนื่องจากสมบัติอิเล็กโทรโครมิก	32
1.4 สมบัติของโลหะทั้งสแตนออกไซด์	33
1.5 สัดส่วนการแทรกตัวของไอออนไฮโดรเจนหรือลิเทียมที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีใน $WO_3$ ที่แตกต่างกัน	35
1.6 สมบัติของกราฟีนที่อยู่ในรูปของโครงสร้างคาร์บอนบริสุทธิ์	37
1.7 วิธีการสังเคราะห์กราฟีน สารเคมีที่ใช้ และการประยุกต์ใช้	39
1.8 สมบัติของลิเทียมโพลีเมต	63
1.9 สเปกตรัมและพลังงานของแสง	65
3.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	104
3.2 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	111
3.3 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	117
3.4 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	127
3.5 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ	134
3.6 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ	163
3.7 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	173
3.8 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	177
3.9 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแอมโมเนียมโพลีดีนัมออกไซด์และโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	181
3.10 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของแอมโมเนียมโพลีดีนัมออกไซด์และโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	189
3.11 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	195

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
3.12 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณคำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	198
3.13 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ	204
3.14 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณคำหนิของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ	215
3.15 สมบัติของวัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส	220
3.16 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลังจากรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก	226
3.17 ขนาดผลึก แถบช่องว่างพลังงาน ช่องว่างผลึก และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม	233
3.18 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมต่างๆ ด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส	248
3.19 สัมประสิทธิ์การแพร่ และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง ก่อนและหลังการเปลี่ยนสีในช่วงความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร ของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกของวัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทั้งสแตนไตรออกไซด์	260
3.20 ข้อมูล Raman spectroscopy ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> -95% WO <sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตความเข้มข้น 2% w/v	265
3.21 ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> : 95% WO <sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตชนิดอ่อนที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ	272
3.22 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วนของโพลีดีนัมไตรออกไซด์และอุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ โดยไม่ใช้เทมเพลต	279
3.23 สมบัติเชิงแสงและเวลาในการตอบสนองการเปลี่ยนสีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO <sub>3</sub> -95%WO <sub>3</sub> โดยใช้ Pluronic® P-123 2% w/v เป็นเทมเพลตที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ	285
3.24 ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนสีไปและกลับและค่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่อิเล็กตรอนบนฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมโพลีดีนัมไตรออกไซด์	290
3.25 ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนสีไปและกลับและค่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่อิเล็กตรอนบนฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต	294
3.26 ค่าการส่องผ่านแสงที่ภาวะจางสีและมีสีและความแตกต่างของการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 635 นาโนเมตร	298

## รายการรูปภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 กระจกแบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ยอมให้บางสีของแสงผ่านเข้ามาหรือสะท้อนออกไป	27
1.2 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์	29
1.3 โครงสร้างผลึกของโลหะทั้งสแตนออกไซด์	33
1.4 การเคลื่อนตัวของไอออนเข้าสู่ชั้นอิเล็กทรอนิกส์เมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับระบบ	34
1.5 (a) หน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ (Li, Na)WO <sub>3</sub> และ (b) HWO <sub>3</sub>	35
1.6 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่าง 2 อะตอมของโลหะ	36
1.7 (a) โครงสร้างทางเคมีของกราฟีนออกไซด์ และ (b) แผ่นกราฟีนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิสต์	37
1.8 ลักษณะผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์	40
1.9 ยูนิตเซลล์ออกตะฮีดรอน MoO <sub>6</sub>	41
1.10 เฟสไดอะแกรมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์	41
1.11 โครงสร้างออร์โธรอมบิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Orthorhombic $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> )	41
1.12 โครงสร้างโมโนคลินิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Monoclinic $\beta$ -MoO <sub>3</sub> )	42
1.13 โครงสร้างเฮกซะโกนอลของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Hexagonal h-MoO <sub>3</sub> )	42
1.14 กลไกการจัดเรียงตัวของทั้งสแตนไตรออกไซด์รูปร่างแท่งระดับนาโนลงบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด ITO	50
1.15 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มอนุภาคแท่งนาโนของทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (A) ที่กำลังขยายต่ำ และ (B) ที่กำลังขยายสูง	51
1.16 การเปลี่ยนสีของฟิล์มจากอนุภาคทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆโดยใช้ลิเทียมเปอร์คลอไรด์ (Lithium perchlorate, LiClO <sub>4</sub> ) ในโพรพิลีนคาร์บอเนต (Propylene carbonate) เป็นอิเล็กทรอนิกส์ (A) ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ (B) สภาวะเปลี่ยนสีที่ -1.0 V (C) สภาวะเปลี่ยนสีที่ -2.0 V (D) สภาวะเปลี่ยนสีที่ -3.0 V และ (E) สภาวะจางสีที่ 3.0 V	51
1.17 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มจากอนุภาคทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่มีรูปร่างแท่งระดับนาโน (A) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิสูง (100 °C) (B) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิห้อง) (C) ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยต่ำ (0.1 mg/mL) และ (D) ใช้ทองแดง (Cu) เป็นวัสดุพื้น	52
1.18 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มจากอนุภาคผง W <sub>18</sub> O <sub>49</sub> ที่กระจายตัวในตัวกลางต่างๆ (a) อะซิโตน (b) เอทานอล (c) น้ำ และ (d) ฟิล์มจากอนุภาคผง WO <sub>3</sub> ที่มีรูปร่างแท่งระดับนาโนโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง	53
1.19 กระบวนการโซล-เจล	54
1.20 กลไกของความเสถียรเนื่องจากไฟฟ้าสถิตและความเสถียรเนื่องจากพอลิเมอร์	55
1.21 การเคลือบฟิล์มแบบจุ่ม	58

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
1.22 กระบวนการจุ่มแบบต่อเนื่องซึ่งเกิดรูปแบบการไหลตัวของของเหลว	59
1.23 โครงสร้างผลึกของลิเทียมโมลิบเดต	64
1.24 ลักษณะสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	64
1.25 ลักษณะสีของทั้งสแตนท์ออกไซด์สำหรับงานตัวอักษรแสดงผลในสภาวะจางสีและเกิดสี	67
1.26 ลักษณะสีของลวดนาโน $\text{Co}_3\text{O}_4$ ในสภาวะเกิดสีและจางสี	67
2.1 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) ชนิดต่างๆ	76
2.2 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ	77
2.3 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ	78
2.4 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่ pH ต่างๆ	79
2.5 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างกัน	80
2.6 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนท์ที่ความเข้มข้นต่างๆด้วยกระบวนการตกตะกอน	81
2.7 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์-โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	82
2.8 แผนภูมิการเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดินัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลตด้วยกระบวนการโซล-เจล	84
2.9 แผนภูมิการเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดินัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลตด้วยกระบวนการโซล-เจล	85
2.10 การเตรียมวัสดุผสมกระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์	86
2.11 ขั้นตอนการเตรียมโซลทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์	88
2.12 ขั้นตอนการเตรียมโซลทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดต	88
2.13 ค่าโครมา (Chroma index) ของสีในระบบ Hunter Lab	97
3.1 ร้อยละผลผลิตของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	102
3.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	103
3.3 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย $\times 5,000$ และ $20,000$ เท่าของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ (a) (b) $55^\circ\text{C}$ (c) (d) $65^\circ\text{C}$ (e) (f) $75^\circ\text{C}$ และ (g) (h) $85^\circ\text{C}$	105
3.4 ภาพถ่าย TEM ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ $85^\circ\text{C}$	106

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5 FT-IR สเปกตรัมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	107
3.6 XPS สเปกตรัมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C (a) Mo3d (b) O1s และ (c) C1s	108
3.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	109
3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	110
3.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ	111
3.10 ค่าศักย์ซีต้าของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C ที่แขวนลอยในน้ำกลั่นที่ค่า pH ต่างๆ	112
3.11 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	113
3.12 ภาพถ่ายของผงโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 85°C ด้วยกระบวนการตกตะกอน (a) ก่อนรับแสงยูวี และ (b) หลังรับแสงยูวี 90 วัตต์เป็นเวลา 360 นาที	114
3.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	115
3.14 TGA เทอร์โมแกรมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยไม่เผาแคลไซน์	117
3.15 DTA เทอร์โมแกรมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยไม่เผาแคลไซน์	118
3.16 ภาพถ่าย SEM ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C และ (e) (f) 500°C	119
3.17 ภาพถ่าย TEM ของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C	120
3.18 กลไกการเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	121
3.19 FT-IR สเปกตรัมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	122
3.20 XPS สเปกตรัมของโพลีบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C (a) Mo3d (b) O1s และ (c) C1s	124



## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.21 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	125
3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	126
3.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ	126
3.24 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	127
3.25 ภาพถ่ายของผงโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที่	129
3.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	131
3.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	131
3.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	132
3.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	132
3.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	133
3.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	133
3.32 ภาพถ่าย SEM ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v	136
3.33 ภาพถ่าย SEM ของโพลิบดัดน้ำมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v	137

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.34 ภาพถ่าย SEM ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v	139
3.35 ภาพถ่าย SEM ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v	140
3.36 ภาพถ่าย SEM ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	141
3.37 ภาพถ่าย SEM ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	141
3.38 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	144
3.39 DTA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	144
3.40 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	145
3.41 DTA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	145
3.42 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	146
3.43 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	146
3.44 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอม-โมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	147
3.45 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	147
3.46 DTA เทอร์โมแกรมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร	148

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.47 FT-IR สเปกตรัมของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันเป็นสารเพิ่มความเสถียร	150
3.48 FT-IR สเปกตรัมของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) และไทโอยูเรีย (Thiourea) เป็นสารเพิ่มความเสถียร	150
3.49 FT-IR สเปกตรัมของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียร	151
3.50 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	152
3.51 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	153
3.52 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	153
3.53 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	154
3.54 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	154
3.55 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	155
3.56 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	155
3.57 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	156
3.58 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	156
3.59 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิติน้ำนมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	157

### รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.60 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	157
3.61 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	158
3.62 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	158
3.63 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	159
3.64 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	159
3.65 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	160
3.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	160
3.67 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร	161
3.68 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	164
3.69 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	165
3.70 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	165
3.71 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	166

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.72 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	166
3.73 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	167
3.74 กลไกของสารเพิ่มความเสถียรที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์	167
3.75 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 10 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	169
3.76 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 10 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	169
3.77 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	170
3.78 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	170
3.79 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	171
3.80 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v	171
3.81 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	173
3.82 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) (b) 0.1 M (c) (d) 0.2 M และ (e) (f) 0.3 M	175
3.83 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	176

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.84 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	177
3.85 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ	177
3.86 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) และภาพถ่ายของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	179
3.87 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	180
3.88 (a) ยูนิตเซลล์ของ $\text{Mo}_4\text{O}_{18}$ (b) โครงสร้างที่เกิดการรวมกันในแนวตั้งเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างออร์โท-รอมบิก และ (c) โครงสร้างผลึกของ $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	181
3.89 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0	183
3.90 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH 5.0	184
3.91 ภาพถ่าย SEM ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ (a) (b) pH 5.0 (c) (d) pH 3.0 (e) (f) pH 2.0 (g) (h) pH 1.5 และ (i) (j) pH 1.0	185
3.92 FT-IR สเปกตรัมของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	186
3.93 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	187
3.94 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	188
3.95 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ	188
3.96 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิมไตรออกไซด์และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	190

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.97 ภาพถ่ายของผงแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกแอซิดและโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ หลังการรับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ	191
3.98 ค่าการส่องผ่านแสง (Transmittance) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกแอซิดและโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน ก่อนและหลังการรับแสงยูวีที่เวลา 360 นาที	192
3.99 ไซคลิกโวลแทมโกรมของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน	193
3.100 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	195
3.101 ภาพถ่าย SEM ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน (a) (b) น้ำกลั่น และ (c) (d) เอทานอล	196
3.102 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	197
3.103 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	198
3.104 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน	199
3.105 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) และภาพถ่ายของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	200
3.106 กลไกของเอทานอลที่ช่วยในการเปลี่ยนสีของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ (a) การดูดซับของเอทานอลบนผิวของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ก่อนฉายแสงยูวี และ (b) การสลายตัวของโมเลกุลเอทานอลที่ดูดซับบนผิวโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ภายใต้การฉายแสงยูวี	201
3.107 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ	202
3.108 ภาพถ่าย SEM ของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ (a) 0 mol% (b) 1 mol% (c) 3 mol% (d) 5 mol% และ (e) 10 mol%	206
3.109 EDS mapping ลักษณะการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol%	207
3.110 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol%	208
3.111 FT-IR สเปกตรัมของโพลีไดนิทริกไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างกัน	210

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.112 XPS สเปกตรัมแบบ Survey ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณ 10 mol%	211
3.113 XPS สเปกตรัมแบบ High resolution ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณ 10 mol% (a) Mo3d (b) O1s (c) W4f (d) C1s และ (e) N1s	212
3.114 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ	213
3.115 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนที่ปริมาณต่างๆ	214
3.116 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนที่ปริมาณต่างๆ	214
3.117 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนที่ปริมาณต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ	216
3.118 (a) กลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทน และ (b) ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์และแถบนำของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และทังสเทนไตรออกไซด์	217
3.119 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ หลังรับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ	218
3.120 แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิตกตะกอนกับปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ ณ สัดส่วนทังสเทนไตรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 100, 80 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM และ WM ตามลำดับ	220
3.121 การวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ (a) 70 องศาเซลเซียส และ (b) 85 องศาเซลเซียส	221
3.122 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ณ สัดส่วนทังสเทนไตรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 100, 80, 70, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ	223
3.123 ภาพถ่ายวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่ปริมาณของทังสเทนไตรออกไซด์แตกต่างกัน คือ 100, 80, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง (a) W, (b) 8WM (c) 6WM และ(d) WM ตามลำดับ	223
3.124 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ที่มีทังสเทนไตรออกไซด์สัดส่วนแตกต่างกัน คือ 100, 80, 70, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ	224



## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.125 ช่องว่างในผลึกวิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ $E$ (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ณ สัดส่วนต่างๆ กัน	225
3.126 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีน-ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm	228
3.127 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจือรีดิวซ์กราฟีน-ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ (c) 20 และ (d) 40 ppm (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ (f) EDX วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm	229
3.128 ค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm	230
3.129 แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีน-ออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm และ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดร-ออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm	232
3.130 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ $E$ (อิเล็กตรอนโวลต์) วิเคราะห์ปริมาณช่องว่างภายใน โครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดร-ออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น แตกต่างกัน	232
3.131 ค่าการนำไฟฟ้าของ (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีน-ออกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	234
3.132 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมระหว่างฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที	236
3.133 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที	237

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.134 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะของวัสดุผสมก่อนฉายแสง (สีดำ) และหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (สีแดง) (a) วัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) วัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวคอกกราไฟท์ 20 ppm	239
3.135 ภาพถ่ายวัสดุผสมเจอร์มิวคอกกราไฟท์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตรา-ไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืด 1,440 นาที	240
3.136 ภาพถ่ายฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที ของวัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวคอกกราไฟท์ 20 ppm ถูกทำให้กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเทียบกับเนื้อพอลิเมอร์	242
3.137 ค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 นาโนเมตร ในตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมวัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวคอกกราไฟท์ 20 ppm ที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน	242
3.138 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยวิธีที่แตกต่างกัน (a) เก็บไว้ในที่มืด หรือ (b) ให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	245
3.139 (a) การเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ ฟิล์มวัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโพลีบิโตนีไมด์-ไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวคอกกราไฟท์ 20 ppm ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืด และ (b) ประสิทธิภาพเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มวัสดุผสมด้วยการทดสอบฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มืดซ้ำๆ	246
3.140 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมสูตรต่างๆ ที่ถูกทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส	248
3.141 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในสูตรต่างๆ กัน เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ (a) 60 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส	249
3.142 ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมเจอร์มิวคอกกราไฟท์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตรา-ไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับเป็นเวลา 360 นาที ด้วยความร้อน 80 องศาเซลเซียส	250

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.143 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์- ทังสแตนไตรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที แล้วให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที	252
3.144 การเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 7:00 น.-18:00 น. ฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัม ไตรออกไซด์-ทังสแตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทังสแตนไตรออกไซด์- โพลิบิตินัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และฟิล์ม วัสดุผสมทังสแตนไตรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm	253
3.145 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์-ทังสแตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์-ทังสแตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์ 20 นาที แล้วให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	254
3.146 กราฟ XRD แสดงโครงสร้างฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสแตนไตรออกไซด์ ที่สัดส่วนทังสแตนไตรออกไซด์แตกต่างกัน คือ (a) 0 (b) 1 (c) 5 (d) 10 (e) 30 และ (f) 50 เปอร์เซ็นต์โมล ตามลำดับ	255
3.147 เทคนิค XPS ของฟิล์ม (a) และ (b) วัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสแตน ไตรออกไซด์ที่สัดส่วนทังสแตนไตรออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล และ (c) และ (d) โพลิบิตินัมไตรออกไซด์	256
3.148 เทคนิค EDX ศึกษากระจายตัวของทังสแตนไตรออกไซด์ใน (a) ฟิล์มวัสดุผสมโพลิบิตินัม ไตรออกไซด์ร่วมกับทังสแตนไตรออกไซด์สัดส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โมล และ (b) ฟิล์มโพลิบิตินัมไตรออกไซด์	257
3.149 (a) กราฟ Cyclic voltammetry ของฟิล์ม $WO_3/MoO_3$ ที่สัดส่วน $WO_3$ แตกต่างกัน คือ 100, 1, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมล และ (b) กราฟ Cyclic voltammetry ของฟิล์ม $WO_3/MoO_3$ ที่สัดส่วน $WO_3$ 10 เปอร์เซ็นต์โมล ทดสอบ 10 รอบ	259
3.150 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกของวัสดุผสมโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ ร่วมกับทังสแตนไตรออกไซด์ก่อนและหลังการเปลี่ยนสีในช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 300 ถึง 800 นาโนเมตร	261
3.151 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไฮบริดโพลิบิตินัมออกไซด์-ทังสแตนไตรออกไซด์โดย ไม่ใช้เทมเพลตและอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ที่ปริมาณโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ต่างๆ	262
3.152 การฝังปนของผลึกทังสแตนไตรออกไซด์ระดับนาโนในทังสแตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างอัญฐาน	263

### รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.153 รามานสเปกโตรสโกปีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> -95% WO <sub>3</sub> โดย ใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C	264
3.154 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้เทมเพลตชนิดอ่อน ที่อัตราส่วนต่างๆ (a) (b) Pristine WO <sub>3</sub> (c) (d) 5% MoO <sub>3</sub> :95% WO <sub>3</sub> (e) (f) 10% MoO <sub>3</sub> :90% WO <sub>3</sub> และ (g) EDS spectrum ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 10%MoO <sub>3</sub> -90% WO <sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้เทมเพลต	267
3.155 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> : 95% WO <sub>3</sub> โดยไม่ใช้เทมเพลต ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างกัน (a) 300°C และ (b) 400°C	268
3.156 ภาพถ่าย AFM 2D และ 3D ของพื้นผิวฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> : 95% WO <sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2 %w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C	270
3.157 ภาพถ่าย AFM 2D และ 3D ของพื้นผิวฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO <sub>3</sub> : 95% WO <sub>3</sub> 2 %w/v ในการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0% w/v (b) 2% w/v (c) 10% w/v และ (d) 20% w/v	271
3.158 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ไม่ใช้เทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ที่ปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่างๆ	272
3.159 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO <sub>3</sub> -95%WO <sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ อบอ่อนต่างๆ (a) ไม่ใช้เทมเพลต และ (b) ใช้เทมเพลต 2% w/v	275
3.160 โมดูละชั้นเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์- ทังสเทนไตรออกไซด์ อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้เทมเพลตที่อัตราส่วนต่างๆ (a) Pristine WO <sub>3</sub> (b) 5% MoO <sub>3</sub> :95% WO <sub>3</sub> และ (c) 10% MoO <sub>3</sub> :90% WO <sub>3</sub>	278
3.161 การส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ อบอ่อนที่ อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้เทมเพลต ที่อัตราส่วนต่างๆ (a) Pristine WO <sub>3</sub> (b) 5% MoO <sub>3</sub> :95% WO <sub>3</sub> และ (c) 10% MoO <sub>3</sub> :90% WO <sub>3</sub>	279
3.162 การส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 5%MoO <sub>3</sub> -95%WO <sub>3</sub> โดย ไม่ใช้เทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ (สีแดง: 200°C สีเขียว: 300°C สีดำ: 400°C เส้นทึบ: สภาวะจางสี และเส้นประ: สภาวะเปลี่ยนสี)	280

## รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.163 โมดูลเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO <sub>3</sub> -95%WO <sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0 %w/v (b) 2 %w/v (c) 10 %w/v และ (d) 20 %w/v	281
3.164 โมดูลเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO <sub>3</sub> -95%WO <sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a) 200°C (b) 400°C และ (c) 500°C	284
3.165 ภาพ AFM ของฟิล์มทั้งสแตนและฟิล์มทั้งสแตนเจือลิเทียมโมลิบเดต 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โมล	287
3.166 พีค XRD ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์และฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% (d) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 15 wt% และ (e) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 1 wt%	288
3.167 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต รูปบนเป็นพีคของทั้งสแตนไดรอกไซด์และพีคล่างเป็นพีคของลิเทียมโมลิบเดต	289
3.168 การทดสอบสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม	290
3.169 ลักษณะผิวของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% และ (c) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt%	291
3.170 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะผิวของฟิล์ม (a) ทั้งสแตนไดรอกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% และ (d) ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 15 wt%	291
3.171 พีค XRD ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์และฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดต (a) ทั้งสแตนไดรอกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt%	292
3.172 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% (a) สเปกตรัมรวมของธาตุที่พบ (b) สเปกตรัมของทั้งสแตน และ (c) สเปกตรัมของวานาเดียม	293
3.173 การทดสอบสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม	294

### รายการรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.174 ค่าการส่องผ่านของฟิล์ม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% และ (d) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 15 wt%	295
3.175 ลักษณะผิวของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.25 at% (c) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.50 at% และ (d) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.75 at%	296
3.176 พีค XRD ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ไม่เจือและเจือดีสโพรเซียม 0.25, 0.5 และ 0.75 at%	297
3.177 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของตัวอย่างฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือดีสโพรเซียม 0.5 at%	297
3.178 ค่าการส่องผ่านของฟิล์ม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.25 at% (c) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.50 at% และ (d) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดีสโพรเซียม 0.75 at%	298

## v. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ( รหัสข้อเสนอโครงการ 2558A11502068) ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านเทคโนโลยีเพื่อพลังงาน (CENE) และศูนย์ความเป็นเลิศด้านวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้งบประมาณอุดหนุนบางส่วนในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิพัฒน์ ชูโต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุญาตให้ใช้ห้องปฏิบัติการเคมีไฟฟ้า และ Prof. Dr. Truong Vo-Van, Dr. Stefan Stoenescu and Dr. Simona Badilescu, Physics Department, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada สำหรับการอนุเคราะห์ให้นักศึกษาเข้าทำการวิจัยในห้องปฏิบัติการของสถาบัน

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์วิรัช ทวีปรีดา ที่ให้คำแนะนำเป็นอย่างดีและขอบคุณผู้ช่วยวิจัยดังนี้ ดร.ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์ นางสาวฐิตินันท์ อินแม่ นางสาวนิติดา อุตมารัตน์ และ นายเพชร รัตนกวินที่ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จ

รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีสง

ผู้วิจัย

## vi. บทคัดย่อ

จุดมุ่งหมายของการวิจัยนี้คือการพัฒนาฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกที่มีทั้งสแตนไดรออกไซด์เป็นองค์ประกอบ โดยเริ่มต้นได้สังเคราะห์ผงโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่เจือทั้งสแตนเปรียบเทียบกับโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ไม่เจือสารด้วยวิธีตกตะกอนเพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ (อุณหภูมิในการตกตะกอนและแคลไซน์ pH ชนิดตัวทำละลาย สารเพิ่มความเสถียร สารเจือและความเข้มข้นของสารตั้งต้น) ต่อสมบัติการเปลี่ยนสีหรือสมบัติโฟโตโครมิก เนื่องจากการเตรียมตัวอย่างและทดสอบในรูปอนุภาคจะทำได้ง่ายกว่าฟิล์ม พบว่าตัวแปรต่างๆดังกล่าวมีผลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีและสมบัติทางแสงของตัวอย่างที่เตรียมได้ เพราะสิ่งเหล่านี้มีอิทธิพลต่อโครงสร้างจุลภาค ขนาดและรูปร่างของอนุภาค ช่องว่างพลังงาน ตลอดจนตำหนิที่เกิดในโครงสร้าง ในการเจือสารทั้งสแตนไดรออกไซด์ในโมลิบดีนัมไดรออกไซด์จะแปรค่าปริมาณทั้งสแตนไดรออกไซด์ตั้งแต่ 1, 5, 10, 20, 30, 50, 80, 90 และ 95% พบว่าโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่เจือทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50% ให้สมบัติการเปลี่ยนสีที่ดี แต่ไม่สามารถเปลี่ยนสีกลับเองได้เมื่ออยู่ในที่มืด การเปลี่ยนสีกลับเองจะต้องใช้อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส หรือการเจือด้วยกราฟีนเล็กน้อย ดังนั้นจึงได้เตรียมเป็นฟิล์มบางของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ในสัดส่วนต่างๆ (0, 1, 5, 10, 30 และ 50%mol) เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยวิธีโซล-เจล และการจุ่มเคลือบ อบฟิล์มและเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, EDX, XPS, AFM, SEM และทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกและสมบัติทางแสงพบว่าฟิล์มโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ 10%mol ให้สมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีเมื่อเทียบกับสูตรอื่นๆเนื่องจากมีตำหนิในโครงสร้างมากและเป็นโครงสร้างผสมระหว่างออสซิลลูมและเฮกซะโกนอลโดยมีสัดส่วนของโครงสร้าง -ออสซิลลูมมากกว่าจึงทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่อิเล็กตรอนสูง แต่อย่างไรก็ตามสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มชนิดนี้ไม่เสถียรและมีค่าความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของสภาวะการจางสีและสภาวะมีสีน้อย เนื่องจากฟิล์มที่มีโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ผสมอยู่มากจะมีสีฟ้าแทนที่จะเป็นสีใสเช่นเดียวกับฟิล์มที่มีโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ต่ำๆ จึงได้พัฒนาฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ผสมอยู่ในฟิล์มน้อยลง (0-10% MoO<sub>3</sub>) พบว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ผสมอยู่ 5% และเตรียมโดยใช้เทมเพลตมีประสิทธิภาพและเสถียรภาพของสมบัติอิเล็กโทรโครมิกสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีทั้งสแตนไดรออกไซด์ผสมอยู่ 10% และฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมโมลิเบต ลิเทียมวานาเดต หรือดิสโพรเซียม



## Abstract

The purpose of this research is to develop electrochromic films containing tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ). Firstly, molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) powders doped and undoped with  $\text{WO}_3$  were synthesized by facile precipitation method in order to investigate the influence of various variables such as precipitation and calcination temperatures, pH, type of solvent, capping and doping agents and the starting materials concentration on photochromic properties. It was found that these variables had effects on microstructure, size and shape of the synthesized particles, energy band gap and defects in their structures.  $\text{WO}_3$  doped  $\text{MoO}_3$  at varied concentrations (1,5, 10,20, 30, 80, 90 and 95%) were studied and found that 50%  $\text{WO}_3$  mixing sample showed high photochromic performance. However, this sample had poor ability to reverse. The blue color could be turned back by heating the sample at the temperature between 60-80 °C or doping with small amount of reduced graphene oxide. Therefore, thin films of  $\text{MoO}_3$  mixed with various  $\text{WO}_3$  concentrations were prepared by sol-gel and coated on ITO glass by dipping method. From the characterization with XRD, EDX, XPS, AFM, SEM, etc. and the optical and electrochromic performance tests, it was apparent that  $\text{MoO}_3$  with 10%mol  $\text{WO}_3$  exhibited high electrochromic property due to its a large amount of defects in an amorphous structure and high diffusion coefficient of electrons on the film. However, its electrochromic stability and color modulation were very low due to its amorphous structure and high  $\text{MoO}_3$  containing film that affects on blue color of film instead of a transparent one. Therefore, Tungsten trioxide films mixed with lower  $\text{MoO}_3$  concentrations (0-10 %mol  $\text{MoO}_3$ ) were finally developed. It was found that  $\text{WO}_3$  films with 5 %mol  $\text{MoO}_3$  prepared by using copolymer template exhibited high electrochromic performance and stability compared to those  $\text{WO}_3$  films with 10%mol  $\text{MoO}_3$  and  $\text{WO}_3$  films doped with lithium molybdate ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), lithium vanadate ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ) or dysprosium (Dy).

## บทที่ 1

### บทนำ

ในปัจจุบันสถาปัตยกรรมอาคารบ้านเรือน ตึก สำนักงาน และสิ่งก่อสร้างอื่นๆ รวมทั้งอุตสาหกรรมยานยนต์ มักนำกระจก หรือแก้วมาใช้เป็นส่วนประกอบสำคัญ เช่น ประตู และหน้าต่าง ด้วยสมบัติที่พิเศษของกระจก คือ มีความโปร่งแสง โปร่งใส ติดตั้งง่าย สะดวก รวดเร็ว และมีน้ำหนักเบากว่าผนังซีเมนต์ และสามารถตัดแต่งเป็นรูปร่างต่างๆ ได้ เพื่อเพิ่มความสวยงาม แต่ข้อเสีย คือ กระจกไม่สามารถระบายอากาศได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องติดตั้งเครื่องปรับอากาศภายในอาคาร ทำให้สิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างมาก นักวิจัยจึงได้พยายามคิดค้นหาวิธีการผลิตวัสดุโปร่งแสง และโปร่งใสที่สามารถสะท้อนคลื่นความร้อนได้ดี และสามารถควบคุมระดับความเข้มแสงในช่วงที่ตามองเห็น กระจกที่มีความสามารถดังกล่าว นั้นคือ กระจกอัจฉริยะ (Smart glass) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ช่วยประหยัด และใช้พลังงานที่มีอยู่อย่างคุ้มค่ามากยิ่งขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากกระจกมีความพิเศษที่สามารถควบคุมปริมาณแสง และความร้อนที่ส่งผ่านกระจกได้โดยการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้าที่สิ้นเปลืองไฟต่ำ ดังนั้นจึงมีการนำไปพัฒนาประยุกต์ใช้ทำเป็นกระจกในหน้าต่างอัจฉริยะสำหรับกระจกอาคารบ้านเรือน หรือยานพาหนะ เพื่อป้องกันหรือสะท้อนความร้อน และสามารถปรับปริมาณแสงสว่างและความร้อนที่ผ่านเข้าสู่ภายในอาคารได้อย่างเหมาะสม ซึ่งจะช่วยให้สามารถจัดการเรื่องการใช้พลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น และถือเป็นการอนุรักษ์พลังงานอีกทางหนึ่งด้วย

เมื่อแสงอาทิตย์ส่องผ่านกระจกเข้ามาจะมีรังสีความร้อนอินฟราเรด (Infrared, IR) ทำให้อาคารบ้านเรือนมีอุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นจึงมีการเคลือบฟิล์มบางบนกระจก ทำให้กระจกมีสมบัติที่ยอมให้คลื่นในช่วงที่ตามองเห็นผ่านเข้ามาได้ ในขณะที่เดียวกันก็สะท้อนคลื่นความร้อนออกสู่นอกอาคารโดยปริมาณความสว่างของแสงที่ผ่านเข้ามาในอาคารอยู่ในระดับที่เพียงพอ สามารถปรับให้กระจกใสได้เมื่ออากาศสลัว ๆ แต่สามารถปรับให้แสงเข้าน้อยลงและสะท้อนคลื่นความร้อนได้เมื่อมีอากาศร้อนและอุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงมีการคิดค้นสารเพื่อใช้กับกระจกอัจฉริยะที่อาศัยการกระตุ้นสารเหล่านั้นด้วยไฟฟ้า หรือเรียกว่า อิเล็กโทรโครมิก (Electrochromic) สารอิเล็กโทรโครมิกสามารถเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้ เช่น จากสีใสเป็นสีฟ้าเมื่อกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้าที่เหมาะสม และเปลี่ยนกลับจากสีฟ้าเป็นสีใสเมื่อทำการปิดสวิตช์ไฟ สารอิเล็กโทรโครมิกกำลังเป็นที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติเด่น ดังนี้คือ การส่องผ่านในช่วงที่ตามองเห็นได้ในสภาวะโปร่งแสง (Bleaching) ประมาณ 50-70% และในสภาวะเกิดสี (Coloring) ประมาณ 10-20% ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำประมาณ 1-5 โวลต์ มีอายุและรอบการใช้งานที่ยาวนาน สามารถคงสภาพได้นาน 12-48 ชั่วโมง มีความคมชัด และสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง สามารถผลิตเป็นขนาดใหญ่ได้

จากสมบัติดังกล่าวจึงมีการนำฟิล์มบางของอิเล็กโทรโครมิกมาใช้ทำเป็นหน้าต่างหรืออุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ตัวอย่างเช่น กระจกสำหรับอาคาร กระจกมองหลังรถยนต์ แว่นกันแสง และอุปกรณ์แสดงผล เป็นต้น นอกจากนี้อุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกยังสามารถช่วยส่งเสริม และเพิ่มประสิทธิภาพ

ทางด้านการผลิตในอุตสาหกรรมกระจกเพื่อเพิ่มมูลค่าแก้วทุติย และนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ นอกจากนี้ยังสามารถช่วยลดการนำเข้านี้เนื่องจากอุตสาหกรรมกระจกเป็นอุตสาหกรรมทดแทนการนำเข้าได้



รูปที่ 1.1 กระจกแบบอิเล็กทรอนิกส์ที่ยอมให้บางสีของแสงผ่านเข้ามาหรือสะท้อนออกไป

([http://marketplace.yet2.com/app/insight/techofweek/38644: 3/6/2556](http://marketplace.yet2.com/app/insight/techofweek/38644:3/6/2556))

เป็นที่ทราบกันว่าประสิทธิภาพของกระจกระบบนี้ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ นอกจากชนิดแล้วยังต้องคำนึงถึงความไวในการเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค รูปร่างและพื้นที่ผิวเป็นสำคัญ ขนาดอนุภาคยิ่งเล็กยิ่งดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการเลือกชนิดของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์และสังเคราะห์ให้ได้ขนาดอนุภาคระดับนาโน ตลอดจนศึกษาการเคลือบฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนสีโดยการกระตุ้นด้วยไฟฟ้า ศึกษาสมบัติทางแสง ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางที่สังเคราะห์เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระจก ซึ่งช่วยในการควบคุมปริมาณความร้อนจากภายนอกและช่วยประหยัดพลังงาน

### 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.1.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มบางทั้งสแตนด์ออลไซด์ และทั้งสแตนด์ออลไซด์ที่เจือสารอื่นๆ เพื่อใช้เป็นฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์

1.1.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติอื่น ๆ ของทั้งสแตนด์ออลไซด์ และทั้งสแตนด์ออลไซด์ที่เจือสารอื่นๆ ในภาวะโปร่งใสและเกิดสี โดยทำการศึกษาความสัมพันธ์สภาวะในการเตรียมฟิล์มบางที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์มที่ได้

1.1.3 เพื่อเป็นแนวทางพื้นฐานในการประดิษฐ์ฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์

### 1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.2.1 ศึกษาวิธีเตรียมฟิล์มบางทั้งสแตนด์ออลไซด์ และทั้งสแตนด์ออลไซด์ที่เจือสารอื่นๆ เช่น โมลิบดีนัม ไตรออกไซด์ หรือ ลิเทียมโมลิบเดต หรือ ลิเทียมวานาเดต หรือ กราฟีน

1.2.2 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ของกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารเริ่มต้น

1.2.3 ศึกษากระบวนการเคลือบฟิล์ม เช่น วิธีโซล-เจล หรือ วิธีอื่นๆ

1.2.4 ศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น SEM, TEM, EDX, XPS และ XRD ทดสอบสมบัติทางแสงและสมบัติอื่น ๆ ของฟิล์มทั้งสแตนด์ออลในสภาวะเกิดสีและจางสี

1.2.5 ศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางแสงกับตัวแปรต่างๆ ในการเตรียมฟิล์มบาง

### 1.3 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมและทดสอบฟิล์มบางอิเล็กโทรโครมิกโดยการกระตุ้นด้วยไฟฟ้า สำหรับใช้งานในวัสดุอิเล็กโทรโครมิก เช่น กระจกอาคารบ้านเรือน โดยเมื่อไม่ได้จ่ายแรงดันไฟฟ้าให้กระจกจะโปร่งแสง เพราะไม่มีปฏิกิริยาเคมีที่จะส่งถ่ายหรือรับเอาประจุไฟฟ้าระหว่างกันของส่วนประกอบภายในแสงจึงสามารถผ่านกระจกได้หมด แต่เมื่อมีการจ่ายแรงดันไฟฟ้าเข้าไป กระจกจะกลายเป็นทึบแสง เพราะมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้น โดยประจุไฟฟ้าทั้งบวกและลบจะเข้ามาอัดแน่นและเก็บไว้ที่ชั้นของอิเล็กโทรโครมิก จึงเป็นการดูดซับแสงให้ผ่านออกไปและสะท้อนแสงบางสีให้กลับออกมา เช่น ฟิล์มบาง  $WO_3/MoO_3$  ที่มี  $MoO_3$  8 % โดยน้ำหนัก เมื่อ  $WO_3$  หรือ  $MoO_3$  ได้รับแสงจะเกิดการเปลี่ยนสีโดย  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  หรือ  $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$  หรือ  $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$  ซึ่งต้องการพลังงานกระตุ้น 1.4, 1.5 และ 2.13 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ หรือระบบของเกลือ  $AgCl$  เมื่อได้รับแสงความเข้มสูงจะถูกเปลี่ยนจากรูปเกลือกลายเป็นโลหะเงินซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนทำให้สีของฟิล์มเปลี่ยนทึบขึ้น เป็นต้น และการกระตุ้นด้วยไฟฟ้านั้นวัสดุที่นิยมใช้จะเป็นออกไซด์ของโลหะกลุ่มแทรนซิชัน และเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาเมื่อได้รับแรงดัน โดยแต่ชนิดของโลหะใช้ให้สีที่แตกต่างกันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับรูปแบบ โครงสร้าง สถานะ และความเป็นผลึก เป็นต้น

### 1.4 การทบทวนวรรณกรรม/ สารสนเทศที่เกี่ยวข้อง

#### 1.4.1 ปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิก

ปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิก เป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับไฟฟ้า (Electric) และการเปลี่ยนสี (Chromic) คือ เมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าหรือจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิก ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีในช่วงที่ตามองเห็นได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical reaction) ซึ่งวัสดุที่มีสมบัติทางอิเล็กโทรโครมิกเป็นได้ทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ การเปลี่ยนสีของวัสดุด้วยปฏิกิริยาอิเล็กโทรเคมีคัลเป็นที่รู้จักกันในปี ค.ศ. 1930 ซึ่งมีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านได้ศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิก เช่น Brimm และคณะ (1951) ได้นำโซเดียมทังสเตนบรอนซ์ ( $Na_xWO_3$ ) มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทางเคมี พบว่าสมบัติทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับสีของสารดังกล่าว ในเวลาต่อมา Shulman และ Compton (1963) ว่าหากมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าเข้าสู่สารประกอบอัลคาไลน์-ฮาไลด์ เช่น  $NaCl$  หรือ  $KCl$  ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะสามารถทำให้วัสดุเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนสีได้ โดยมีสีแดงและสีน้ำเงิน ตามลำดับ และหากกลับขั้วไฟฟ้าจะทำให้สีจางหายไป หลังจากนั้น Satyen (1995) ได้ศึกษาการเปลี่ยนสีของออกไซด์ของโลหะกลุ่มแทรนซิชัน เช่น  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$  และ  $V_2O_5$  ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งสามารถประดิษฐ์จอแสดงผลอิเล็กโทรโครมิกได้สำเร็จในปีเดียวกัน เขาได้ ศึกษาการเปลี่ยนสีของอะมอร์ฟัสทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) ที่อุณหภูมิห้อง โดยต่อริบายปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีไว้ว่าเกิดจากการใส่อิเล็กตรอนเข้าไปในวัสดุ และถูกจับที่ช่องว่างของออกซิเจนเกิดเป็นรูปแบบของ F-centers

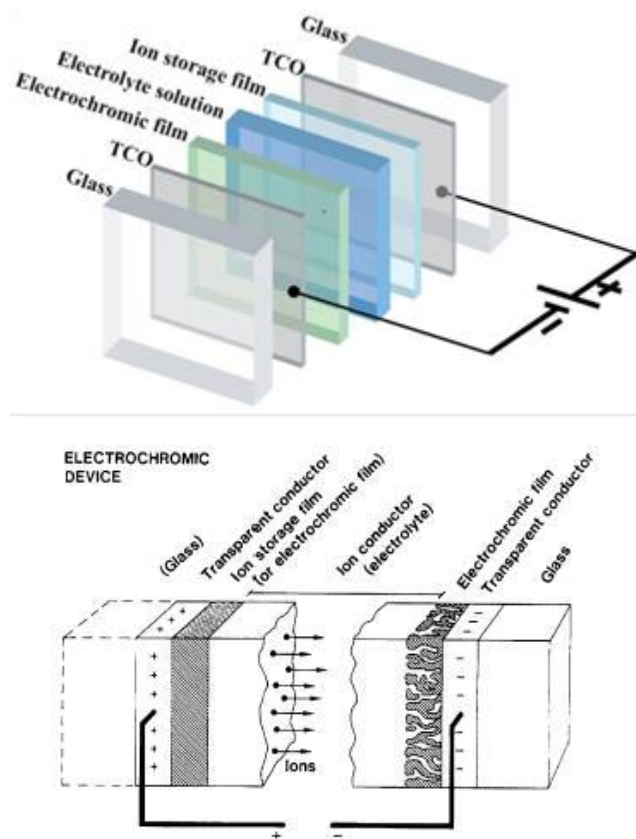
จากปรากฏการณ์ทางธรรมชาติของวัสดุอิเล็กโทรโครมิกดังกล่าวจึงเป็นที่มาของการนำไปประยุกต์ใช้ และผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกที่มีประโยชน์ต่อไป เช่น การนำไปทำจอแสดงผลที่มีความคมชัดสูง และกระจกอัจฉริยะ (Smart window) เป็นต้น

#### 1.4.2 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก

การเกิดสีเกิดจากการให้ศักย์ไฟฟ้าเพียงเล็กน้อยแก่วัสดุอิเล็กโทรโครมิก ผ่านวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรด และการเปลี่ยนสีกลับไปกลับมา เกิดจากการสลับขั้วแอโนดและแคโทดของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก มีส่วนประกอบเป็นชั้นๆ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 4 ส่วน ดังนี้

##### 1.4.2.1 วัสดุรองรับ (Substrate)

วัสดุรองรับใช้สำหรับรองรับระบบฟิล์มของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก ส่วนใหญ่เป็นวัสดุโปร่งใส เช่น พลาสติก หรือกระจก เป็นต้น



รูปที่ 1.2 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิก

(Granqvist et al., 1999)

##### 1.4.2.2 ตัวนำโปร่งใส (Transparent conductor)

ตัวนำโปร่งใสใช้สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้า (Electrode) ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้า เพื่อจ่ายกระแสและอิเล็กตรอนเข้าสู่ชั้นของอิเล็กโทรโครมิก เช่น ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และ อินเดียมทินออกไซด์ (ITO หรือ  $\text{In}_2\text{O}_3$  เติมสารเจือเป็น  $\text{SnO}_2$ )

### 1.4.2.3 วัสดุอิเล็กโทรโครมิก (Electrochromic material)

วัสดุอิเล็กโทรโครมิกที่นำมาใช้ต้องมีความสามารถในการเปลี่ยนสีได้เมื่อได้รับการจ่ายสนามไฟฟ้าและการจ่ายอิเล็กตรอน โดยสารที่นำมาใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิกมีทั้งชนิดที่เป็นสารอินทรีย์ (Organic) ได้แก่ ไวโอลเจน (Viologen) แลนทาไนด์ ฟิเอชทาโลไซยานีน (Lanthanide Phthalocyanine) และไพลาโซลีน (Pyrazoline) เป็นต้น แต่ไม่เป็นที่นิยมใช้ เนื่องจากมีวิธีการเตรียมที่ค่อนข้างยุ่งยาก และสารอนินทรีย์ (Inorganic) เช่น ส่วนมากนิยมใช้ออกไซด์ของโลหะในหมู่ทรานซิชัน ได้แก่ โมลิบดีนัมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3$ ) ทังสเตนออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และวานาเดียมออกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) เป็นต้น แต่วัสดุที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายที่สุด คือ  $\text{WO}_3$

### 1.4.2.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytes)

อิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนประกอบที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและเป็นทางผ่านของไอออนอยู่ในสถานะของเหลวหรือของแข็ง สำหรับที่เป็นของเหลว เช่น กรดซัลฟูริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ที่เป็นแหล่งกำเนิดของ  $\text{H}^+$  โซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) ที่เป็นแหล่งกำเนิดของ  $\text{Na}^+$  และลิเทียมเปอร์คลอเรต ( $\text{LiClO}_4$ ) ในตัวทำละลาย (เช่น อะซิโตนไนไตร,  $\text{CH}_3\text{CN}$  และอีซีโตน) ที่เป็นแหล่งกำเนิด  $\text{Li}^+$  ส่วนระบบที่เป็นของแข็งจะเรียกชั้นอิเล็กโทรไลต์นี้ว่า ไอออนคอนดักเตอร์ (Ion conductor) หรืออิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง (Solid electrolyte layer) ส่วนใหญ่ทำหน้าที่ผ่านไอออนไม่ได้ผลิตอิเล็กตรอน เช่น  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , และ  $\text{TiO}_2$  ซึ่งเป็นตัวผ่านของไอออน ได้แก่  $\text{H}^+$  และสารบางชนิดเป็นแหล่งกำเนิดไอออนด้วย ได้แก่  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  และ  $\text{LiI}$

### 1.4.2.5 ชั้นเก็บประจุ (Ion storage layer)

ชั้นเก็บประจุทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุและจ่ายไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิก สำหรับอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์ไม่ได้ผลิตไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิก และในกรณีที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์ผลิตไอออนให้กับชั้นอิเล็กโทรโครมิกแล้วจะเรียกว่า เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter Electrode) ซึ่งมีหน้าที่บังคับการไหลของกระแสหรือเป็นตัวตรวจสอบการไหลของกระแส เช่น  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5$

## 1.4.3 วัสดุที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรโครมิก

วัสดุที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรโครมิกจะต้องมีสมบัติที่สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้า มีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับรูปแบบ โครงสร้าง สถานะ โครงสร้างความเป็นผลึก และสัดส่วนทางเคมี ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

### 1.4.3.1 สารอินทรีย์

สารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันซึ่งเป็นที่นิยมในการศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิกมากที่สุด เช่น โมลิบดีนัม ทังสเตน ไทเทเนียม วาเนเดียม นิกเกิล ไทเทเนียม และอิริเดียม เป็นต้น เนื่องจากออกไซด์เหล่านี้มีสมบัติทางแสงที่ยอมให้แสงส่องผ่านได้ในขณะที่ตามองเห็นจึงทำให้มีความโปร่งใส และเมื่อมีการแทรกสอดของอะตอมอื่นจะมีการเปลี่ยนสีได้

### 1.4.3.2 สารอินทรีย์

สารอินทรีย์ยังไม่เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีความยุ่งยากในการเตรียมสาร เช่น ไวโอลเจนแลนทาไนด์ พิเอชทาโลไซยานีน และไพลาโซลีน เป็นต้น

รายงานสรุปผลวิธีการเตรียมชั้นอิเล็กโทรโครมิกประเภทต่างๆ ทั้งอนินทรีย์และสารอินทรีย์ แสดงดังตารางที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ แสดงให้เห็นการเปลี่ยนสีของชั้นอิเล็กโทรโครมิกซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้หลากหลายสีขึ้นอยู่กับประเภทของอิเล็กโทรโครมิก และจำนวนการแทรกตัวของไอออนเข้าสู่โครงสร้างของชั้นอิเล็กโทรโครมิก

**ตารางที่ 1.1** ระบบอิเล็กโทรโครมิกที่มีชั้นอิเล็กโทรโครมิกเป็นสารอนินทรีย์ และมีอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง (Carl *et al.*, 1984)

วัสดุที่ใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิก	วิธีการเตรียม	อิเล็กโทรไลต์	สีที่เปลี่ยนแปลง เกิดสี/จางสี	ไอออนบวก ที่แทรกตัว
a-WO <sub>3</sub>	Vacuum evaporation	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	ใส/น้ำเงิน	Ag <sup>+</sup>
a-WO <sub>3</sub>	Vacuum evaporation and sputtering	Na <sub>2</sub> O-8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ใส/น้ำเงิน	Na <sup>+</sup>
a-WO <sub>3</sub>	Vacuum evaporation and sputtering	Li <sub>3</sub> N	ใส/น้ำเงิน	Li <sup>+</sup>
IrO <sub>x</sub>	Anodization	PbSnF <sub>4</sub> , PbF <sub>2</sub>	ใส/น้ำเงิน-ดำ	F <sup>-</sup>
WO <sub>3</sub>	E-beam evaporation	ZrO <sub>2</sub>	ใส/น้ำเงิน	H <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	E-beam evaporation	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ใส/น้ำเงิน	H <sup>+</sup>
Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	Vacuum evaporation	Na <sub>2</sub> O-8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ขาว/น้ำเงิน	Na <sup>+</sup>
WO <sub>3</sub>	Vacuum evaporation	a-LiAlF <sub>4</sub>	ใส/น้ำเงิน	Li <sup>+</sup>

นอกจากโลหะที่กล่าวมาแล้ว (ตารางที่ 1.1) ยังมีออกไซด์ของโลหะอื่นๆ อีกหลายระบบ ที่แสดงการเปลี่ยนสีและกลไกการเกิดปฏิกิริยาของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิก แสดงดังตารางที่ 1.3

### 1.4.4 ทังสแตนออกไซด์ (WO<sub>3</sub>)

ออกไซด์ของโลหะกลุ่มแทรนซิชันบางตัวแสดงสมบัติการเป็นอิเล็กโทรโครมิก ทังสแตนออกไซด์เป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งในหมู่ VI-B ซึ่งแสดงสมบัติการเป็นอิเล็กโทรโครมิก และได้รับความสนใจมากที่สุด เพราะ

สามารถเกิดการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับความต่างศักย์ จึงนำไปทำเป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิกซึ่งเปลี่ยนสีได้ (ภาณุพงศ์ , 2005) สมบัติของทั้งสแตนออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 1.4 ทั้งสแตนออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างเป็นทั้งแบบ Hexagonal, Monoclinic และ Orthorhombic ซึ่งโครงสร้างในการสร้างพันธะเป็นแบบ  $\text{ReO}_3$  มีการจับพันธะของออกซิเจนร่วมกันในบริเวณมุมเป็น  $\text{WO}_6$  มีรูปแบบเป็น Octahedral โดยมี W อยู่ตรงกลาง แสดงดังรูปที่ 1.3

ตารางที่ 1.2 ระบบอิเล็กโทรโครมิกที่มีชั้นอิเล็กโทรโครมิกเป็นสารอินทรีย์ (Carl et al., 1984)

วัสดุที่ใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิก	วิธีการเตรียมทางเคมี	สีที่เปลี่ยนแปลงเกิดสี/จางสี
Pyrazoline	Dissolved	เหลือง/น้ำเงิน, เขียว
Diheptyl viologen dibromide	Dissolved	ใส/น้ำเงิน-ม่วง
Benzyl viologen	Dissolved	ใส/น้ำเงิน
Tetrathaifulvalence (TIF)	Spin cast	เหลืองอ่อน/เขียว, ม่วง
$\text{C}_6\text{Li}-\text{C}_2\text{Li}$	Dissolved	ดำ/น้ำเงิน, เขียว, เหลือง, ทอง

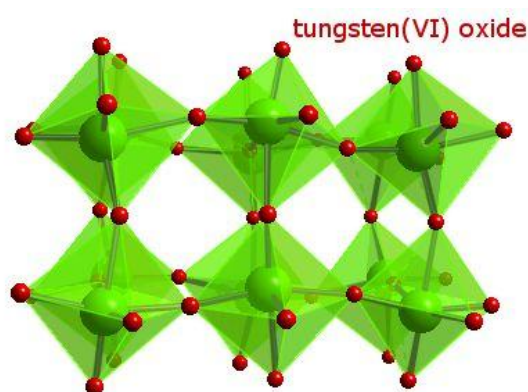
ตารางที่ 1.3 การเปลี่ยนสีและกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของฟิล์มออกไซด์ของโลหะเนื่องจากสมบัติอิเล็กโทรโครมิก (<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf>: 5/6/2556)

Metal Oxide	Reaction	Color Change
Cobalt Oxide	$3\text{CoO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Green $\rightarrow$ Brown
Indium Tin Oxide	$\text{In}_2\text{O}_3 + 2x(\text{Li}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{Li}_{2x}\text{In}^{\text{III}}_{(1-x)}\text{In}^{\text{I}}_x\text{O}_3$	Colorless $\rightarrow$ Pale blue
Iridium Oxide	$\text{Ir}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	Colorless $\rightarrow$ Blue/grey
Molybdenum Trioxide	$\text{MoO}_3 + x(\text{Li}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{Li}_x\text{MO}^{\text{VI}}_{(1-x)}\text{Mo}^{\text{V}}_x\text{O}_3$	Colorless $\rightarrow$ Blue
Nickel Oxide	$\text{NiO}_x\text{H}_y \rightarrow [\text{Ni}^{\text{II}}_{(1-z)}\text{Ni}^{\text{III}}_z]\text{O}_x\text{H}_{(y-z)} + z\text{H}^+ + z\text{e}^-$	Colorless $\rightarrow$ Brown/black
Tungsten Trioxide	$\text{WO}_3 + x(\text{Li}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{Li}_x\text{W}^{\text{VI}}_{(1-x)}\text{W}^{\text{V}}_x\text{O}_3$	Very pale blue $\rightarrow$ Blue
Vanadium Pentoxide	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + x(\text{Li}^+ + \text{e}^-)$	Very pale blue $\rightarrow$ (Brown/yellow)
Cerium Oxide	$\text{CeO}_2 + x(\text{Li}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{Li}_x\text{CeO}_2$	Yellow $\rightarrow$ Very pale
Manganese Oxide	$\text{MnO}_2 + z\text{e}^- + z\text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_{(2-z)}(\text{OH})$	Yellow $\rightarrow$ Brown
Niobium Pentoxide	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + x(\text{Li}^+ + \text{e}^-) \rightarrow \text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$	Colorless $\rightarrow$ Pale blue
Ruthenium Dioxide	$\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow$ $\frac{1}{2}(\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + \text{OH}^-$	(Blue/brown) $\rightarrow$ Black



ตารางที่ 1.4 สมบัติของโลหะทั้งสแตนออกไซด์ (ภาณพงศ์ บุญเพียร, 2005)

สูตรโครงสร้าง	WO <sub>3</sub>
ลักษณะโครงสร้าง	Hexagonal, Monoclinic และ Orthorhombic
น้ำหนักโมเลกุล	231.838
สี	เขียวอมเหลือง (Lemon yellow)
สถานะ	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว	1473°C
จุดเดือด	1837°C
ความหนาแน่น	7200 kg/m <sup>3</sup>
เลขออกซิเดชันของ W	+3, +4, +5 และ +6



รูปที่ 1.3 โครงสร้างผลึกของโลหะทั้งสแตนออกไซด์

([http://www.webelements.com/compounds/tungsten/tungsten\\_trioxide.html](http://www.webelements.com/compounds/tungsten/tungsten_trioxide.html): 3/6/56)

#### 1.4.5 หลักการทำงาน และกลไกการเกิดสีของอิเล็กโทรโครมิก

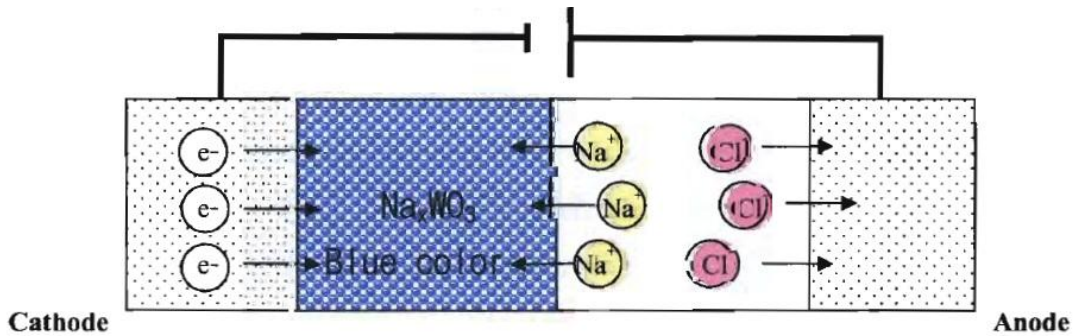
หลักการทำงานของสารเกิดปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิกเกิดขึ้นเมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้า ส่งผลให้มีการแทรกตัวของไอออนบวก (M<sup>+</sup>) และอิเล็กตรอน (e<sup>-</sup>) ภายในโครงสร้างของชั้น อิเล็กโทรโครมิก หรือเรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ที่ต้องอาศัยการเกิดดับเบิลอินเจกชัน (Double injection) โดยมีไอออนบวกเป็นโลหะอัลคาไลด์ หรือธาตุในหมู่ 1 วิ่งเข้าหาขั้วแคโทด (Cathodic) และอิเล็กตรอนวิ่งเข้าหาขั้วแอโนด (Anodic) ดังสมการที่ 1.1 และ 1.2 ตามลำดับ และแสดงดังรูปที่ 1.4



เมื่อ M<sup>+</sup> คือ H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> และ K<sup>+</sup> ส่วน A คือ โลหะแทรนซิชัน

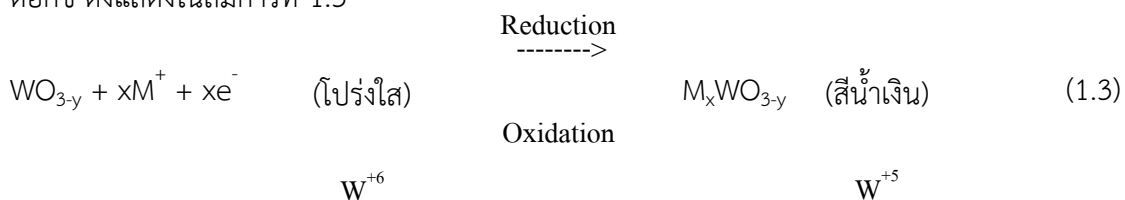


เมื่อ M<sup>-</sup> คือ H<sup>-</sup> และ OH<sup>-</sup> ส่วน A คือ โลหะแทรนซิชัน



รูปที่ 1.4 การเคลื่อนตัวของไอออนเข้าสู่ชั้นอิเล็กโทรโครมิกเมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับระบบ  
(สุปราณี โรจน์บัวทอง, 2004)

จากรูปที่ 1.4 ด้านขั้วแคโทด คือ ITO เคลือบอยู่บนแผ่นกระจก และฟิล์มบางทั้งสแตนด์บายและเคลือบทับอยู่บน ITO (ITO/WO<sub>3</sub>) จุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ส่วนด้านขั้วแอโนดเป็น ITO อีกด้านหนึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อให้ครบวงจร เมื่อมีการจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับระบบ ทำให้ อิเล็กโทรไลต์แตกตัว ซึ่ง NaCl จะแตกตัวได้เป็น Na<sup>+</sup> และ Cl<sup>-</sup> โดย Na<sup>+</sup> จะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแคโทดประกอบกับ ITO ที่เป็นขั้วแคโทดจะเกิดการผลึกอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด หากแต่อิเล็กตรอนดังกล่าวถูกชั้นอิเล็กโทรโครมิก นั่นคือ WO<sub>3</sub> จับอิเล็กตรอนไว้ทำให้เกิดปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิกขึ้น โดยการฉีดไอออนแบบดับเบิลอินเจกชัน ส่วน Cl<sup>-</sup> จะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วแอโนด ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน สามารถเขียนเป็นสมการรีดอกซ์ ดังแสดงในสมการที่ 1.3



โดยที่  
 WO<sub>3-y</sub> คือ ทั้งสแตนด์บายในสภาวะโปร่งใส (สีเหลืองอ่อน)  
 M<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub> คือ ทั้งสแตนด์บายในสภาวะการเกิดสี (สีน้ำเงิน)  
 M<sup>+</sup> คือ ไอออนของ H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> หรือ K<sup>+</sup>  
 x คือ ปริมาณของไอออนที่ฉีดเข้าไปในทั้งสแตนด์  
 y คือ ปริมาณที่แสดงการขาดออกซิเจน

ถ้าปฏิกิริยาไปทางขวา เรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่บริเวณขั้วไฟฟ้า ITO/WO<sub>3</sub> ทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด เนื่องจากทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน ประกอบกับการแทรกตัวของโลหะอัลคาไลน์เข้าสู่โครงสร้าง ส่งผลให้ทั้งสแตนด์ที่มีเลขออกซิเดชัน W<sup>+6</sup> เปลี่ยนเป็น W<sup>+5</sup> เรียกว่าทั้งสแตนด์บรอนซ์ ทำให้ฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน และหากกลับขั้วของแรงดันไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดการดึงประจุออกจากชั้นอิเล็กโทรโครมิกหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้สีของวัสดุกลับมาโปร่งใสอีกครั้ง ทั้งนี้เนื่องจาก W<sup>+5</sup> กลับมาเป็น W<sup>+6</sup> เช่นเดิม แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเคมีของปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิกสามารถกลับไปกลับมาได้ (Reversible reaction) ภายใต

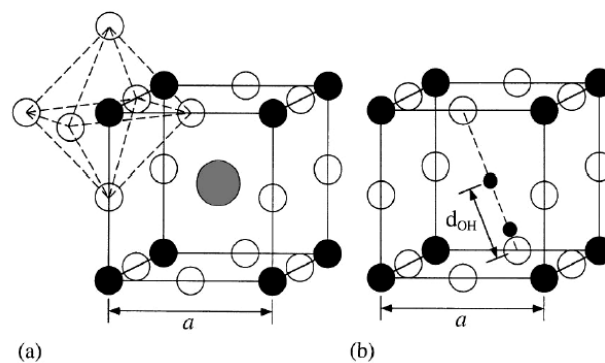
สนามไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้โดยขึ้นกับสัดส่วนของไอออนที่แทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของ  $WO_3$  ดังแสดงในตารางที่ 1.5

**ตารางที่ 1.5** สัดส่วนการแทรกตัวของไอออนไฮโดรเจนหรือลิเทียมที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีใน  $WO_3$  ที่แตกต่างกัน (Kamal, 2004)

ค่าสัดส่วน X	สี
0	ไม่มีสี
0.1	เทา
0.2-0.4	น้ำเงิน
0.6	ม่วง
0.7	น้ำตาล
0.8-1.0	บรอนซ์ทอง

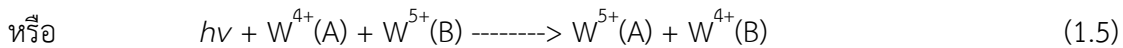
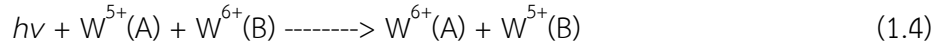
**หมายเหตุ** X คือ จำนวนไอออนที่แทรกตัวต่อจำนวนช่องว่างของไอออนทั้งหมด

จากสมการ (3) เมื่อไอออนเข้าแทรกตัวใน  $WO_3$  แล้วอาจมองหน่วยเซลล์ของผลึกใหม่ในรูปแบบลูกบาศก์ (Cubic) แสดงดังรูปที่ 1.5 ซึ่งพบในกรณีที่ไอออนบวกที่เข้าไปแทรกเป็นไอออนของธาตุอัลคาไลด์ เช่น  $Li^+$  หรือ  $Na^+$  (รูปที่ 5a) ไอออนจะเข้าไปอยู่ที่บริเวณตำแหน่งตรงกลางของลูกบาศก์ แต่ถ้ากรณีที่ไอออนเป็น  $H^+$  (รูปที่ 5b) จะเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมของออกซิเจนเป็น O-H ดังนั้นระยะของ  $H^+$  อยู่บริเวณตำแหน่งตรงกลางของลูกบาศก์ เนื่องจากการแทรกตัวของไอออน  $M^+$  จะทำให้เกิดความไม่สมดุลของประจุ ดังนั้นอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทดจึงต้องเข้าไปในชั้นอิเล็กโทรโครมิก และเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนเข้าไปในชั้นอิเล็กโทรโครมิก อิเล็กตรอนจะถูกจับไว้ที่ด้านหนึ่งของอะตอมทั้งสแตน ซึ่งเป็นตำแหน่งด้านหนึ่งของโครงร่างผลึกที่ถูกโพลาไรซ์ (Polarization) เป็นสาเหตุที่ทำให้ทั้งสแตนบางตัวเปลี่ยนสถานะจาก  $W^{6+}$  เป็น  $W^{5+}$  (ภาณุพงศ์ บุญเพ็ชร, 2005)

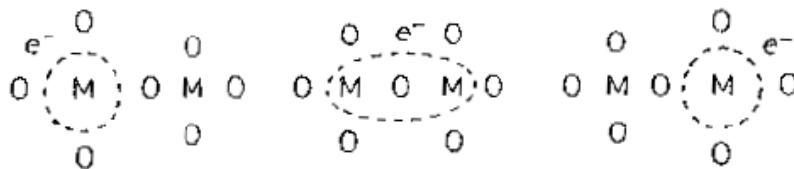


**รูปที่ 1.5** (a) หน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ  $(Li, Na)WO_3$  และ (b)  $HWO_3$

การเกิดสีของทั้งสแตนออกไซด์เกิดจาก Cathodic polarization ที่มีการใส่ไอออนและอิเล็กตรอนเข้าไป พิล์มที่มีการแทรกตัวของไอออน  $M^+$  จากสมการ (3) จะเกิดเป็นสีน้ำเงิน เนื่องมาจากการดูดกลืนพลังงานของโพลารอน (Polarons) ในการเปลี่ยนสถานะของทั้งสแตน ซึ่งอยู่ในรูป  $W^{6+}$ ,  $W^{5+}$  และ  $W^{4+}$  และเมื่ออิเล็กตรอนที่แทรกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ  $W^{5+}$  โฟตอนที่ถูกกระทบถูกดูดกลืนโดยโพลารอนเล็กๆ เหล่านั้นแล้วกระโดดจากตัวหนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่ง ตามสมการ (1.4) และ (1.5)



จากการเปลี่ยนสถานะของทั้งสแตนบางตัว ทำให้อิเล็กโตรโครมิกประกอบไปด้วย  $W^{6+}$  และ  $W^{5+}$  (โดยอาจจะมีย  $W^{4+}$  ปนอยู่จากวาเลนซ์ของ W คือ  $5d^4 6s^2$ ) สำหรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เข้าไปในผลึก และเกิดปฏิกิริยากับการสั่นของโครงร่างผลึก (Phonon) เรียกว่า โพลารอน ในกรณีที่มีอิเล็กตรอนเข้าไปใน ผลึกแล้วถูกจับไว้ที่ตำแหน่งอะตอมของทั้งสแตน โดยการโพลาไรซ์ของโครงร่างผลึก เรียกว่า Small polaron สำหรับลักษณะการเคลื่อนตัวจะขึ้นกับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิสูง (สูงกว่าประมาณครึ่งหนึ่งของ Debye temperature) จะเคลื่อนตัวโดยการกระโดดจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งโดยการกระตุ้นของอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 1.6 ส่วนในกรณีที่อุณหภูมิต่ำ Small polaron จะเกิดการเคลื่อนที่แบบทะลุผ่าน (Tunneling) และการนำไฟฟ้าจะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ซึ่งเป็นแถบการนำไฟฟ้าของ Small polaron นอกจากนี้พฤติกรรมทางแสงของ Small polaron ในสารที่ประกอบด้วยวาเลนซ์หลายแบบเรียกว่า การแลกเปลี่ยนวาเลนซ์ (Intervalence transitions)



รูปที่ 1.6 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่าง 2 อะตอมของโลหะ (Cox, 1992)

ในกรณีของ  $WO_3$  จะเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนจาก  $W^{5+}$  กับ  $W^{6+}$  ช่างๆ และจากการเปลี่ยนสถานะกลับไปกลับมาระหว่าง  $W^{5+}$  กับ  $W^{6+}$  ทำให้อิเล็กตรอนมีการไหลวนคล้ายกับการเกิด F-color center (รูปที่ 1.6) เมื่อโฟตอนของแสงมาตกกระทบจะเกิดการดูดกลืนแสง ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นกับปริมาณ การเกิด Intervalence transitions โดยอาจเกิดจากการเปลี่ยนสถานะของ  $W^{4+}$  กับ  $W^{5+}$  หรือ  $W^{5+}$  กับ  $W^{6+}$  ดังสมการ ( 1.4) และ ( 1.5) และสาเหตุที่จะมีการเปลี่ยนสถานะมากหรือน้อยขึ้นกับปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนที่แทรกตัวเข้าไปในชั้นอิเล็กโตรโครมิก นอกจากนี้ผลกระทบต่อการศึกษาทั้งสแตนบรอนซ์ ยังขึ้นกับลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ และปริมาณของไอออนและอิเล็กตรอนที่เข้าไปในเนื้อฟิล์ม สำหรับการตอบสนองของการเปลี่ยนแปลงสีขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์ในการแพร่ ( Diffusion coefficient) ของไอออนในวัสดุที่มีสมบัติทางอิเล็กโตรโครมิก โดยสัมประสิทธิ์ในการแพร่ของไอออนในวัสดุอสัณฐานจะเร็วกว่าในวัสดุที่มีความเป็นผลึก เพราะความหนาแน่นของวัสดุอสัณฐานจะมีค่าต่ำกว่าที่มีความเป็นผลึก การ

แทรกตัว (Intercalation) และการถอนตัว (Deintercalation) ของไอออนสามารถกระทำได้ง่ายและรวดเร็วกว่า ดังนั้นถ้าวัสดุที่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์โครมิกถูกทำให้มีโครงสร้างที่มีความหนาแน่นต่ำจะทำให้ความเร็วในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีมีค่าสูง

#### 1.4.6 กราฟีน (Graphene)

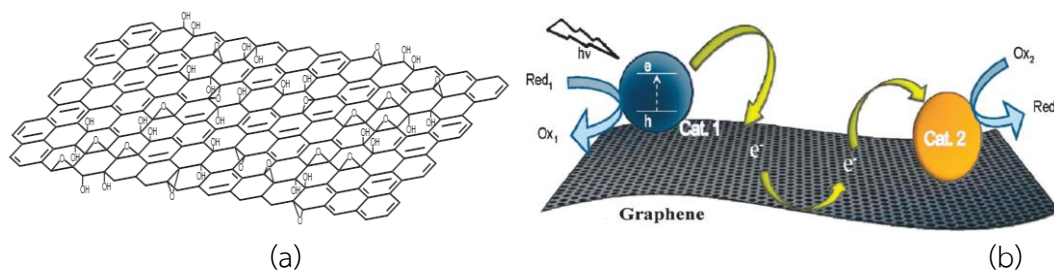
กราฟีนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอมแบบวงหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติ โดยมีระยะห่างระหว่างคาร์บอน 0.142 นาโนเมตร หลากๆต่อกันคล้ายกับตาข่ายกรงไก่เกิดเป็นแผ่นกราฟีนที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม แสดงดังรูปที่ 1.7(a) ค้นพบในปี ค.ศ. 2004 โดย Andre Geim และ Konstantin Novoselov นักฟิสิกส์จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ (University of Manchester) ประเทศอังกฤษ ประสบความสำเร็จในการใช้เทปกาวแยกชั้นของคาร์บอนที่มีความหนาเพียงหนึ่งอะตอมออกมาจากแกรไฟต์ ส่งผลให้ทั้งคู่ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ประจำปี 2010 เนื่องจากสมบัติเด่นหลายๆ ด้าน เช่น สมบัติด้านการนำไฟฟ้า และโปร่งใส ก๊าซที่เล็กที่สุด เช่น ฮีเลียมไม่สามารถทะลุผ่าน เป็นต้น ทำให้ปัจจุบันได้มีการนำกราฟีนมาประยุกต์ใช้กับงานหลายด้าน เช่น ทรานซิสเตอร์ (Transistor) อุปกรณ์บันทึกความจำ (Memory device) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical sensor) ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conductive electrode) โฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) และอิเล็กทรอนิกส์โครมิก เป็นต้น สมบัติของกราฟีนที่อยู่ในรูปของโครงสร้างคาร์บอนบริสุทธิ์ แสดงดังตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.6 สมบัติของกราฟีนที่อยู่ในรูปของโครงสร้างคาร์บอนบริสุทธิ์

Large theoretical specific area	2360 m <sup>2</sup> /g
High intrinsic mobility	200,000 cm <sup>2</sup> /V.s
Extremely high Young's modulus	~1.0 TPa
สมบัติทางแสง โปร่งใส แสงส่องผ่านได้	~97.7%
Charge-carrier mobility	20 000 cm <sup>2</sup> /V.s
Thermal conductivity	~5,000 Watt/m.K
Electrical conductivity	0.96 x10 <sup>6</sup> S/cm

จากรูปที่ 1.7(a) แผ่นกราฟีนเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิสต์โดยเจืออนุภาคโฟโตแคตะลิสต์ 2 ชนิด (Cat.1 และ Cat.2) ที่มีความสามารถในการให้อิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน (Cat.1 > Cat.2) เกาะบนแผ่น เมื่อได้รับแสงกระตุ้นให้อิเล็กตรอนจาก Cat.1 เคลื่อนที่มายังแผ่นกราฟีน เกิดการชะลอไม่ให้อิเล็กตรอนกลับสู่แถบวาเลนซ์ Cat.1 ซึ่งเกิดรวดเร็วเพียงนาโนวินาที และถูกรับด้วยตัวเร่ง Cat.2 เพื่อเกิดปฏิกิริยาผลิตไฮโดรเจนจากน้ำต่อไป เช่นการเจือ Cu<sub>2</sub>O ด้วยวิธีตกตะกอนลงบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (RGO) ทำให้สมบัติโฟโตแคตะลิสต์มีประสิทธิภาพสูงกว่าอนุภาค Cu<sub>2</sub>O เนื่องจาก RGO สามารถรับอิเล็กตรอนจาก Cu<sub>2</sub>O เพื่อสลายของเมทิล-

ลึนบลูด้วยอิเล็กตรอน และเมื่อขนาดอนุภาค  $\text{Cu}_2\text{O}$  ลดลงจะมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น (Qian *et al.*, 2012) การพัฒนาอนุภาค  $\text{WO}_3$  ขนาด 12 nm เกาะบนแผ่นกราฟีน (40% wt Graphene) ด้วยการตกตะกอน (Guo *et al.*, 2012) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพด้านการลำเลียงอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นอีกด้วย และดูดซับแสงในช่วงที่มองเห็น มีความเข้มสูงกว่าฟิล์ม  $\text{WO}_3$  แต่เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 1.7 (a) โครงสร้างทางเคมีของกราฟีนออกไซด์ และ (b) แผ่นกราฟีนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิสต์ (Park *et al.*, 2009; Xiang *et al.*, 2011)

#### 1.4.6.1 การสังเคราะห์กราฟีน (Zhao *et al.*, 2012), และ Kosidlo *et al.*, 2009)

กระบวนการการสังเคราะห์กราฟีนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการ และแสดงดังตารางที่ 1.7 คือ

- **การสร้างจากเล็กไปใหญ่ (Bottom - up process)** การสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนด้วยวิธีไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition) ใช้ก๊าซไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน ( $\text{CH}_4$ ) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) อะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) และเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิสูง ทำให้โมเลกุลของก๊าซแตกตัว (Decomposed) ออกเป็นอะตอมของคาร์บอน สามารถสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนหนา 1-10 ชั้น ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าดี เมื่อเทียบกับวิธีอื่น ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะฟิล์มเช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ สัดส่วนอะตอมของธาตุ C:O:H ในระบบ วิธีอาร์คดิสชาร์ส (Arc discharge) ใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ตกคร่อมแท่งแกรไฟต์สองแท่งที่วางจ่อใกล้ๆ กัน โดยให้ระยะห่างระหว่างปลายแท่งประมาณ 1-3 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อย เช่น ฮีเลียม หรืออาร์กอน ทำให้เกิดเป็นสถานะพลาสมา และมีอุณหภูมิสูงบริเวณระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ส่งผลให้แท่งแกรไฟต์ระเหยกกลายเป็นไอแล้วมีการควบแน่นกลายเป็น กราฟีนที่มีลักษณะเป็นเกล็ด บริเวณปลายแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบ (Cathode) การควบคุมขนาดหรือจำนวนชั้นสามารถทำได้โดยการควบคุมความดัน อุณหภูมิ และการเติมผงโลหะคะตะลิสต์ปริมาณเล็กน้อย เช่น เหล็ก นิกเกิล หรือโคบอลต์ อย่างไรก็ตาม หรือผสมกันลงในแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วบวก (Anode) ข้อดีของกระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ (Bottom up) คือ สามารถทำได้ง่ายกว่า การลดขนาดจนอยู่ในระดับนาโนเมตร ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีผลึกขนาดเล็ก สมบัติการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) สูงกว่า พบความผิดพลาดโครงสร้างผลึก (Defect) น้อยกว่า มีความบริสุทธิ์สูง ข้อเสียคือ ใช้อุณหภูมิสูง ต้นทุนสูง และใช้เวลานาน

- การสร้างจากใหญ่ไปเล็ก (Top - down process) คือ กระบวนการผลิตอนุภาคนาโนโดยการบด ย่อย อนุภาคขนาดใหญ่ ให้มีขนาดเล็กลงจนมีขนาดในระดับนาโนเมตร กระบวนการอิเล็กโตรเคมีคัล (Electrochemical synthesis) การสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนเสร็จในขั้นตอนเดียว โดยให้แท่ง กราไฟต์บริสุทธิ์เป็นขั้วอิเล็กโทรด ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดการกัดกร่อนที่ขั้วแอโนดและตกตะกอนสู่ฐานของหม้อปฏิกรณ์ ตะกอนถูกล้าง ทำให้แห้ง สามารถสังเคราะห์แผ่นกราฟีนที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม มีข้อดีคือเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อเสียคือ สารละลายไอออนิก สำหรับอิเล็กโทรไลต์ มีราคาแพง กระบวนการทำให้ท่อคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNTs) แตกและคลี่ออกเป็นแผ่นซึ่งสามารถผลิตแผ่นกราฟีนชั้นเดียวที่มีขนาดอนุภาคนาโนริบบิ้น (Nanoribbon)

ตารางที่ 1.7 วิธีการสังเคราะห์กราฟีน สารเคมีที่ใช้ และการประยุกต์ใช้ (ที่มา: Zhao *et al.*, 2012)

Approach	Method	Chemicals used	Structure(s)	Properties or applications
Top-down approach	Exfoliation	Graphite, concentrated acid ( $H_2SO_4$ , $HNO_3$ , $H_3PO_4$ ), $KMnO_4$	One- or few-layered graphene oxide nanosheets	1. to be reduced by reductants to form reduced graphene oxide 2. to be blended with other components to synthesize functional composites 3. to remove pollutants from aqueous solutions
	Unzipping	Carbon nanotubes, concentrated acid ( $H_2SO_4$ , $HNO_3$ , $H_3PO_4$ ), $KMnO_4$	Narrow graphene nanoribbons	1. to be blended with other components to synthesize functional composites 2. to be applied as biosensors
Bottom-up approach	Chemical vapor deposition	Hydrocarbon gases, metal substrates	Patterned graphene films	1. to be used as transparent conductive films for device fabrication
	Epitaxial growth	SiC substrates	Graphene films	1. to be used in electronic devices such as field effect transistors
	Organic synthesis	Large polycyclic aromatic hydrocarbons or solid polymer film and a metal catalyst substrate	Nanographene	1. to be used as transparent conductive films for device fabrication 2. to be constructed with other components for application in lithium ion batteries

#### 1.4.6.2 กระบวนการพื้นฐานสำหรับสังเคราะห์กราฟีนโดยการทำให้กราฟไฟต์หลุดออกเป็นแผ่น (Exfoliation)

โดยกระบวนการออกซิเดชันเพื่อสังเคราะห์ กราฟีนออกไซด์ แล้วถูกรีดิวซ์ให้ได้กราฟีน วิธีที่นิยมมี 3 วิธี คือ วิธีของฮัมเมอร์ (Hummers method) เป็นกระบวนการที่กราฟไฟต์จะถูกทำให้แตกและหลุดออกเป็นแผ่นที่มีความหนาระดับนาโนเมตรโดยใช้สารละลายกรด และตัวออกซิไดซ์ เช่น กรดซัลฟิวริก โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต หรือ ร่วมด้วยกรดฟอสฟอริก เพื่อเพิ่มสมบัติออกซิไดซ์ และใช้อัลตราโซนิก จะได้กราฟีนออกไซด์ สามารถสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ผลผลิตประมาณ 63% (Marcano *et al.*, 2010) ที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกราฟไฟต์ แต่มีจำนวนชั้นน้อยกว่า บนระนาบวาซอลที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl) คาร์บอนิล (Carbonyl) และอีพอกไซด์ (Epoxide group) เป็นต้น ทำให้มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) และสามารถกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวในน้ำ ตัวทำละลายมีขั้ว และตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด แต่หมู่ฟังก์ชันส่งผลให้สมบัติการนำไฟฟ้าลดลง ซึ่งจะถูกรีดิวซ์เพื่อเปลี่ยนเป็น กราฟีนต่อไป ข้อดีของกระบวนการนี้คือ ไม่เกิดก๊าซที่เป็นพิษ สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย และสามารถผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ กราฟีนที่สังเคราะห์ด้วย  $H_2SO_4:H_3PO_4$  (1:4) และ  $KMnO_4$  สามารถผลิตแผ่นกราฟีนกว้าง 50  $\mu m$  ณ อุณหภูมิห้อง แต่

ต้องใช้เวลาเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 วัน และพบว่าปริมาณ  $\text{KMnO}_4$  มีผลกับขนาดกราฟีนออกไซด์ (Huang et al., 2011)

### 1.4.7 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์

#### 1.4.7.1 โครงสร้างและข้อมูลทั่วไปของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ( Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) เป็นโลหะทรานซิชันออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวหรือสีเทาอ่อน (He and Yao, 2003) ดังแสดงในรูปที่ 1.8 เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) นอกจากนี้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ มีช่องว่างแถบพลังงาน ( Band gap energy) เท่ากับ 2.90 - 3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ (Deb and Chopoorian, 1966; Zhao et al., 2003)

โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ มีสมบัติทางกายภาพต่างๆไปดังนี้

สูตรโมเลกุล		$\text{MoO}_3$
ลักษณะและสี	ผงสีขาวหรือฟ้าอ่อน	
น้ำหนักโมเลกุล		143.94 g/mol
ความหนาแน่น		4.69 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว (	Melting point)	795°C
จุดเดือด (	Boiling point )	1,155°C



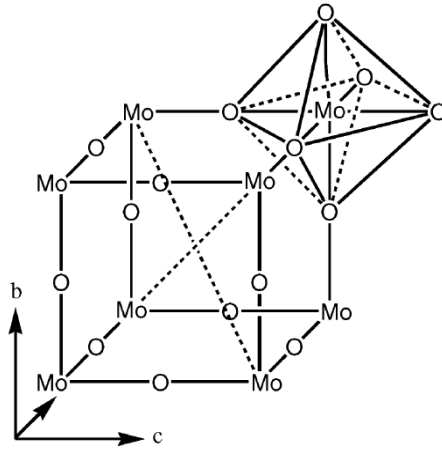
รูปที่ 1.8 ลักษณะผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

#### 1.4.7.2 โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

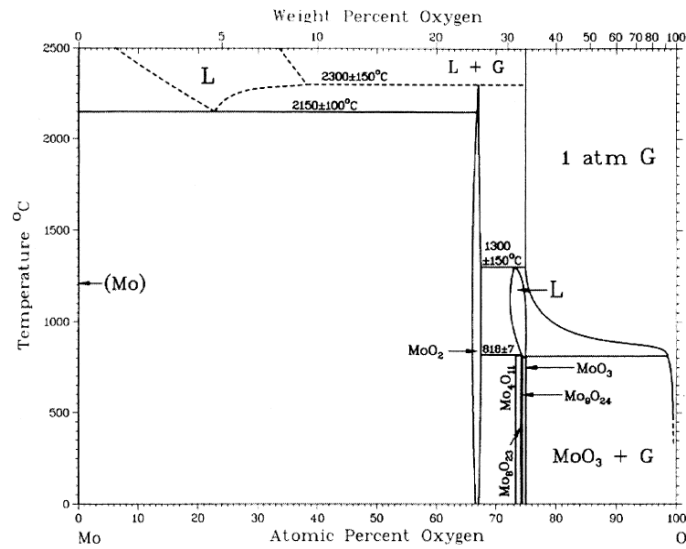
โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์แบ่งออกเป็น 3 โครงสร้าง ซึ่งมียูนิตเซลล์ ( Unit cell) พื้นฐานที่เป็น  $\text{MoO}_6$  ออกตะฮีดรอน (Octahedron) [16] ดังรูปที่ 1.9 ในการฟอร์มโครงสร้างที่แตกต่างกัน โดยขึ้นอยู่กับความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์และอุณหภูมิในการเกิดเฟสต่างๆ (Goswami et al., 2001; Kihlborg, 1959) ดังแสดงในเฟสไดอะแกรมรูปที่ 1.10 ได้แก่ โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ( Thermodynamically



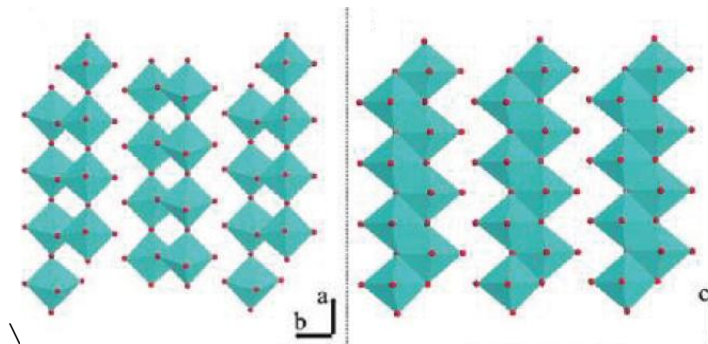
stable structure) โดยเป็นโครงสร้างของ  $\text{MoO}_6$  ออกตะฮีดรอนที่ใช้บริเวณขอบและมุมร่วมกัน ทำให้เกิดโครงสร้างแบบซิกแซก (Zheng et al., 2009) ดังแสดงในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.9 ยูนิตเซลล์ออกตะฮีดรอน  $\text{MoO}_6$  (He and Yao, 2003)

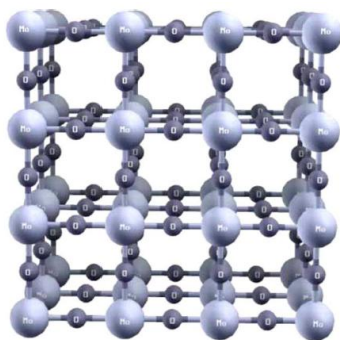


รูปที่ 1.10 เฟสไดอะแกรมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Goswami et al., 2001; Kihlberg, 1959)

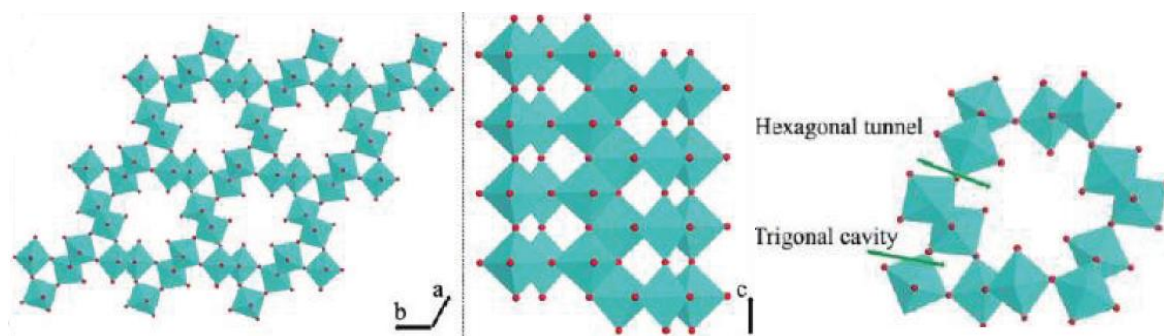


รูปที่ 1.11 โครงสร้างออร์โธโรมบิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Orthorhombic  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) (Zheng et al., 2009)

นอกจากนั้นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ยังมีโครงสร้างกึ่งเสถียรทางเทอร์โมไดนามิก (Metastable) 2 ชนิดคือ โครงสร้างแบบโมนอคลินิก (Monoclinic  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) โดยเป็นโครงสร้างของ MoO<sub>6</sub> ออกตะฮีดรอนที่ใช้บริเวณมุมร่วมกัน ทำให้เกิดการพอร์มโครงสร้างเป็น Distored cube (Sayede et al., 2005) ดังแสดงในรูปที่ 1.12 และโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal h-MoO<sub>3</sub>) โดยเป็นโครงสร้างของ MoO<sub>6</sub> ออกตะฮีดรอนแบบซิกแซกเชื่อมต่อกันโดยจัดวางตำแหน่งแบบ Cis (Zheng et al., 2009) ดังแสดงในรูปที่ 1.13 ทำให้โครงสร้างนี้มีช่องว่างที่เกิดจากการเชื่อมต่อง่าเรียกว่า Hexagonal tunnel ซึ่งทำให้เกิดการไอออนต่างๆ สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การประยุกต์ใช้งานทางด้านโฟโตแคตะไลติก (Photocatalytic) โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล พบว่า เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยการฉายแสง ช่องว่างดังกล่าวทำให้เกิดการแยกออกจากกันของอิเล็กตรอน -โฮล (Hole) เกิดได้ง่ายขึ้น จึงทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลมีประสิทธิภาพมากกว่าโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก



รูปที่ 1.12 โครงสร้างโมนอคลินิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Monoclinic  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) (Sayede et al., 2005)



รูปที่ 1.13 โครงสร้างเฮกซะโกนอลของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Hexagonal h-MoO<sub>3</sub>) (Zheng et al., 2009)

เนื่องจากโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่ดี จึงมีสมบัติที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ มากมาย เช่น การประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวคะตะลิส (Catalyst) (Chithambararaj et al., 2013) ใช้เป็นอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ (Sun et al., 2013) ตัวเก็บประจุ (Supercapacitors) (Tang et al., 2011) สารหล่อลื่น (Lubricant) (Wang et al., 1999) โซลาร์เซลล์ (Wang, et al., 2014; Bernède et al.,

2013) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Huang et al., 2014) กระจกหน้าต่างอัจฉริยะ (Smart windows) (Gesheva et al., 2012) ตัวตรวจวัดแก๊ส (Gas sensors) (Pandeewari and Jeyaprakash, 2014; Martínez et al., 2012) สารยับยั้งแบคทีเรีย (Antibacterials) (Zollfrank et al., 2012) สีทาอาคาร (Paint) (Krishnamoorthy et al., 2014) สารยับยั้งเชื้อรา (Antifungal) และมีความเป็นพิษ (Cytotoxic) ต่อเซลล์มะเร็งปอดและมะเร็งเต้านม (Fakhri and Nejad, 2016)

#### 1.4.7.3 กระบวนการสังเคราะห์โพลิเมอร์นำไตรออกไซด์

โพลิเมอร์นำไตรออกไซด์สามารถสังเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างๆมากมาย เช่นกระบวนการ Electrodeposition (Zach et al., 2000) อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) (Sawicka et al., 2005) การตกสะสมไอทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) (Zhou et al., 2003) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Yan et al., 2011) กระบวนการระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation) (Quevedo-Lopez et al., 2000) กระบวนการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) (Chithambararaj and Bose, 2011) กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel) (Zhang et al., 2008) ซึ่งแต่ละกระบวนการมีทั้งข้อดีและข้อจำกัดแตกต่างกัน รวมทั้งโพลิเมอร์นำไตรออกไซด์สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาค ขนาดอนุภาค ขนาดผลึกโครงสร้างที่ผลึกและสมบัติต่างๆที่แตกต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาการสังเคราะห์โพลิเมอร์นำไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการต่างๆ ดังนี้

##### - กระบวนการตกตะกอน (Precipitation method)

การตกตะกอนเป็นวิธีทางเคมีสารละลายที่นิยมใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างออกไซด์ของโลหะ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (Jeyasubramanian et al., 2015) คอปเปอร์ออกไซด์ (Chen and Lin, 2015) เหล็กออกไซด์ (Roth et al., 2015) ซีเรียมออกไซด์ (Heidari and Irankhah, 2014) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Wang et al., 2008) และทินออกไซด์ (Jeyasubramanian et al., 2016) เป็นต้น เนื่องจากวิธีการตกตะกอนสามารถทำได้ง่าย กระบวนการไม่ซับซ้อน อุปกรณ์ราคาไม่แพง และสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้ปริมาณมาก (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555) การเตรียมออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีตกตะกอน อาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะที่ต้องการกับไอออนไฮดรอกไซด์ดังนี้



เมื่อ M คือ โลหะที่ต้องการเตรียมเป็นออกไซด์ เช่น ทังสเตน โพลิเมอร์นำ สังกะสี ไทเทเนียม เป็นต้น X คือไอออนร่วม เช่น คลอไรด์ ( $Cl^-$ ) อะซิเตต ( $CH_3COO^-$ ) และไนเตรต ( $NO_3^-$ ) และ Y คือ โซเดียม ( $Na^+$ ) โพแทสเซียม ( $K^+$ ) แอมโมเนียม ( $NH_4^+$ ) และลิเทียม ( $Li^+$ ) เป็นต้น

กระบวนการตกตะกอนแตกต่างจากกระบวนการโซลเจลเล็กน้อย โดยกระบวนการตกตะกอนไม่เกิดขึ้นตอนการเกิดเจล แต่อนุภาคที่เกิดขึ้นจะแยกตัวออกจากสารละลาย เกิดเป็นเฟสของไฮดรอกไซด์ของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ

กลไกการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกเกิดขึ้นเช่นเดียวกับกรณีการเตรียมอนุภาคออกไซด์ของโลหะด้วยเทคนิคโซลเจล แต่การโตของอนุภาคที่เกิดจากการตกตะกอน นอกจากจะเกิดผ่านกระบวนการแพร่แล้ว ยังสามารถเกิดผ่านกลไก Ostwald ripening อีกด้วย กล่าวคือ เมื่อระบบประกอบด้วยอนุภาคออกไซด์ของโลหะที่มีทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็กปนกัน อนุภาคขนาดเล็กซึ่งสามารถละลายได้ดีกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากอิทธิพลของความโค้ง (Curvature) จะละลายและรวมตัวกับอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้อนุภาคใหญ่โตขึ้น และอนุภาคมีความเสถียรขึ้น โดยอนุภาคที่โตด้วยกลไกนี้มีโอกาสเกิดเป็นอนุภาคที่มีรูพรุนหรืออนุภาคที่มีเฟสเป็นอสัณฐานหรือเป็นผลึก โดยทั่วไปการโตของอนุภาคด้วยกลไกนี้จะไม่เกิดขึ้น เมื่ออนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 5 นาโนเมตร (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)

นอกจากนี้อนุภาคจะโตด้วยกลไกการรวมตัว (Agglomeration) ของอนุภาคขนาดเล็กกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยทั่วไปอนุภาคขนาดเล็กมักจะไม่เสถียรตามหลักอุณหพลศาสตร์ ดังนั้นอนุภาคขนาดเล็กจะรวมกลุ่มกันกลายเป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เพื่อลดพลังงานที่ผิวของระบบ

สำหรับการตกตะกอนออกไซด์ของโลหะผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปเรียกว่าการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ซึ่งสามารถจำแนกได้ 2 ประเภท คือ

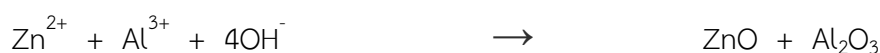
- การตกตะกอนร่วมแท้ (True coprecipitation)

การตกตะกอนร่วมแท้เป็นการตกตะกอนด้วยอัตราส่วนที่แน่นอนของสารละลายสองชนิดขึ้นไป โดยการนำสารละลายทั้งสองชนิดมาตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่เหมาะสม เช่น การเตรียมผงสังกะสีอะลูมินา (Zinc aluminate,  $ZnAl_2O_4$ ) จากสารละลายผสมระหว่างสังกะสีคลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) และอะลูมิเนียมคลอไรด์ ( $AlCl_3$ ) กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ ) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้ (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)



- การตกตะกอนร่วมจากการจับตัว (Coaggregation)

การตกตะกอนร่วมชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่อสารละลายทั้งสองชนิดเกิดการตกตะกอนออกมาเป็นออกไซด์ของโลหะสองชนิด เช่น การตกตะกอนของซิงค์ออกไซด์และอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) จากสารละลายผสมระหว่างซิงค์คลอไรด์ และอะลูมิเนียมคลอไรด์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)



การตกตะกอนของออกไซด์ของโลหะจะเป็นแบบใดนั้น ขึ้นกับความสามารถในการละลายของสารตั้งต้น ออกไซด์ของโลหะ และพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์ของสารละลาย

ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมอนุภาคของนาโนออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีตกตะกอน ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลาย pH สารเติมลดแรงตึงผิว สารเจือ อุณหภูมิแคลไซน์ และไอออนร่วม เป็นต้น

ตัวทำละลายมีบทบาทต่อการเกิดรูปร่างและขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน เนื่องจากตัวทำละลายแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายตัวถูกละลายได้แตกต่างกัน จึงทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกแตกต่างกัน ดังนั้นรูปร่างและขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงต่างกัน ความสามารถในการละลายสารตั้งต้นของตัวทำละลายขึ้นอยู่กับความเป็นขั้วของตัวทำละลาย ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากค่าไดโพลโมเมนต์ ( Dipole moment) และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( Dielectric constant) ของตัวทำละลายแต่ละชนิด (ส. สุวรรณบุรณ์ , 2555) ดังตารางที่ 2.2 เช่น จากงานวิจัยของ [50] ได้สังเคราะห์ทินออกไซด์ ( SnO<sub>2</sub>) ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างกัน 4 ชนิดคือ น้ำ เอทานอล เอทิลีนไกลคอล และโพรพานอล พบว่า ทินออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำและเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย มีความเป็นผลึกมากกว่าการใช้เอทานอลและโพรพานอล นอกจากนั้นจากการคำนวณหาขนาดของเกรนทินออกไซด์พบว่า ทินออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ส่งผลให้มีขนาดผลึกใหญ่กว่า มีความหนาแน่นของดิสโลเคชัน ( Dislocation density) น้อยกว่า มีรูปร่างอนุภาคแตกต่าง รวมทั้งมีขนาดอนุภาคของทินออกไซด์ที่ใหญ่กว่าการใช้เอทานอล เอทิลีนไกลคอล และโพรพานอลเป็นตัวทำละลายตามลำดับ (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)

pH ของสารละลาย เนื่องจากความเป็นเบสของสารละลายบ่งบอกถึงปริมาณของไอออนไฮดรอกไซด์ในสารละลาย ดังนั้นเมื่อระบบหรือสารละลายมีค่า pH ที่แตกต่างกัน อนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างและขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน เนื่องจากอัตราเร็วของการเกิดนิวเคลียสและการโตต่างกัน นอกจากนี้นิวเคลียสจะเกิดขึ้นแตกต่างกัน เมื่อ pH ของสารละลายต่างกัน ส่งผลให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีรูปร่างอนุภาคแตกต่างกัน เช่นในงานวิจัยของ Chithra และคณะ ( 2015) (Chithra et al., 2015) ได้สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> .2H<sub>2</sub>O) เป็นสารละลายตั้งต้น และทำการปรับค่า pH ของสารละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( NaOH) พบว่าเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้นจาก pH 6 - pH 13 ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) โดยเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของซิงค์ออกไซด์แคบลงตามลำดับ นอกจากจะส่งผลกับสมบัติทางแสงแล้ว ค่า pH ของสารละลายยังส่งผลต่อรูปร่างและขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อีกด้วย

สารเติม ( Additive) บทบาทของสารเติมหรือสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) หรือสารแคป (Capping agent) ในกระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะด้วยการตกตะกอน สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่เตรียมด้วยเทคนิคโซลเจล ซึ่งสารที่เติมเหล่านี้จะเข้าไปดูดซับที่ผิวอนุภาค ส่งผลให้การแพร่ของอะตอมตัวถูกละลายไปยังผิวอนุภาคเกิดได้ช้าลงและมีผลต่อการลดพลังงานที่ผิวของอนุภาค ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ทำให้การโตของอนุภาคถูกยับยั้ง ดังตัวอย่างงานวิจัยของ (Thongsuriwong et al., 2015) ได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารในกลุ่มอะมิโนแอลกอฮอล์ ( Amonoalcohols) 3 ชนิดคือ โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) ไดเอทานอลามีน (Diethanolamine, DEA) และไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine, TEA) เป็นสารเติมเพื่อช่วยควบคุมขนาดและรูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนพบว่า ทั้งชนิดและความเข้มข้นของสารเติม ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและรูปร่างของ

ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ กล่าวคือ เมื่อใช้โมโน -เอทานอลามีนและไดเอทานอลามีนที่ความเข้มข้นน้อยๆ ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของแท่งซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปนกัน เนื่องจากจำนวนโมเลกุลของสารเติมที่จะไปเกิดอันตรกิริยากับนิวเคลียสของซิงค์ออกไซด์ไม่เพียงพอ แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ซิงค์-ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว (Rice-like) ขนาดเล็ก นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ไตรเอทานอลามีนเป็นสารเติม ส่งผลให้ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เล็กมากที่สุด

สารเจือ ( Dopant) การเตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะ นิยมเจือด้วยธาตุทรานซิชัน (Transition) เพื่อเพิ่มสมบัติด้านต่างๆของวัสดุ การเจือด้วยสารเจือปริมาณน้อยๆ จะส่งผลต่อขนาดผลึก ขนาดอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค และรูปร่างของอนุภาค เช่นในงานวิจัยของ Suwanboon และคณะ (2008) สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยการเจือด้วยอะลูมิเนียมที่ปริมาณ 0 3 5 และ 10 mol% พบว่า ปริมาณการเจือด้วยอะลูมิเนียมส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากปริมาณอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  ของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลลดลง รวมทั้งส่งผลให้ขนาดผลึกของซิงค์ออกไซด์มีขนาดเล็กลงตามลำดับ เนื่องจากอะลูมิเนียมไอออน ( $Al^{3+}$ ) ซึ่งมีรัศมีไอออน ( 0.054 นาโนเมตร) ที่เล็กกว่ารัศมีไอออนของซิงค์ ( $Zn^{2+}$ ) ซึ่งมีขนาด 0.074 นาโนเมตร จึงทำให้เกิดการแทนที่ (Substitute) ของอะลูมิเนียมยังบริเวณของซิงค์ (Zn site) ในซิงค์-ออกไซด์ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อรูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ กล่าวคือ เมื่อปริมาณอะลูมิเนียมที่ใช้เจือเพิ่มขึ้น ซิงค์ออกไซด์ซึ่งมีรูปร่างเป็นแท่งเปลี่ยนเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงตามลำดับ

อุณหภูมิแคลไซน์ (Calcination temperature) การเผาสารตัวอย่างเพื่อทำให้อนุภาคมีความบริสุทธิ์หรือเพื่อไล่สารเติมบางชนิดออกจากระบบ ทำให้อนุภาคโตขึ้น ดังนั้นการเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาสารตัวอย่างจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิสำหรับเผาสารตัวอย่างนั้น ควรเลือกอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่สามารถกำจัดสารอินทรีย์ได้หมดเช่นเดียวกับกรณีการเตรียมอนุภาคออกไซด์ของโลหะด้วยเทคนิคโซลเจล ตัวอย่างเช่น ในงานวิจัยของ Sifontes และคณะ (2013) ได้สังเคราะห์ซีเรีย (Ceria,  $CeO_2$ ) ซึ่งมีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 350 650 และ 960°C พบว่า อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ส่งผลต่อสมบัติของซีเรียที่สังเคราะห์ได้ คือ เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ซีเรียที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างขึ้น ขนาดอนุภาคจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) มีขนาดใหญ่ขึ้น จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ( BET surface area) ของซีเรียน้อยลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการย่อยสลายสีชนิด Aze dye Congo Red ด้วยแสง (Photodegradation) โดยซีเรียที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีดังกล่าวลดลง

ไอออนร่วม ( Counter ion) แอนไอออนหรือไอออนร่วมมีบทบาทต่อรูปร่างและขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งความแตกต่างของอนุภาคดังกล่าว จะส่งผลต่อสมบัติต่างๆของวัสดุโดยตรง โดยทั่วไปบทบาท

ของแอนไอออนต่างๆสามารถอธิบายด้วยกฎของ Schulez และ Hardy ซึ่งกล่าวว่า ความเข้มข้นของการรวมตัววิกฤต (Critical coagulation concentration) ขึ้นกับวาเลนซ์ของไอออนที่มีประจุตรงข้ามกับอนุภาคที่ตกตะกอน โดยค่าความเข้มข้นของการรวมตัววิกฤตนี้จะพิจารณาจากวาเลนซ์ของไอออนมากกว่าชนิดของไอออน และไอออนที่มีวาเลนซ์สูง จะแสดงค่าความเข้มข้นของการรวมตัววิกฤตต่ำ ดังนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นมีโอกาสรวมตัวกันมากขึ้น ทำให้อนุภาคโตขึ้น ตัวอย่างเช่น ในงานวิจัยของ [55] ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นที่มีไอออนรวมต่างๆคือ ซิงค์ไนเตรต ( $Zn(NO_3)_2$ ) ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) ซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) และซิงค์อะซิเตต ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) ตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าการใช้สารตั้งต้นที่มีไอออนรวมแตกต่างกัน ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและรูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์อย่างเห็นได้ชัดกล่าวคือ เมื่อใช้เกลือซิงค์อะซิเตต ส่งผลให้อนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นรูปปริซึมทรงกรวย (Conical prism) ที่มีขนาด 25 นาโนเมตร ส่วนการใช้เกลือซิงค์คลอไรด์และเกลือซิงค์ซัลเฟต ส่งผลให้รูปร่างอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มี 2 แบบผสมกันคือรูปร่างนาโนปริซึมและรูปร่างแบบกลีบดอกไม้ขนาดไมครอน และการใช้เกลือซิงค์ไนเตรตส่งผลให้ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาคเป็นปริซึมที่รวมตัวกันเป็นรูปดอกไม้อีกขนาดไมครอน นอกจากนี้ยังส่งผลให้สมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (Photoluminescence spectroscopy) แตกต่างกันอีกด้วย

#### 1.4.7.4 การเตรียมฟิล์มของโพลีบิตินไมโครออกไซด์

การเตรียมฟิล์มโดยเฉพาะการเตรียมฟิล์มบาง เป็นสาขาหนึ่งที่ศึกษากันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เนื่องจากฟิล์มบางสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ในระดับอุตสาหกรรม (ส. สุวรรณบุรณ์ , 2555) การเตรียมฟิล์มสามารถจำแนกได้ 3 ประเภทคือ การเตรียมฟิล์มแบบแห้งหรือการเตรียมฟิล์มผ่านเฟสของไอ เช่น การระเหย (Evaporation) และการสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น การเคลือบแบบเปียกหรือการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีทางเคมีสารละลาย เช่น การชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า การชุบเคลือบผิวแบบไม่ใช้ไฟฟ้า การประกอบตัวเอง (Self-assembly) และการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคโซล-เจล เป็นต้น การเตรียมฟิล์มจากผงของโลหะออกไซด์ เช่น กระบวนการ Assembly coating กระบวนการ Vacuum filtration-transfer และ กระบวนการ Electrophoresis เป็นต้น (Golestani et al., 2014; Khoo et al., 2010)

##### - การโตของฟิล์ม (Film growth)

การโตของฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียสบนผิวตัวรองรับ ซึ่งกระบวนการเกิดนิวเคลียสมิมีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมความเป็นผลึกและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมฟิล์มบาง ที่มีความหนาในระดับนาโนเมตร กระบวนการเกิดนิวเคลียสเริ่มต้นมีบทบาทสำคัญต่อคุณภาพของฟิล์มเป็นอย่างมาก

การเกิดนิวเคลียสของฟิล์มเป็นกระบวนการแบบวิวิธพันธ์ ( Heterogeneous nucleation) ที่มีพื้นฐานเช่นเดียวกับการเกิดอนุภาคนาโน การอธิบายการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ เป็นการอธิบายบนพื้นฐานที่สมมติว่า ขนาดและรูปร่างของนิวเคลียสเริ่มต้นขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ ( Gibbs

free energy) เนื่องจากการเกิดสถานะอิมิตัวยวดยิ่ง โดยไม่คำนึงถึงอันตรกิริยา ( Interaction) ระหว่างฟิล์มหรือนิวเคลียสกับผิวตัวรองรับ ในทางปฏิบัติ อันตรกิริยาระหว่างฟิล์มหรือนิวเคลียสกับผิวตัวรองรับ แสดงบทบาทสำคัญต่อการเกิดนิวเคลียสเริ่มต้นและการโตของฟิล์ม การเกิดนิวเคลียสบนผิวตัวรองรับสามารถเกิดผ่านกลไก คือ เกิดขึ้นเมื่อนิวเคลียสเกิดการยึดเกาะกับนิวเคลียสอื่นๆได้แข็งแรงกว่าการยึดเกาะระหว่างนิวเคลียสกับผิวตัวรองรับ และเกิดยึดติดกับผิวตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าการยึดเกาะนิวเคลียสด้วยกันเอง

### **การเกิดฟิล์มผลึกเดี่ยว (Single crystal film)**

โดยทั่วไปฟิล์มผลึกเดี่ยวเกิดขึ้นยาก ดังนั้นการเตรียมฟิล์มผลึกเดี่ยวจำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆอย่างเหมาะสม เช่น ผิวตัวรองรับที่ใช้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว และมีเลตทิซเหมือนกับฟิล์มที่ต้องการเตรียม ผิวหน้าของผิวตัวรองรับต้องสะอาด เพื่อป้องกันการเกิดนิวเคลียสที่สอง ( Secondary phase) อุณหภูมิการเตรียมฟิล์มต้องสูงเพียงพอ เพื่อให้ให้นิวเคลียสมีสภาพคล่อง ( Mobility) สูง อัตราการกระทบ ( Impinging rate) ของนิวเคลียสต้องต่ำ เพื่อให้ให้นิวเคลียสมีเวลาเพียงพอที่จะแพร่ และเกิดการฝังตัวบนผิวตัวรองรับ และเกิดการผ่อนคลายโครงสร้างก่อนนิวเคลียสอื่นๆจะแพร่มาถึง

### **การเกิดฟิล์มโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous film)**

ฟิล์มโครงสร้างอสัณฐานจะเกิดขึ้นเมื่อควบคุมเงื่อนไขการเตรียม เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มต่ำ เพื่อให้ให้นิวเคลียสมีสภาพคล่องที่ผิวต่ำ อัตราการฝังตัวของนิวเคลียสสูง และมีนิวเคลียสเป็นจำนวนมากบนผิวตัวรองรับ ทำให้นิวเคลียสมีเวลาไม่เพียงพอที่จะแพร่ไปยังตำแหน่งที่เหมาะสม หรือบริเวณที่มีพลังงานต่ำบนผิวตัวรองรับ

### **การเกิดฟิล์มโครงสร้างหลายผลึก (Polycrystalline film)**

ฟิล์มที่มีโครงสร้างหลายผลึกเกิดขึ้นเมื่อควบคุมเงื่อนไขการเตรียมให้อยู่ระหว่างการเตรียมฟิล์มผลึกเดี่ยวและฟิล์มโครงสร้างอสัณฐาน เช่น อุณหภูมิที่ใช้เตรียมฟิล์มเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงหรือต่ำจนเกินไป และอัตราการกระทบของนิวเคลียสมีความเร็วปานกลาง เป็นต้น เช่น กระบวนการ Assembly coating

#### **- กระบวนการ Assembly coating**

ปัจจุบันนักวิจัยได้เน้นศึกษาและเตรียมฟิล์มของทั้งสแตนออกไซด์และโมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน ( Amorphous structure) เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวสามารถเปลี่ยนสีได้เร็ว ( Fast switching) เมื่อได้ศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงหรือมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ต่ำมาก แต่โครงสร้างอสัณฐานของโลหะออกไซด์เป็นโครงสร้างที่ไม่ดี ( Poor structure) และความเสถียรทางเคมีน้อย ( Poor chemical stability) เมื่อเทียบกับโครงสร้างที่เป็นผลึก ( Crystals structure) ซึ่งมีความเสถียรทางเคมีมากกว่า เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่มีความแน่นมากกว่า ( Denser structure) และมีอัตราการละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ช้ากว่าโครงสร้างที่เป็นผลึก แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างที่เป็นผลึกก็ยังสามารถในการเปลี่ยนสีที่ช้า ( Slow switching) หรือมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ - โตรอนิกที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างแบบอสัณฐาน แต่หากโครงสร้างแบบผลึกของสารประกอบดังกล่าว มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ก็จะ



สามารถเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ได้เช่นเดียวกับโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Wang et al., 2008) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lee และคณะ (2006) ได้ศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกและโครงสร้างแบบอสัณฐาน โดยสังเคราะห์ผงอนุภาคทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกด้วยกระบวนการ Hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) ส่วนผงอนุภาคทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Vacuum deposition จากนั้นนำผงของทั้งสแตนไดรออกไซด์เตรียมเป็นฟิล์มด้วยกระบวนการ Electrophoresis deposition ลงบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด FTO จากการวิเคราะห์สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ทั้งสองชนิดด้วยเทคนิคไซคลิก-โวลแทมเมทรีโดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) เข้มข้น 1 M พบว่า ฟิล์มทั้งสแตนไดร-ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกที่ผ่านการทดสอบ 3,000 รอบ เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเดิมน้อยมาก ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เมื่อผ่านการทดสอบ 500 รอบ เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นฟิล์มที่มีความเป็นผลึกมากกว่าสามารถใช้งานจริงได้ดีกว่าหรือมีความเสถียรมากกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานอย่างเห็นได้ชัด

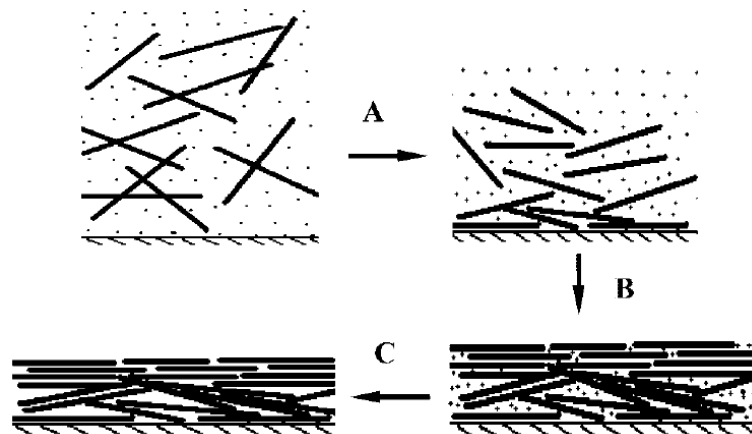
การขึ้นรูปฟิล์มจากอนุภาคของผงโลหะออกไซด์ลงบนวัสดุพื้น (Substrate) ที่ต้องการ เหมาะแก่การเตรียมฟิล์มที่ต้องการฟิล์มที่มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งมีวิธีต่างๆมากมายเช่น เทคนิค Flow-assisted alignment เทคนิค Langmuir-Blodgett เทคนิค Evaporation of liquid-crystalline phase และเทคนิค Spin coating เป็นต้น นอกจากนี้การขึ้นรูปฟิล์มของผงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยเฉพาะอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแท่งระดับนาโน (มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 10 นาโนเมตร) ด้วยเทคนิค Assembly coating ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมและง่ายในการเตรียม เนื่องจากมี Driving force มากระหว่างอนุภาคแท่งขนาดเล็ก แต่อนุภาคที่มีขนาดเล็กสามารถเกิดการเกาะกลุ่มได้ง่าย ส่งผลให้ฟิล์มที่เตรียมได้ไม่สม่ำเสมอ การเติมสารเพิ่มความเสถียร (Surfactant) ลงในอนุภาคที่มีการกระจายตัวอยู่ในตัวกลาง เพื่อเพิ่มความเสถียรในการแขวนลอยของอนุภาคก่อนการขึ้นรูปด้วยเทคนิค Assembly coating ได้ แต่การใช้สารเพิ่มความเสถียรจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพของอนุภาคที่เตรียม นอกจากนี้การกำจัดสารเพิ่มความเสถียรด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงก็ทำลายโครงสร้างของฟิล์มที่ต้องการเตรียมอีกด้วย

การขึ้นรูปฟิล์มจากผงด้วยเทคนิค Electodeposition ลงบนวัสดุพื้น เป็นเทคนิคที่ใช้เครื่องมือที่มีราคาสูง ฟิล์มที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ และไม่สามารถขึ้นรูปฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ได้ ดังนั้นการใช้เทคนิค Assembly coating ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย ต้นทุนต่ำ สามารถเตรียมฟิล์มที่เป็นผลึกสูงและมีขนาดใหญ่ได้

ขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มจากผงอนุภาคด้วยเทคนิค Assembly coating ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังนี้คือ

1. การสังเคราะห์อนุภาคของวัสดุที่ต้องการนำมาขึ้นรูป ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่างๆเช่น กระบวนการตกตะกอน กระบวนการโซล-เจล กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นต้น โดยสามารถกำหนดและควบคุมสมบัติต่างๆ รวมทั้งรูปร่างและขนาดอนุภาคของวัสดุได้ในขั้นตอนนี้

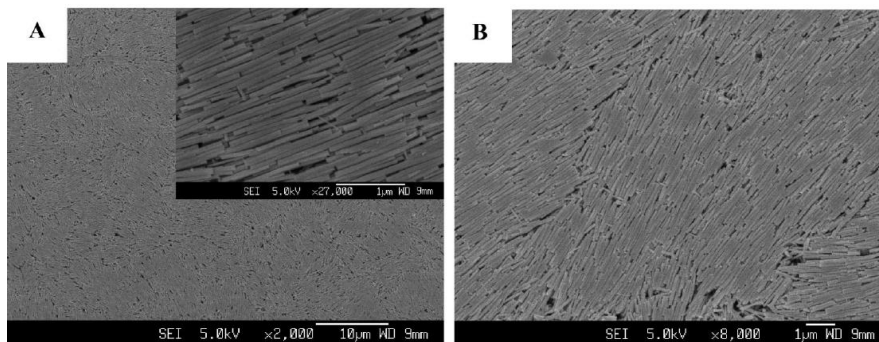
2. นำอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มากระจายตัวให้ได้ความเข้มข้นที่เหมาะสมรวมทั้งในตัวกลางที่เหมาะสม เช่น น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) อะซิโตน (Acetone) หรือเอทานอล (Ethanol) เป็นต้น โดยตัวกลางในการกระจายตัวที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคบนวัสดุพื้นผิวที่แตกต่างกันด้วย จากนั้นนำไปวางในอ่างอัลตราโซนิกเพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคในตัวกลางให้มากขึ้น
3. นำสารแขวนลอยของอนุภาคในตัวกลางจากขั้นตอนที่ 2 มาหยดลงบนวัสดุพื้นผิวที่ทำความสะอาดด้วยตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ อะซิโตน เอทานอล ไอโซโพรพานอลและน้ำปราศจากไอออน เป็นต้น
4. การทำให้แห้งเพื่อให้ทำการระเหยตัวกลางและทำให้อนุภาคเกิดการจัดเรียงตัวลงบนวัสดุพื้นผิว โดยอุณหภูมิต่างกัน ส่งผลต่อรูปแบบการจัดเรียงตัวของอนุภาคที่แตกต่างกันด้วย



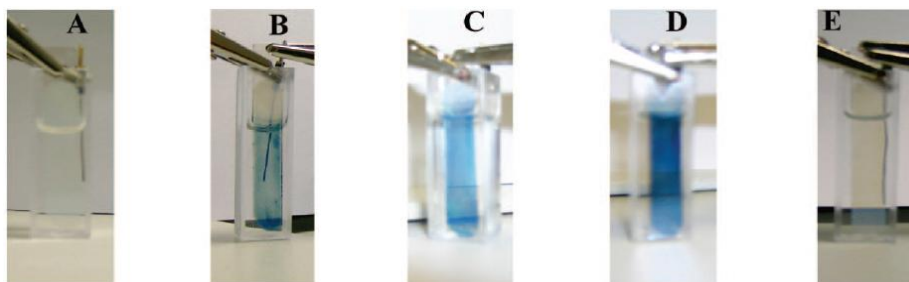
รูปที่ 1.14 กลไกการจัดเรียงตัวของทังสเตนไดรอกไซด์รูปร่างแท่งระดับนาโนลงบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด ITO (Wang et al., 2008)

โดยกลไกการเกิดฟิล์มจากอนุภาคผงลงบนวัสดุพื้นผิว (Wang et al., 2008) เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กมากระดับนาโนซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก และแรงดึงดูดของน้ำหรือตัวกลางที่มาก อนุภาคของผงเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำได้เป็นอย่างดี และทำให้อนุภาคถูกลากเข้ามาในเฟสของน้ำได้เป็นอย่างดีและส่งผลให้อนุภาคสามารถกระจายตัวในตัวกลางได้ดีอีกด้วย เมื่อหยดสารแขวนลอยของอนุภาคกระจายตัวในตัวกลางและเกิดการแห้งบนวัสดุพื้นผิวจากการระเหยของน้ำหรือตัวกลางอนุภาคที่รูปร่างเป็นแท่งระดับนาโน บางส่วนจะเกิดการสะสมแบบสุ่มลงบนวัสดุพื้นผิว เกิดเป็นฟิล์มของอนุภาคแท่งแบบสุ่มขึ้นดังรูปที่ 1.14 ขั้นตอน A จากนั้นเมื่อการระเหยเพิ่มขึ้น อนุภาคแท่งยังคงสะสมแบบชั้นต่อชั้น (Layer by layer) จากการที่อนุภาคแท่งระดับนาโนมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากจึงทำให้อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันแบบด้านข้างต่อด้านข้าง (Side by side) ผ่านแรงแคปิลลารี (Capillary force) และแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals attraction) ระหว่างอนุภาคนาโนแท่งเพื่อลดพลังงานที่ผิวและเพิ่มความเสถียรของเอนโทรปี (Entropy) ดังรูปที่ 1.14 ขั้นตอน B หลังจากการระเหยของน้ำหรือตัวกลางอย่างสมบูรณ์ อนุภาคแท่งเกิดการจัดเรียงตัวในแนวขนานเป็นฟิล์มของผงอนุภาคดังกล่าวบนวัสดุพื้นผิว ดังรูปที่ 1.14 ขั้นตอน C โดยในรูปที่ 1.15 แสดงภาพถ่าย FESEM ของพื้นผิวของฟิล์มจากผงทังสเตนไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดร-เทอร์มอลบนกระจกนำไฟฟ้าชนิด ITO โดยอนุภาค

ของทั้งสแตนไดรออกไซด์มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 นาโนเมตร ความยาว 2 ไมโครเมตร (Wang et al., 2008) โดยเตรียมฟิล์มจากการนำผงทั้งสแตนไดรออกไซด์กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออนความเข้มข้น 2 mg/mL แล้วหยดสารแขวนลอย 0.3 mL ลงบนกระจกนำไฟฟ้าที่มีขนาด 50 mm x 7 mm x 0.7 mm ซึ่งเห็นได้ว่าอนุภาคแห่งของทั้งสแตนไดรออกไซด์เรียงตัวบนผิวกระจกนำไฟฟ้าได้ดี ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของฟิล์มที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆได้อย่างชัดเจน (Wang et al., 2008) ดังรูปที่ 1.16

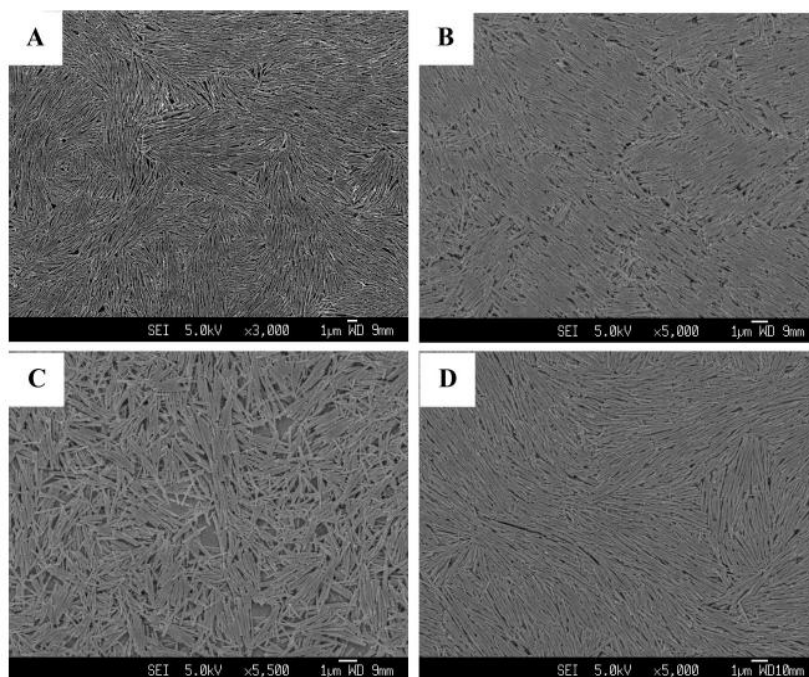


รูปที่ 1.15 ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มอนุภาคแห่งนาโนของทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (A) ที่กำลังขยายต่ำ และ (B) ที่กำลังขยายสูง (Wang et al., 2008)



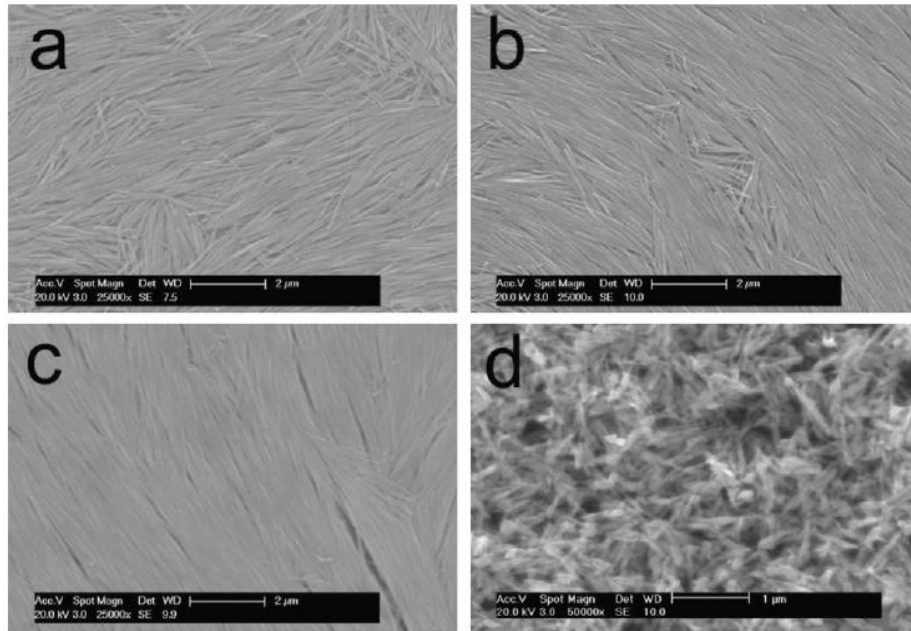
รูปที่ 1.16 การเปลี่ยนสีของฟิล์มจากผงอนุภาคทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ศักย์ไฟฟ้าต่างๆโดยใช้ลิเทียมเปอร์คลอไรด์ (Lithium perchlorate,  $\text{LiClO}_4$ ) ในโพรพิลีนคาร์บอนเนต (Propylene carbonate) เป็นอิเล็กโทรไลต์ (A) ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ (B) สภาวะเปลี่ยนสีที่  $-1.0\text{ V}$  (C) สภาวะเปลี่ยนสีที่  $-2.0\text{ V}$  (D) สภาวะเปลี่ยนสีที่  $-3.0\text{ V}$  และ (E) สภาวะจางสีที่  $3.0\text{ V}$  (Wang et al., 2008)

ปัจจัยที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของผงอนุภาคผ่านตัวกลางไปยังวัสดุพื้นมีหลายชนิด เช่นอัตราการระเหยของตัวทำละลายที่ต่างกัน มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคบนวัสดุพื้นอย่างเห็นได้ชัด โดยอัตราในการระเหยเร็ว (ที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$ ) อนุภาคแห่งจะมีลักษณะการจัดเรียงตัวแบบหมุนวน (Swirl-like) ในขณะที่อัตราการระเหยของตัวกลางที่ช้า (ที่อุณหภูมิห้อง) จะมีการจัดเรียงตัวของอนุภาคเป็นแนวตรงบนวัสดุพื้น ดังรูปที่ 1.17 (A) และ (B) ตามลำดับ (Wang et al., 2008)



**รูปที่ 1.17** ภาพถ่าย FESEM ของฟิล์มจากอนุภาคผงทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีรูปร่างแท่งระดับนาโน (A) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิสูง (100 °C) (B) ทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิต้อง) (C) ที่ความเข้มข้นของสารแขวนลอยด้น้อย (0.1 mg/mL) และ (D) ใช้ทองแดง (Cu) เป็นวัสดุพื้น (Wang et al., 2008)

นอกจากนี้ความเข้มข้นระหว่างอนุภาคผงและตัวกลางที่แตกต่างกัน ก็ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคบนวัสดุพื้นเช่นกัน โดยที่ความเข้มข้นสูง ( 2 mg/mL) อนุภาคผงที่มีรูปร่างแท่งจะจัดเรียงตัวได้อย่างสม่ำเสมอ แต่เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคผงและตัวกลางลดลง (0.1 mg/mL) อนุภาคแท่งบนพื้นผิวจะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม ไม่มีทิศทางที่แน่นอนทำให้ฟิล์มที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ดังรูปที่ 1.15 และ รูปที่ 1.17 (C) ตามลำดับ (Wang et al., 2008) นอกจากนี้ ชนิดของตัวกลางที่ใช้ในการกระจายของอนุภาคก็มีผลต่อการจัดเรียงตัวของวัสดุพื้นเช่นกัน (Chang et al., 2011) ตัวอย่างเช่นการจัดเรียงตัวของผง  $W_{18}O_{49}$  ที่กระจายตัวในตัวกลางต่างๆ คือ อะซิโตน เอทานอล และน้ำ ดังรูปที่ 1.18 (a) (b) และ (c) ตามลำดับพบว่า เมื่อใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลาง อนุภาคของผง  $W_{18}O_{49}$  ที่มีรูปร่างแท่งสามารถจัดเรียงบนวัสดุพื้นได้ดีกว่าตัวกลางที่เป็นอะซิโตน แต่อย่างไรก็ตาม การจัดเรียงตัวของอนุภาคผงในตัวกลางที่เป็นน้ำ มีการจัดเรียงตัวแบบด้านข้างต่อด้านข้าง และมีความเป็นระเบียบมากกว่าการใช้ตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ทั้งสองชนิดอย่างเห็นได้ชัด ส่วนชนิดของวัสดุพื้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มจากผงอนุภาคต่างกัน ที่ความเข้มข้นของอนุภาคในตัวกลางเท่ากัน เช่น การใช้กระจกนำไฟฟ้าชนิด ITO และแผ่นทองแดง (Cu) ดังรูปที่ 1.15 และ รูปที่ 1.17 (D) ตามลำดับ ไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาครูปร่างแท่งบนวัสดุพื้น (Wang et al., 2008)



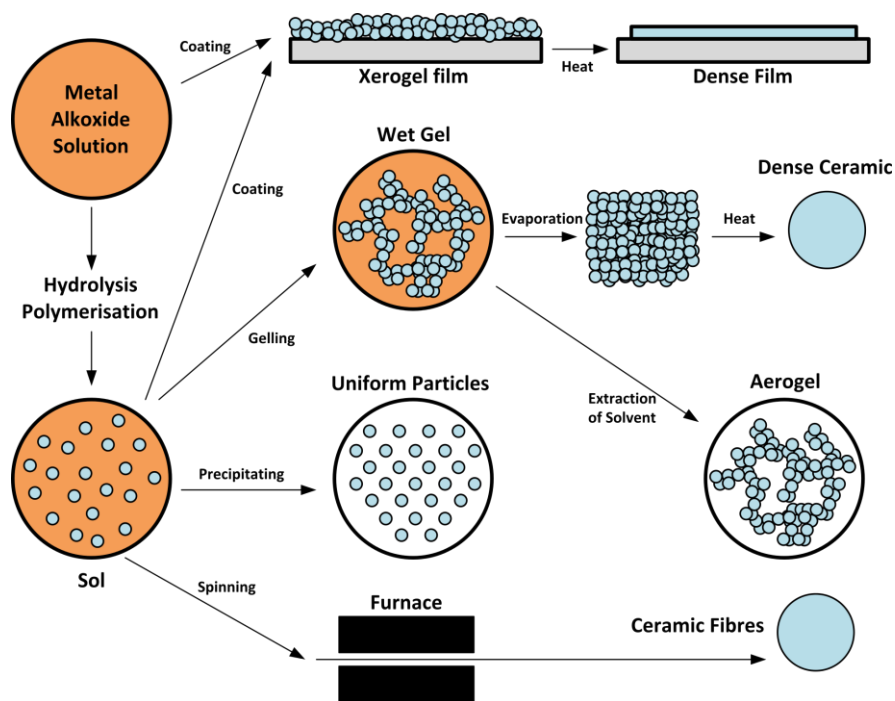
รูปที่ 1.18 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มจากอนุภาคผง  $W_{18}O_{49}$  ที่กระจายตัวในตัวกลางต่างๆ (a) อะซิโตน (b) เอทานอล (c) น้ำ และ (d) ฟิล์มจากอนุภาคผง  $WO_3$  ที่มีรูปร่างแท่งระดับนาโนโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง (Chang et al., 2011)

#### - กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel method)

เทคโนโลยีทางโซลเจล สำหรับเซรามิกที่ใช้โซลและเจลเป็นตัวตั้งต้นในการสังเคราะห์สารอิเล็กทรอนิกส์โพรเซรามิกให้มีลักษณะเป็นผง ไฟเบอร์ แผ่นฟิล์ม และแก้วเซรามิก เป็นต้น สารอิเล็กทรอนิกส์โพรเซรามิกหลายชนิดที่ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยการเตรียมอนุภาคนาโนของออกไซด์โลหะด้วยวิธีโซลเจล จะเกิดผ่านขั้นตอนต่างๆ (Samiey et al., 2014) ตามรูปที่ 1.19

กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของระบบจากเฟสของเหลวที่เรียกว่า โซล ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคของแข็งเล็กๆจำนวนมากที่แขวนลอยอย่างเสถียรในสารละลายกลายเป็นเจล หรือของเหลวหนืดที่อนุภาคมีการจับตัวกันเป็นโครงร่างตาข่ายอย่างต่อเนื่องในเฟสของเหลวด้วยพันธะโคเวเลนต์ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van de Waals force) หรือพันธะไฮโดรเจน (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)

เสถียรภาพและการรวมตัวของโซลมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อสมบัติทางเคมีของเจล เนื่องจากโครงร่างสามมิติของออกไซด์ที่เกิดขึ้นในขั้นสุดท้าย ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่รวมตัวกัน โดยทั่วไปอนุภาคที่มีขนาดเล็กสามารถรวมกลุ่มกันได้ง่าย เนื่องจากแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ และ /หรือแรงที่มีผลต่อการลดพลังงานที่ผิว หรือพลังงานระหว่างผิวรอยต่อ (Interfacial energy) ทั้งหมดของระบบ แรงแวนเดอร์วาลส์เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างไดโพล-ไดโพล และเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อน ดังนั้นศักยภาพในการดึงดูดของอนุภาคจึงเกิดขึ้นในระยะ 2 - 3 นาโนเมตรเท่านั้น ดังนั้นเพื่อป้องกันการรวมตัวของอนุภาค จึงจำเป็นต้องทำให้อนุภาคเสถียร ซึ่งสามารถกระทำได้ 2 แนวทางดังนี้



รูปที่ 1.19 กระบวนการโซล-เจล (Samiey et al., 2014)

### 1). ความเสถียรเนื่องจากไฟฟ้าสถิต (Electrostatic stabilization)

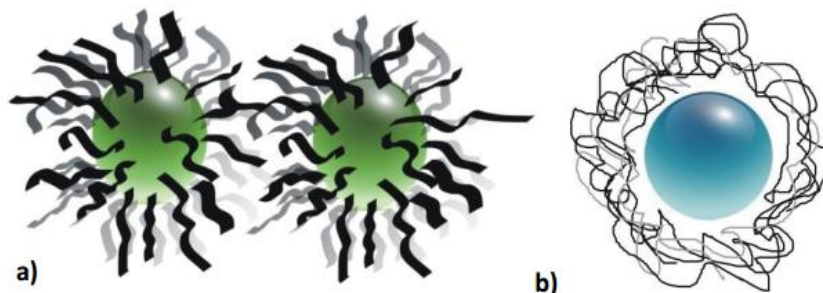
แรงผลักทางไฟฟ้าสถิตระหว่างอนุภาคเป็นผลมาจากประจุที่ดูดซับบนอนุภาค อนุภาคจะแขวนลอยอย่างเสถียรหรืออนุภาคไม่เกิดการรวมตัวกัน เมื่อแรงผลักระหว่างประจุหรือแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตเกิดขึ้นมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างอนุภาคเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ ประจุที่ผิวของอนุภาคที่ก่อให้เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตนั้น อาจเกิดขึ้นจากกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งดังต่อไปนี้ เช่น การดูดซับไอออนบนผิวของอนุภาค การแตกตัวของสปีชีส์ที่มีประจุบางสปีชีส์ที่อยู่บนผิวของอนุภาค การสูญเสียหรือการสะสมของอิเล็กตรอนที่ผิวของอนุภาค สปีชีส์ที่มีประจุดูดซับที่ผิวของอนุภาค

กรณีของออกไซด์ของโลหะ ไอออนที่ดูดซับบนผิวอนุภาคจะเป็นไอออนที่กำหนดประจุ โดยประจุที่ผิวอนุภาคอาจจะเป็นโปรตอน ( $H^+$ ) หรือไฮดรอกซิล ( $OH^-$ ) ความหนาแน่นของประจุที่ดูดซับบนผิวอนุภาคจะเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นของไอออนที่เป็นตัวกำหนดชนิดของประจุ โดยไอออนกำหนดประจุบนผิวอนุภาคจะเป็นโปรตอนหรือไฮดรอกซิลขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย

### 2). ความเสถียรเนื่องจากพอลิเมอร์ (Steric or polymeric stabilization)

ความเสถียรของอนุภาคเกิดจากโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวหรือโมเลกุลของ พอลิเมอร์ดูดซับบนผิวอนุภาค โดยส่วนของโซ่ซึ่งไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic chain) จะเข้าไปสู่สารละลาย และเมื่ออนุภาคเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กัน โซ่เหล่านี้จะเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน ทำให้เกิดเป็นกำแพงพลังงาน ทำหน้าที่ป้องกันการ

รวมตัวของอนุภาค การทำให้อนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะเสถียรด้วยพอลิเมอร์หรือสารลดแรงตึงผิว จะทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวในช่วงแคบ เนื่องจากชั้นของพอลิเมอร์หรือสารลดแรงตึงผิวที่ดูดซับบนผิวอนุภาคจะขัดขวางการแพร่รวมตัวกัน (Fiedot et al., 2005) (ดังรูปที่ 1.20) ทำให้การโตของอนุภาคถูกยับยั้ง ดังนั้นอนุภาคของโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้น จึงมีขนาดใกล้เคียงกัน



รูปที่ 1.20 กลไกของความเสถียรเนื่องจากไฟฟ้าสถิตและความเสถียรเนื่องจากพอลิเมอร์ (Fiedot et al., 2005)

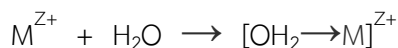
การเตรียมผงออกไซด์ของโลหะด้วยกระบวนการโซล-เจล เกิดผ่านขั้นตอนต่างๆดังต่อไปนี้

1. การเกิดสารละลายที่เสถียรของเกลือโลหะที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เรียกขั้นตอนนี้ว่าการเกิดโซลและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นในขั้นตอนนี้
2. โซลของโลหะเกิดการเปลี่ยนสภาพจากโซลเป็นเจลผ่านการเชื่อมต่อของโลหะด้วยหมู่ออกซิเจนหรือหมู่ไฮดรอกซิลด้วยการเกิดปฏิกิริยาควบแน่น ส่งผลให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน
3. การบ่มเจล ขั้นตอนนี้เป็นการปล่อยให้เจลเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้อย่างต่อเนื่อง เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเจลเป็นเจลที่แข็งขึ้น ขั้นตอนนี้เจลที่จับตัวกันเป็นโครงร่างตาข่ายจะเกิดการหดตัวและตัวทำละลายจะระเหยออกจากโครงสร้างเจล
4. การทำให้เจลแห้ง ขั้นตอนนี้เป็นการระเหยน้ำและของเหลวอื่นๆออกจากเจล ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเซโรเจล เมื่อระเหยน้ำและของเหลวอื่นๆออกที่สภาวะปกติ แต่ถ้าทำการระเหยน้ำและของเหลวอื่นๆออกที่สภาวะวิกฤตยิ่งยวดผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเรียกว่า แอโรเจล

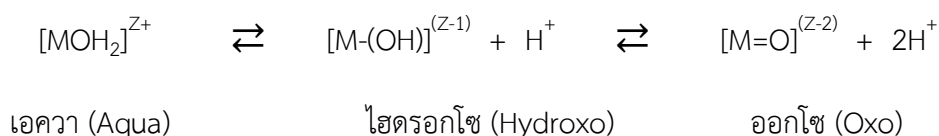
กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลจะเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) และปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation reaction) ดังนี้

#### - ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะที่ใช้เตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะกับโมเลกุลของน้ำ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักสำหรับการเตรียมผลิตภัณฑ์ออกไซด์ของโลหะที่ต้องการเช่น ซิงค์ออกไซด์ไทเทเนียมไดออกไซด์ และดีบุกออกไซด์ เป็นต้น โดยไอออนของสารตั้งต้นในสารละลายจะเกิดโคออร์ดิเนตกับโมเลกุลของน้ำดังปฏิกิริยานี้



เนื่องจากโมเลกุลของน้ำเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนของสารตั้งต้น ทำให้ความเป็นกรดของสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากประจุถูกถ่ายเทจากอะตอมออกซิเจนไปยังอะตอมของโลหะผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการไฮโดรลิซิสมีหลายรูปแบบ ขึ้นอยู่กับความเป็นกรดของสารละลายและการถ่ายโอนประจุ ผลิตภัณฑ์จากการไฮโดรลิซิสอาจอยู่ในรูปใดรูปหนึ่งดังนี้



เมื่อ pH ของระบบสูงขึ้นและการเตรียมอนุภาคนาโนกระทำที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยามีแนวโน้มจะเลื่อนไปทางด้านขวามือ เนื่องจากโปรตอนสามารถแตกตัวได้ดีขึ้น

#### - ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation reaction)

ปฏิกิริยาควบแน่นเป็นปฏิกิริยาการรวมตัวของสารตั้งต้นที่ผ่านการไฮโดรลิซิสแล้วตั้งแต่ 2 โมเลกุลขึ้นไป เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการเชื่อมต่อกัน และผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่เป็นโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำ แอมโมเนีย และแอลกอฮอล์ เป็นต้น ปฏิกิริยาควบแน่นเป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเกิดลิแกนด์ไฮดรอกโซของโลหะผ่านการเชื่อมต่อพันธะของหมู่ไฮดรอกโซ ( $M-(\mu-OH)-M$ ) หรือผ่านการเชื่อมต่อด้วยหมู่ออกโซ ( $M-O-M$ )

#### - ปฏิกิริยาโอเลชัน (Olation reaction)

เป็นปฏิกิริยาควบแน่นที่เกิดจากโมเลกุลที่เกิดการเชื่อมต่อกันด้วยหมู่ไฮดรอกโซ โดยเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่นิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substitution) และมีโมเลกุลของน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ จลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาโอเลชัน เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของลิแกนด์เอควา โดยความสามารถในการแตกตัวของโลหะออกจากลิแกนด์ขึ้นกับขนาด การจัดเรียงอิเล็กตรอน และความเป็นกรดของโลหะตาม กฎของลิวอิส (Lewis) ถ้าโลหะมีประจุต่ำหรือขนาดของไอออนโลหะมีขนาดใหญ่ ปฏิกิริยาโอเลชันจะเกิดขึ้นง่าย โดยปฏิกิริยาโอเลชันอาจเกิดผ่านกลไกใดกลไกหนึ่งดังต่อไปนี้

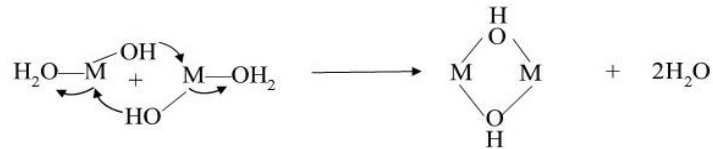


หรือ



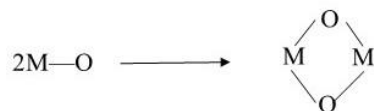
หรือ



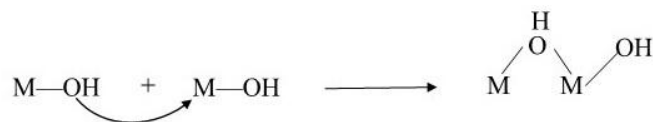


### - ปฏิกริยาออกโซเลชัน (Oxolation reaction)

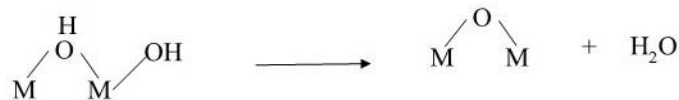
เป็นปฏิกิริยาควบแน่นที่เกิดจากโมเลกุลที่เกิดการเชื่อมต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล ปฏิกริยาออกโซเลชันจะเกิดอย่างรวดเร็วด้วยการเติมหมู่ นิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic addition) เมื่อการโคออร์ดิเนตของลิแกนด์กับโลหะไม่เสถียร



โดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาออกโซเลชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ การเติมซึ่งเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่เป็นเบส โดยที่หมู่ M-OH เกิดการสูญเสียโปรตอน (Deprotonate) ดังนี้

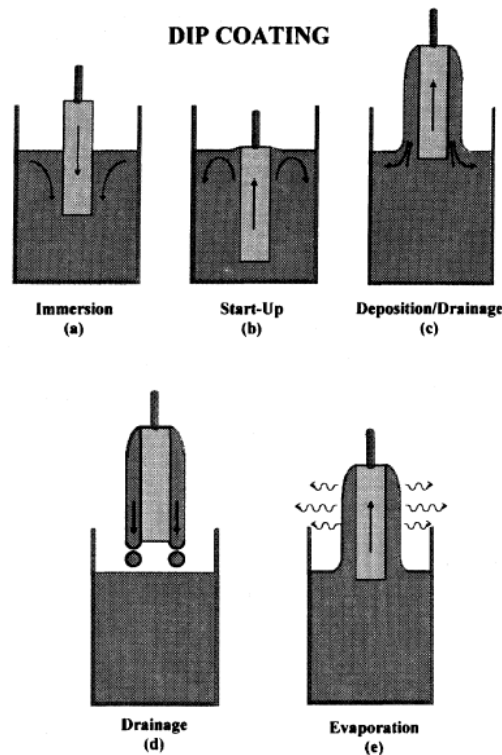


การกำจัดเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่เป็นกรด และโมเลกุลของน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้



### การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจล

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจล เป็นกระบวนการที่นิยมใช้เตรียมฟิล์มของออกไซด์บริสุทธิ์หรือออกไซด์ที่เจือด้วยสารอื่นๆ เนื่องจากการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคนี้มีข้อดีหลายประการ เช่น สารตั้งต้นที่ใช้สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย สารตั้งต้นที่ใช้มีการผสมกันในระดับโมเลกุล ทำให้ฟิล์มมีความเป็นเนื้อเดียวสูง สามารถปรับปรุงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอื่นๆ ด้วยการเติมสารเจือในสารละลายที่ใช้เคลือบฟิล์ม สามารถปรับความหนืด แรงตึงผิว และความเข้มข้นของสารละลายได้ง่าย สามารถเคลือบผิวตัวรองรับขนาดใหญ่ได้ สามารถใช้เคลือบฟิล์มออกไซด์ที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ และสามารถควบคุมองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มได้ง่าย



รูปที่ 1.21 การเคลือบฟิล์มแบบจุ่ม (Kim et al., 1999)

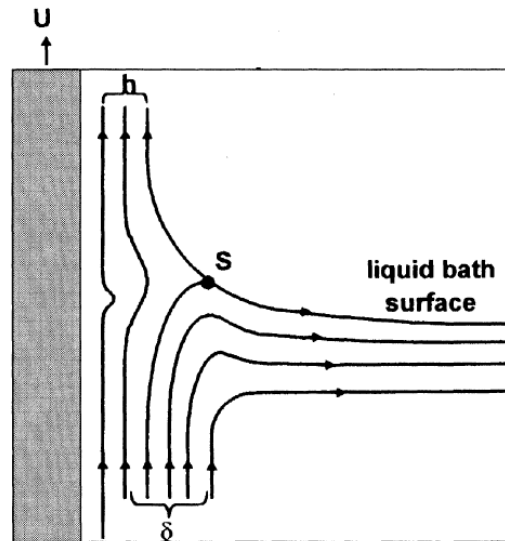
วิธีในการการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีโซลเจล มี 2 วิธีคือ การเคลือบฟิล์มแบบจุ่ม ( Dip coating)และการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง ( Spin coating) โดยนิยมใช้การเคลือบฟิล์มแบบจุ่มซึ่งมักใช้ในการเคลือบฟิล์มโปร่งใส ซึ่งกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบจุ่ม ประกอบด้วย 5 ขั้นตอน (Kim et al., 1999) คือ การจุ่มตัวรองรับในสารละลาย (Immersion) การดึงตัวรองรับขึ้นจากสารละลาย (Start-up) การเคลือบ (Deposition) การไหลตัวออกจากสารละลายจากตัวรองรับ (Drainage) และการระเหยของตัวทำละลาย (Evaporation) ดังรูปที่ 1.21 ความหนาของฟิล์มที่เคลือบด้วยการจุ่มขึ้นอยู่กับแรงตึงผิว และความเร็วในการดึงตัวรองรับ ทำให้รูปแบบการไหลตัวของของเหลวต่างกัน (Kim et al., 1999) (ดังแสดงในรูปที่ 1.22) เมื่อความหนืดของสารละลาย ( $\eta$ ) และความเร็วในการดึงตัวรองรับ ( $U$ ) มีค่าสูงมากพอที่สามารถลดรัศมีความโค้งได้ ดังนั้นความหนาของฟิล์ม ( $h$ ) เกิดจากสมดุลระหว่างแรงหนืด (Viscous drag) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\alpha\eta U/h$  และแรงโน้มถ่วง (Gravity force) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\rho gh$  ดังนั้นความหนาของฟิล์มจึงมีค่าเท่ากับ

$$h = C_1 \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2}$$

แต่ถ้าสารละลายมีความหนืดต่ำ และความเร็วในการดึงตัวรองรับช้า ความหนาของฟิล์มสามารถหาได้จาก

$$h = 0.94 \left( \frac{(\eta U)^{1/2}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \right)$$

เมื่อ  $\gamma_{lv}$  คือแรงตึงผิวระหว่างเฟสของเหลวกับแก๊ส



รูปที่ 1.22 กระบวนการจุ่มแบบต่อเนื่องซึ่งเกิดรูปแบบการไหลตัวของของเหลว (Kim et al., 1999)

การเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคโซล - เจล จำเป็นต้องควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างการกำจัดตัวทำละลายในขั้นตอนการทำให้แห้ง เพื่อให้สัดส่วนเชิงปริมาตรของตัวทำละลายเกิดขึ้นน้อยเมื่อฟิล์มแข็งตัว การปลดปล่อยความเค้นเกิดขึ้นเมื่อวัสดุเกิดการผ่อนคลายภายใน เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลหรือการเปลี่ยนรูป (Deformation) การเกิดรอยร้าว (Cracking) เป็นการปลดปล่อยความเค้นรูปแบบหนึ่งซึ่งการเกิดรอยร้าวของฟิล์มที่เคลือบด้วยเทคนิคโซล เจลจะเป็นตัวกำหนดความหนาของฟิล์ม โดยความหนาวิกฤตของฟิล์ม ( $T_c$ ) มีค่าเท่ากับ

$$T_c = \frac{EG_c}{A\sigma^2}$$

เมื่อ  $E$  คือ โมดูลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์ม  $A$  คือ ค่าคงที่  $G_c$  คือพลังงานที่ทำให้เกิดผิวรอยร้าวขึ้นใหม่สองผิว

ฟิล์มที่เคลือบด้วยเทคนิคโซล - เจลส่วนใหญ่ มีโครงสร้างอสัณฐานและมีรูพรุนจำนวนมาก ดังนั้นการประยุกต์ใช้งานฟิล์มบางครั้ง จำเป็นต้องผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้ฟิล์มมีความหนาแน่นและมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ดังนั้นความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของฟิล์มกับตัวรองรับจึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดความเค้นในฟิล์ม ซึ่งความเค้นตกค้างภายในฟิล์มอาจจะสูงถึง 350 MPa

#### 1.4.7.5 กลไกการเปลี่ยนสีและสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์

ในการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงนั้น สามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการเปลี่ยนสีที่แตกต่างกัน ซึ่งมี 3 โมเดลดังนี้ (He and Yao, 2003)

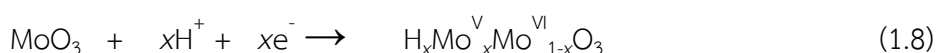
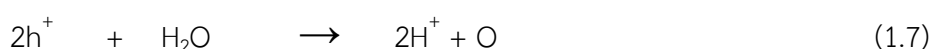
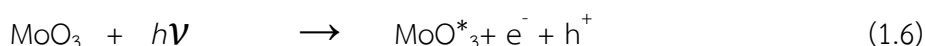
1) โมเดลศูนย์กลางสี (Color center model) จากการทดลองของ Deb พบว่าโมลิบดีนัมไดออกไซด์ในรูปของ Substoichiometric oxide ( $\text{MoO}_{3-x}$ ) เกิดขึ้นภายใต้สภาวะสุญญากาศและภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ส่งผลให้เกิดตำหนิขึ้นในโครงสร้างของโลหะออกไซด์ เช่น ช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ซึ่งช่วยในการเป็นสารไม่บริสุทธิ์ (Impurities) ในระบบที่มีสถานะเวเลนซ์ (Valence state) ที่น้อยกว่าในไอออน  $\text{Mo}^{+6}$  ดังนั้นโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานซึ่งประกอบไปด้วยช่องว่างออกซิเจนที่มีลักษณะเป็นประจุบวกเป็นจำนวนมาก ยิ่งของรูพรุน (Porosity) หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) เพิ่มขึ้น ยิ่งทำให้ช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งมีมากพอที่จะเกิดการซ้อนทับ (Overlap) ของฟังก์ชันงานของอิเล็กตรอน (Electron workfunction) เพื่อฟอร์มเป็นแถบตำหนิ (Defect band) ขึ้นภายในแถบต้องห้าม (Forbidden band) เมื่อฉายด้วยแสงยูวี ศูนย์กลางรูปตัวเอฟ (F-like center หรือ Farbe center หรือ Color center) เริ่มเกิดขึ้นจากการจับกับอิเล็กตรอนที่มาจากกระตุ้นด้วยแสง (Photogenerated electron) ที่ถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) โดยสามารถเกิดขึ้นจากตำหนิชนิดแอนไอออน (Anion defect) ดังนั้นฟิล์มดังกล่าวจึงสามารถเปลี่ยนสีด้วยโฟตอน (และการจางสีสามารถเกิดขึ้นได้จากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง) นอกจากนั้นยังเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและการดูดกลืนแสงให้แก่ฟิล์มโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่เปลี่ยนเป็นสีฟ้าแล้ว ซึ่งมีแนวโน้มจากอิเล็กตรอนที่ถูกจับในโครงสร้างของตำหนิ อิเล็กตรอนที่ถูกจับไว้ในบริเวณของโมลิบดีนัม (Molybdenum sites) และมีค่าความหนาแน่นของศูนย์กลางสี (Density of the color centers) ประมาณ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  โดยอิเล็กตรอนที่ถูกจับนี้สามารถถูกกระตุ้นไปยังช่องว่างในแถบนำ (Conduction band) ซึ่งทำให้เกิดการทรานซิชันในช่วงของอินฟราเรดช่วงใกล้ (Near infrared) กับช่วงแสงที่มองเห็นได้ สีฟ้าของฟิล์มจึงเพิ่มขึ้นจากการดูดกลืนแสงในช่วงของสีแดง การเริ่มการเปลี่ยนสีสามารถหาค่าได้ซึ่งมีค่าต่ำสุด  $6 \text{ keV/center}$  หรือเฉลี่ยประมาณ  $1,700$  โฟตอนซึ่งจำเป็นในการสร้างศูนย์กลางสีขึ้น (Color center) สำหรับฟิล์มที่ยังไม่เปลี่ยนสี (He and Yao, 2003) แนวคิดของทฤษฎีศูนย์กลางสี คือการดูดซับจากสถานะ Localized state โดยอาศัยสมการของ Smakula ดังนี้

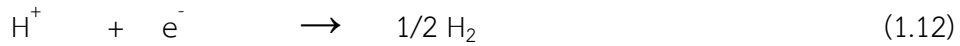
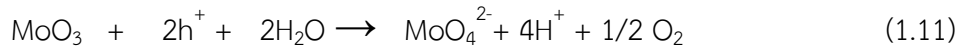
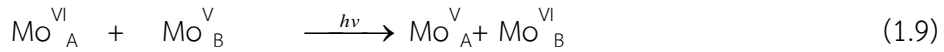
$$N_s F_s \approx 0.87 \times 10^7 \frac{n}{(n^2 + 2)^2} a_p d \Omega_{1/2}$$

เมื่อค่า  $N_s$  คือ Color center per  $\text{cm}^2$  ค่า  $F_s$  คือ Oscillator strength ค่า  $n$  คือค่าดัชนีการหักเห (Reflective index) ของวัสดุที่ยังไม่เปลี่ยนสี ค่า  $a_p$  คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (Absorption coefficient,  $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ศักย์สูงสุด (Peak potential,  $E_p$ ) ค่า  $d$  คือความหนาของฟิล์มและค่า  $\Omega_{1/2}$  คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคสูงสุด (Full width at half maximum, FWHM, eV) ของแถบการดูดกลืนชนิด Gaussian (Gaussian-type absorption band)

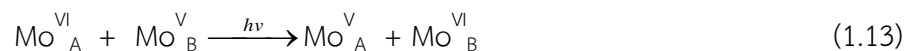
แม้ว่าโมเดลศูนย์กลางสามารถอธิบายบางผลการทดลองได้ แต่ข้อสันนิษฐานของโมเดลนี้ไม่เหมาะสมในการอธิบายหลายๆการทดลอง เนื่องจากพบหลักฐานในการยืนยันถึงการพบ  $F^-$  และ  $F^+$  optical band ในออกไซด์น้อยมาก นอกจากในออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ และความว่องไวของสมบัติโฟโตโครมิก (Photochromic sensitivity) ของโมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานลดลง ซึ่งขัดแย้งกับสมมติฐานของกลไกอิเล็กทรอนิกส์บริสุทธิ์ (Purely electronic mechanism) และประเด็นสุดท้ายคือ ความหนาแน่นของศูนย์กลางที่มาก อาจจะไม่เกิดขึ้นในบางฟิล์ม ดังนั้นเมื่อเชื่อมโยงระหว่าง Optical modulation และการแทรกและการหลุดออกของไอออนและอิเล็กตรอน เริ่มเป็นที่ยอมรับมากขึ้น จึงได้มีการสนใจในกลไกการถ่ายโอนประจุภายใน วาเลนซ์ซึ่งมีความใกล้เคียงกับกลไกการดูดซับโฟลารอนขนาดเล็กมากกว่า ทฤษฎีศูนย์กลาง

2) โมเดลการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์ (Intervalence charge transfer model) โมเดลการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์ หรือโมเดลการแทรกและการหลุด ( Double insert/extraction) ของไอออนและอิเล็กตรอน (He and Yao, 2003) ถูกพัฒนาโดย Faughnan และคณะ (1975) ซึ่งใช้อธิบายกลไกโฟโตโครมิกของทั้งสแตนไดรออกไซด์ และนิยมนำมาใช้อธิบายกลไกโฟโตโครมิกของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ โดยเมื่อโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ดังกล่าวได้รับการฉายแสงยูวี ซึ่งมีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์นั้น ( $h\nu \geq E_g$ ) ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ (Valence band) เคลื่อนที่ไปยังแถบนำ (Conduction band) โดยเกิดอิเล็กตรอนและโฮลขึ้น (ดังสมการที่ 1.6) จากนั้นโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับที่ผิวหรือภายในโลหะออกไซด์ ซึ่งเกิดขึ้นจากโฮลทำให้เกิดโปรตอน ( $H^+$ ) ดังสมการที่ 1.7 โดยโปรตอนที่เกิดขึ้นจะแพร่เข้าสู่โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ส่วนอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากการกระตุ้นด้วยแสงเคลื่อนที่ไปยังแถบนำของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์โดยเกิดอันตรกิริยากับโมลิบดีนัมไดรออกไซด์และโปรตอน เพื่อฟอร์มเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ( $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังสมการที่ 1.8 จึงปรากฏ  $Mo^{5+}$  หลังจากกระบวนการเปลี่ยนสี ซึ่งฟิล์มโมลิบดีนัมไดรออกไซด์เปลี่ยนเป็นสีฟ้าได้ เนื่องจากการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์จากรูปใหม่ของ  $Mo^{5+}$  (Valence band) ไปเป็น  $Mo^{6+}$  (Conduction band) ดังสมการที่ 1.9 นอกจากนี้โฮลที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงสามารถที่จะรวมตัวกับอิเล็กตรอนได้ ดังสมการที่ 1.10 และอาจเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนด้วยแสง ( Photocorrosion reaction) ได้อีกด้วย (สมการที่ 1.11 และ 1.12) ซึ่งส่งผลเสียต่อกระบวนการโฟโตโครมิกหรือส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ลดลง (He and Yao, 2003)





3) โมเดลการดูดซับโพลารอนขนาดเล็ก ( Small-polaron adsorption model) โมเดลโพลารอนขนาดเล็กนี้คล้ายกับโมเดลการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์ (He and Yao, 2003) ยกเว้นในแง่ของการดูดกลืนแสงของบริเวณที่มีพลังงานสูงแบบ Asymmetry ในฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานซึ่งนำไปสู่ข้อสันนิษฐานเกี่ยวกับการจับด้วยตัวเอง (Self-trapping) ของพลังงานที่บริเวณที่มีพลังงานต่ำที่สุด ซึ่งอิเล็กตรอนถูกจับบริเวณ  $\text{Mo}^{6+}$  โดยไม่ทั้งหมดของบริเวณ  $\text{Mo}^{6+}$  ที่มีพลังงานเท่ากันในวัสดุอสัณฐาน อิเล็กตรอนที่แพร่เข้าไปจะถูกจับไว้ในบริเวณแรกที่มีพลังงานและโพรา-ไรซ์ที่ต่ำที่สุดรอบๆแลตทิซ เพื่อทำให้เกิดโพลารอนขนาดเล็กขึ้น ในขณะเดียวกันฟังก์ชันคลื่น (Wavefunction) บริเวณรอบๆเริ่มเกิดการซ้อนทับกัน โฟตอนที่ถูกรูดซับด้วยโพลารอนขนาดเล็ก และการดูดกลืนแสงของฟิล์มออกไซด์เป็นเหตุมาจากโพลารอนขนาดเล็กทรานซิชั่นด้วยบริเวณรอบด้านทั้งสองของโมลิบดีนัมซึ่งมีไม่เท่ากัน (ดังสมการที่ 1.13) ดังนั้นการทรานซิชั่นทางแสงจะทำให้เกิดช่วงของพลังงานซึ่งอธิบาย Assymetry ในการดูดกลืนแสงในช่วงกว้าง สเปกตรัมการดูดกลืนโพลารอนสามารถอธิบายด้วยสมการที่ 1.14 เมื่อ  $\bar{h}\omega_0$  คือชนิดของพลังงาน โฟตอน และ  $U_p$  คือพลังงานยึดเหนี่ยวของโพลารอน (Polaron binding energy) นอกจากนี้ สมการที่ 1.13 ของโมเดลโพลารอนขนาดเล็กซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 1.9 ในโมเดลการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์ แต่ยังคงไม่สามารถอธิบายได้ในแง่ของอิเล็กตรอนที่บิดเบี้ยว ( Distort) รอบแลตทิซของโมลิบดีนัมไอออนสู่พลังงานที่ต่ำกว่าจากการฟอร์มขอบของโพลารอน ดังนั้นยังไม่สามารถแยกกันได้ชัดเจนระหว่างทฤษฎีโพลารอนขนาดเล็กและทฤษฎีการถ่ายโอนประจุภายในวาเลนซ์



$$a_{pol}(\omega) \propto \omega^{-1} \exp \left[ \frac{(\bar{h}\omega - \nu - 4U_p)^2}{8U_p \bar{h}\omega_0} \right] \quad (1.14)$$

#### 1.4.8 ลิเทียมวานาเตต (Lithium vanadate)

ลิเทียมวานาเตต เป็นวัสดุแคโทดิกที่ถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เนื่องจากมีความหนาแน่น พลังงานสูง มีอัตราการคายประจุตัวเองต่ำ และใช้งานได้นาน (Yanli et al., 2013)

Channu และคณะ (2010) ได้สังเคราะห์ และอธิบายลักษณะลิเทียมวานาเตตในการประยุกต์ใช้งานทางเคมีไฟฟ้า โดยการควบคุมค่า pH ของสารละลายลิเทียมไฮดรอกไซด์ ( LiOH) โดยใช้ Vanadium

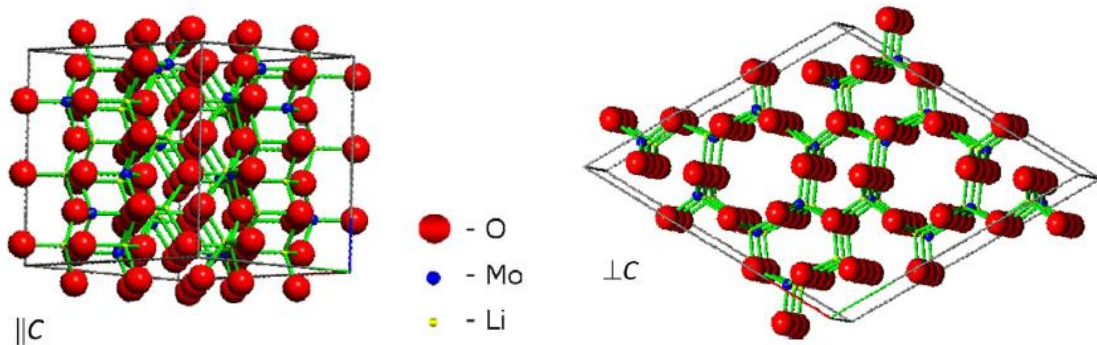
pentoxide ( $V_2O_5$ ) เป็นสารตั้งต้น ด้วยวิธีการตกตะกอน และไฮโดรเทอร์มอล ผลปรากฏว่าโครงสร้างผลึก และเฟสที่วิเคราะห์ด้วยวิธี Powder XRD มีลักษณะเป็น  $LiVO_3/Li_4V_{10}O_{27}$  (pH=2,6 ด้วยวิธีการตกตะกอน) และ  $LiV_3O_8$  (pH=2,6 ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล) และถ้าเพิ่ม  $O_2$  เข้าไป จะมีโครงสร้างเป็น  $LiVO_3/Li_3VO_4$  (pH=2,6 ด้วยวิธีการตกตะกอน) ซึ่ง Assiri และคณะ (2010) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์ม  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ที่เจือด้วย ไอออนของ Li ที่ปริมาณต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) และ Lithium carbonate ( $Li_2CO_3$ ) เตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล สังเคราะห์โดยนำ  $V_2O_5$  ปริมาณ 1.82 กรัม หลอมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ Quench ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกวนสารละลายพร้อมกับการให้ความร้อน 60 องศาเซลเซียส และปรับ pH เท่ากับ 2 และเติม  $Li_2CO_3$  1 เปอร์เซ็นต์โมล ทำให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นขึ้น ได้เป็นเจล จากนั้นจึงนำเจลไปเคลือบบนฟิล์มและนำไปอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าฟิล์มมีแถบช่องว่างพลังงานตั้งแต่ 1.75 -2.0 อิเล็กตรอนโวลต์ และเพิ่มขึ้นตามปริมาณ ของไอออนลิเทียมที่เติม นอกจากการใช้  $V_2O_5$  เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ลิเทียมวานาเดตแล้ว Dunciang et al (2012) ได้ศึกษาการใช้  $NH_4VO_3$  และ  $LiOH$  เป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีการโซล-เจล โดยการนำมาละลายใน น้ำกลั่น และกวนอย่างต่อเนื่อง แล้วจึงเติม  $LiOH \cdot H_2O$  และกรดออกซาลิกลงในสารละลาย จากนั้นนำ สารละลายไปเผาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส จนได้สารละลายเป็นสีสีน้ำเงินเข้ม แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จนได้เจล แล้วนำไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และ แคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 350, 400 และ 500 องศาเซลเซียส ได้เป็นผง  $LiV_3O_8$  เมื่อนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ พบว่ามี Discharge capacity สูง และอายุการใช้งานนาน เช่นเดียวกับ Yanli et al. (2013) ได้สังเคราะห์  $Li_{1.5}V_3O_8$  Nanosheets ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยใช้  $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ ,  $NH_4VO_3$  และกรดซิตริก เป็นสารตั้ง ต้น ด้วยการนำ  $NH_4VO_3$  มาละลายในน้ำกลั่น 75 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่อง แล้วจึงเติม  $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$  และ กรดซิตริกลงในสารละลาย สังเกตการเปลี่ยนสีอย่างช้าๆ จนเป็นสีน้ำเงิน จากนั้นนำสารละลายอบที่ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จนได้เจลสีน้ำเงินเข้ม แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส อย่างน้อย 12 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ได้เป็นผง  $Li_{1.5}V_3O_8$  เมื่อนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ พบว่ามี Discharge specific capacity สูง และอายุการใช้งานนาน

#### 1.4.9 ลิเทียมโมลิบเดต ( $Li_2MoO_4$ )

ลิเทียมโมลิบเดตมีน้ำหนักโมเลกุล 173.82 กรัม/โมล เป็นผงสีขาว มีความหนาแน่น 2.66 กรัม/ ลูกบาศก์เซนติเมตร ละลายน้ำได้ดี มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 705 องศาเซลเซียส (ตารางที่ 1.8) และมีโครงสร้าง เป็นไตรโกนอล ลักษณะเป็นรอมโบฮีดรอลแบนๆ (Phenakite structure) (รูปที่ 1.23)

ตารางที่ 1.8 สมบัติของลิเทียมโมลิบเดต ([https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_molybdate](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_molybdate))

สูตรโครงสร้าง	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$
น้ำหนักโมเลกุล	173.82 g/mol
สี	ผงสีขาว
ความหนาแน่น	$2.66 \text{ g/cm}^3$
จุดหลอมเหลว	$705 \text{ }^\circ\text{C}$

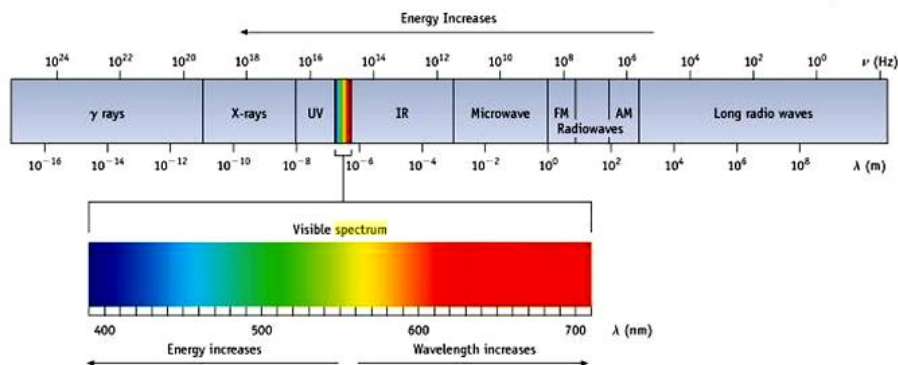


รูปที่ 1.23 โครงสร้างผลึกของลิเทียมโมลิบเดต

(Barinova et al., 2014)

#### 1.4.10 การดูดกลืนทางแสง

แสงเป็นช่วงหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเป็นคลื่นตามขวางที่มีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับการสั่น โดยสามารถอธิบายได้จากสมการของแมกเวลล์ สำหรับช่วงที่เรียกว่าแสงนั้นจะอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 400 ถึง 700 นาโนเมตร เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 1.24



รูปที่ 1.24 ลักษณะสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(ที่มา: <http://ritchem.blogspot.com:4/6/2556>)

สำหรับช่วงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าช่วงที่ตามองเห็น เรียกว่า รังสีเหนือม่วงหรืออัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) โดยแบ่งเป็นอัลตราไวโอเล็ต A, B, และ C ซึ่งช่วง B และ C เป็นช่วงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าช่วง A ซึ่งเป็นอันตรายต่อเซลล์ของสิ่งมีชีวิตนำมาสู่การเกิดการไหม้ (Sunburn) และสามารถเกิดเป็นมะเร็ง



ผิวหนังได้ ส่วนช่วงที่มีความยาวคลื่นมากกว่าช่วงที่ตามองเห็น เรียกว่า รังสีใต้แดงหรืออินฟราเรด ( Infrared) โดยช่วงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นมากหรือช่วงอินฟราเรดไกล (Far infrared) เป็นช่วงที่ทำให้เกิดความร้อนซึ่งอาจเรียกว่า เเทอร์มัลอินฟราเรด ( Thermal infrared) นอกจากนี้ยังกล่าวถึงแสงในรูปแบบของพลังงานได้จากสมการ (6) และแสดงในตารางที่ 1.9

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,239.8}{\lambda} \quad (1.5)$$

- เมื่อ E คือ แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)  
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ ( $6.67 \times 10^{-34}$  จูลวินาที)  
 v คือ ความถี่ ( เฮิรตซ์, 1 ครั้งต่อวินาที)  
 c คือ ความเร็วของแสง ( $3 \times 10^8$  เมตรต่อวินาที)  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นที่ดูดกลืน (นาโนเมตร)

ตารางที่ 1.9 สเปกตรัมและพลังงานของแสง (ภาณูพงศ์, 2005)

สี	ความยาวคลื่น (nm)	ความถี่ (Hz)	เลขคลื่น $k$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	พลังงาน (J)	พลังงาน (eV)
(Infrared, far)	30,000	$1.00 \times 10^{13}$	333	$6.63 \times 10^{-21}$	0.041
(Infrared, near)	1,000	$3.00 \times 10^{14}$	10,000	$1.99 \times 10^{-19}$	1.24
แดงเข้ม	700	$4.29 \times 10^{14}$	14,300	$2.84 \times 10^{-19}$	1.77
แดงส้ม	650	$4.62 \times 10^{14}$	15,400	$3.06 \times 10^{-19}$	1.91
ส้ม	600	$5.00 \times 10^{14}$	16,700	$3.31 \times 10^{-19}$	2.06
เหลือง	580	$5.17 \times 10^{14}$	17,240	$3.43 \times 10^{-19}$	2.14
เขียวเหลือง	550	$5.45 \times 10^{14}$	18,200	$3.61 \times 10^{-19}$	2.25
เขียว	525	$5.71 \times 10^{14}$	19,100	$3.78 \times 10^{-19}$	2.36
เขียวน้ำเงิน	500	$6.00 \times 10^{14}$	20,000	$3.98 \times 10^{-19}$	2.48
น้ำเงิน	450	$6.66 \times 10^{14}$	22,200	$4.42 \times 10^{-19}$	2.75
ม่วง	400	$7.50 \times 10^{14}$	25,000	$4.97 \times 10^{-19}$	3.10
(Ultraviolet, lw)	366	$8.20 \times 10^{14}$	27,300	$5.43 \times 10^{-19}$	3.39
(Ultraviolet, sw)	254	$1.18 \times 10^{15}$	39,400	$7.82 \times 10^{-19}$	4.89

หมายเหตุ: lw = long wave, sw = short wave

#### 1.4.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การผลิตวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เริ่มเป็นที่รู้จักและนิยมกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งมีการเลือกใช้ออกไซด์ของโลหะที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความสามารถในการเปลี่ยนสีกลับไป-มาได้ เมื่อได้รับความต่างศักย์ วัสดุ

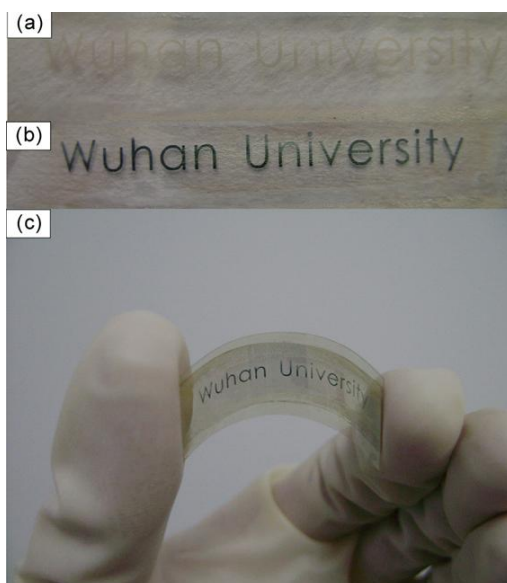
เล็กโทโรโครมิกที่นิยมใช้ เช่น  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5$  เป็นต้น นอกจากนี้กระบวนการเคลือบฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์โทโรโครมิกยังสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น Physical vapor deposition (PVD) Chemical vapor deposition (CVD) โไอระเหย (Evaporation) สเปตเตอริง (Sputtering) ฟันเคลือบด้วยความร้อน (Spray pyrolysis) และโซล-เจล (Sol-gel) เป็นต้น ซึ่งมีการศึกษาและวิจัยเพิ่มมากขึ้นเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ โไอโครมิก อย่างเช่น Thawaisu และคณะ (ไม่ระบุปีที่พิมพ์) ได้ศึกษาสมบัติของโครงสร้างและทางแสงของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีระเหยบนแผ่นกระจก โซดาไลม์เคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ และแผ่นกระจกโซดาไลม์เคลือบด้วยอินเดียมตีบุกออกไซด์ โดยควบคุมอัตราการเคลือบฟิล์มให้คงที่เฉลี่ย 12 นาโนเมตรต่อนาที และนำฟิล์มที่ได้ตรวจสอบการส่งผ่านของแสงด้วยเครื่อง UV-Vis NIR spectro-photometer และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD พบว่าฟิล์มที่เคลือบสามารถส่งผ่านแสงสูงประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์ ตลอดช่วงความยาวคลื่น 300-2600 นาโนเมตร มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์ และพบว่าฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์มีโครงสร้างแบบออสัณฐานที่มีขนาดผลึกเล็ก ซึ่งสอดคล้องกับการก่อตัวที่อุณหภูมิต่ำ โดยฟิล์มทั้งหมดแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โดยมีสภาวะการ เกิดสีให้สีน้ำเงิน ซึ่งใช้แรงดันไฟฟ้า 2.5 โวลต์ มีค่าความต่างของการส่งผ่านแสงระหว่างฟิล์มในสภาวะเกิดสีมีค่า 55 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร

Masoomeh และคณะ (2006) ได้เตรียมและทดสอบสมบัติของฟิล์มบางอิเล็กทรอนิกส์โทโรโครมิกของทั้งสแตนออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยเคลือบบนวัสดุฐานที่เป็นแก้วเคลือบด้วย ITO และใช้อิเล็กทรอนิกส์โไอด์เป็น 1M HCl พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 120-400 องศาเซลเซียสมีโครงสร้างแบบ ออสัณฐาน และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมีโครงสร้างแบบไตรคลินิก และจากการทดสอบ CV ยังพบว่าฟิล์มสามารถแสดงสมบัติการเปลี่ยนสีได้ดีที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

Cui และคณะ (2008) ศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โทโรโครมิกของฟิล์มบางวานาเดียมออกไซด์ ซึ่งเตรียมด้วยวิธี DC Teactive magnetron sputtering พบว่าฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างที่เป็น  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{VO}_2$  โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่า Transmittance อย่างเห็นได้ชัด เมื่ออุณหภูมิสิ่งแวดล้อมเปลี่ยนแปลง ( $T_e$ ) โดยเฉพาะที่เลขคลื่น  $3600-4000 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อ  $T_e$  สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ฟิล์มจะเปลี่ยนสีจากสีเหลืองอ่อนเป็นสีเหลืองเข้ม เมื่ออุณหภูมิของแผ่นรองรับ ( $T_s$ ) เพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึง  $400^\circ\text{C}$  ค่า Transmittance ในช่วง 300-320 nm เพิ่มขึ้น และทำให้ความขรุขระของฟิล์มเพิ่มขึ้น และค่า Transmittance ของฟิล์มเพิ่มขึ้น 30% เมื่ออุณหภูมิสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  ในขณะที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  มีค่า Transmittance เพิ่มขึ้นเพียงแค่ 15 เปอร์เซ็นต์

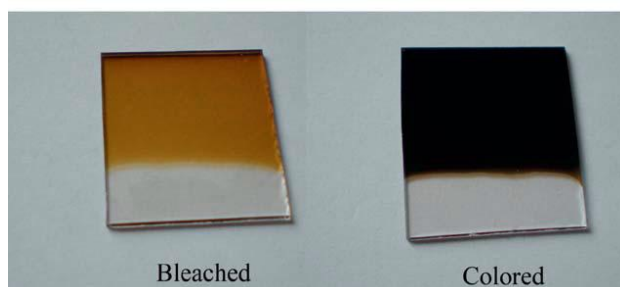
Wang และคณะ (2009) ศึกษาความเร็วในการเปลี่ยนสีของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์โดยใช้แผ่นรองรับที่เป็นแผ่นพลาสติกเคลือบด้วยซิงค์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีความโปร่งใสสูง มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โทโรโครมิกที่ดีสามารถเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้เร็ว 4.2 และ 4 วินาที ตามลำดับ จากการทดสอบการส่งผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นในช่วง 300-800 นาโนเมตร โดยให้แรงดัน -3 โวลต์ แสดงให้เห็นว่าที่ความยาว

คลื่น 650 นาโนเมตร ตัวอย่างมีการส่องผ่านแสงได้ถึง 52 เปอร์เซ็นต์ โดยในสภาวะการเกิดสีจะให้สีน้ำเงิน และในสภาวะจางสีจะให้สีใส จากผลการทดลองสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานประเภทการแสดงผล ดังแสดงในรูปที่ 1.25 ในปีเดียวกัน Ivanova และคณะ (2009) ได้ศึกษาสมบัติของฟิล์มบางอิเล็กโทรโครมิกของ วาเนเดียมผสมโมลิบดีนัมที่เตรียมด้วยวิธี APCVD โดยเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ 90 องศาเซลเซียส พบว่าจากการวิเคราะห์รูปร่างจะมีลักษณะเกรนที่เล็ก และมีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก พวกเขาได้กล่าวว่าการผสมกันระหว่างวาเนเดียมและโมลิบดีนัม แสดงให้เห็นประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ดี แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นก็ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารดังกล่าวที่เติม



รูปที่ 1.25 ลักษณะสีของทั้งสแตนด์ออลไซด์สำหรับงานตัวอักษรแสดงผลในสภาวะจางสีและเกิดสี (Wang et al., 2009)

Xia และคณะ (2010) ได้ศึกษาสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของลวดนาโน  $\text{Co}_3\text{O}_4$  โดยทดสอบในสารละลาย 0.1M KOH พบว่าลวดนาโน  $\text{Co}_3\text{O}_4$  แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการเปลี่ยนสีได้ถึง 32 เปอร์เซ็นต์ในช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งสามารถเกิดสีและจางสีได้ใน 1.8 และ 1.4 วินาที และให้สีที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 1.26



รูปที่ 1.26 ลักษณะสีของลวดนาโน  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ในสภาวะเกิดสีและจางสี (ที่มา: Xia et al., 2010)

Patil และคณะ ( 2011) ได้ศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยวาเนเดียมเตรียมด้วยวิธี Chemical bath deposition โดยการอบตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำ และใช้ 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นศึกษาสมบัติต่างๆ ของฟิล์ม เช่น รูปร่าง โครงสร้าง แถบช่องว่างพลังงาน และสมบัติทางแสง เป็นต้น ผลการทดสอบพบว่าฟิล์มบางที่มีโครงสร้าง  $\alpha$ - orthorhombic มีแถบช่องว่างลดลงอันเนื่องมาจากการเจือด้วยวาเนเดียม และสามารถเกิดสีและจางสีได้ใน 5 และ 1 วินาที ตามลำดับ และมีความสามารถในการเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ถึง 73 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ใน WO<sub>3</sub> ส่งผลให้มีการพัฒนาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์เป็นรูปแบบต่างๆ ได้แก่ ฟิล์มจากทั้งสแตนที่มีลักษณะอะมอร์ฟัส (Granqvist 2) Small polaron (SP) model และ Intervalence transfer (IT) model (Faughnan and Crandall 4) ได้รับการสนับสนุนมากกว่ารูปแบบอื่นๆ ลักษณะที่สำคัญของ 2 โมเดล คือ มีการเข้าไปแทรกของไอออนและอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการ



2 โมเดลข้างต้นขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงสถานะอิเล็กตรอนของ W<sup>5+</sup> and W<sup>6+</sup> ถึงแม้ว่า 2 โมเดลนี้จะสอดคล้องกันกับในหลายๆ การทดลองแต่ก็ยังไม่สามารถอธิบายถึงผลสรุปที่แท้จริงได้ ล่าสุดได้มีโมเดลใหม่เกิดขึ้นเพื่ออธิบายกลไกการเปลี่ยนสีในฟิล์ม a-WO<sub>3</sub> ซึ่งสามารถอธิบายผลจากการทดลองได้ ซึ่งฟิล์มทั้งสแตนประกอบด้วยสถานะขาดอิเล็กตรอนและมีน้ำในระบบซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ WO<sub>3-y</sub>·nH<sub>2</sub>O โดย n คือ ปริมาณน้ำในชั้นโครงสร้างของฟิล์ม นอกจากนี้พบว่า W<sup>6+</sup> และ W<sup>4+</sup> มีความเสถียรมากกว่า W<sup>5+</sup> นอกจากนี้ยังใช้โลหะออกไซด์ชนิดอื่นๆ เพื่อแชร์อิเล็กตรอนร่วมกัน เช่น ทั้งสแตน โมลิบดีนัม และวาเนเดียมในรูปแบบของสารประกอบ ได้แก่ PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, PW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, PW<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub><sup>(3+x)-</sup>, PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub><sup>(3+x)-</sup>

มีการนำ TiO<sub>2</sub> ร่วมกับ ทั้งสแตนเพื่อใช้งานเป็นฟิล์มบางโฟโตแคตะลิสต์ โดยประกอบด้วยชั้นที่มีวัสดุฐานเป็น SnO<sub>2</sub> เพื่อเคลือบด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ และกระจกเป็นวัสดุฐานสำหรับเคลือบด้วยทั้งสแตน การเตรียมฟิล์มของไทเทเนียมและทั้งสแตนเตรียมโดยใช้วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส อุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบทั้งสแตน 270°C ส่วนเคลือบไทเทเนียมด้วยอุณหภูมิ 400°C และอบแผ่นฟิล์มของทั้งสแตนและไทเทเนียมที่อุณหภูมิ 350°C และ 500°C ตามลำดับ นอกจากนี้มีการเจือสารอื่นๆ ร่วมกับทั้งสแตน เช่น งานวิจัยของ นอกจากนี้มีการเจือสารอื่นๆ ร่วมกับทั้งสแตน เช่น งานวิจัยของ Ali (2008) ได้ศึกษาสมบัติ อิเล็กโทรโครมิกจากการใช้ Li และ B ร่วมกับทั้งสแตน โดยเตรียมด้วยวิธีการ Melt quenching จากสารตั้งต้นเป็น Li<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub> และ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แสดงให้เห็นว่าการเจือสารอื่นจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีได้ดีขึ้น

จากที่กล่าวมาด้านบน พบว่าประสิทธิภาพของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่มีทั้งสแตนออกไซด์ เป็นองค์ประกอบ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างจุลภาค สารเจือ ขนาดและรูปร่างของผลึก และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงได้พิจารณาในประเด็นสำคัญเหล่านี้ นั่นคือฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ควรมีโครงสร้างจุลภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโน และศึกษาการเลือกสารเจือที่เหมาะสม เช่น โมลิบดีนัมไดออกไซด์ ลิเทียมวาเน

เดต หรือ ลิเทียมโมลิบเดต หรือ กราฟีน เป็นต้น และเลือกวิธีเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีโซล-เจล โดยอาจใช้วิธีจุ่ม หรือการหมุนเหวี่ยง หรือวิธีอื่นๆ

### เอกสารอ้างอิงบทที่ 1

ภาณุพงศ์ บุญเพียร, การศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธี แมกนีตรอนสปัตเตอริง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2548.

ส. สุวรรณบุรณ์ , การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน: โรงพิมพ์ดิจิทัล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 2555.

A. B. Sifontes, M. Rosales, F. J. Méndez, O. Oviedo, and T. Zoltan, "Effect of calcination temperature on structural properties and photocatalytic activity of ceria nanoparticles synthesized employing chitosan as template," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 1, 2013.

A. Chithambararaj and A. C. Bose, "Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal  $\text{MoO}_3$  nanocrystals of one dimensional structure," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 2, pp. 585-592, 2011.

A. Chithambararaj, N. Sanjini, S. Velmathi, and A. C. Bose, "Preparation of h- $\text{MoO}_3$  and  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 14761-14769, 2013.

A. Fakhri and P. A. Nejad, "Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic effect of Molybdenum trioxide nanoparticles and application of this for degradation of ketamine under different light illumination," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 159, pp. 211-217, 2016.

A.S. Ali, Structural Investigation of Amorphous  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{WO}_3 \cdot (1-2x)\text{B}_2\text{O}_3$  Correlated with its physical properties. *Egyptian Journal of Solids*, vol.31, pp.63-74, 2008.

A. Sayede, T. Amriou, M. Pernisek, B. Khelifa, and C. Mathieu, "An ab initio LAPW study of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of bulk molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ," *Chemical physics*, vol. 316, pp. 72-82, 2005.

B. Kim, J. Portier, N. Park, and G. Campet, "Synthesis of hybrid electrochromic material based on tungsten oxide," *Active and passive electronic components*, vol. 22, pp. 133-146, 1999.

- B. Samiey, C.-H. Cheng, and J. Wu, "Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review," *Materials*, vol. 7, pp. 673-726, 2014.
- B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and P. M. Heyman, "Electrochromism in WO<sub>3</sub> amorphous films," *Rca Review*, vol. 36, pp. 177-197, 1975.
- C. Zollfrank, K. Gutbrod, P. Wechsler, and J. P. Guggenbichler, "Antimicrobial activity of transition metal acid MoO<sub>3</sub> prevents microbial growth on material surfaces," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, pp. 47-54, 2012.
- E. Khoo, P. S. Lee, and J. Ma, "Electrophoretic deposition (EPD) of WO<sub>3</sub> nanorods for electrochromic application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 1139-1144, 2010.
- F. Heidari and A. Irankhah, "Effect of surfactants and digestion time on nano crystalline cerium oxide characteristics synthesized by differential precipitation," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 12655-12660, 2014.
- G. Wang, T. Jiu, P. Li, J. Li, C. Sun, F. Lu, *et al.*, "Preparation and characterization of MoO<sub>3</sub> hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 603-609, 2014.
- H.-C. Roth, S. P. Schwaminger, M. Schindler, F. E. Wagner, and S. Berensmeier, "Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: a model based study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 81-89, 2015.
- H. Martínez, J. Torres, M. Rodríguez-García, and L. L. Carreno, "Gas sensing properties of nanostructured MoO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, pp. 3199-3202, 2012.
- H.N. Cui, V. Teixeira, L.J. Meng, R. Wang, J.Y. Gao and E. Fortunato, "Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering." *Thin solid films*. vol. 516, pp.1484-1488, 2008.
- H. Wang, P. Liu, X. Cheng, A. Shui, and L. Zeng, "Effect of surfactants on synthesis of TiO<sub>2</sub> nano-particles by homogeneous precipitation method," *Powder Technology*, vol. 188, pp. 52-54, 2008.
- J. C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, *et al.*, "MoO<sub>3</sub>/CuI hybrid buffer layer for the optimization of organic solar cells based on a donor-acceptor triphenylamine," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 110, pp. 107-114, 2013.

- J. Wang, K. C. Rose, and C. M. Lieber, "Load-independent friction: MoO<sub>3</sub> nanocrystal lubricants," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 8405-8409, 1999.
- J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, and J. Ma, "Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO<sub>3</sub> nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 14306-14312, 2008.
- J. Zhou, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, and Z. L. Wang, "Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides: synthesis and field emission properties," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 1835-1840, 2003.
- K. Gesheva, T. Ivanova, and G. Bodurov, "Transition metal oxide films: Technology and "Smart Windows" electrochromic device performance," *Progress in Organic Coatings*, vol. 74, pp. 635-639, 2012.
- K. Jeyasubramanian, G. Hikku, and M. Sivashakthi, "Synthesis, characterization and photocatalytic studies of mixed metal oxides of nano ZnO and SnO<sub>x</sub>," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 51, pp. 25-32, 2016.
- K. Jeyasubramanian, G. Hikku, and R. K. Sharma, "Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 8, pp. 35-44, 2015.
- K. Krishnamoorthy, M. Premanathan, M. Veerapandian, and S. J. Kim, "Nanostructured molybdenum oxide-based antibacterial paint: effective growth inhibition of various pathogenic bacteria," *Nanotechnology*, vol. 25, p. 315101, 2014.
- K. Sawicka, A. Prasad, and P. Gouma, "Metal oxide nanowires for use in chemical sensing applications," *Sensor Letters*, vol. 3, pp. 31-35, 2005.
- K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "The effect of aminoalcohols (MEA, DEA and TEA) on morphological control of nanocrystalline ZnO powders and its optical properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 730-734, 2010.
- L. Kihlborg, "Studies on molybdenum oxides," *Acta Chem. Scand*, vol. 13, p. 5, 1959.
- L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, and Y. Xie, "Novel Metastable Hexagonal MoO<sub>3</sub> Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 5681-5690, 2009.
- P.-C. Chen and J. Lin, "Effect of solution condition on the precipitation of nano-cupric oxide by using a high gravity process," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015.

- P.-R. Huang, Y. He, C. Cao, and Z.-H. Lu, "Impact of lattice distortion and electron doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> electronic structure," *Scientific reports*, vol. 4, 2014.
- M. Fiedot, O. Rac, P. Suchorska-Woźniak, I. Karbownik, and H. Teterycz, "Polymer-surfactant interactions and their influence on zinc oxide nanoparticles morphology," *Manufacturing nanostructures. One Central Press (OCP)*, 2005.
- M. J. Chithra, M. Sathya, and K. Pushpanathan, "Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method," *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 28, pp. 394-404, 2015.
- M. P. Zach, K. H. Ng, and R. M. Penner, "Molybdenum nanowires by electrodeposition," *Science*, vol. 290, pp. 2120-2123, 2000.
- M. Quevedo-Lopez, R. Reidy, R. Orozco-Teran, O. Mendoza-Gonzalez, and R. Ramirez-Bon, "Enhancement of the photochromic and thermochromic properties of molybdenum oxide thin films by a cadmium sulfide underlayer," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 11, pp. 151-155, 2000.
- M.S.A. Assiri, M.M.E. Desoky, A. Alyamani, A.A. Hajry, A.A. Mogeeth and A.A. Bahgat, Spectroscopic study of nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O films doped with Li ions. *Optics & Laser Technology*, vol. 42, pp. 994-1003, 2010.
- M. Wang, G. Fang, L. Yuan, H. Huang Z. Sun, N. Liu, S. Xia and X. Zhao, High optical switching speed and flexible electrochromic display based on WO<sub>3</sub> nanoparticles with ZnO nanorod arrays' supported electrode. *Nanotechnology*, vol. 20, 185304, pp.1-6, 2009.
- M. Yan, Y. Shen, L. Zhao, and Z. Li, "Synthesis and photochromic properties of EDTA-induced MoO<sub>3</sub> powder," *Materials Research Bulletin*, vol. 46, pp. 1648-1653, 2011.
- O. Barinova , S. Kirsanova , A. Sadovskiy and I. Avetissov, Properties of Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> single crystals grown by Czochralski technique. *Journal of Crystal Growth*, vol.401, pp. 853–856, 2014.
- R. Goswami, H. Herman, S. Sampath, X. Jiang, Y. Tian, and G. Halada, "Plasma sprayed Mo–Mo oxide nanocomposites: synthesis and characterization," *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, pp. 220-226, 2001.
- R. Pandeewari and B. Jeyaprakash, "Nanostructured  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin film as a highly selective TMA sensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 53, pp. 182-186, 2014.



- S.B. Patil, S.R. Mane, V.R. Patil, R.R. Kharade and P.N. Bhosale, Chemosynthesis and characterization of electrochromic vanadium doped molybdenum oxide thin films. *Archives of Applied Science Research*, vol. 3(3), pp.481-491, 2011.
- S. Deb and J. Chopoorian, "Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 4818-4825, 1966.
- S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, *et al.*, "Crystalline WO<sub>3</sub> nanoparticles for highly improved electrochromic applications," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 763-766, 2006.
- S. Masoomeh, N. Abdoljavad and N.Hassan, Preparation and characterization of WO<sub>3</sub> electrochromic films obtained by the sol-Gel process. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 25-29, 2006.
- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, and J. C. Tedenac, "Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, pp. 335-339, 2008.
- T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 125-143, 2003
- T. Ivanova, K.A. Gesheva, M. Kalitzova, F. Hamelmann, F. Luekermann and U. Heinzmann, Electrochromic mixed films based on WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>, obtained by an APCVD method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol.11, pp.1513-1516, 2009.
- W. Tang, L. Liu, S. Tian, L. Li, Y. Yue, Y. Wu, *et al.*, "Aqueous supercapacitors of high energy density based on MoO<sub>3</sub> nanoplates as anode material," *Chemical communications*, vol. 47, pp. 10058-10060, 2011.
- W. Yanli, X. Xingyan, C. Chuanbao, S. Cui, M. Wei, and Z. Hesun, Synthesis and performance of Li<sub>1.5</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanosheets as a cathode material for high-rate lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 242, pp. 230-235, 2013.
- X. Chang, S. Sun, Z. Li, X. Xu, and Y. Qiu, "Assembly of tungsten oxide nanobundles and their electrochromic properties," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 5726-5730, 2011.
- X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, J.Y. Xiang, X.L. Wang and X.B. Zhao, Fast electrochromic properties of self-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire array film. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, pp.386-389, 2010

- Y. M. Golestani, M. Alsawafta, S. Badilescu, V. Stancovski, and V.-V. Truong, "Microstructure and Electrochromic Properties of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films Prepared by the Vacuum Filtration and Transfer Method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, pp. H909-H916, 2014.
- Y. Sun, J. Wang, B. Zhao, R. Cai, R. Ran, and Z. Shao, "Binder-free  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt electrode for lithium-ion batteries utilizing van der Waals forces for film formation and connection with current collector," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 4736-4746, 2013.
- Y. Zhang, J. Yuan, Y. Cao, L. Song, and X. Hu, "Photochromic behavior of Li-stabilized MoO<sub>3</sub> sol-gels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 1276-1280, 2008.
- Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, *et al.*, "Preparation of MoO<sub>3</sub> nanostructures and their optical properties," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. L547, 2003.

## บทที่ 2

### วิธีวิจัย

การวิจัยประกอบด้วยการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ที่ภาวะต่างๆ โดยศึกษาวิธีเตรียมฟิล์มที่เหมาะสม เช่น วิธีโซล-เจล หรือวิธีอื่นๆ เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่สม่ำเสมอบนวัสดุฐาน เช่น แผ่นกระจกนำไฟฟ้า เช่น กระจก ITO (Indium tin oxide) หรือ FTO (Fluorine doped tin oxide) ศึกษาอิทธิพลของสารเจือ เช่น โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ลิเทียมโมลิบเดต ลิเทียมวานาเดต และ กราฟีน ต่อสมบัติโฟโตโครมิก และอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์ม โดยเจือสารในระบบสองสาร และสามสารเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอิเล็กทรอนิกส์ โดยศึกษาชนิดและปริมาณของสารเจือเพื่อเลือกกระบวนการที่เหมาะสม ศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มที่เจือสารระบบต่างๆด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น SEM, XRD, XPS, EDX, AFM และ UV-Vis เป็นต้น และศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์ม เช่น สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มในการเกิดสีและจางสี ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วย Cyclic voltammetry ดังนั้นการวิจัยแบ่งเป็น 4 ส่วนได้แก่

**ส่วนที่ 1** ศึกษาอิทธิพลของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และระบบ 3 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์และกราฟีน

**ส่วนที่ 2** ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมโมลิบเดตของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์และลิเทียมโมลิบเดต

**ส่วนที่ 3** ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมวานาเดตของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์และลิเทียมวานาเดต

**ส่วนที่ 4** ศึกษาอิทธิพลของการเจือดีสโพรเซียมของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์และดีสโพรเซียม

**2.1** ศึกษาอิทธิพลของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และระบบ 3 สารระหว่างทั้งสแตนไตรออกไซด์ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์และกราฟีน

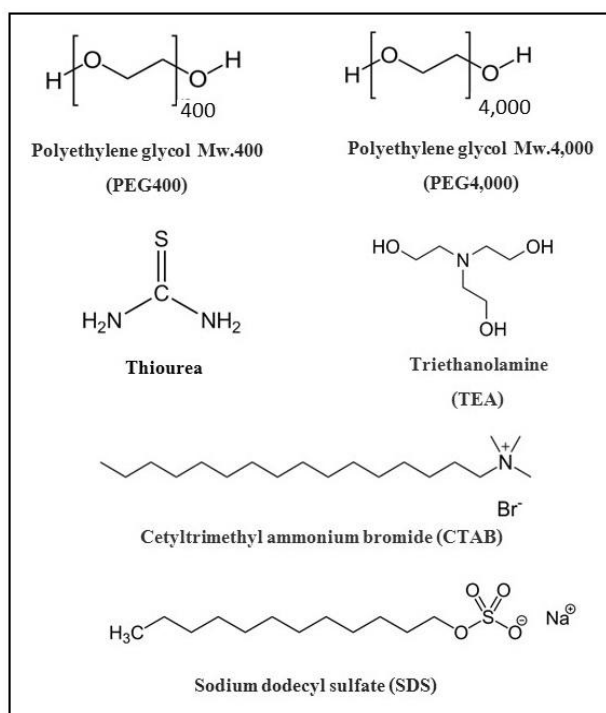
#### 2.1.1 การเตรียมผงและฟิล์มผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไตรออกไซด์

ฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทั้งสแตนไตรออกไซด์เตรียมมาจากการขึ้นรูปผงอนุภาคโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือและไม่เจือทั้งสแตนไตรออกไซด์ด้วย กระบวนการโซล-เจล และการสังเคราะห์ผงอนุภาคด้วยเทคนิคการตกตะกอน ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

### 2.1.1.1 การเตรียมผงโพลิไดนิมไตรออกไซด์ที่เจือและไม่เจือทั้งสเดนออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอน

#### 1) การเตรียมผงโพลิไดนิมไตรออกไซด์

ในหัวข้อนี้ เป็นการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดขนาดอนุภาคของโพลิไดนิมไตรออกไซด์โดยศึกษาผลของการใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิดได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (Poly(ethylene glycol), PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (Poly(ethylene glycol), PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine, TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea, TU) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodiumdodecylsulfate, SDS) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ซึ่งมีสูตรโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.1 นอกจากนั้นยังศึกษาผลของตัวทำละลายสองชนิดคือ น้ำกลั่นและเอทานอล รวมทั้งศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 - 0.3 M และค่า pH ของสารตั้งต้นที่ pH 1.0 - 5.0 ซึ่งมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

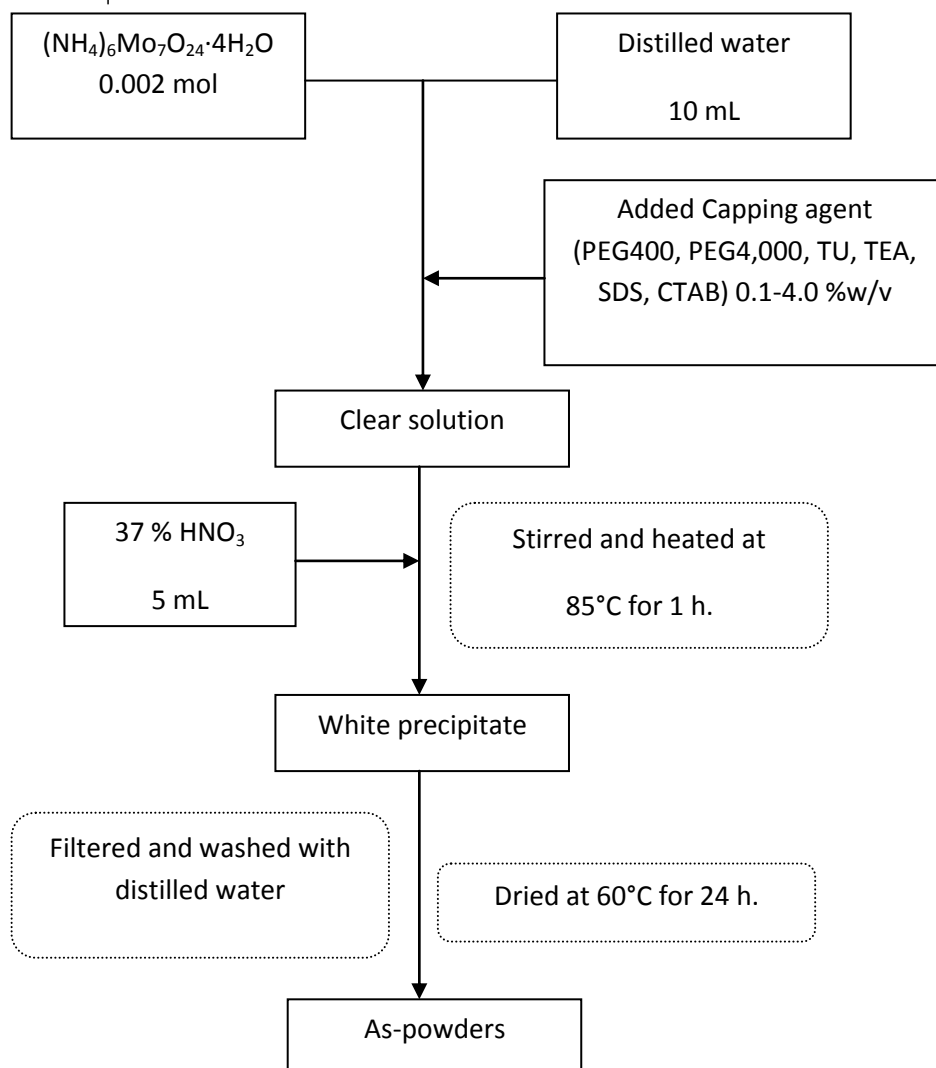


รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) ชนิดต่างๆ

- อิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) ต่างๆ

ในการศึกษาการใช้สารเพิ่มความเสถียรต่อโพลิไดนิมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน เริ่มต้นจากนำแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate, AHM,

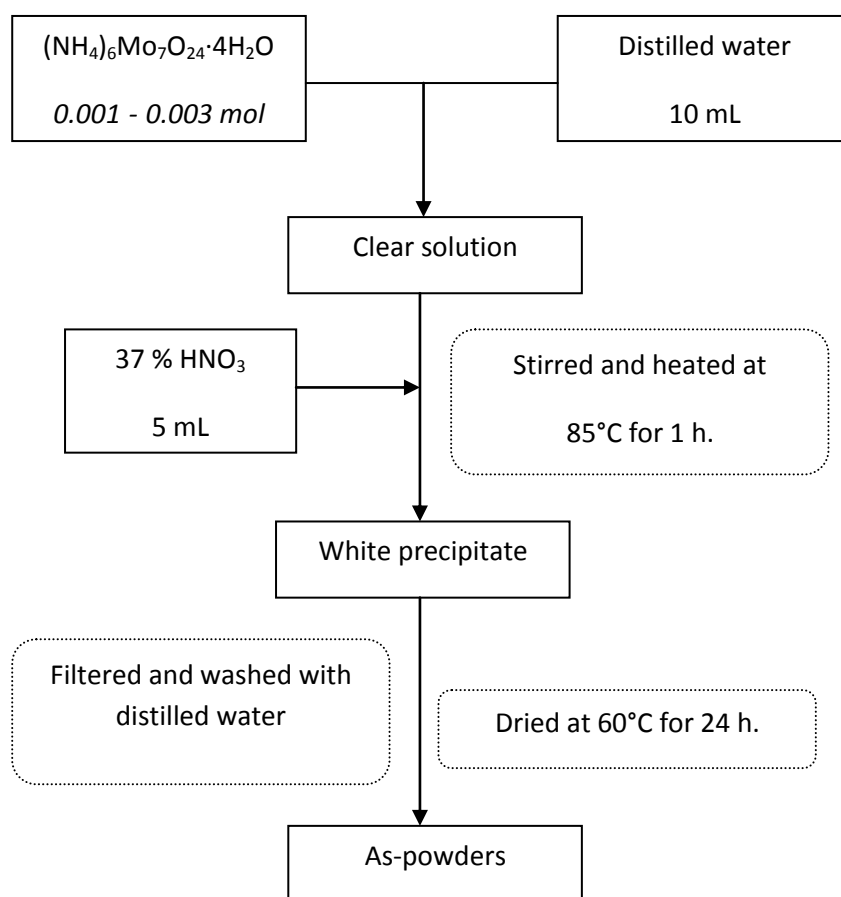
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) ละลายในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.2 M จากนั้นกวนเป็นเวลา ประมาณ 20 นาทีจนได้สารละลายใสไม่มีสี เติมสารเพิ่มความเสถียรแต่ละชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มี น้ำหนักโมเลกุล 400 (Poly(ethylene glycol), PEG400, Fluka Analytical) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนัก โมเลกุล 4,000 (Poly(ethylene glycol), PEG4,000, Ajax Finechem) ไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine, TEA,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , Sigma-Aldrich) ไทโอยูเรีย (Thiourea, TU,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , Ajax Finechem) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS,  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ , Ajax Finechem) และซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , Ajax Finechem) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v จากนั้นหยดกรดไนตริกเข้มข้น 37% (37%  $\text{HNO}_3$ , J.T. Baker) เข้าอย่างต่อเนื่องลงในสารละลายข้างต้นจนเกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น จากนั้นกวนต่อไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่ อุณหภูมิ 85°C นำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไป อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 วัน ดังรูปที่ 2.2 นำตัวอย่างผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์ คุณสมบัติต่างๆต่อไป



**รูปที่ 2.2** แผนภูมิการสังเคราะห์โพลีเมอร์ไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ

- อิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ

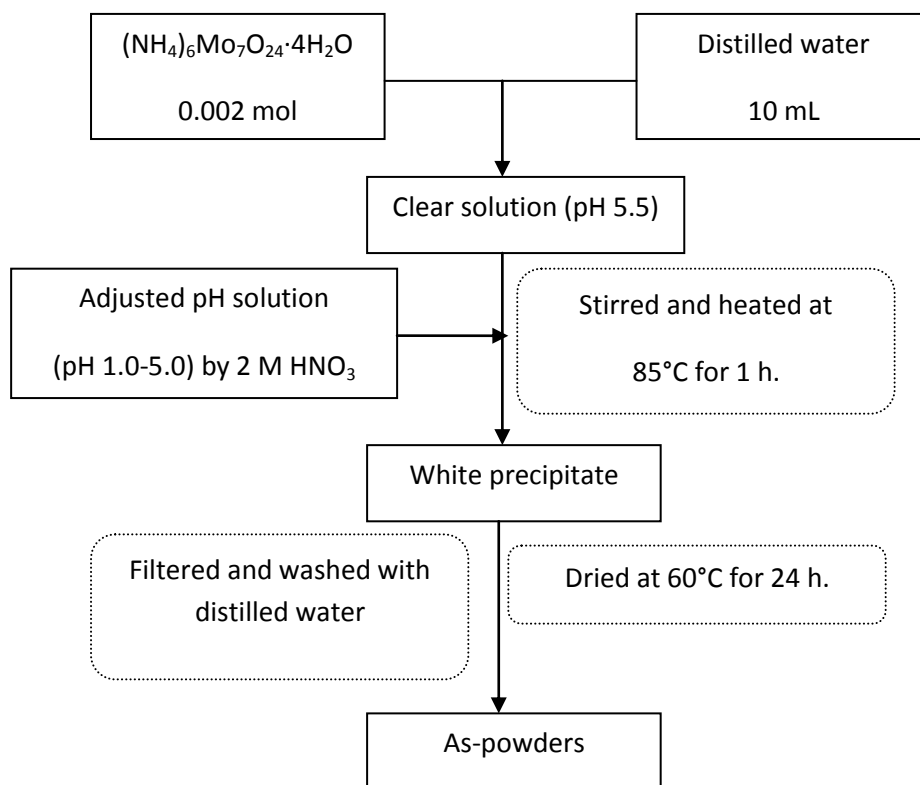
ในการศึกษาชนิดของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่อการสังเคราะห์โพลีเมอร์ไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยใช้ความเข้มข้น 0.1 0.2 และ 0.3 M เริ่มต้นจากนำแอมโมเนียมเฮปตะโพลีเตตระไฮเดรต (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate หรือ AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) ละลายในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.1 0.2 หรือ 0.3 M จากนั้นกวนเป็นเวลาประมาณ 20 นาที จนได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นหยดกรดไนตริกเข้มข้น 37% (37%  $\text{HNO}_3$ , J.T. Baker) ช้าๆอย่างต่อเนื่องลงในสารละลายข้างต้นจนเกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น กวนต่อไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ  $85^\circ\text{C}$  จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 วัน ดังรูปที่ 2.3 นำตัวอย่างผงโพลีเมอร์ไดออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆต่อไป



**รูปที่ 2.3** แผนภูมิการสังเคราะห์โพลีเมอร์ไดออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ

- อิทธิพลของ pH

ในการศึกษา ผลของ pH ของสารละลายต่อการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยศึกษาค่า pH ที่ 1.0 1.5 2.0 3.0 และ 5.0 เริ่มต้นจากนำแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate หรือ AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) ละลายในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.2 M (มีค่า pH เริ่มต้น 5.5) จากนั้นกวนเป็นเวลาประมาณ 20 นาทีจนได้สารละลายใสไม่มีสี จากนั้นปรับค่า pH ของสารละลาย AHM ด้วยกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$ , J.T. Baker) เข้มข้น 2 M หยดลงในสารละลาย AHM ช้าๆอย่างต่อเนื่องจนเกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น จากนั้นกวนต่อไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ  $85^\circ\text{C}$  จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 วัน ดังรูปที่ 2.4 นำตัวอย่างผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆต่อไป

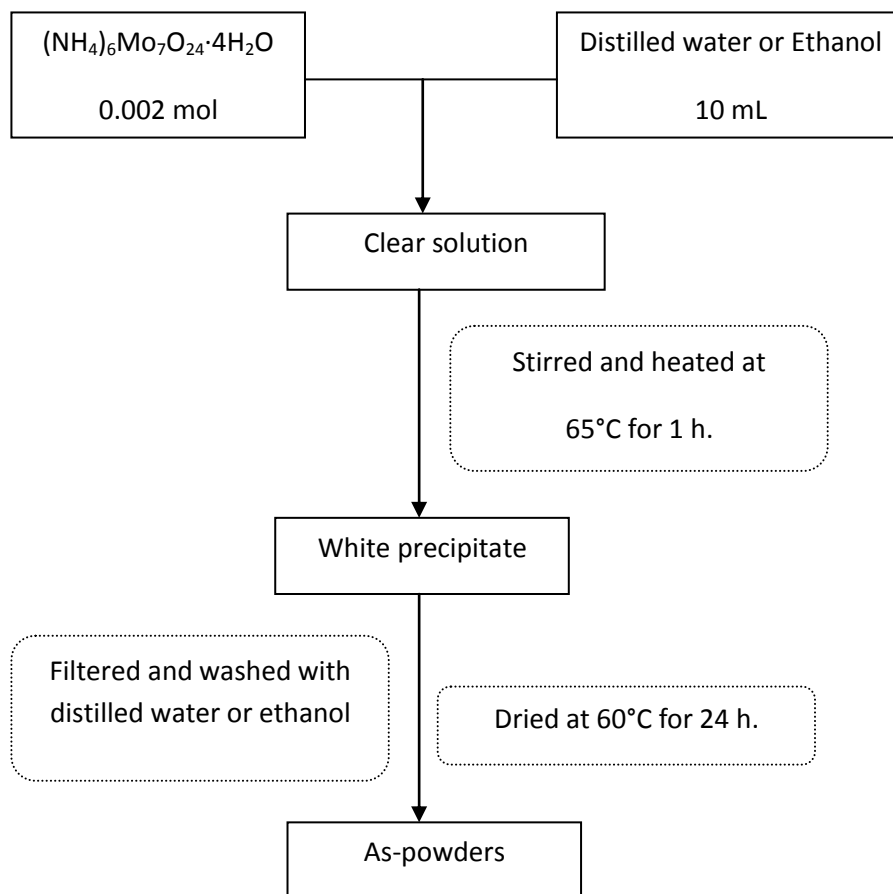


รูปที่ 2.4 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่ pH ต่างๆ

- อิทธิพลชนิดของตัวทำละลายต่างกัน

ในการศึกษาผลของชนิดของตัวทำละลายต่อการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดคือ น้ำกลั่นและเอทานอล เริ่มต้นจากนำแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate หรือ AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) ละลายในน้ำกลั่นหรือเอทานอล (Ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.9%, Merck Germany) ให้ได้ความเข้มข้น 0.2 M จากนั้นกวนเป็นเวลาประมาณ 20 นาทีจนได้สารละลายใสไม่มีสี หยดกรดไนตริกเข้มข้น 37%

(37%  $\text{HNO}_3$ , J.T. Baker) ซ้ำ ๆ อย่างต่อเนื่องลงในสารละลายข้างต้นจนเกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น จากนั้นกวนต่อไปที่อุณหภูมิ  $65^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นหรือเอทานอลหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 วัน ดังรูปที่ 2.5 นำตัวอย่างผงโมลิบดีนัมไตร-ออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆต่อไป



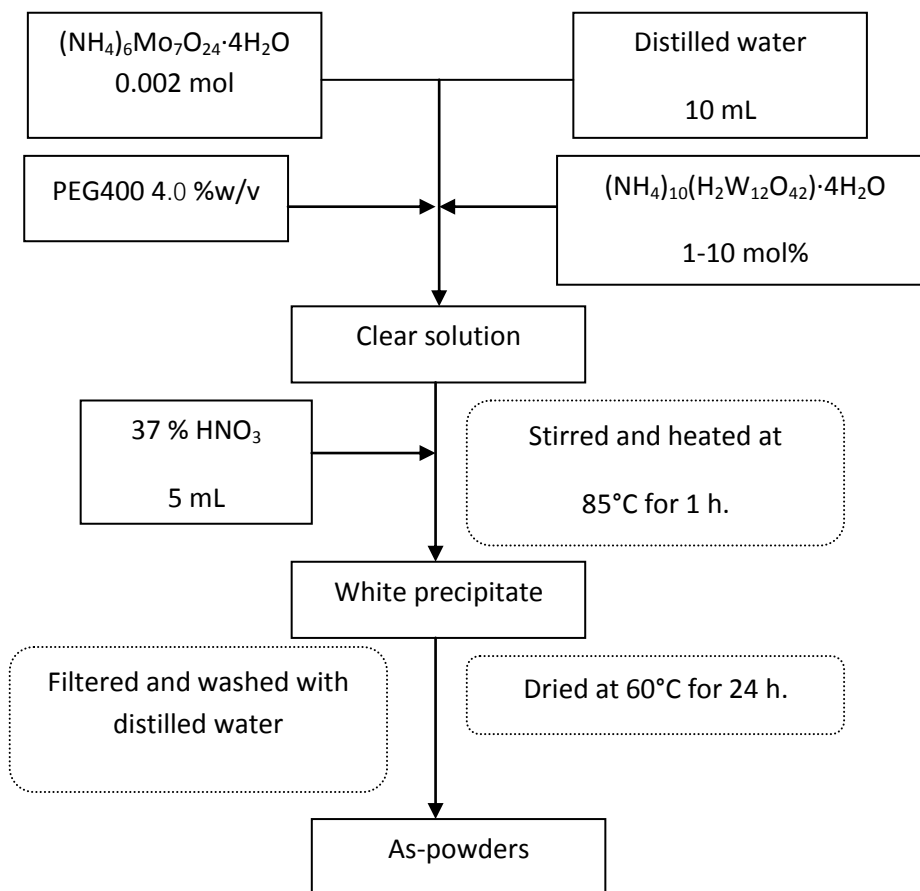
รูปที่ 2.5 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างกัน

## 2) การเตรียมผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทั้งสแตนออกไซด์

ในการศึกษาชนิดและความเข้มข้นของสารเจือต่อการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยใช้ทั้งสแตนเป็นสารเจือที่ความเข้มข้น 1 3 5 และ 10 mol % เริ่มต้นจากนำแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate หรือ AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) ละลายในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.2 M เติมแอมโมเนียมพาราทังสเตต ไฮเดรต (Ammonium (para) tungstate hydrate,  $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich Chemistry) ให้ได้ความเข้มข้น 1 3 5 และ 10 mol % และเติมพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (Poly(ethylene glycol), PEG400, Fluka Analytical) ให้ได้ความเข้มข้น 4.0 %w/v จากนั้นกวนเป็นเวลาประมาณ 20 นาทีจนได้สารละลายใสไม่มีสี หยดกรดไนตริกเข้มข้น 37% (37%  $\text{HNO}_3$ , J.T. Baker) ซ้ำๆอย่างต่อเนื่องลงในสารละลายข้างต้นจนเกิดเป็นตะกอนสีขาวขุ่น กวนต่อไปที่อุณหภูมิ  $85^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

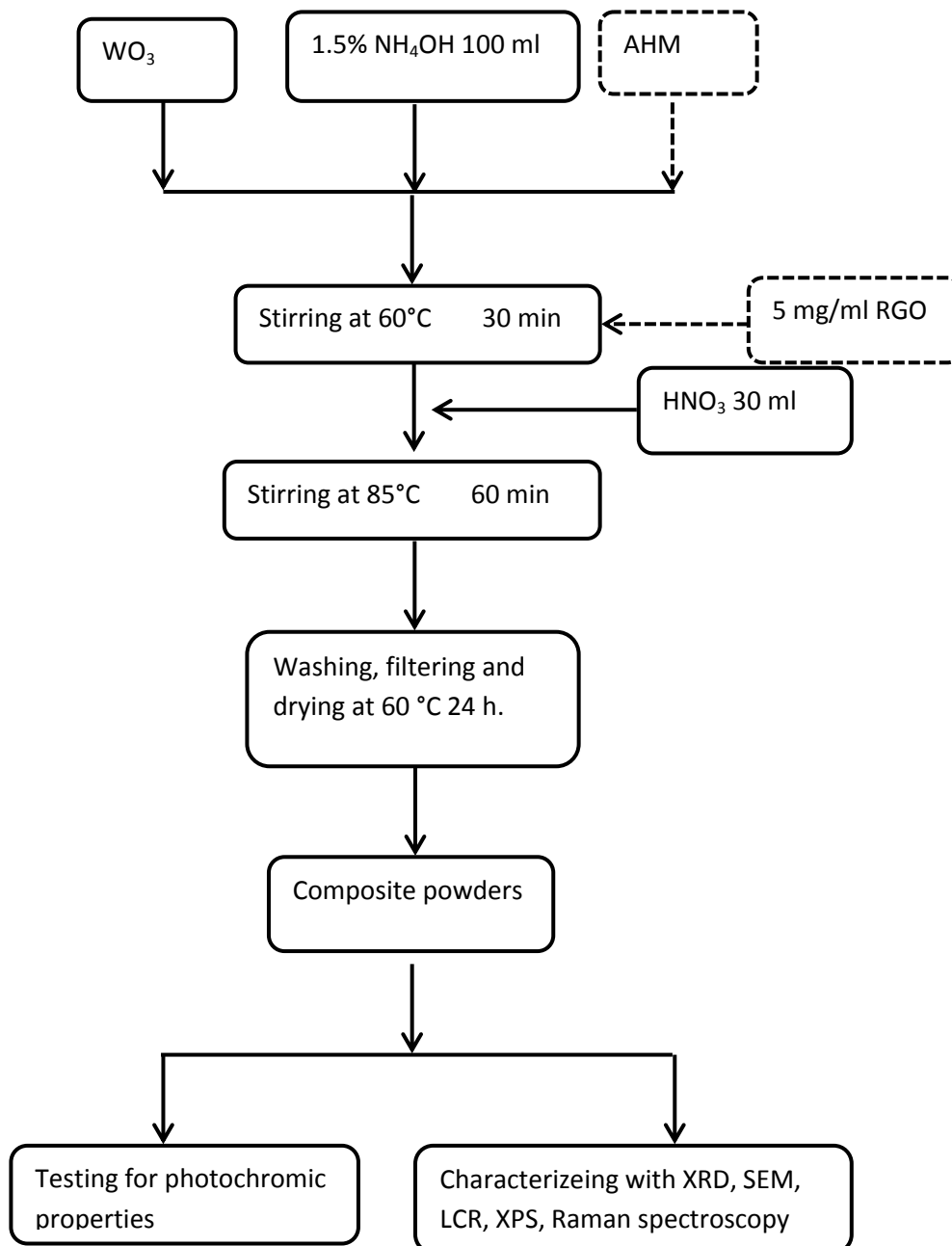


จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง ทิ้งไว้จนแห้งและนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 วัน ดังรูปที่ 2.6 นำตัวอย่างผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆต่อไป



รูปที่ 2.6 แผนภูมิการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนที่ความเข้มข้นต่างๆด้วยกระบวนการตกตะกอน

3) การสังเคราะห์ผงวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม การสังเคราะห์ทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (Supothina et al., 2007; Nimitrakoolchai and Supothina, 2008) แสดงดังรูปที่ 2.7 สารตั้งต้นทั้งสแตนไตรออกไซด์ ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส จนสารละลายใส แล้วผสมแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรตที่สัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่อทั้งสแตนไตรออกไซด์แตกต่างกันตั้งแต่ 0-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อสารละลายใสแล้วควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และค่อยๆ หยดกรดไนตริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ลงในสารละลายจนหมด แล้วกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที หลังจากรอให้ตกตะกอนนอนก้นแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจนกว่า pH เท่ากับ 3 ปล่อยให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตะกอนที่ได้ไว้ในที่มืดและกันความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนเจอร์ริตวิซซ์ กราฟีนออกไซด์

4) การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเจอร์ริตวิซซ์ กราฟีนออกไซด์

การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์ -โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ร่วม (Supothina et al., 2007; Nimitrakoolchai and Supothina, 2008) เจอร์ริตวิซซ์กราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.7 สาร

ตั้งต้นทั้งสแตนไดรออกไซด์ ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นเข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส จนสารละลายใส แล้วผสมแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตรไฮเดรตที่ สัดส่วนโมลิบดินัมไดรออกไซด์ต่อทั้งสแตนไดรออกไซด์แตกต่างกันตั้งแต่ 0-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อ สารละลายผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ สังเคราะห์เองความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่อยๆ หยดกรดไนตริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ลงใน สารละลายจนหมดขณะควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส แล้วกวนทิ้งไว้ 60 นาที รอให้ตกตะกอนนอนกัน แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจนกว่า pH เท่ากับ 3 อบให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตะกอนที่ได้ไว้ในที่มืดและกันความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

### 2.1.2 การเตรียมฟิล์มโมลิบดินัมไดรออกไซด์เจือทั้งสแตนไดรออกไซด์

ในการเตรียมฟิล์มของโมลิบดินัมไดรออกไซด์ ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์ม ด้วย กระบวนการโซล-เจล ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

#### 2.1.2.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มไฮบริดของโมลิบดินัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ ด้วยกระบวนการโซล-เจล

ในการเตรียมฟิล์มไฮบริด ( Hybrid) โมลิบดินัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล โดยศึกษาสัดส่วนการผสมกันระหว่างโมลิบดินัมไดรออกไซด์และทั้งสแตนไดร -ออกไซด์ อุณหภูมิในการอบอ่อน ที่อุณหภูมิสูง (Annealing temperature) การใช้เทมเพลตชนิดอ่อน (Soft template) และไม่ใช้เทมเพลต ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

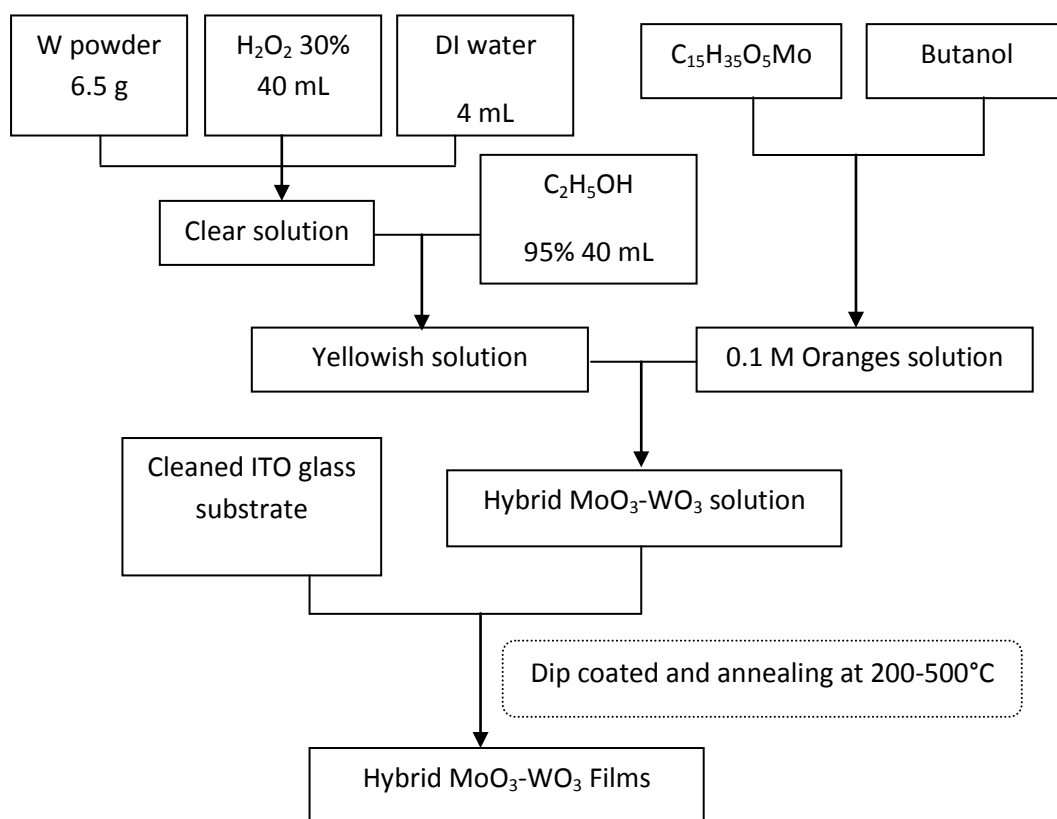
- 1) การเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดินัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์โดยไม่ใช้เทมเพลต

นำกระจกนำไฟฟ้าชนิดอิตียมทินออกไซด์ ( Indium Tin oxide, ITO, 15  $\Omega$ /sq., Colorado Concept Coatings, LLC) ตัดให้ได้ขนาด 40 mm x 20 mm นำไปล้างด้วยอะซิโตน ไอโซโพรพิล แอลกอฮอล์ (Isopropylalcohol) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ด้วยอ่างอัลตราโซนิคเป็นเวลาอย่างละ 20 นาทีตามลำดับ นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C

ในการเตรียมสารละลายของทั้งสแตนไดรออกไซด์ โดยซึ่งผงโลหะทั้งสแตน ( Tungsten metallic powders, Aldrich Chemistry, 12  $\mu$ m) 6.5 กรัม ละลายในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ , Fisher Chemical) ความเข้มข้น 30% ปริมาตร 40 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออน 4 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วันจากนั้นเติมเอทานอล ( $C_2H_5OH$ , Fisher Chemical) ความเข้มข้น 95% ปริมาตร 40 มิลลิลิตรลงใน สารละลายข้างต้น ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน จึงได้สารละลายตั้งต้นของทั้งสแตนไดร-ออกไซด์

ในการเตรียมสารละลายของโมลิบดินัมไดรออกไซด์ จากการผสมของสารละลายโมลิบดินัม ( V) ไอโซ โพรพอกไซด์ ( $C_{15}H_{35}O_5Mo$ , Alfa Aesar) ละลายในบิวทานอล (Butanol) ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 M แล้วนำ

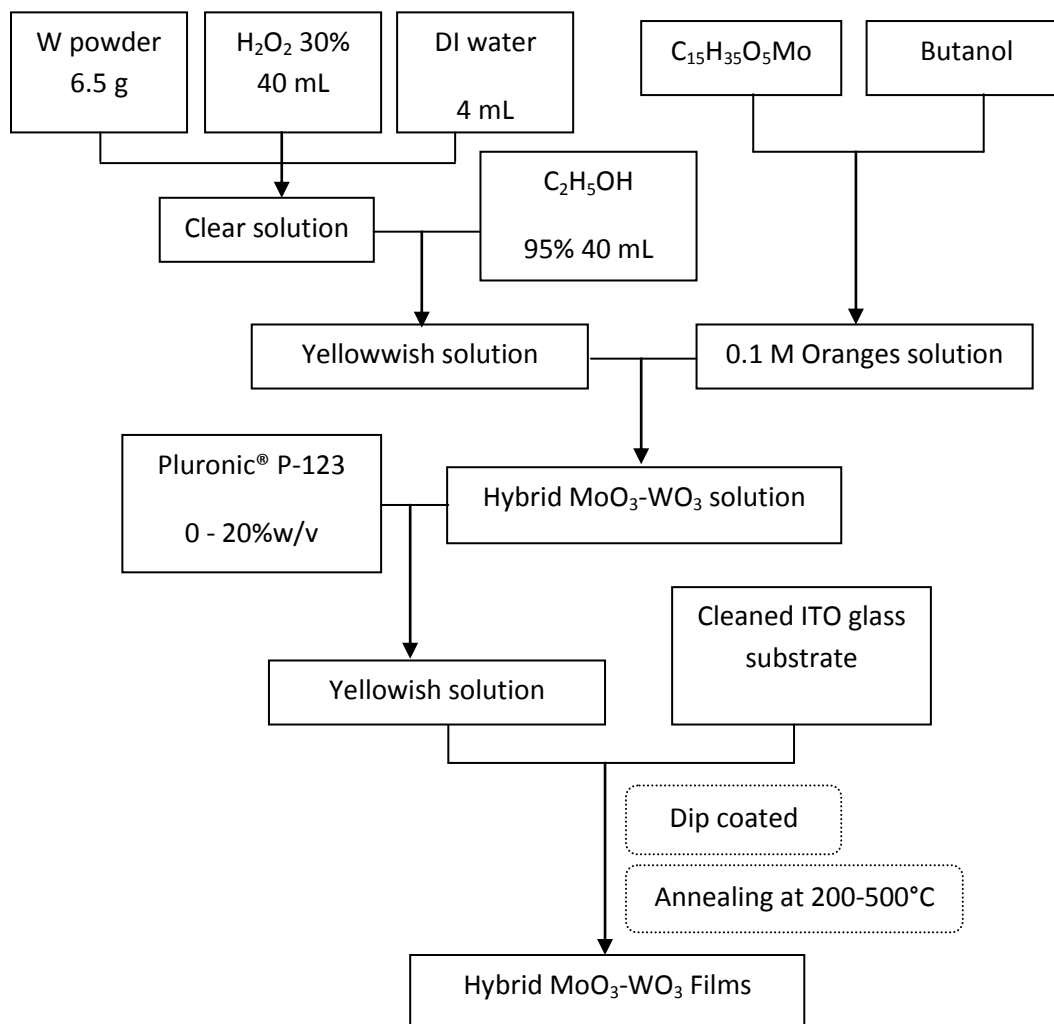
สารละลายของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และทังสเตนไตรออกไซด์ผสมกันในอัตราส่วน 0:100 5:95 และ 10:90 ตามลำดับ นำไปวางในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกระจกนำไฟฟ้าที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว มาจุ่มเคลือบ (Dip coating) ด้วยอัตราการดึง 45 mm/min นำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ (200 - 400°C) ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2.8 จึงได้ฟิล์มไฮบริดของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์โดยไม่ใช้เทมเพลตแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ



รูปที่ 2.8 แผนภูมิการเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลตด้วยกระบวนการโซล-เจล

2) การเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์โดยเทมเพลตชนิดอ่อน

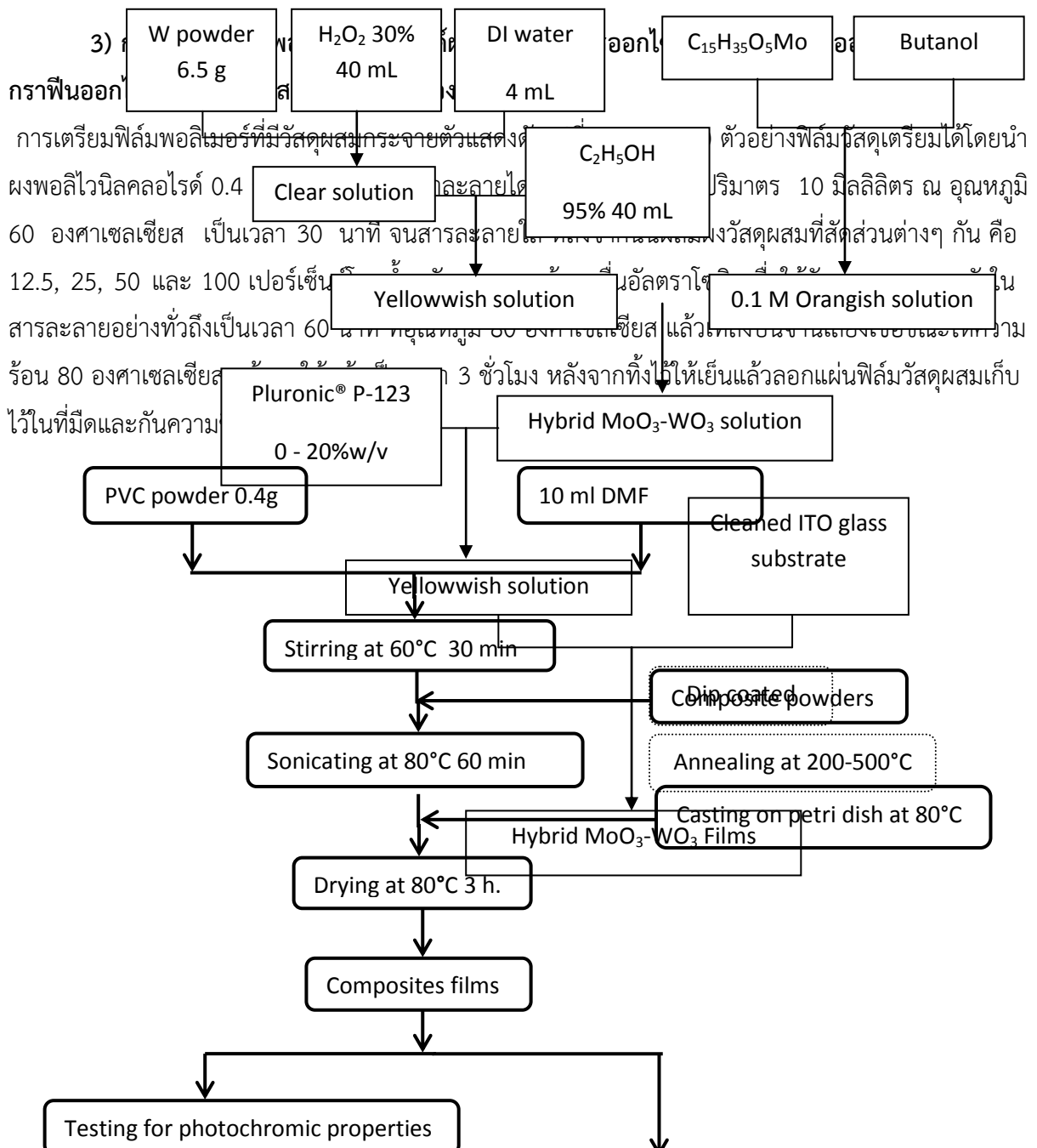
นำกระจกนำไฟฟ้าชนิดอิตียมทินออกไซด์ ( Indium Tin oxide, ITO, 15  $\Omega$ /sq., Colorado Concept Coatings, LLC) ตัดให้ได้ขนาด 40 mm x 20 mm นำไปล้างด้วยอะซิโตน ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropylalcohol) และน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ด้วยอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลาอย่างละ 20 นาทีตามลำดับ นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C



รูปที่ 2.9 แผนภูมิการเตรียมฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ที่ใช้เทมเพลตด้วยกระบวนการโซล-เจล

ในการเตรียมสารละลายของทังสเทนไตรออกไซด์ โดยซังผงโลหะทังสเทน ( Tungsten metallic powders, Aldrich Chemistry, 12  $\mu\text{m}$ ) 6.5 กรัม ละลายในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fisher Chemical) ความเข้มข้น 30% ปริมาตร 40 มิลลิลิตร เติมน้ำปราศจากไอออน 4 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน จากนั้นเติมเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Fisher Chemical) ความเข้มข้น 95% ปริมาตร 40 มิลลิลิตรลงในสารละลายข้างต้น ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน จึงได้สารละลายตั้งต้นของทังสเทนไตรออกไซด์

ในการเตรียมสารละลายของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ จากการผสมของสารละลายโมลิบดีนัม ( V) ไอโซโพรพอกไซด์ ( $C_{15}H_{35}O_5Mo$ , Alfa Aesar) ละลายในบิวทานอล (Butanol) ให้ได้ความเข้มข้น 0.1 M แล้วนำสารละลายของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์และทังสเตนไดรอกไซด์ผสมกันในอัตราส่วน 0:100 5:95 และ 10:90 ตามลำดับ นำไปวางในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำ Pluronic® P-123 (Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Aldrich Chemistry) ซึ่งทำหน้าที่เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน มาละลายในสารละลายผสมให้ได้ความเข้มข้น 0 2 10 และ 20 %w/v นำไปวางในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นนำกระจกนำไฟฟ้าที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว มาจุ่มเคลือบ ( Dip coating) ด้วยเครื่องจุ่มเคลือบอัตราการดึง 45 mm/min นำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ (200 - 400°C) ภายใต้บรรยากาศปกติ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2.9 จึงได้ฟิล์มไฮบริดของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทังสเตนไดรอกไซด์ที่ใช้เทมเพลตชนิดอ่อน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ



Characterized by XRD, SEM, LCR, XPS, Raman spectroscopy

## รูปที่ 2.10 การเตรียมวัสดุผสมกระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์

4) การสังเคราะห์ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์บนกระจก ITO (L. B. N. Laboratory, 2006) เพื่อทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้าของฟิล์ม

การสังเคราะห์ฟิล์ม ผสมระหว่าง โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ กับทังสเตนไตรออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจลจะมีการแปรค่าปริมาณทังสเตนไตรออกไซด์ในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น คือ 0, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมล โดยเตรียมจากผงทังสเตน (99%, Sigma) 6.5 กรัม เติมนลงในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%, Merck) 40 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร กวนที่ไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที จนเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ แล้วกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนสารละลายแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% Ajax Finechem) ด้วยกรดไนตริกความเข้มข้น 5 โมลลาร์ ( $\text{HNO}_3$ , 70% J.T. Baker) (Bamfield and Hutchings, 2010) แล้วกรองและล้างตะกอน หลังจากอบให้แห้งที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วตะกอนจะถูกเผาที่ 300 องศาเซลเซียส โซลโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เตรียมด้วยการละลายผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วผสมกับโซลทังสเตนไตรออกไซด์ โดยมีสัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ คือ 0, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมล แล้วกวนเป็นเวลา 30 นาที แล้วเติมเอทานอลปริมาตร 20 มิลลิลิตร แล้วบ่มไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กระจกอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่ล้างทำความสะอาดด้วยอะซิโตน เอทานอล และน้ำกลั่นแล้วอบให้แห้ง เคลือบโซลผสมด้วยวิธีจุ่มเคลือบโดยใช้อัตราเร็วในการตัก 3 มิลลิเมตรต่อวินาที ที่ไว้ให้แห้งแล้วนำกระจกไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

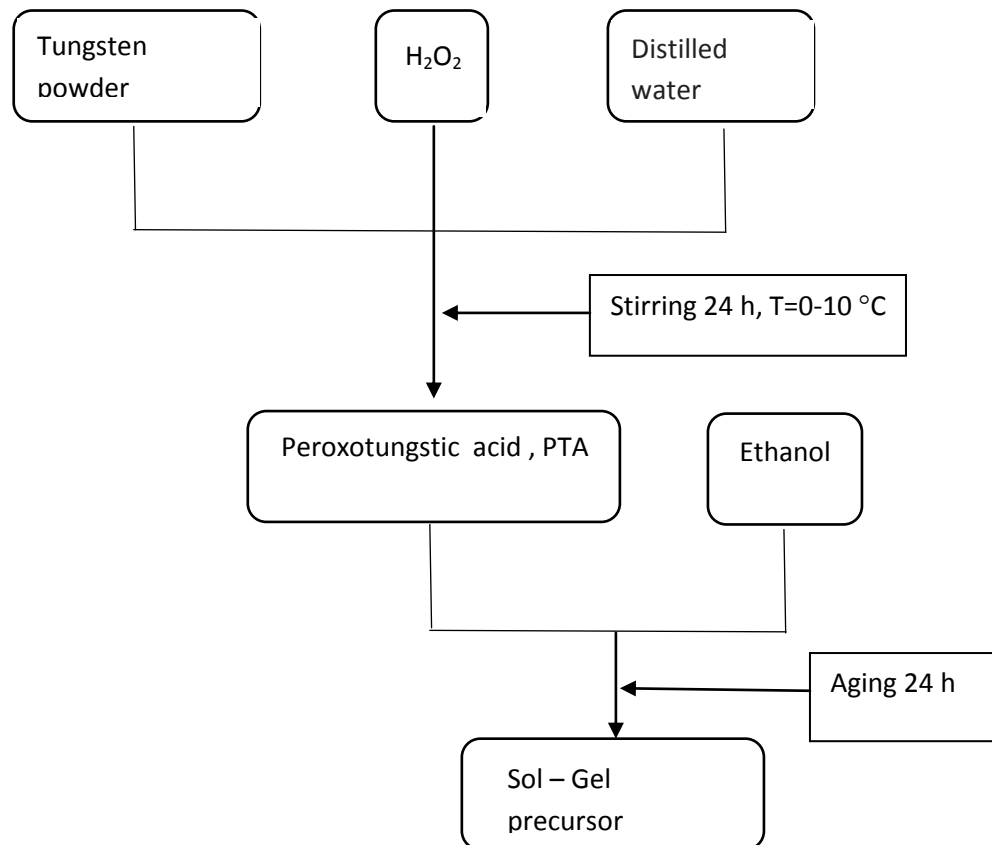
## 2.2 ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมโมลิบเดตของระบบ 2 สารระหว่างทังสเตนไตรออกไซด์และลิเทียมโมลิบเดต

### 2.2.1 การเตรียมฟิล์มของทังสเตนไตรออกไซด์

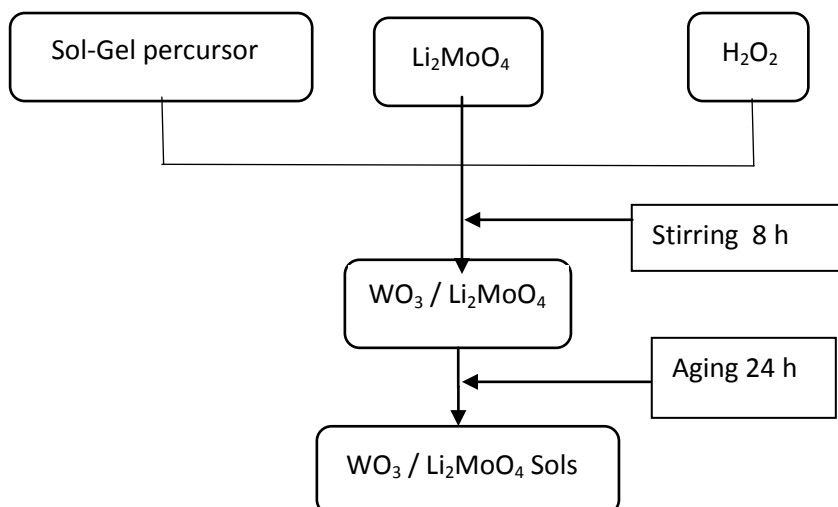
ขั้นตอนการสังเคราะห์ ละลายผงโลหะทังสเตน 6.5 กรัม ในสารละลายผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 40 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร บ่มที่ไว้ 24 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้สารละลายกรดเปอร์ออกโซทังสติก (Peroxtungstic acid, PTA) เติมนเอทานอล ปริมาตร 44 มิลลิลิตร บ่มที่ไว้ 1 ชั่วโมงจากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้โซลมีการเกิดปฏิกิริยาภายในเวลา 24 ชั่วโมงก่อนที่จะนำมาทำการจุ่มเคลือบ ด้วยกระจกนำไฟฟ้า (FTO glass) (รูปที่ 2.11)

### 2.2.2 การเตรียมฟิล์มของทังสเตนไตรออกไซด์เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต

การเตรียมโซลของทังสเตนไดรอกไซด์ เจือลิเทียมโมลิบเดต ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) (1 , 5 , 10 , 15%mol) โดยเตรียมจากการผสมผงลิเทียมโมลิบเดตกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนนำมาผสมในโซลของ  $\text{WO}_3$  ที่เตรียมไว้ในหัวข้อ 2.2.1 และกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นบ่มทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมงก็จะได้  $\text{WO}_3$  ที่เจือด้วย  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ก่อนที่จะนำมาทำการจุ่มเคลือบ ด้วยกระจกนำไฟฟ้า (FTO glass) (รูปที่ 2.12)



รูปที่ 2.11 ขั้นตอนการเตรียมโซลทังสเตนไดรอกไซด์





## รูปที่

## 2.12 ขั้นตอนการเตรียมโซลทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดต

## 2.3 ศึกษาอิทธิพลของลิเทียมวานาเดตของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์และลิเทียมวานาเดต

## 2.3.1 การเตรียมฟิล์มของทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์เจือด้วยลิเทียมวานาเดต

วิธีการเตรียมคล้ายกับหัวข้อ 2.2.2 โดยเตรียมจากโซลของทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ) (5, 8, 10, 12, 15%mol) ซึ่งเตรียมจากการผสมโซลที่เตรียมการผสมผงลิเทียมวานาเดตโดยนำผงแอมโมเนียมเมตาวานาเดต (Ammonium metavanadate) และลิเทียมไนเตรต (Lithium nitrate) ละลายในน้ำกลั่นแล้วกวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนเป็นสารละลายสีเหลืองใส และเติมกรดไนตริกปรับ  $\text{pH} = 3$  จนมีลักษณะเป็นโซลสีน้ำตาลแดง จากนั้นนำโซลลิเทียมวานาเดต ไปเก็บที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน เพื่อเจือ ลงไปในโซลของทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์ที่เตรียมไว้ในหัวข้อ 2.2.1 และกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นบ่มทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงก็จะได้  $\text{WO}_3$  ที่เจือด้วย  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ก่อนที่จะนำมาทำการจุ่มเคลือบ ด้วยกระจกนำไฟฟ้า (FTO glass) แล้วนำฟิล์มไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ฟิล์มบางทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์เจือด้วยเจือลิเทียมวานาเดต นำไปทดสอบสมบัติและตรวจคุณสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิคต่างๆต่อไป

## 2.4 ศึกษาอิทธิพลของดิสโพรเซียมของระบบ 2 สารระหว่างทั้งสแตนด์ทรอออกไซด์และดิสโพรเซียม

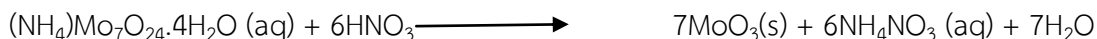
จะใช้ผงทั้งสแตนด์เป็นสารตั้งต้น โดย ละลายผงโลหะทั้งสแตนด์ 6.5 กรัม ในสารละลายผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร บ่มทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้สารละลายกรดเปอร์ออกโซไทงส์ติก (Peroxytungstic acid, PTA) จากนั้นนำ PTA ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ผสมกับเอทานอล 30 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติมดิสโพรเซียมไนเตรต ( $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ) โดยแปรปริมาณ Dy เป็น 0, 0.25, 0.5 และ 0.75 เปอร์เซ็นต์ต่อตอม นำโซลที่เหลือมาเคลือบบนกระจก FTO (Fluorine tin oxide glass) เพื่อดูการยึดเกาะระหว่างเนื้อฟิล์มและผิวกระจกและศึกษาสมบัติการส่องผ่านแสงและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

## 2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของโมลิบดินัมไทรออกไซด์

ทำการทดสอบตัวอย่างโมลิบดินัมไทรออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการตกตะกอน ซึ่งทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และการเผาแคลไซน์ ปัจจัยที่มีผลต่อการลดขนาดอนุภาคของโมลิบดินัมไทรออกไซด์ อิทธิพลของสารเจือ รวมทั้งการเตรียมฟิล์มโมลิบดินัมไทรออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการต่างๆ โดยเทคนิคต่างๆดังต่อไปนี้

## 2.5.1 การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต (% Yield)

การหาน้ำหนักและร้อยละผลผลิต ( % Yield) ของโมลิบดินัมไทรออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน ด้วยการคำนวณจากน้ำหนักที่ได้หลังจากการอบแห้งจนได้น้ำหนักคงที่ซึ่งคำนวณจากสมการเคมีดังนี้



## 2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี

### 2.5.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray diffraction

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อเป็นการยืนยันว่า ผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์โดยการนำกราฟที่ได้ไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน JCPDS Card No.21-0569 h-MoO<sub>3</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) หรือ JCPDS Card No.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic structure) และนอกจากนั้นยังสามารถใช้ยืนยันถึงความบริสุทธิ์ (Impurity) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ว่ามีเฟสของสารอื่นเจือปนอยู่หรือไม่ โดยใช้ตัวอย่างในลักษณะที่เป็นผงในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน X-ray diffractometer รุ่น X'Pert MPD PHILIPS Netherlands

### 2.5.2.2 การวิเคราะห์ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction ( XRD) สามารถนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์มาคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( Lattice parameter) เพื่อใช้ยืนยันว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ทำการศึกษา มีลักษณะโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) หรือโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ( Orthorhombic structure) ด้วยการคำนวณดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ (Azzaroff, 1968)

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $a, b$  และ  $c$  คือ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และ  $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก ณ ตำแหน่ง  $h k l$

### 2.5.2.3 การหาขนาดผลึก (Crystallite size) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

ในการหาขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนสามารถใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ซึ่งนอกจากสามารถตรวจสอบโครงสร้างหรือเฟส ระนาบของผลึกและหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้แล้ว ยังสามารถใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนในผลึก คำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $D$  คือ ขนาดของผลึกเฉลี่ย  $k$  คือ ค่าคงที่ (0.9 หรือ 1.0)  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ตกกระทบ ( $\lambda$  ของ Cu  $K\alpha = 0.1506$  nm)  $\theta$  คือ มุมของแบรกก์ (Bragg angle) และ  $\beta$  คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคสูงสุด (FWHM)

#### 2.5.2.4 การคำนวณหาความเครียดในแลตทิซ (Lattice strain) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

ในการสังเคราะห์วัสดุ มักจะมีความบกพร่อง (Imperfection) เกิดขึ้นเสมอ ซึ่งความเครียดเป็นข้อบกพร่องอย่างหนึ่งที่เกิดขึ้นในผลึกที่สามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากเทคนิค XRD ซึ่งความเครียดของตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ Williamson-Hall ดังสมการที่ 2.4 (Suwanboon et al., 2011)

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{d} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $d$  คือ ขนาดผลึก  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $\beta$  คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีคที่มีความเข้มสูงสุด  $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน  $\eta$  คือ ความเครียด และ  $k$  คือ ค่าคงที่ ซึ่งมีค่าระหว่าง 0.8 - 1.0

#### 2.5.2.5 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Fourier-Transformed Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

FT-IR เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารในเชิงคุณภาพ เพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างโดยการพิจารณาเปรียบเทียบกับอินฟราเรด สเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสารประกอบมาตรฐาน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารตัวอย่างผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) 1:99 การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wavenumber) กับค่าการส่องผ่าน (Transmittance) ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง Fourier-Transformed Infrared Spectrophotometer EQUINOX55 Bruker Germany เลขคลื่นที่ใช้อยู่ในช่วง  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$

#### 2.5.2.6 การหาลักษณะประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ซึ่งเป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยใน

งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray photoelectron spectrometer (XPS; AXIS ULTRA<sup>DLD</sup>, Kratos analytical, Manchester UK) โดยใช้ Monochromatic Al K $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดที่ 1.4 keV ภายใต้ความดัน  $5 \times 10^{-9}$  torr โดยใช้พื้นที่ของตัวอย่างขนาด 700 x 300  $\mu\text{m}$  และใช้ C1s line ที่พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, BE) 285 eV และเครื่อง Photoelectron Emission Spectroscopy (PES) จากสถานวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในระบบลำแสงที่ 3.2a โดยใช้แสงซินโครตรอนในย่านของ Vacuum Ultra-Violet (VUV) ถึง Soft X-ray (ช่วงค่าพลังงานระหว่าง 40 ถึง 1,040 eV)

#### 2.5.2.7 การวิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

ในการวิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ อาศัยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectroscopy ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ เพื่อวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง ด้วยอุปกรณ์นี้โดยส่วนใหญ่จะติดตั้งคู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) สามารถดูลักษณะรูปร่างพร้อมกับตรวจสอบธาตุองค์ประกอบและการกระจายตัวของธาตุได้ในขั้นตอนเดียว ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ EDS file emission ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น FEI Quanta 400 ต่อกับตัวตรวจวัด (Detector) Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX, ISIS 300, Oxford)

#### 2.5.2.8 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

Raman spectroscopy เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารในเชิงคุณภาพ เพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างเช่นเดียวกับเทคนิค FT-IR การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wavenumber) กับค่าความหนาแน่นของโฟตอน (Intensity) โดยวิเคราะห์จากฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เตรียมบนกระจกนำไฟฟ้าได้โดยตรง ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง Renishaw Raman spectrometer (InVia) โดยใช้เลเซอร์จากอาร์กอน ( $\text{Ar}^+$ ) เป็นแหล่งกำเนิดและกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 514 nm โดยวิเคราะห์เลขคลื่นในช่วง  $100 - 2,000 \text{ cm}^{-1}$

### 2.5.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของโพลิบิตินัมไตรออกไซด์

#### 2.5.3.1 การศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ในการศึกษาลักษณะรูปร่างอนุภาคและขนาดอนุภาคของโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ได้จากกระบวนการตกตะกอน รวมทั้งฟิล์มของโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีต่างๆ โดยทดสอบสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ที่กำลังขยายสูง โดยเตรียมตัวอย่างได้จากการนำผงตัวอย่างที่จะใช้วิเคราะห์ติดลงบนแท่งวางตัวอย่างอะลูมิเนียม (Stub) ซึ่งติดด้วยกระดาษคาร์บอน แล้วทำการฉาบด้วยไอทองคำ แล้วถ่ายภาพ

ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น FEI Quanta 400 รุ่น JEOL JSM-5800 LV และรุ่น Hitachi S-4700 ที่กำลังขยายต่างๆ

### 2.5.3.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ทำการศึกษาลักษณะรูปร่างของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ รวมทั้งศึกษาขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) รุ่น JEOL JEM 2010 รวมทั้งศึกษารูปแบบการกระเจิงของอิเล็กตรอน (Electron diffraction pattern) ของผลึกของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ โดยทำการเตรียมตัวอย่างโดยการนำผงตัวอย่างไปกระจายในตัวกลางที่เป็นน้ำกลั่นในอ่างอัลตราโซนิก แล้วดูดสารตัวอย่างหยดลงบนตะแกรงทองแดงขนาดเล็ก (Grid) ทำให้แห้งแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป

### 2.5.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ( Topography) ของฟิล์มโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการต่างๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแรงอะตอม ( Atomic force microscope, AFM) รุ่น Nanosurf easyScan2 และรุ่น BRUKER PeakForce QNM โดยอาศัยการวัดการเคลื่อนที่ของคาน (Cantilever) ที่มีมวลน้อยมากและมีเลเซอร์กระทบอยู่กับปลายคาน ทำให้คานบิดตัวขึ้นลงตามความสูงต่ำของผิวชิ้นงาน นอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมยังสามารถหาค่าความหยาบของพื้นผิวดังสมการที่ 3. 5 (Ratana et al., 2009)

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_a)^2 / (N - 1)} \quad (2.5)$$

เมื่อ RMS คือ รากที่สองของความหยาบผิว ( Root mean square roughness)  $Z_i$  คือ ความสูงที่พิกเซลที่  $i$   $Z_a$  คือ ความสูงเฉลี่ย และ  $N$  คือ จำนวนพิกเซล

### 2.5.3.4 การหาความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค Profilometry

Profilometer เป็นเครื่องมือที่นิยมใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มคล้ายกับเทคนิค AFM โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้ในการวัดความหยาบของผิว ( Surface roughness) และความหนาของฟิล์ม โดยใช้ปลายวัด (Stylus) ซึ่งทำจากเพชร ลากลงบนพื้นผิวของตัวอย่างที่กำหนดระยะทางไว้ โดยเครื่องจะเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นสมบัติของผิว (Surface parameter) แล้วแปรผลออกมาในรูปของกราฟที่เรียกว่า เส้นรูปทรง ( Profile) ซึ่งเป็นเส้นที่เกิดจากการตัดกันของระนาบตัด (Sectioning plane) แล้วคำนวณออกมาเป็นค่าต่างๆที่ต้องการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความหนาของฟิล์ม โดยการทดลองนี้ใช้เครื่อง Profilometer รุ่น VEECO DEKTAK 150 ที่ใช้ปลายวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 ไมครอน

## 2.5.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของโพลีบดัดไนโตรออกไซด์

### 2.5.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis

ในการทดสอบสมบัติทางความร้อนของโพลีบดัดไนโตรออกไซด์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น PERKIN ELMER TGA7 เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่าง เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึง 800°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 10°C/min ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

### 2.5.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential thermal analysis

ในการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างอีกวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นการวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปกับการเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด ( Endothermic) หรือการคายความร้อน ( Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน ( Enthalpic transition) ของสารตัวอย่าง เช่น อุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงการละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation) กระบวนการรีดักชัน (Reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ด้วยเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Differential thermal analyzer รุ่น PERKIN ELMER, DTA7 ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 800°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 10°C/min ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

## 2.5.5 การศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของโพลีบดัดไนโตรออกไซด์

### 2.5.5.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ( Specific surface area) ของโพลีบดัดไนโตรออกไซด์ โดยอาศัยการดูดซับของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ใช้อุณหภูมิในการ Out gas 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้โพลีบดัดไนโตรออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงประมาณ 0.1 - 0.2 กรัม ใส่ลงในหลอดสำหรับใส่ตัวอย่างแล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Brunauer-Emmett-Teller (BET) รุ่น Autosorb 1 MP Quantachrome

### 2.5.5.2 การวิเคราะห์ประจุที่ผิวของตัวอย่างด้วยเทคนิค Zeta potential

ในการหาประจุที่ผิวหรือค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของสารตัวอย่าง สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Zeta potential analysis ที่มีค่าศักย์ซีต้าอยู่ในช่วง  $\pm 150$  มิลลิโวลต์ โดยเทคนิคนี้ต้องเตรียมตัวอย่างที่เป็นผงให้อยู่ในลักษณะคอลลอยด์ในตัวกลางที่เป็น น้ำ และสารละลายอินทรีย์ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ Zeta potential analyzer รุ่น ZetaPALS Brookhaven USA สำหรับทดสอบหาค่าศักย์ซีต้าที่ผิวของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวกลาง

## 2.5.6 การศึกษาสมบัติทางแสงและการวัดสี

### 2.5.6.1 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy

ในการวัดการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเล็ตและช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ (Visible light) หรือในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตรโดยจะได้สเปกตรัมของการสะท้อนแบบการแพร่โดยใช้แบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ ) เป็นตัวอ้างอิง และใช้เครื่อง UV-VIS Diffuse Reflectance spectrophotometer รุ่น UV-2401 Shimadzu

### 2.5.6.2 การหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy)

ในการหาค่าแถบพลังงาน (Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการตกตะกอน ซึ่งใช้เทคนิค UV-VIS spectrophotometry โดยวัดค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 200 – 800 นาโนเมตร เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Optical absorption coefficient,  $\alpha$ ) ดังสมการที่ 2.6 (Jitti-a-porn et al., 2011) เมื่อ  $t$  คือ ความหนาของตัวอย่าง และ  $T$  คือ ค่า Transmittance

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln(1/T) \quad (2.6)$$

จากนั้นเมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแล้ว แทนค่าลงในสมการที่ 2.7 แล้วพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และค่าพลังงานโฟตอน (Photon energy) จากนั้นลากเส้นความชันตัดแกน  $X$  จึงได้ค่าแถบพลังงานของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์

$$(\alpha h\nu)^2 = E_D(h\nu - E_{opt}) \quad (2.7)$$

เมื่อ  $\nu$  คือ frequency of the incident photon  $E_D$  คือ ค่าคงที่  $E_{opt}$  คือ ค่าแถบพลังงาน (Direct band gap, eV) และ  $h$  คือ ค่าของที่ของพลังค์ (Planck's constant) มีค่าเท่ากับ  $6.67 \times 10^{-34}$  J.s

### 2.5.6.3 การหาปริมาณตำหนิของผลึก (Defect concentration)

ในการหาปริมาณตำหนิ (Defect concentration,  $E_0$ ) ที่ปรากฏในโครงสร้างของโมลิบดีนัม -ไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการตกตะกอน ซึ่งใช้สเปกตรัมการดูดกลืนจากเทคนิค UV-VIS spectroscopy โดยปริมาณตำหนิภายในโครงสร้างนี้เป็นช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ในโครงสร้างของโลหะออกไซด์ และสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2.8 (Jitti-a-porn et al., 2011)

$$\alpha E = \alpha_0 \exp(E/E_0) \quad (2.8)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Optical absorption coefficient)  $\alpha_0$  คือ ค่าคงที่  $E$  คือ

พลังงานโฟตอน (Photon energy)  $E_0$  คือ Empirical parameter หรือ ปริมาณตำหนิ (Defect concentration) จากนั้นสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \alpha$  กับพลังงานโฟตอน (E) ซึ่งส่วนกลับของความชันในส่วนของกราฟที่เป็นเส้นตรง จะแสดงปริมาณตำหนิที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบ

#### 2.5.6.4 การทดสอบค่าการส่องผ่านของแสงด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible spectroscopy

ในการทดสอบการส่องผ่านแสงของผงและฟิล์มโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่เตรียมลงบนกระจกนำไฟฟ้า ด้วยกระบวนการต่างๆ โดยใช้เครื่อง UV-Vis spectrophotometer รุ่น Thermo Science GENESYS™ 10S ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตรโดยใช้ควอตซ์ ( Quartz) กระจกนำไฟฟ้าชนิด Indium tin oxide (ITO) และ Fluorine doped tin oxide (FTO)

#### 2.5.6.5 การทดสอบสมบัติการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับแสง ( Photochromic Properties)

ในการศึกษาสมบัติโฟโตโครมิกหรือการเปลี่ยนสีของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการตกตะกอน ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ( Ultraviolet irradiation) 90 วัตต์ ที่เวลาต่างๆ ด้วยเครื่องวัดความแตกต่างของสี (Color different meter) Precise color reader รุ่น HunterLab ColorFlex โดยใช้ระบบ CIE Lab โดยใช้ความยาวคลื่นของแสงในช่วง 200 - 800 นาโนเมตร ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงของรังสียูวีจนถึงช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ ( Visible light) โดยใช้โหมด Specular Component Excluded (SCE) มาตรฐาน Illuminant D65 (Daylight, color temperature: 6,504 K) โดยใช้มุมในการสะท้อน  $10^\circ$  (CIE1964) โดยบันทึกค่า  $L^*$   $a^*$  และ  $b^*$  แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณดังสมการที่ 2.9 (Shen et al., 2010)

$$\Delta C = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (2.9)$$

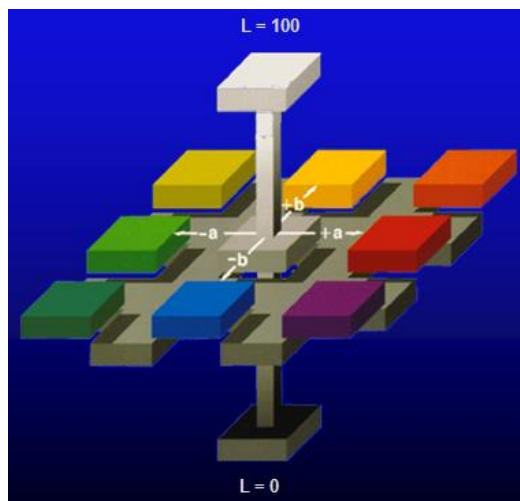
เมื่อ  $\Delta C$  คือความแตกต่างของสีของผงโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ก่อนและหลังการรับแสงยูวี  $L^*$  คือ ค่าความสว่าง (Transparency index, light – dark axis)  $a^*$  คือ ค่าโครมา (Chroma index) ของสีเขียว-แดง และ  $b^*$  คือค่าโครมาของสีเหลือง-น้ำเงิน ดังแสดงในรูปที่ 2.13

นอกจากนี้ยังทดสอบการส่องผ่านแสงของสารตัวอย่างก่อนและหลังการรับแสงยูวี ในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเล็ตและช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ ( Visible light) หรือในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร โดยใช้แบเรียมซัลเฟต (  $BaSO_4$ ) เป็นตัวอ้างอิง และใช้เครื่อง UV-VIS Diffuse Reflectance spectrophotometer รุ่น UV-2401 Shimadzu จากนั้นนำค่าการส่องผ่านแสงที่ได้ของตัวอย่างก่อนและหลังการรับแสง มาคำนวณหาความหนาแน่นเชิงแสง ( Optical density) ดังสมการที่ 2.10 (Allogho and Ashrit, 2012)



$$\Delta OD = \log (T_b/T_c) \quad (2.10)$$

เมื่อ  $\Delta OD$  คือค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นเชิงแสง ( Optical density change)  $T_b$  คือค่าการส่องผ่านของแสงก่อนการเปลี่ยนสีหรือก่อนรับแสง ( Bleached transmittance) และ  $T_c$  คือค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงหลังการเปลี่ยนสีหรือหลังรับแสง (Colored transmittance)



รูปที่ 2.13 ค่าโครมา (Chroma index) ของสีในระบบ Hunter Lab

[ที่มา :<http://www.xinlian01.com>]

### 2.5.7 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical property)

ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ( Electrochemical) หรือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ( Oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของสารตัวอย่าง สามารถศึกษาได้หลายเทคนิค โดยในงานวิจัยนี้เลือกเทคนิคโวลแทมเมตรี (Voltammetry) ซึ่งเป็นการวัดกระแส (Current) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงที่เหมาะสมแก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยใช้อิเล็กโทรดใช้งานที่มีขนาดเล็ก ความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าและค่ากระแส จะเรียกว่า โวลแทมโมแกรม ในงานวิจัยนี้ใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ความเข้มข้น 0.5 M และสารละลายลิเทียมเปอร์คลอเรต ( $LiClO_4$ ) ในโพรพิลีนคาร์บอนเนต (Propylene carbonate) เข้มข้น 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) และใช้อิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ Ag/AgCl เป็นอิเล็กโทรดอ้างอิง (Reference electrode) ลวดแพลตินัม (Pt wire) เป็นอิเล็กโทรดเคาเตอร์ (Counter electrode) และอิเล็กโทรดทำงาน (Working electrode) เป็นฟิล์มโพลีเมอริกคาร์บอนที่เตรียมลงบนกระจกนำไฟฟ้าด้วยวิธีต่าง ๆ หรือในกรณีที่ต้องการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างที่เป็นผง สามารถเตรียมผงด้วยกระบวนการ Chemical modified carbon paste electrode โดยการนำผงตัวอย่าง 0.0450 กรัม ผงแกรไฟต์ (Graphite powder, The Central Scientific Supplies Co. Ltd) 0.2250 กรัม และพาราฟินเหลว (Liquid paraffin, BDH Chemicals Ltd) 0.1 มิลลิลิตร บดผสมเข้าด้วยกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปอัดในแท่งเทฟลอนที่มีลวดทองแดงเป็นตัวนำให้แน่น นำไปขัดจนมีความมันวาว แล้ว

นำไปต่อเข้ากับเครื่องไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV) รุ่น Powerlab 2/20 Potentiostat ADInstrument โดยให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบในช่วง -1.5 โวลต์ถึง 1.5 โวลต์ ด้วยอัตราเร็ว ในการสแกน 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV/s) และเครื่องไซคลิกโวลแทมเมตรี รุ่น HCH Electrochemical analyser โดยให้ ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบในช่วง -1.0 โวลต์ถึง 1.0 โวลต์ ด้วยอัตราเร็ว ในการสแกน 30 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ เชื่อมต่อกับเครื่อง UV-Visible spectroscopy รุ่น OCEAN Optical HL-2000 ซึ่งใช้หาค่า Optical modulation ( $\Delta T$ ) หรือค่าการส่องผ่านของแสงระหว่างสภาวะเปลี่ยนสีและจางสี รวมทั้งศึกษาความเสถียร ในการเปลี่ยนสีไปกลับเป็นจำนวนหลายรอบได้จากสมการที่ 2.11 (Zhang et al., 2011)

$$\Delta T = T_b - T_c \quad (2.11)$$

เมื่อ  $T_b$  และ  $T_c$  คือค่าการส่องผ่านแสง (Transmittance) ที่สภาวะจางสี (Bleaching) และสภาวะ เปลี่ยนสี (Coloring) ตามลำดับ

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ( Diffusion coefficient) ตามความสัมพันธ์ ของ Randles-Sevcik ดังสมการที่ 2.12 (Alsawafra et al., 2014)

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \quad (2.12)$$

เมื่อ  $i_p$  คือ ค่าสัญญาณพีค (Peak current: Amps)  $A$  คือ พื้นที่ผิวของอิเล็กโทรด (Area:  $\text{cm}^2$ )  $D$  คือ สัมประสิทธิ์ในการแพร่ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  $C_0$  คือ ความเข้มข้น (Concentration:  $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  $\nu$  คือ อัตราเร็วในการให้ ค่าศักย์ไฟฟ้า (V/s) และ  $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอน

นอกจากนั้น ยังสามารถคำนวณประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency, CE) ได้จาก ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นเชิงแสง ( Optical densities) กับประจุที่เข้าแทรก (Insertes charge,  $Q$ ) จากสมการที่ 2.13 (Alsawafra et al., 2014)

$$CE = \frac{1}{Q/A} \ln \left( \frac{T_b}{T_c} \right) \quad (2.13)$$

เมื่อ  $T_b$  และ  $T_c$  คือ ค่าการส่องผ่านของแสง ( Transmittance) ที่สภาวะจางสี (Bleaching) และ สภาวะเปลี่ยนสี (Coloring) ตามลำดับ  $Q$  คือ ค่าประจุที่เข้าแทรก (Charge intercalated) ในหน่วยคูลอมป์ (C) และ  $A$  คือ พื้นที่ของฟิล์มหรืออิเล็กโทรด ในหน่วย  $\text{cm}^2$  และจากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ยัง คำนวณความสามารถในการเปลี่ยนกลับ ( Reversibility) หาได้จากสัดส่วนระหว่างความหนาแน่นของประจุที่ หลุดออก ( Extracted charge densities) หรือจางสี ( $Q_b$ ) และความหนาแน่นประจุที่แทรกเข้า (Inserted charge densities) หรือเปลี่ยนสี ( $Q_c$ ) ดังสมการที่ 2.14 (Zhao et al., 2016)

$$R = Q_b / Q_c \quad (2.14)$$

## เอกสารอ้างอิงบทที่ 2

- B. Zhao, S. Lu, X. Zhang, H. Wang, J. Liu, and H. Yan, "Porous WO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composite film with enhanced electrochromic properties," *Ionics*, vol. 22, pp. 261-267, 2016.
- G.-G. Allogho and P. V. Ashrit, "Wettability and photochromic behaviour of Molybdenum oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2326-2330, 2012.
- J. Zhang, J.-p. Tu, D. Zhang, Y.-q. Qiao, X.-h. Xia, X.-l. Wang, *et al.*, "Multicolor electrochromic polyaniline–WO<sub>3</sub> hybrid thin films: One-pot molecular assembling synthesis," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 17316-17324, 2011.
- L. B. N. Laboratory, "Advancement of electrochromic windows," *Pier final project report*, 2006.
- L. V. Azzaroff, "Elements of X-Ray Crystallography; cap. 5," ed: McGraw-Hill, 1968.
- M. Alsawafra, Y. M. Golestani, T. Phonemac, S. Badilescu, V. Stancovski, and V.-V. Truong, "Electrochromic properties of sol-gel synthesized macroporous tungsten oxide films doped with gold nanoparticles," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, pp. H276-H283, 2014.
- O. Nimitrakoolchai and S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 270-274, 2008.
- P. Bamfield and M. G. Hutchings, *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*: Royal Society of Chemistry, 2010
- P. Jitti-a-porn, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and O. Patarapaiboolchai, "Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, pp. 85-89, 2011.
- S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, and M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 931-936, 2007.

- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and P. Bangrak, "Synthesis, characterization and optical properties of  $Zn_{1-x}Ti_xO$  nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 333-340, 2011.
- T. Ratana, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, pp. 408-412, 2009.
- Y. Shen, R. Huang, Y. Cao, and P. Wang, "Synthesis and photochromic properties of formaldehyde-induced  $MoO_3$  powder," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, pp. 237-241, 2010.

## บทที่ 3

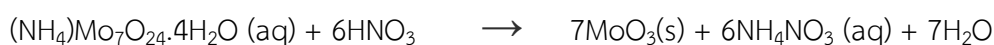
### ผลและการอภิปรายผล

#### 3.1 การเตรียมผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

ในการเตรียมผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้ศึกษาตัวแปรที่สำคัญที่อาจมีผลต่อกระบวนการได้แก่ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ pH และชนิดของตัวทำละลายต่างกัน

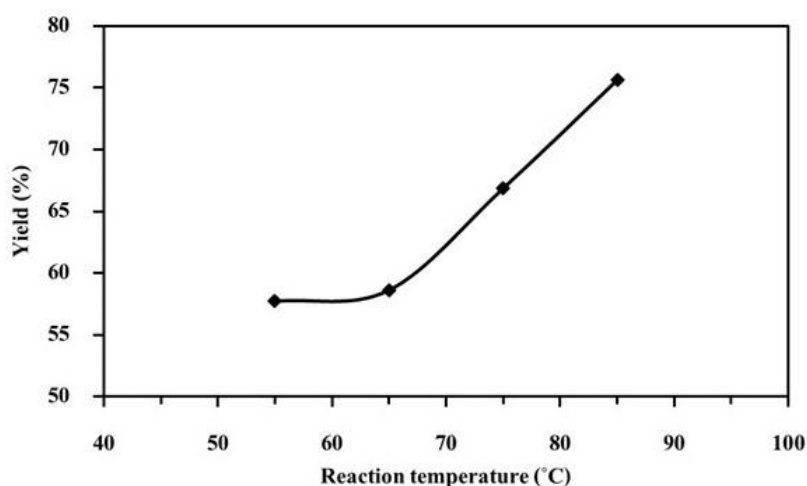
##### 3.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

ร้อยละผลผลิตของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ 55°C 65°C 75°C และ 85°C ซึ่งพบว่า น้ำหนักที่ได้ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์หลังจากสังเคราะห์ได้ และหลังอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C อยู่ในช่วง 1.1629 ถึง 1.5240 กรัมหรือคิดเป็นร้อยละผลผลิต (% Yield) 57.71 ถึง 75.62 ดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น ร้อยละผลผลิตของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 85°C ให้ร้อยละผลผลิตสูงที่สุด โดยโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จะเกิดผ่านปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ (Chithambararaj and Bose, 2011)



จากผลการทดลองพบว่า ร้อยละผลผลิตของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิส่งผลให้เกิดการแยกตัวออกจากสารละลาย และเกิดเป็นเฟสของออกไซด์ของโลหะได้เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ร้อยละผลผลิตของผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการสังเคราะห์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น จากงานวิจัยของ Supothina และคณะ (2007) สังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์อนุภาคระดับนาโนด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น และใช้กรดไนตริกเป็นสารในการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 80°C พบว่า ร้อยละผลผลิตของทังสเตนออกไซด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเกลือทังสเตนที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (แอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรต) และความเข้มข้นของกรดไนตริก กล่าวคือ เมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรตและกรดไนตริกเพิ่มขึ้น ร้อยละผลผลิตของทังสเตนออกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Nimitrakoolchai และ Supothina (2008) สังเคราะห์นาโนทังสเตนออกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอนเพื่อใช้สำหรับเป็นเซนเซอร์ตรวจวัดแก๊สเอทิลีน (Ethylene gas-sensing) พบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลผลิตนาโนทังสเตนออกไซด์คือความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการตกตะกอนเช่นกัน

นอกจากนี้สังเกตได้ว่าร้อยละผลผลิตของตะกอนที่ได้ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ไม่ถึง 100 % อาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาที่ยังไม่สมบูรณ์จากอุณหภูมิที่ยังไม่เพียงพอหรือเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ไม่เพียงพอ

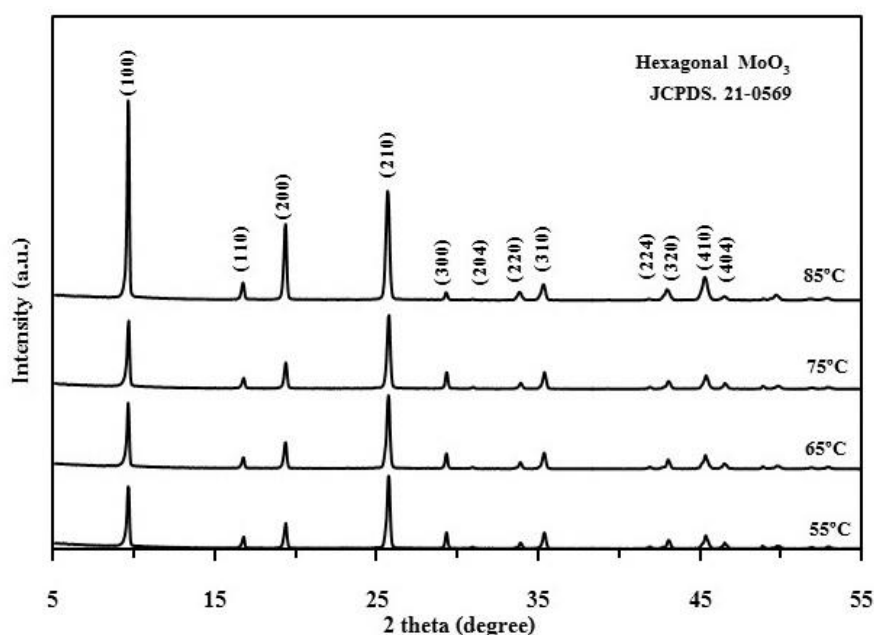


รูปที่ 3.1 ร้อยละผลผลิตของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

### 3.1.1 โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ( Reaction temperature) ต่างๆคือ 55°C 65°C 75°C และ 85°C แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 9.69° 16.74° 19.45° 25.80° 29.35° 31.02° 34.06° 35.45° 42.05° 43.10° 45.47° และ 46.61° ซึ่งตรงกับ ระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) และ (404) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ( Hexagonal structure) โดยสารตัวอย่างที่สังเคราะห์แสดงตำแหน่งการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับหลายงานวิจัยเช่น งานวิจัยของ Song และคณะ (2007) สังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลด้วย กระบวนการตกตะกอนโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเป็นสารตกตะกอน หรือในงานวิจัยของ Chithambararaj และ Bose (2011) สังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลด้วย กระบวนการตกตะกอนโดยใช้กรดไนตริกเข้มข้นสำหรับใช้เป็นเซนเซอร์ตรวจวัดปริมาณเอทานอล นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ไม่ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของสารเจือปน (Impurity) เช่น โลหะโมลิบดีนัม (Mo) (Ayi et al., 2015) หรือสารประกอบโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) (Marin-Flores et al., 2009) เป็นต้น

นอกจากนี้ในตารางที่ 3.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 พบว่า สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5731 ถึง 10.5966 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.8902 ถึง 14.9007 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4 ทุกอุณหภูมิในการสังเคราะห์ แสดงว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกนอล ดังนั้นโครงสร้างผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการสังเคราะห์



รูปที่ 3.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการคำนวณหาค่าขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆ ดังตารางที่ 3.1 มีขนาดผลึกเฉลี่ยอยู่ในช่วง 33.1 - 54.0 นาโนเมตร โดยเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 55°C จนถึง 85°C ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ใหญ่ขึ้นตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Elhendawi และคณะ (2014) สังเคราะห์ ไคโตซาน-ไฮดรอกซีอะพาไทต์อนุภาคระดับนาโน ( Chitosan-hydroxyapatite nanoparticle) ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation method) ที่อุณหภูมิ -10°C 37°C และ 60°C พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก -10°C เป็น 60°C ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 15 นาโนเมตรเป็น 21 นาโนเมตร นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Wang และคณะ (2013) สังเคราะห์ แมกนีไทต์อนุภาคระดับนาโน ( Magnetite nanoparticles,  $Fe_3O_4$ ) ด้วยกระบวนการออกซิเดชัน-ตกตะกอนร่วม (Oxidation-coprecipitation method) โดยใช้โมโนเอทานอลามีน ( Monoethanolamine) เป็นสารตกตะกอนพบว่า เมื่อค่า pH และอุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของแมกนีไทต์ที่สังเคราะห์ได้มี

ขนาดใหญ่ขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเพื่อลดพลังงานรวมที่ขอบเกรน (Total grain boundary energy) และเป็นการลดพลังงานรวมของระบบลง (Kelsall et al., 2005) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย Dynamic of grain growth ดังสมการที่ 3.1

$$(r)^n - (r_0)^n = Kt \quad (3.1)$$

เมื่อ  $r_0$  คือรัศมีของเกรนเริ่มต้น  $r$  คือ รัศมีของเกรนที่เวลา ( $t$ ) ใดๆ  $n$  คือ Grain-growth exponent ซึ่งขึ้นอยู่กับกลไกการโต (Growth mechanism) และ  $K$  คือ ค่าคงที่ ซึ่งสามารถหาได้จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) (Kelsall et al., 2005) ดังสมการที่ 3.2

$$K = K_0 \exp(-Q_G/RT) \quad (3.2)$$

เมื่อ  $K_0$  คือ ค่าคงที่  $Q_G$  คือพลังงานกระตุ้นของการโตของเกรน (Activation energy of the grain growth)  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant) และ  $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) จากสมการที่ 3.1 และ 3.2 เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น จึงทำให้ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lee และคณะ (2004) ซึ่งได้เตรียม ZnS: Cu nanocrystals ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย (Solution synthesis technique) โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ในช่วง 75 - 95°C พบว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ส่งผลต่อขนาดผลึกของ ZnS: Cu nanocrystals อย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือ ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็กและเกิดการเกาะกัน (Agglomeration) แต่เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้น ผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากอัตราการโตอย่างรวดเร็วของผลึกใหม่

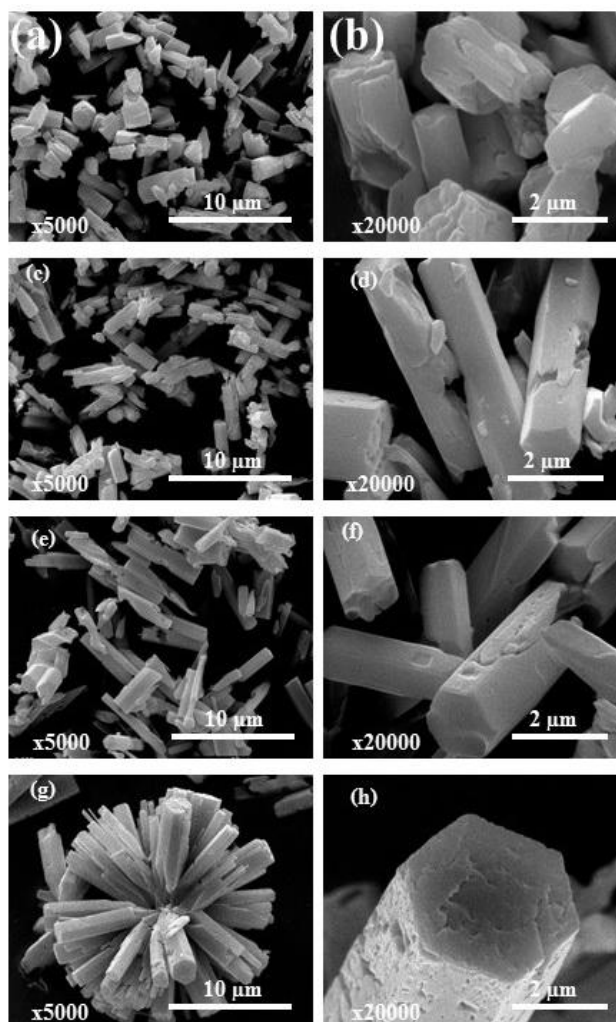
**ตารางที่ 3.1** พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ

Reaction temperature (°C)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Crystallite size (nm)	Lattice parameter			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
55	2.97	33.1	10.5731	10.5731	14.9007	1.4093
65	4.25	41.4	10.5899	10.5899	14.8994	1.4069
75	7.19	41.4	10.5966	10.5966	14.9004	1.4061
85	6.49	54.0	10.5885	10.5885	14.8902	1.4062



### 3.1.2 รูปร่าง ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิวจำเพาะของโพลีดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของผงโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย  $\times 5,000$  และ  $\times 20,000$  เท่า ดังรูปที่ 3.3 พบว่า ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่  $55 - 75^{\circ}\text{C}$  (รูปที่ 3.3 (a) - (f)) รูปร่างของโพลีดีนัมไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นแท่ง (Rod-like) ที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีพื้นผิวเรียบ แต่เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น  $85^{\circ}\text{C}$  โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม ผิวขรุขระ และเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่คล้ายดอกไม้ (Flower-like) เพื่อลดพลังงานที่ผิว (Surface energy) โดยขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $55 - 65^{\circ}\text{C}$  มีความยาว  $0.77 - 5.11$  ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยม  $0.82 - 1.36$  ไมโครเมตร

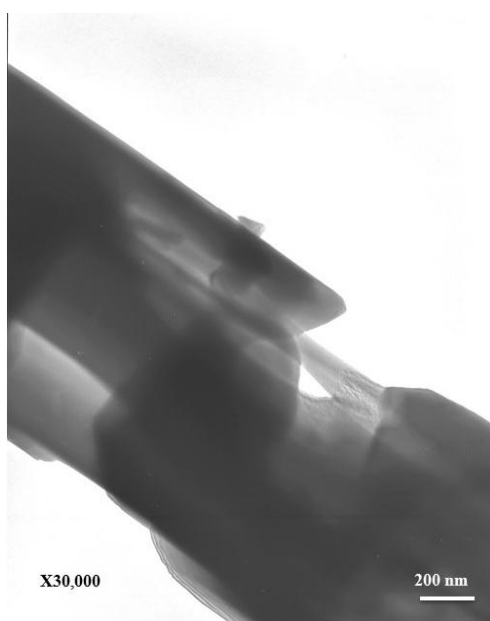


รูปที่ 3.3 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย  $\times 5,000$  และ  $20,000$  เท่าของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ (a) (b)  $55^{\circ}\text{C}$  (c) (d)  $65^{\circ}\text{C}$  (e) (f)  $75^{\circ}\text{C}$  และ (g) (h)  $85^{\circ}\text{C}$

เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 75°C อนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์มีความยาวเพิ่มขึ้นเป็น 1.44 - 8.67 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยมเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 0.94 - 1.64 ไมโครเมตร ส่วนโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85°C มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยมใหญ่กว่า 2 ไมโครเมตรและมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาครูปดอกไม้ 20 ไมโครเมตร

นอกจากนี้จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85°C ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 เห็นได้ว่า การโตของผลึกโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เกิดไม่สมบูรณ์ นอกจากนั้น ขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์ แสดงให้เห็นว่า โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างหลายผลึก (Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็ก ๆ เป็นจำนวนมาก (Aimable et al., 2010)

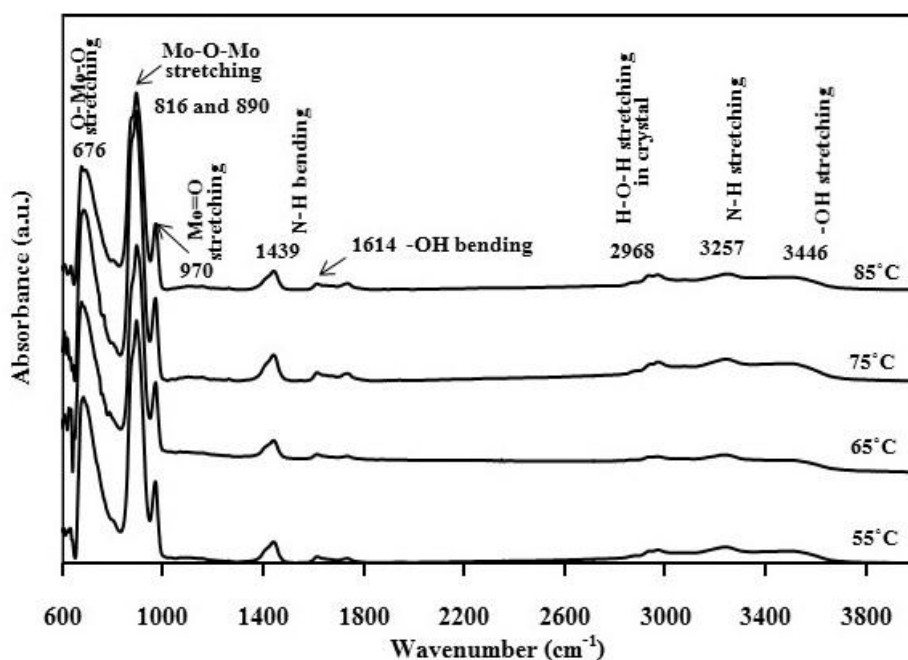
จากการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ( BET) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ใหญ่ขึ้น แต่ความขรุขระของพื้นผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นกันดังรูปที่ 3.3 (h) จึงทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของโพลีดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.4 ภาพถ่าย TEM ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C

### 3.1.3 หมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 600 - 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.5 พบว่าทุกสเปกตรัมจะแสดง แถบการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) ที่มีเลขคลื่นประมาณ 3,446  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,614  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่พื้นผิวของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Song et al., 2007) นอกจากนี้ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 970  $\text{cm}^{-1}$  ยังแสดงตำแหน่งของพันธะคู่ Mo=O และที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 676  $\text{cm}^{-1}$  ยังแสดงตำแหน่งการยืดหดของ พันธะ O-Mo-O (Klinbumrung et al., 2012) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3,257  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,439  $\text{cm}^{-1}$  ยังแสดงถึงการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับของหมู่ N-H ของแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Chithambararaj and Bose, 2011) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2,968  $\text{cm}^{-1}$  แสดงตำแหน่งของการยืดหดของโมเลกุล O-H-O ของน้ำในผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Song et al., 2007) และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 816  $\text{cm}^{-1}$  และ 890  $\text{cm}^{-1}$  แสดงตำแหน่งของออกซิเจนใน Mo-O-Mo (Klinbumrung et al., 2012) ซึ่งจากการวิเคราะห์เห็นได้ว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่างกัน ไม่มีผลกับลักษณะของสเปกตรัมจากเทคนิค FT-IR

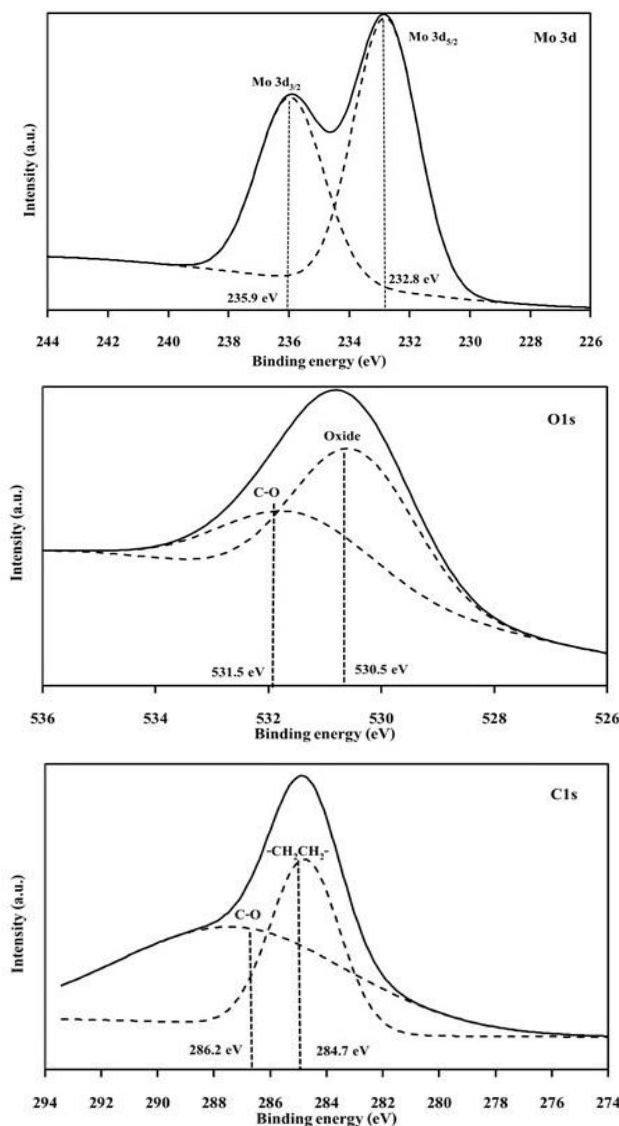


รูปที่ 3.5 FT-IR สเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ

### 3.1.4 องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XPS ของโมลิบดีนัม-ไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C ดังรูปที่ 3.6 ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ Mo3d O1s และ

C1s พบว่า ในรูปที่ 3.6 (a) ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ Mo3d เกิดสปินของออร์บิทัล (Spin-orbital) 3/2 และ 5/2 โดยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่ 232.8 eV เป็นตำแหน่งของ Mo3d<sub>5/2</sub> และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 235.9 eV เป็นตำแหน่งของ Mo3d<sub>3/2</sub> ซึ่งจากสเปกตรัมในตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ เป็นโมลิบดีนัมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น Mo<sup>+6</sup> หรือแสดงถึงการเกิดเป็นสารประกอบ MoO<sub>3</sub> โดยไม่ปรากฏตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่แสดงถึงโมลิบดีนัมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น Mo<sup>+4</sup> และ Mo<sup>+5</sup>



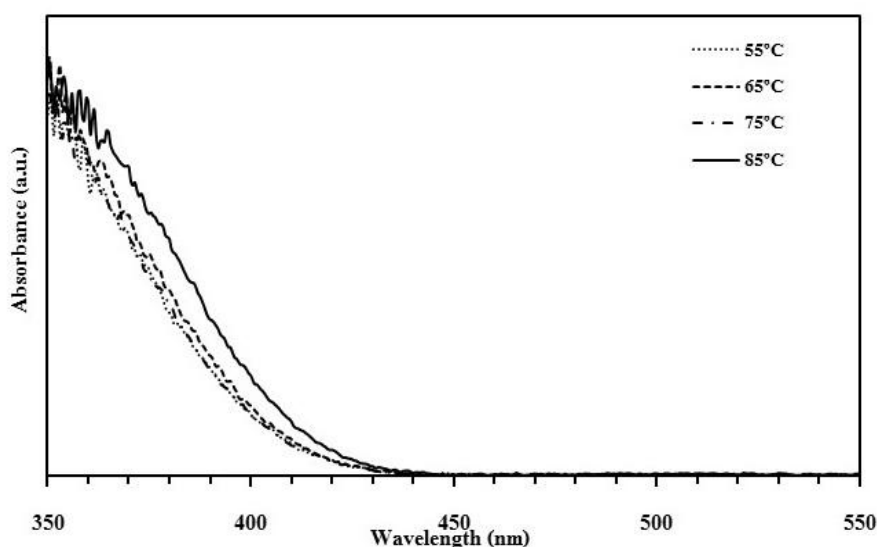
รูปที่ 3.6 XPS สเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85° C  
(a) Mo3d (b) O1s และ (c) C1s

นอกจากนั้นจากสเปกตรัม O1s ดังรูปที่ 3.6 (b) ปรากฏลักษณะของสเปกตรัมสองตำแหน่งคือที่พลังงานยึดเหนี่ยว 530.5 eV และ 531.5 eV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงไอออนของ O<sup>-2</sup> และออกซิเจนที่ปนเปื้อนมาในรูปของ C-O หรือ O=C-O ตามลำดับ ส่วนสเปกตรัมของ C1s ในรูปที่ 3.6 (c) แสดงตำแหน่งของพลังงานยึด

เหนี่ยวที่ 284.7 eV และ 286.2 eV ซึ่งมาจาก  $-CH_2-CH_2-$  และ C-O จากไฮโดรคาร์บอนที่ปนเปื้อนที่พื้นผิวของสารตัวอย่างตามลำดับ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Bai et al., 2012)

### 3.1.5 สมบัติทางแสงของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์

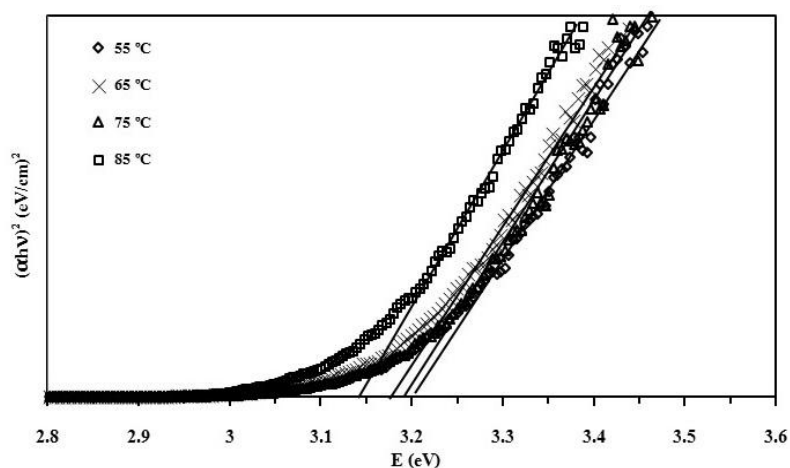
จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 55 - 85°C โดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ทุกอุณหภูมิ สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร โดยเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์โพลิบดัดมันไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( Absorption spectra) ของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

นอกจากนี้ จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน ( Band gap energy) ของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆโดยคำนวณได้ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ดังแสดงในรูปที่ 3.8 และตารางที่ 3.2 พบว่า ช่องว่างพลังงานของโพลิบดัดมันไตรออกไซด์มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น กล่าวคือ ช่องว่างพลังงานมีค่า 3.20 eV 3.19 eV 3.18 eV และ 3.14 eV เมื่อสังเคราะห์โพลิบดัดมันไตรออกไซด์ที่อุณหภูมิ 55°C 65°C 75°C และ 85°C ตามลำดับ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น ทำให้ช่องว่างพลังงานมีค่าลดลง การที่ช่องว่างพลังงานลดลงเนื่องมาจากช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) สามารถที่จะจับหนึ่งหรือสองอิเล็กตรอนซึ่งทำให้ช่องว่างออกซิเจนที่จับอิเล็กตรอนไว้นั้น ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางในการให้ ( Donor centers) โดยศูนย์กลางในการให้นี้เป็นแถบต้องห้าม ( Forbidden gap) และทำให้แถบพลังงานให้ ( Donor band) แคบลง

ซึ่งต่ำกว่าแถบของชั้นนำ (Conduction band) (Bouzidi et al., 2003) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Suwannboon และคณะ (2011) ซึ่งได้สังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะสามชนิดคือ อะลูมิเนียม (Al) แมกนีเซียม (Mg) และไทเทเนียม (Ti) ด้วยกระบวนการทางเคมีและการสลายตัวทางความร้อน (Thermal decomposition method) พบว่า นาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกที่ได้มีขนาดโตขึ้นและทำให้ค่าช่องว่างพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์เล็กลง ในขณะที่การเจือแมกนีเซียมและไทเทเนียมลงในนาโนซิงค์ออกไซด์ในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดเล็กลง และมีช่องว่างพลังงานของนาโนซิงค์ออกไซด์ที่กว้างขึ้น นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yahaya และคณะ (1998) ซึ่งได้ทำการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางของ โมลิบดีนัมไตร -ออกไซด์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเตรียมด้วยกระบวนการ Electron beam evaporation ที่อุณหภูมิในช่วง 100 - 250°C พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้แคบลง นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Julien และคณะ (1995) ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงบนวัสดุฐานที่เป็นกระจก ซิลิกา (Silica glass substrate) และวัสดุฐานซิลิกอน (Silicon wafer substrate) ด้วยกระบวนการ Flash-evaporation ที่อุณหภูมิในช่วง 30 - 300°C พบว่า ช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีค่า 2.8 - 3.1 eV โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของวัสดุฐาน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิของวัสดุฐานทั้งสองเพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางโมลิบดีนัมไตร -ออกไซด์แคบลงตามลำดับ และในงานวิจัยของ Sabhapathi และคณะ (1995) ได้ทำการเตรียมฟิล์มของอะลูมิเนียม /โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ /อะลูมิเนียม ที่มีโครงสร้างแบบแซนวิช (Al/MoO<sub>3</sub>/Al sandwich structure) ด้วยกระบวนการ Electron beam evaporation ลงบนวัสดุฐานที่เป็นกระจก ที่อุณหภูมิต่างๆในช่วง 303-573 K รวมทั้งศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์ม พบว่า เมื่ออุณหภูมิของวัสดุฐานในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงจาก 3.24 eV เป็น 2.98 eV

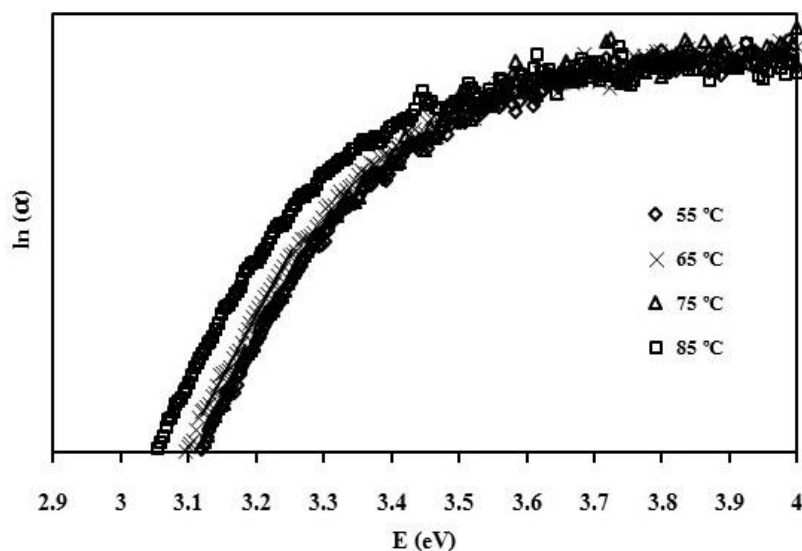


รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ตารางที่ 3.2 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

Reaction temperature (°C)	$E_g$ (eV)	$E_0$
55	3.20	0.2107
65	3.19	0.2228
75	3.18	0.2102
85	3.14	0.2663

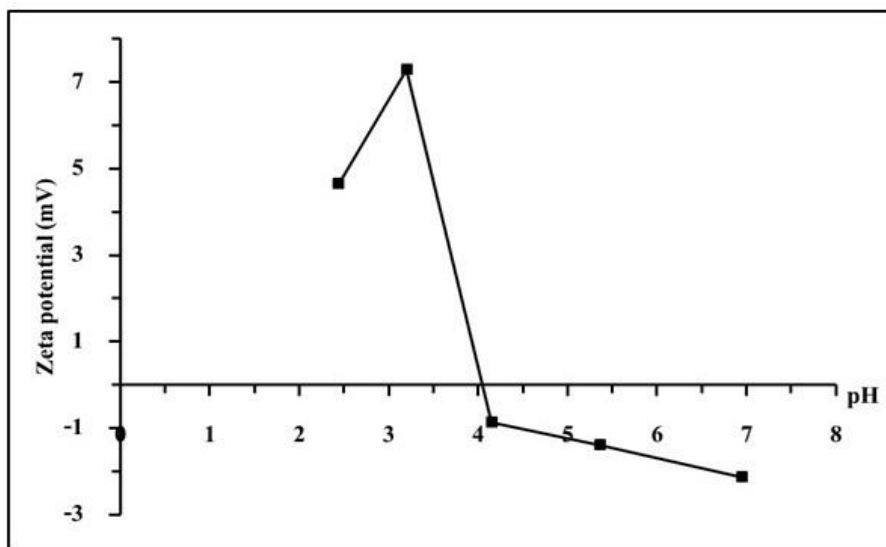
จากการคำนวณหาปริมาณตำหนิหรือ Defect concentration ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังสมการที่ 2.10 รูปที่ 3.9 และตารางที่ 3.2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณตำหนิในผลึกเพิ่มขึ้น หรือกล่าวได้ว่ามีช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) เพิ่มมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 85°C ทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีปริมาณตำหนิมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bouzidi และคณะ (2003) ซึ่งเตรียมฟิล์มบางของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรลิซิส (Spray pyrolysis) โดยศึกษาอุณหภูมิของวัสดุฐาน (Substrate) พบว่า ช่องว่างพลังงานของฟิล์มบางโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง และปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของวัสดุฐานเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

### 3.1.6 สมบัติพื้นผิวของโมลิบดีนัมไดออกไซด์

ในรูปที่ 3.10 เป็นการหาค่าประจุที่ผิวหรือค่าศักย์ซีต้าของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C ที่แขวนลอยในตัวกลางที่เป็นน้ำกลั่นที่ปรับค่า pH ต่างๆ ด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) พบว่าในน้ำกลั่นที่มี pH 2.44 3.20 4.15 5.36 และ 6.95 โมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าศักย์ซีต้า 4.66 7.29 -0.86 -1.39 และ -2.13 mV หรือกล่าวได้ว่า เมื่อสารละลายมีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น (ค่า pH เพิ่มขึ้น) ส่งผลให้ค่าศักย์ซีต้าของโมลิบดีนัมไดออกไซด์มีค่าเป็นลบเพิ่มขึ้น โดยโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีจุดไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric point) หรือค่าที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์ (Point of zero charge, PZC) ที่ pH 4.05 แสดงให้เห็นว่า โมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีประจุที่ผิวเป็นลบ โดยค่าที่ทำให้ประจุเป็นศูนย์ของโลหะออกไซด์ขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีกายภาพ (Physicochemical properties) เช่น ปริมาณสัมพันธ์ของออกไซด์ (Stoichiometry of the oxide) โครงสร้างผลึก ปริมาณน้ำที่ผิว (Degree of surface hydration) ค่าคงที่การแตกตัวของความเป็นกรดและความเป็นเบสของหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิว (Acidic and basic dissociation constants of the surface hydroxyl groups) (Anik and Cansizoglu, 2006)



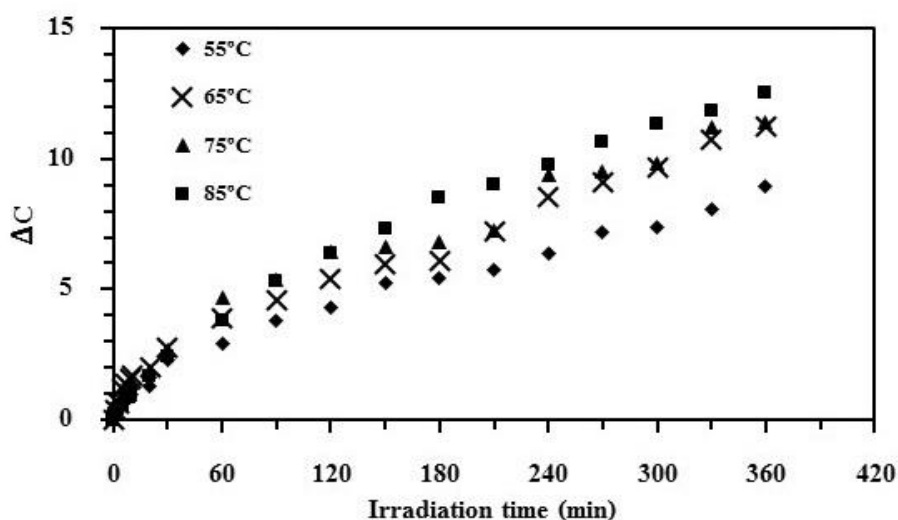
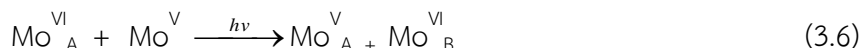
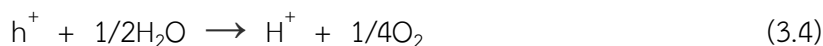
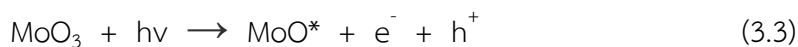
รูปที่ 3.10 ค่าศักย์ซีต้าของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 85°C ที่แขวนลอยในน้ำกลั่นที่ค่า pH ต่างๆ

### 3.1.7 สมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์

รูปที่ 3.11 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของสีเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยกลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน (H<sup>+</sup>) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไดออกไซด์และอิเล็กตรอน (e<sup>-</sup>) ทำให้เกิดเป็น



สารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ (Hydrogen molybdenum bronze,  $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6

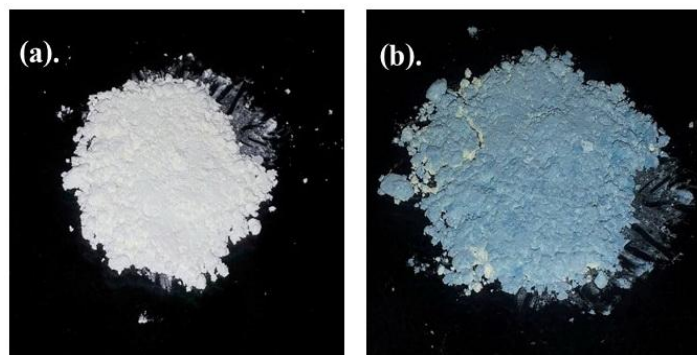


รูปที่ 3.11 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ

เมื่อโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้รับแสงยูวีซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ทำให้เกิดอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และหลุมอิเล็กตรอน ( $h^+$ ) ขึ้น ดังสมการที่ 3.3 หลุมอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น จะทำให้โมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สลายตัวให้โปรตอน ( $H^+$ ) และก๊าซออกซิเจน ดังแสดงในสมการที่ 3.4 จากนั้นโปรตอนจะเกิดการแพร่ (Diffuse) ไปยังช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ในผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และรวมตัวกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ทำให้เกิดเป็นสารประกอบในรูปแบบใหม่ของไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีฟ้าเนื่องมาจากการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมจาก  $Mo^{6+}$  เป็น  $Mo^{5+}$  จึงทำให้ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เปลี่ยนสี จากผงสีขาวเป็นผงสีน้ำเงินเข้มดังรูปที่ 3.12

จากการทดลองยังเห็นได้ว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85°C ด้วยกระบวนการตกตะกอน สามารถเปลี่ยนสีได้ชัดเจนและมีสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีที่สุด กล่าวคือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผลต่อสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากอุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผล

กับความขรุขระของพื้นผิวโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ช่องว่างพลังงาน และปริมาณตำหนิของผลึก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสมบัติโฟโตโครมิกเป็นอย่างมาก โดยเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง ส่งผลให้เมื่อโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้รับแสงยูวี ทำให้เกิดอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และหลุมอิเล็กตรอน ( $h^+$ ) ได้ง่ายขึ้น ทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สามารถเปลี่ยนสีได้เร็วขึ้น รวมทั้งปริมาณตำหนิในผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้ง่ายและมากขึ้น จึงทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สามารถเปลี่ยนสีได้เร็วขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 3.12 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 85° C ด้วยกระบวนการตกตะกอน (a) ก่อนรับแสงยูวี และ (b) หลังรับแสงยูวี 90 วัตต์เป็นเวลา 360 นาที

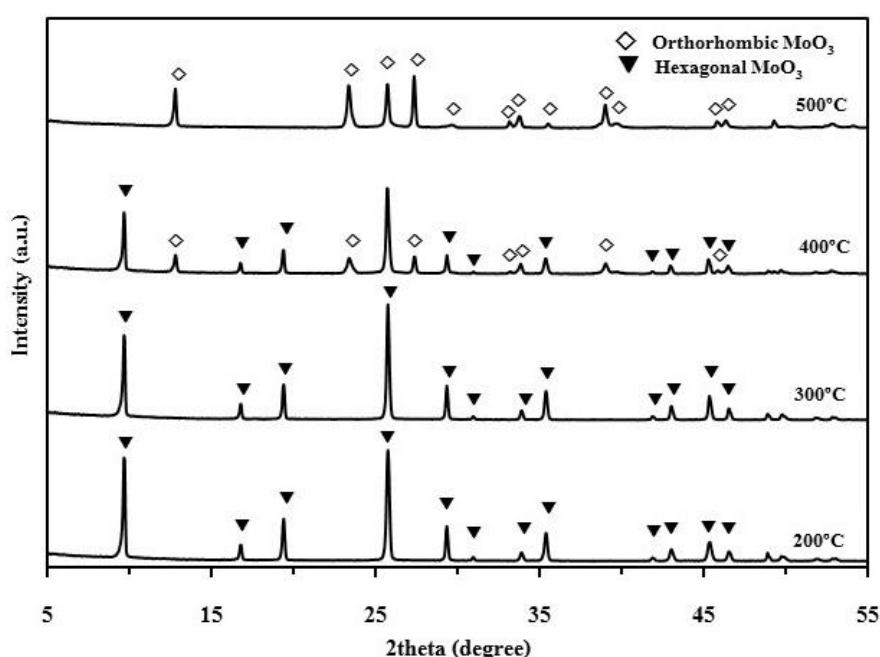
### 3.1.8 ผลของอุณหภูมิเผาแคลไซน์

#### 3.1.8.1 โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (Calcination temperature) ต่างๆคือ 200°C 300°C 400°C และ 500°C จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 3.13 พบว่า อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 200°C และ 300°C แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 9.69° 16.74° 19.45° 25.80° 29.35° 31.02° 34.06° 35.45° 42.05° 43.10° 45.47° และ 46.61° ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) และ (404) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $MoO_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure, h- $MoO_3$ ) ซึ่งแสดงว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการสังเคราะห์เป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 200°C เป็น 300°C ความสูงของพีค XRD เพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นจากการโตของผลึกที่อุณหภูมิสูง

แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 400°C ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถแบ่งได้เป็นสองส่วน คือ ปรากฏตำแหน่งแสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 9.69° 16.74° 19.45° 25.80° 29.35° 31.02° 34.06° 35.45° 42.05° 43.10° 45.47° และ 46.61° ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100)

(110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) และ (404) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล และยังปรากฏตำแหน่งแสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $12.78^\circ$   $23.34^\circ$   $25.70^\circ$   $27.34^\circ$   $29.68^\circ$   $33.76^\circ$   $34.36^\circ$   $35.50^\circ$   $38.56^\circ$   $39.66^\circ$   $45.76^\circ$  และ  $46.32^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (002) (110) (040) (021) (130) (111) (140) (041) (131) (150) (200) และ (061) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 35-0609 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic structure,  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) โดยมีสัดส่วนระหว่างโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลกับโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก 87.34% และ 12.66% ตามลำดับ



รูปที่ 3.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น  $500^\circ\text{C}$  โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 35-0609 เพียงโครงสร้างเดียว นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ไม่ปรากฏ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของสารเจือปน (Impurity) เช่น โลหะโมลิบดีนัม (Mo) (Ayi et al., 2015) หรือสารประกอบโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) (Marin-Flores et al., 2009)

นอกจากนี้ในตารางที่ 3.3 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่าง ๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

(สำหรับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล) และสมการที่ 3.2 (สำหรับโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก) พบว่า สารตัวอย่างที่สังเคราะห์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 - 400°C ซึ่งเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5857 ถึง 10.5938 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.8874 ถึง 14.9008 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4 โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  มีแนวโน้มลดลง ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ส่งผลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่สารตัวอย่างที่สังเคราะห์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 500°C ซึ่งเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ประมาณ 3.9594 ถึง 3.9626 อังสตรอม ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $b$  ประมาณ 13.8515 ถึง 13.8747 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 3.6967 ถึง 3.6979 อังสตรอม ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ทั้งสามของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้ชัดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ส่งผลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกทั้งแบบเฮกซะโกนอลและออร์โทโรมบิกอย่างเห็นได้ชัด

จากการคำนวณหาค่าขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.3 มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 43.0 - 48.0 นาโนเมตร โดยโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลซึ่งเผาแคลไซน์ที่ 200°C 300°C และ 400°C มีขนาดผลึก 45.0 48.0 และ 48.0 นาโนเมตรตามลำดับ ในขณะที่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C และ 500°C มีขนาดผลึก 43.0 และ 46.0 นาโนเมตรตามลำดับ จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ส่งผลให้เกิดการโตของเกรนผลึก (Crystal grain growth) (Gaber et al., 2014) นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ใหญ่ขึ้น เพื่อเป็นการลดพลังงานรวมที่ขอบเกรน (Total grain boundary energy) และเพื่อเป็นการลดพลังงานรวมของระบบลง (Kelsall et al., 2005) ซึ่งอธิบายดังสมการที่ 3.1 และ 3.2

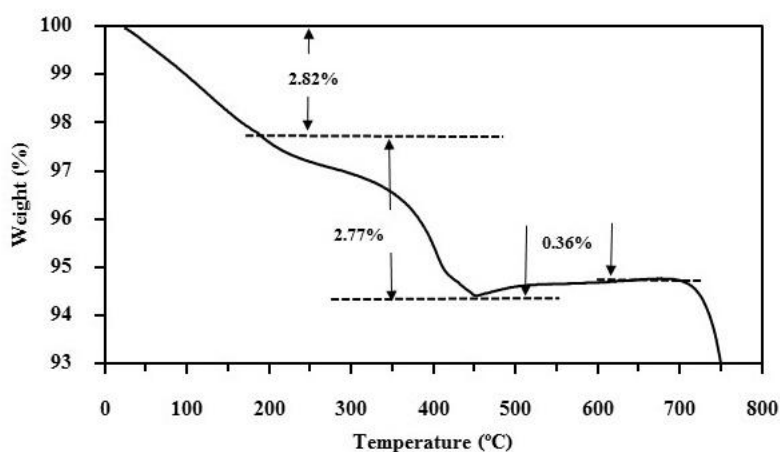
### 3.1.8.2 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

รูปที่ 3.14 และ 3.15 เป็นการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ไม่ได้เผาแคลไซน์ (As-prepared) ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) ตามลำดับ จากเทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA (รูปที่ 3.14) พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีช่วงที่เกิดการสลายตัวหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 4 ช่วงคือ ช่วงแรก ในช่วงอุณหภูมิ 50 - 200°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง 2.82% ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Chithambararaj and Bose, 2011) ในช่วงที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 200 -

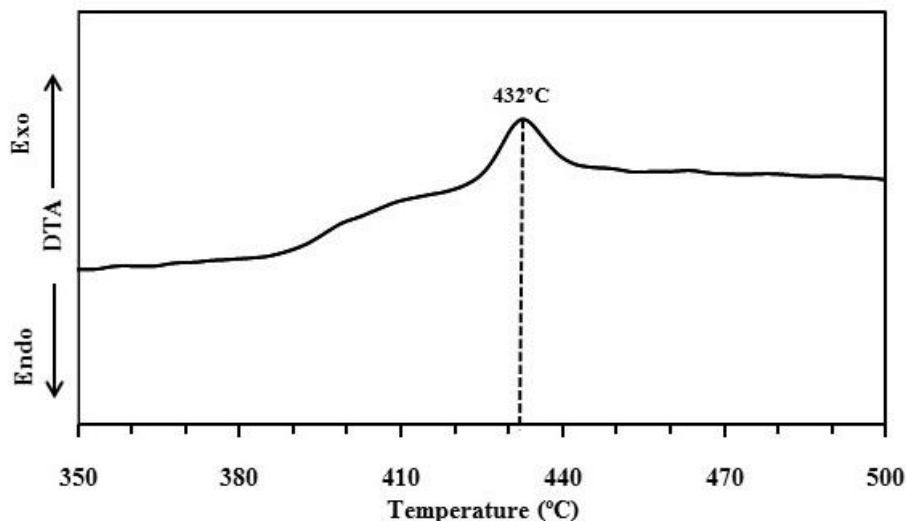
450°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง 2.77% เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมที่มาจากสารตั้งต้นที่ตกค้างหรือยังเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Mann and Khulbe, 1975; Manukyan et al., 2011) ในช่วงที่ 3 ที่อุณหภูมิ 450 - 700°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย 0.36% เนื่องมาจากการเข้าไปของออกซิเจน (Oxygen uptake) ในโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Bai et al., 2012) และช่วงสุดท้าย ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 700°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการระเหิด (Sublimation) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Farias, 2003)

ตารางที่ 3.3 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Calcination temperature (°C)	Structural	Crystallite size (nm)	Lattice parameter			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
200	Hexagonal	45.0	10.5857	10.5857	14.9008	1.4076
300	Hexagonal	48.0	10.5906	10.5906	14.8980	1.4067
400	Hexagonal	48.0	10.5938	10.5938	14.8874	1.4052
	Orthorhombic	43.0	3.9594	13.8515	3.6967	-
500	Orthorhombic	46.0	3.9626	13.8747	3.6979	-



รูปที่ 3.14 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยไม่เผาแคลไซน์



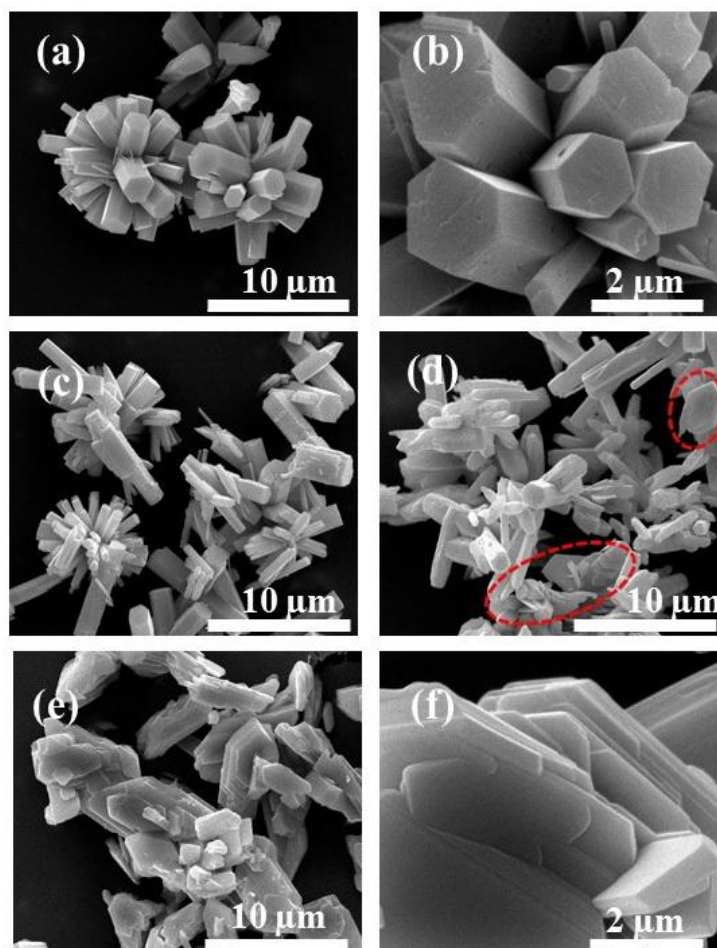
รูปที่ 3.15 DTA เทอร์โมแกรมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยไม่เผาแคลไซน์

จากเทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA (รูปที่ 3.15) พบว่า ที่อุณหภูมิ 432°C เกิดการคายความร้อน (Exothermic) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ขึ้น ซึ่งเกิดการจากเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จากโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเป็นโครงสร้างออร์โธโรมบิก (Chithambararaj and Bose, 2011) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.13 โดยอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอะตอม (Mobility) เกิดขึ้นได้ง่ายจากความร้อน ทำให้เกิดผลึกใหม่เกิดขึ้น ( Re-crystallization) และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ตามมา

### 3.1.8.3 รูปร่างและขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาพื้นฐานวิทยาของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังรูปที่ 3.16 และ 3.17 ตามลำดับ พบว่า รูปร่างอนุภาคมีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม ( Hexagonal rod) เกาะกลุ่มกันจนมีลักษณะอนุภาคคล้ายดอกไม้ ( Flower-like) ของโมลิบดีนัมไตร-ออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C และ 300°C (รูปที่ 3.16 (a) (b) และ (c)) (รูปที่ 3.17 (a) และ (b)) โดยแท่งหกเหลี่ยมแต่ละแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 500 นาโนเมตรถึง 3 ไมโครเมตร มีความยาว 2 - 9 ไมโครเมตร ซึ่งการเกิดเกาะกลุ่มกันของอนุภาคโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นรูปร่างดอกไม้นี้ เพื่อเป็นการลดพลังงานที่ผิวให้น้อยที่สุด (Penn and Banfield, 1999) เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 400°C โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาค 2 ลักษณะ (รูปที่ 3.16 (d) และรูปที่ 3.17 (c)) คือ ลักษณะที่เป็นแท่งหกเหลี่ยม และลักษณะที่เป็นแผ่นหกเหลี่ยม (Hexagonal plates) โดยแท่งอนุภาคหกเหลี่ยมมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 360 นาโนเมตรถึง 2 ไมโครเมตร มีความยาว 2.6 - 7.3 ไมโครเมตร และอนุภาคแผ่นหกเหลี่ยม (ดังในวงกลมสีแดงรูปที่ 4.16 (d))

มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.4 - 4 ไมโครเมตรและมีความหนา 140 นาโนเมตร แต่เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 500°C (รูปที่ 3.16 (e) และ (f)) (รูปที่ 3.17 (d)) อนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่นหกเหลี่ยมเพียงอย่างเดียว ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 - 8 ไมโครเมตร และความหนามากกว่า 140 นาโนเมตร โดยอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอะตอม (Mobility) เกิดขึ้นได้ง่ายจากความร้อน ทำให้เกิดการโตของผลึก (Gaber et al., 2014) รวมทั้งเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ตามมา นอกจากนี้เห็นได้ว่า ขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์ แสดงให้เห็นว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างหลายผลึก (Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Aimable et al., 2010)



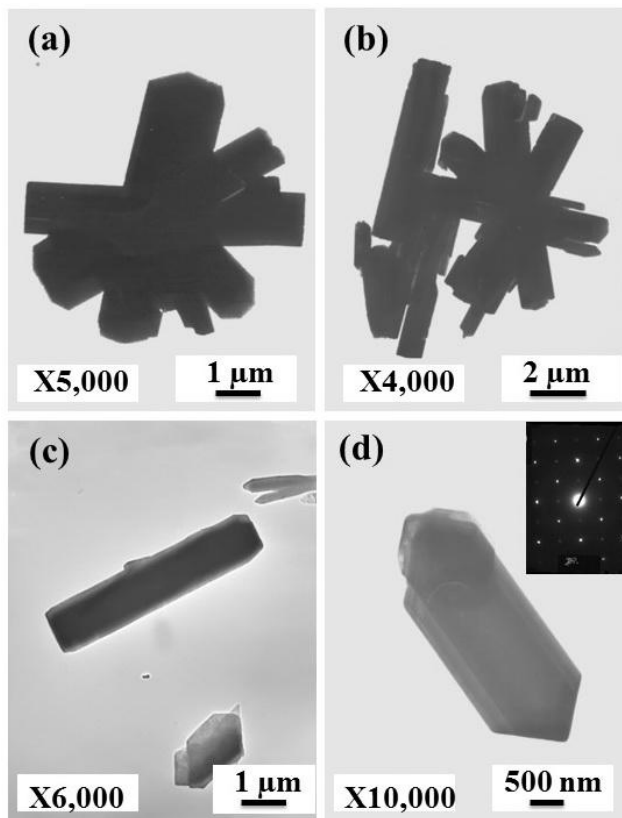
รูปที่ 3.16 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C และ (e) (f) 500°C

ในรูปที่ 3.18 แสดงกลไกการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ซึ่งเริ่มจากเมื่อละลายสารตั้งต้นแอมโมเนียมเฮปตะโมลิเบต (AHM) แอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) และไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หลุดออกมาจากโครงสร้างของแอมโมเนียมเฮปตะโมลิเบตจากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Parviz et al., 2010) จากนั้นเมื่อเติมกรดไนตริกเข้มข้นลงไป ทำให้ปริมาณของไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) เพิ่มขึ้น โดยหมู่  $\text{Mo}=\text{O}$  และ  $\text{Mo}-\text{O}$  ที่อยู่ในโครงสร้างของแอมโมเนียมเฮปตะโมลิเบต จะถูกรีดิวซ์เป็น  $\text{Mo}$  ด้วย  $\text{H}^+$  จากกรดไนตริกในปริมาณที่มากเกินไป จากนั้น  $\text{Mo}$  ที่หลุดออกมาซึ่งมี Reactivity ที่สูงกว่า Electron concentration point และเกิดปฏิกิริยากับน้ำ กลายเป็นนิวเคลียสของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ จากนั้นจะเกิดการโต (Growth) ของผลึกแบบ Faceted anisotropic เป็นอนุภาคแท่งหกเหลี่ยมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (Irmawati and Shafizah, 2009)

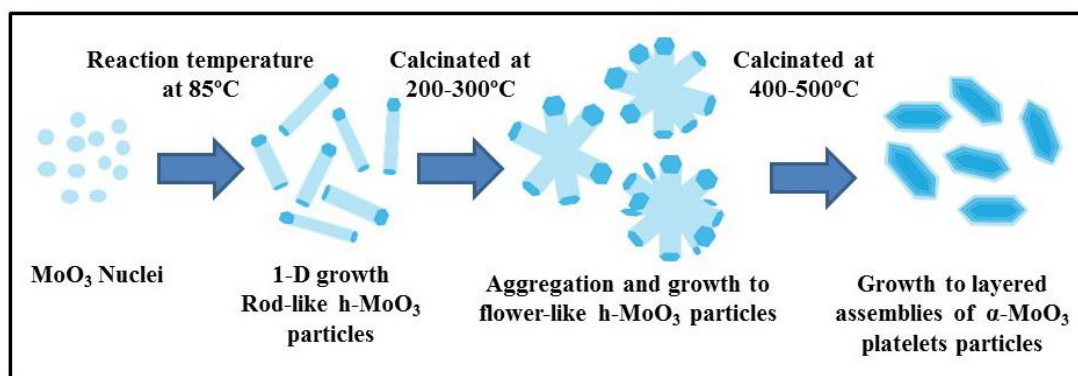
นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายกลไกได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของสารตั้งต้น ทำให้เกิดการหลุดออกมาของสปีชีส์ต่างๆในระบบเช่น  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  และ  $\text{NO}_3^-$  ทำให้เกิดการฟอร์มเป็นนิวเคลียสออกตะฮีดรอน ( $\text{MoO}_6$  octahedral nuclei) ซึ่งเป็นยูนิตเซลล์พื้นฐานของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีอะตอมของโมลิบดีนัมอยู่กลางและเกิดการโคออร์ดิเนตกับอะตอมของออกซิเจนทั้งหกอะตอม จากนั้นนิวเคลียสออกตะฮีดรอนดังกล่าวเกิดการหมุน (Rotate) การรวมตัว (Coalesce) และการรวมกันด้วยตัวเอง (Self-integrate) จากการช่วยของไอออนของแอมโมเนียมในทิศทาง  $c$  ( $c$ -direction) ซึ่งทำให้เกิดการเชื่อมร่วมกัน (Corner sharing) และการช่วยของโมเลกุลน้ำในทิศทาง  $a$  ( $a$ -direction) ซึ่งทำให้เกิดการเชื่อมขอบร่วมกัน (Edge sharing) ผ่านกระบวนการทำให้เป็นกลางของประจุ (Charge neutralization) ส่งผลให้เกิดการโตแบบ Anisotropic ของนิวเคลียสโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ เมื่ออุณหภูมิและเวลาในระบบเหมาะสม สารตั้งต้นหรือ Precursor จะเกิดการเปลี่ยนจากของเหลวเป็นของแข็ง (Liquid–solid transformation) ของนิวเคลียสโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ และเกิดการรวมตัวกันผ่านกระบวนการ Ostwald ripening ทำให้เกิดนิวเคลียสรูปแบบใหม่ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยมใน 1 มิติ (1D hexagonal rod) ที่มีขนาดใหญ่ ทำยที่สุดการโตของแท่งขนาดใหญ่ในทิศทางที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดการเชื่อมต่อกันภายในด้วยตัวเอง (Interconnected) ของอนุภาคด้วยอันตรกิริยาต่างๆได้แก่ อันตรกิริยาระหว่างไฟฟ้าสถิตและไดโพล (Electrostatic/dipolar interactions) แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) อันตรกิริยาไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic interactions) และพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonds) ทำให้เกิดการฟอร์มเป็นรูปร่างเป็นรูปดอกไม้ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (Chithambararaj and Bose, 2014; Chithambararaj et al., 2016) จากการทดลอง เมื่อให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 200 - 300°C แท่งหกเหลี่ยมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์จะเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นลักษณะคล้ายดอกไม้ เพื่อเป็นการลดพลังงานที่ผิว จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 400°C แท่งหกเหลี่ยมแต่ละแท่งจะเกิดการรวมกันและเปลี่ยนรูปร่างเป็นลักษณะแผ่นหกเหลี่ยม ซึ่งการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้อะตอมในผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เกิดการแพร่ (Diffusion) และเกิดการสั่น (Vibration) ซึ่งเอาชนะพลังงานขัดขวาง (Energy barrier) โดยขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะ ความแข็งแรงของพันธะ และปัจจัยอื่นๆ เมื่อกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เสร็จสมบูรณ์ อะตอมจะมี



การจัดเรียงตัวใหม่ (Rearranged) กลายเป็นยูนิตเซลล์ใหม่ที่เป็นแบบออร์โทโรมบิก และมีรูปร่างอนุภาคเป็นแผ่นหกเหลี่ยมหลังจากการเย็นตัวลง โดยพลังงานขีดขวางและอุณหภูมิเฝ้าแคลไซน์เป็นปัจจัยสำคัญต่อการเปลี่ยนโครงสร้างและรูปร่างอนุภาคเป็นอย่างมาก (Wongkrua et al., 2013)



รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย TEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ(d) 500°C

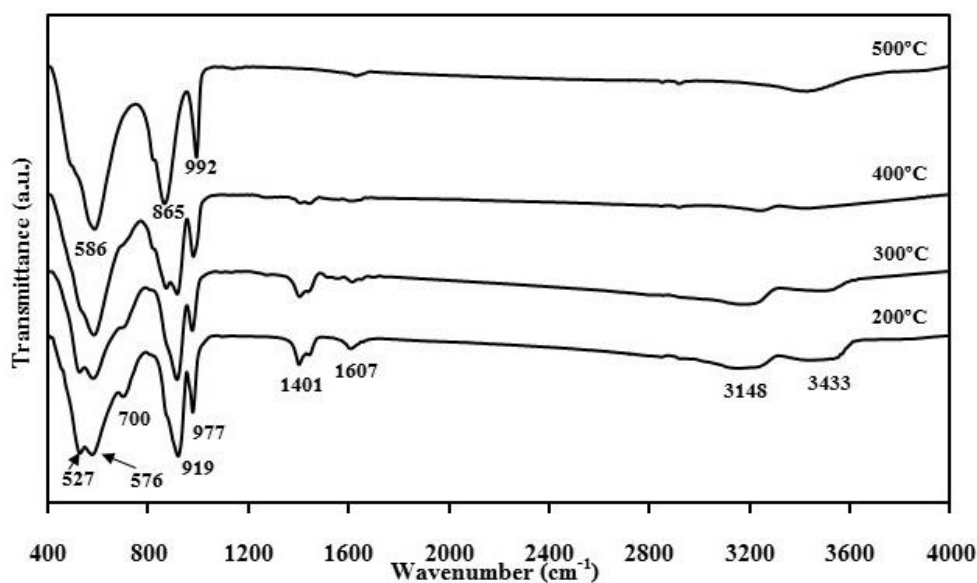


รูปที่ 3.18 กลไกการเปลี่ยนรูปร่างอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

### 3.1.8.4 หมู่ฟังก์ชันของโพลีไดนิมไตรออกไซด์

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 400 - 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.19 พบว่า ทุกสเปกตรัมจะแสดงแถบ การสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) ที่มีเลขคลื่นประมาณ 3,433  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,607  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่พื้นผิวของผงโพลีไดนิมไตร -ออกไซด์ โดยเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์โพลีไดนิมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่า Transmittance ของหมู่ไฮดรอกซิลทั้งสองลดลงตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dhanasankar และคณะ (2011)

โดยทั่วไป หมู่ฟังก์ชันของโลหะออกไซด์มักจะปรากฏในตำแหน่งความยาวคลื่นต่ำกว่า 1,000  $\text{cm}^{-1}$  (Mohan et al., 2010) โพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 - 400°C ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล จะปรากฏตำแหน่งของพันธะคู่ Mo=O ที่เลขคลื่น 919  $\text{cm}^{-1}$  และ 977  $\text{cm}^{-1}$  (Wongkruea et al., 2013) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 700  $\text{cm}^{-1}$  ยังแสดงตำแหน่งการยืดหดและการงอของ พันธะ Mo-O (Chiang and Yeh, 2014) และที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 527  $\text{cm}^{-1}$  และ 576  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการสั่นของหมู่ Mo-O เช่นกัน (Wongkruea et al., 2013)



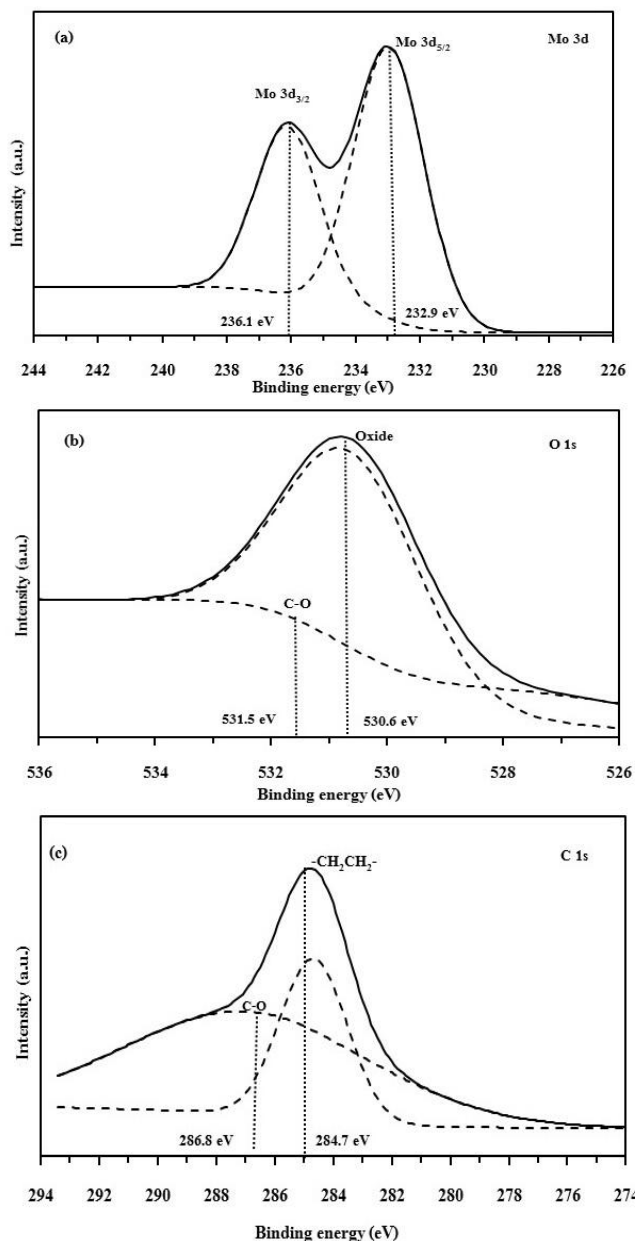
รูปที่ 3.19 FT-IR สเปกตรัมของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ส่วนโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก ซึ่งได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 500°C ปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่ชัดเจนคือ ที่เลขคลื่น 586  $\text{cm}^{-1}$  แสดงหมู่ฟังก์ชันแบบยืดหดของ O-Mo-O (Chiang and Yeh, 2014) นอกจากนั้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 865  $\text{cm}^{-1}$  แสดงการสั่นของออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชัน Mo-O-Mo [41, 126] และตำแหน่งสุดท้ายคือ ที่เลขคลื่น 992  $\text{cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบยืดหดของหมู่

ฟังก์ชัน Mo=O ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก (Wongkrua et al., 2013) ส่วนในตำแหน่งเลขคลื่น  $3,148\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,401\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบยืดหดและการงอของหมู่ N-H ของแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ตามลำดับ ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตที่ตกค้างและเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Klinbumrung et al., 2012) ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ความสูงของสเปกตรัมที่เลขคลื่นตำแหน่งนี้ลดลงและจะเห็นได้ว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ไม่ปรากฏตำแหน่งของสเปกตรัมที่เลขคลื่นนี้ เนื่องจากแอมโมเนียมไอออนจากสารตั้งต้นที่ตกค้างหรือทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ เกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $450^\circ\text{C}$  (Mann and Khulbe, 1975; Manukyan et al., 2011) และสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และเทคนิค DTG ในรูปที่ 3.14 และ 3.15 ตามลำดับ

### 3.1.8.5 องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

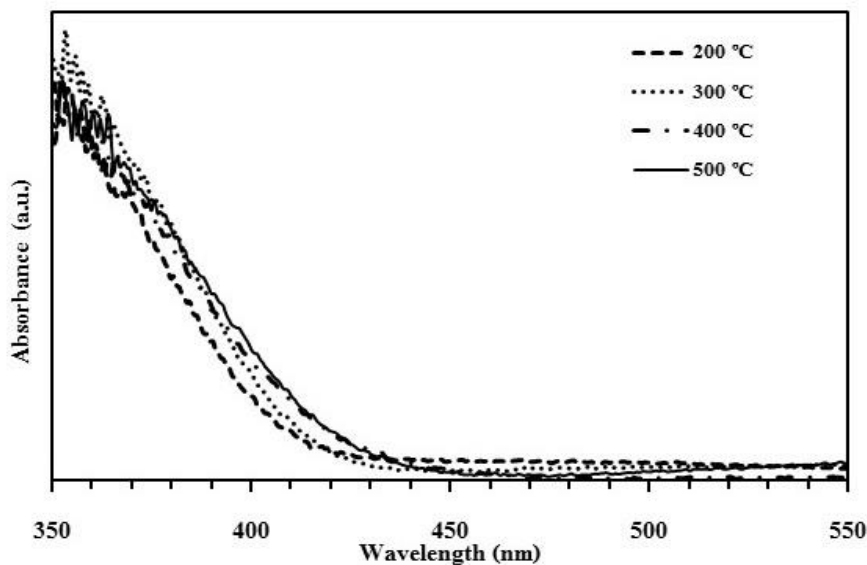
จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XPS ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ดังรูปที่ 3.20 ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ Mo3d O1s และ C1s พบว่า ในรูปที่ 3.20 (a) ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ Mo3d เกิดสปินของออร์บิทัล (Spin-orbital)  $3/2$  และ  $5/2$  โดยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่  $232.9\text{ eV}$  เป็นตำแหน่งของ  $\text{Mo}3d_{5/2}$  และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่  $236.1\text{ eV}$  เป็นตำแหน่งของ  $\text{Mo}3d_{3/2}$  ซึ่งจากสเปกตรัมในตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ เป็นโมลิบดีนัมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น  $\text{Mo}^{+6}$  หรือแสดงถึงการเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{MoO}_3$  (Zheng et al., 2009; Li et al., 2003) โดยไม่ปรากฏตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่แสดงถึงโมลิบดีนัมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น  $\text{Mo}^{+4}$  และ  $\text{Mo}^{+5}$  นอกจากนี้จากสเปกตรัม O 1s ดังรูปที่ 3.20 (b) ปรากฏลักษณะของสเปกตรัมสองตำแหน่งคือ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว  $530.9\text{ eV}$  และ  $531.3\text{ eV}$  ซึ่งแสดงให้เห็นถึงไอออนของ  $\text{O}^{-2}$  และออกซิเจนที่ปนเปื้อนมาในรูปของ C-O หรือ O=C-O ตามลำดับ (Li et al., 2003; Bai et al., 2012) ส่วนในสเปกตรัมของ C 1s ในรูปที่ 3.20 (c) แสดงตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่  $284.7\text{ eV}$  และ  $286.2\text{ eV}$  ซึ่งมาจาก  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  และ C-O จากไฮโดรคาร์บอนที่ปนเปื้อนที่พื้นผิวของสารตัวอย่างตามลำดับ (Buono-Core et al., 2010; Swiatowska-Mrowiecka et al., 2008)



รูปที่ 3.20 XPS สเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C (a) Mo3d (b) O1s และ (c) C1s

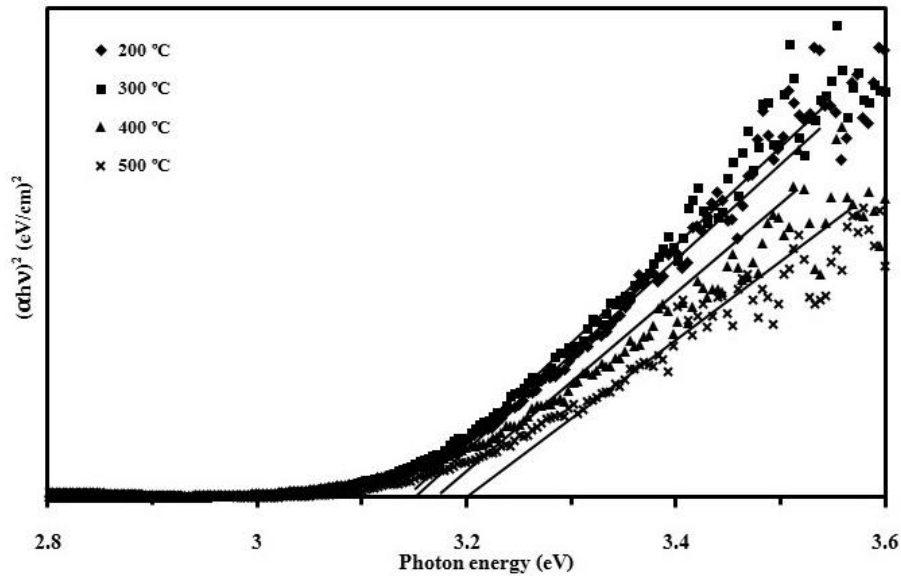
### 3.1.8.6 สมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 - 500°C โดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 350 - 550 นาโนเมตรพบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift ดังรูปที่ 3.21

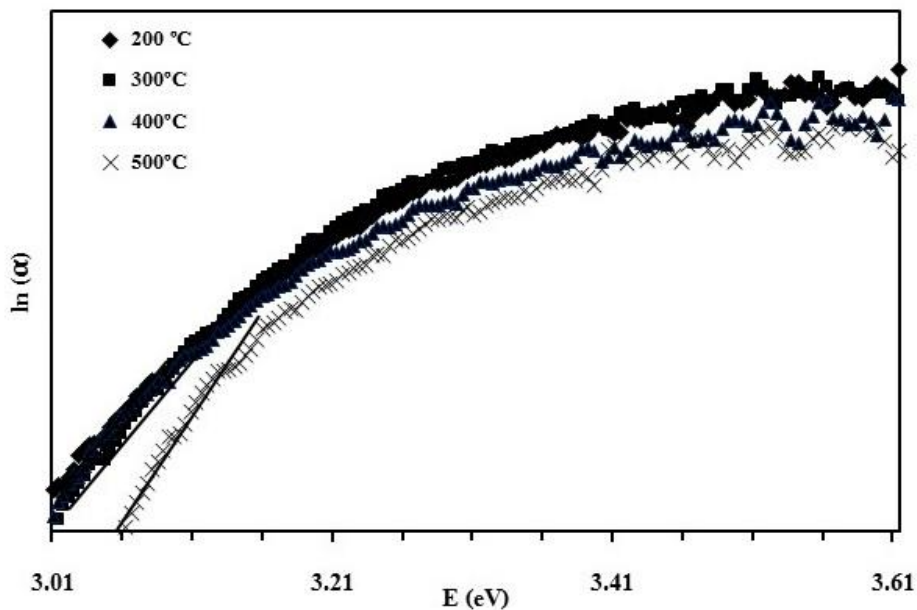


รูปที่ 3.21 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( Absorbance) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

นอกจากนี้ จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน ( Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆโดยคำนวณได้ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ดังแสดงในรูปที่ 3.22 และตารางที่ 3.4 พบว่า ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น กล่าวคือ ช่องว่างพลังงานมีค่า 3.15 eV 3.13 eV 3.17 eV และ 3.20 eV เมื่อเผาแคลไซน์โมลิบดีนัม-ไดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 200°C 300°C 400°C และ 500°C ตามลำดับ ซึ่งค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับปริมาณความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) โครงสร้างผลึก รูปร่างอนุภาค การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution) และปริมาณตำหนิในผลึกของวัสดุ (Wongkrua et al., 2013; Buono-Core et al., 2010) ซึ่งการคำนวณหาปริมาณตำหนิหรือ Defect concentration ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังสมการที่ 3.10 ดังแสดงในรูปที่ 3.23 และตารางที่ 3.4 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณตำหนิในผลึกลดลง หรือกล่าวได้ว่ามีช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการที่ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ขนาดผลึกที่โตขึ้น (Gaber et al., 2014) และการเกิดกระบวนการ Relaxation (Navas et al., 2011) หลังจากการได้รับพลังงานความร้อนที่สูงจากการเผาแคลไซน์ ส่งผลให้ปริมาณตำหนิในผลึกลดลง นอกจากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ตำหนิที่เกิดขึ้นเองภายในโครงสร้างผลึก รวมทั้งดิสโลเคชัน (Dislocation) เกิดการแพร่ได้เร็วขึ้น ทำให้ตำหนิทั้งหมดเคลื่อนที่ไปสะสมที่บริเวณผิวได้ง่าย ส่งผลให้ตำหนิในผลึกลดลง หรือ

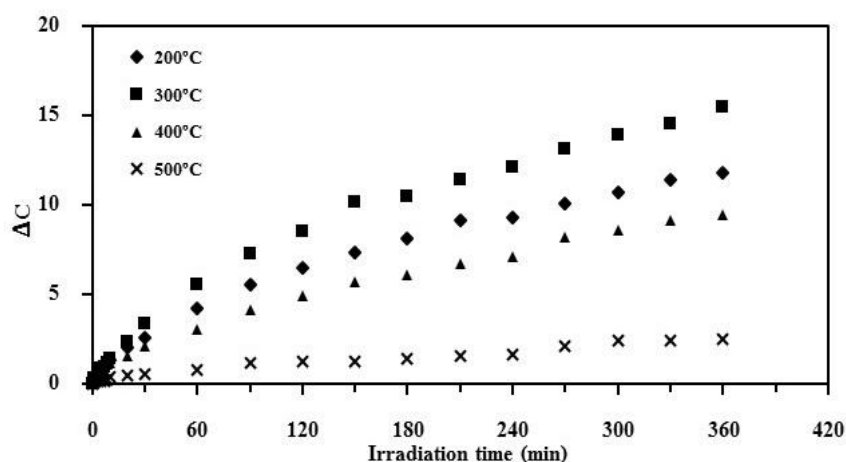
ความสมบูรณ์ในผลึกมีมากขึ้นและทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรทางเคมี (Chemical stability) ดีขึ้น (ส. สุวรรณบูรณ์, 2555)

ตารางที่ 3.4 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Calcination temperature (°C)	$E_g$ (eV)	$E_0$
200	3.15	0.1429
300	3.13	0.1458
400	3.17	0.1179
500	3.20	0.0873

### 3.1.8.7 สมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

รูปที่ 3.24 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆพบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยกลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ (Hydrogen molybdenum bronze,  $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6 เห็นได้ว่า



รูปที่ 3.24 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ

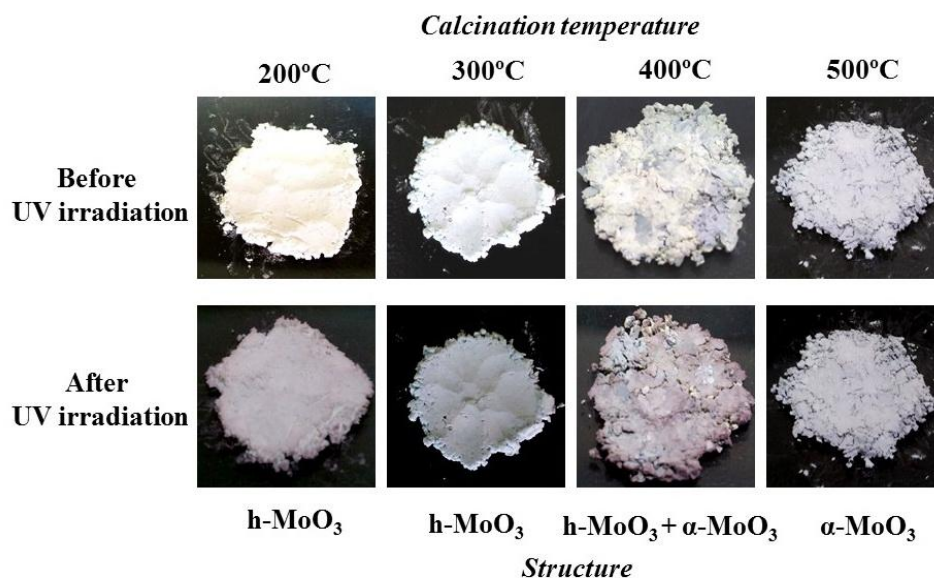
โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ Metastable จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 - 300°C มีค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังมากที่สุด หรือมีสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamically stable structure) ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C โดยประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ ปัจจัยแรกคือ โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยโครงสร้างที่เป็น Metalstable มักจะเป็นโครงสร้างที่สามารถปรับปรุงสมบัติได้ดีกว่าโครงสร้างที่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ (Mougin et al., 2000) คือ โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ Metastable ซึ่งเกิดจากการต่อกันเป็นแบบซิกแซก (Zigzag chains) ของออกตะฮีดรอล (Octahedral, MoO<sub>6</sub>) ซึ่งต่อกันแบบ cis-positions ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็น Tunnel ขึ้น ซึ่งโครงสร้าง Tunnel แบบหกเหลี่ยมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์นี้ทำให้ไฮโดรเจนไอออนหรือไอออนที่มีประจุ +1 (Monovalence ion) ถูกจับด้วยโครงสร้างของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้ง่าย ทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ซึ่งเป็นผงสีฟ้าได้เร็วขึ้น ในขณะที่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรกว่า เกิดจากออกตะฮีดรอลของ MoO<sub>6</sub> ต่อกันโดยใช้ขอบและมุมร่วมกันเป็นลักษณะซิกแซกและเกิดเป็นโครงสร้างแบบ Layer และไม่เกิดโครงสร้างที่เป็น Tunnel [66] จึงทำให้การเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างออร์โทโรมบิกเกิดได้น้อยมาก นอกจากนี้ โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล มีค่า Crystal packing factor มีค่าน้อยกว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลจึงเป็นโครงสร้างแบบเปิดมากกว่า ทำให้ไฮโดรเจนไอออนสามารถแพร่เข้าไปในผลึกได้ง่ายกว่า (Zheng et al., 2009)

ปัจจัยที่สองคือ ช่องว่างพลังงานที่ต่ำ ส่งผลให้สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น โดยปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนที่มาก ส่งผลให้การแพร่ของไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ดังสมการที่ 3.4 เกิดการแพร่ได้ง่าย และทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น (ดังสมการที่ 3.5) ซึ่งจะเห็นได้ว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำ และปริมาณตำหนิในผลึกที่มากกว่า (ดังรูปที่ 3.22- 3.23 และตารางที่ 3.4) โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง

อีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์คือ ปริมาณน้ำหรือความชื้นที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ซึ่งหากปริมาณโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์มาก ส่งผลให้เกิดไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายโมเลกุลของน้ำดังสมการที่ 3.4 เกิดขึ้นได้มากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้มากขึ้น สีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์จึงเปลี่ยนได้เร็วขึ้น โดยผลการทดลองสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR ดังรูปที่ 3.19 ซึ่งโมลิบดีนัม ไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C และไม่



ปรากฏหมู่ฟังก์ชัน -OH ของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิว ในขณะที่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีปริมาณของหมู่ -OH ที่มาจากโมเลกุลของน้ำอยู่ จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้ดีหลังฉายด้วยแสงยูวี



รูปที่ 3.25 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที

จากภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนและหลังฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ดังรูปที่ 3.25 พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200 - 300°C ก่อนการฉายแสงยูวี มีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีพบว่า ผงของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเปลี่ยนเป็นสีฟ้าเข้มขึ้น ในขณะที่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ ออร์โธโรมบิกซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C ก่อนฉายแสงยูวี มีลักษณะเป็นผงสีเทาอ่อน แต่เมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างออร์โธโรมบิกเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มขึ้นเล็กน้อย ส่วนโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ก่อนการฉายแสง ยูวีพบว่า ผงมีลักษณะเป็นสองสีคือ สีขาวซึ่งเป็นสีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล และผงสีเทาอ่อนซึ่งเป็นสีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 3.13 และเมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที สีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์สีเป็นสีขาวก่อนการฉายแสง เปลี่ยนเป็นสีฟ้าเข้มขึ้น ในขณะที่บริเวณที่เป็นสีเทาอ่อนก่อนการฉายแสง เปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มขึ้นเล็กน้อย

### 3.1.9 ปัจจัยที่มีผลต่อการลดขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดออกไซด์

#### 3.1.9.1 ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร (Capping agent)

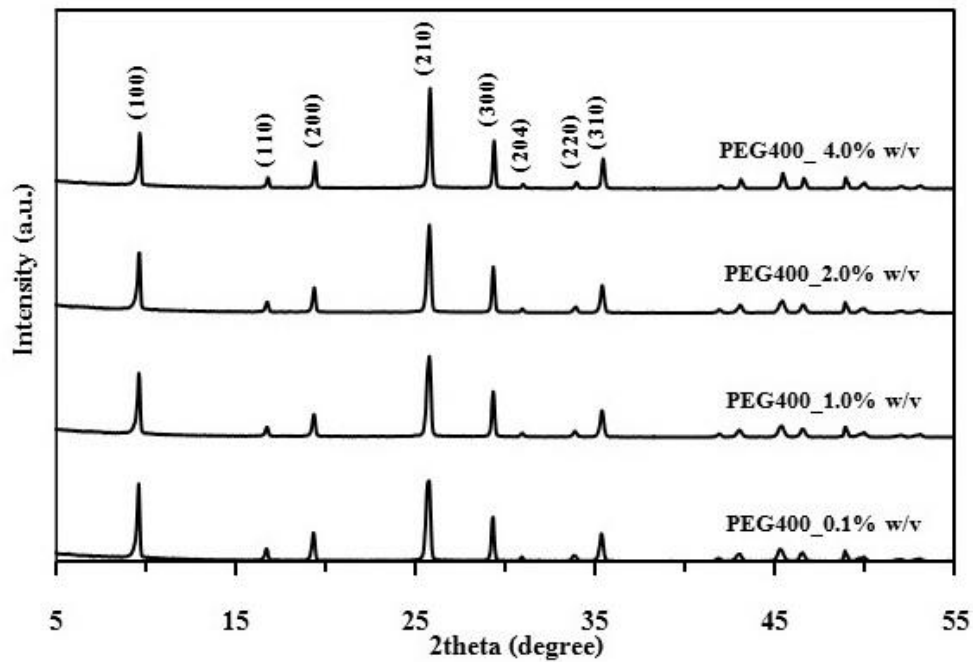
##### 1) โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด เพื่อช่วยในการลดขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ให้เล็กลง ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทาโนลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ดังแสดงในรูปที่ 3.26 - 4.31 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $9.69^\circ$   $16.74^\circ$   $19.45^\circ$   $25.80^\circ$   $29.35^\circ$   $31.02^\circ$   $34.06^\circ$  และ  $35.45^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) และ (310) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไดออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยเห็นได้ว่าชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งหมด ไม่มีผลต่อชนิดของโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (Impurity) เช่น โลหะโมลิบดีนัม (Mo) (Ayi et al., 2015) สารประกอบโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) (Marin-Flores et al., 2009) หรือสารเพิ่มความเสถียรทั้งหมดชนิดที่เติมลงไปในระบบ

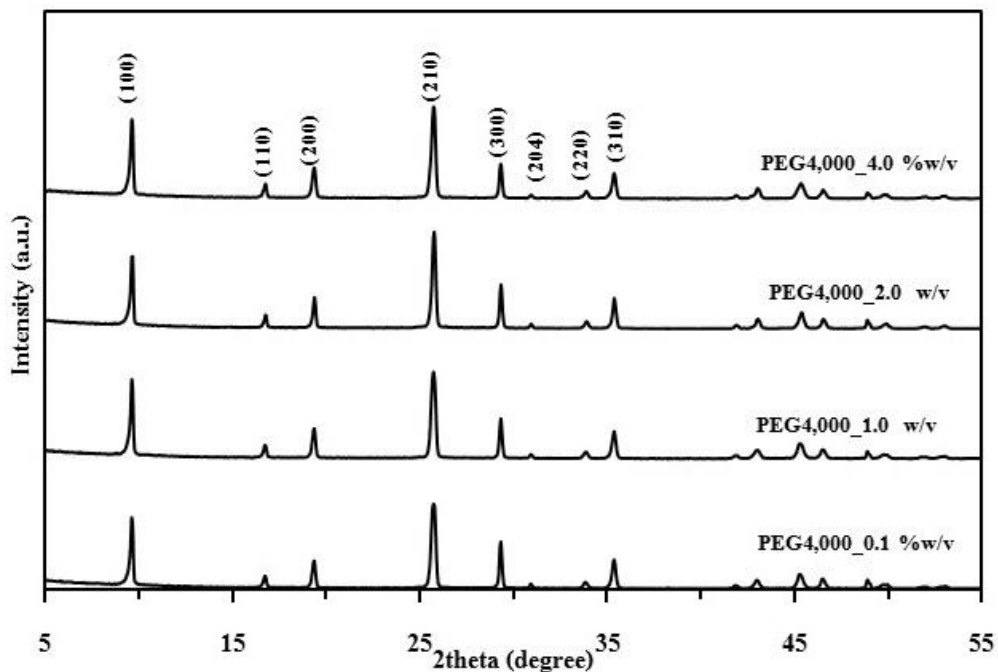
นอกจากนั้นเห็นได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) และไตรเอทาโนลามีน (TEA) เพิ่มขึ้น ความสูงของพีค XRD มีความสูงใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 3.26-3.27 และ 3.28 ตามลำดับ กล่าวคือ เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึก (Crystallinity) ของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นของไทโอยูเรียที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเสถียรเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 3.29 ความสูงของพีค XRD เพิ่มขึ้นเล็กน้อยหรือความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่การใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียร ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังรูปที่ 3.31 แต่ในทางตรงข้าม เมื่อความเข้มข้นของซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เพิ่มขึ้นจาก 0.1 %w/v เป็น 1.0 %w/v ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อความเข้มข้นของซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เพิ่มขึ้นจาก 1.0 %w/v จนถึง 4.0 %w/v ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ไม่ต่างกันมากนัก ดังรูปที่ 3.30

นอกจากนี้ในตารางที่ 3.5 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5433 ถึง

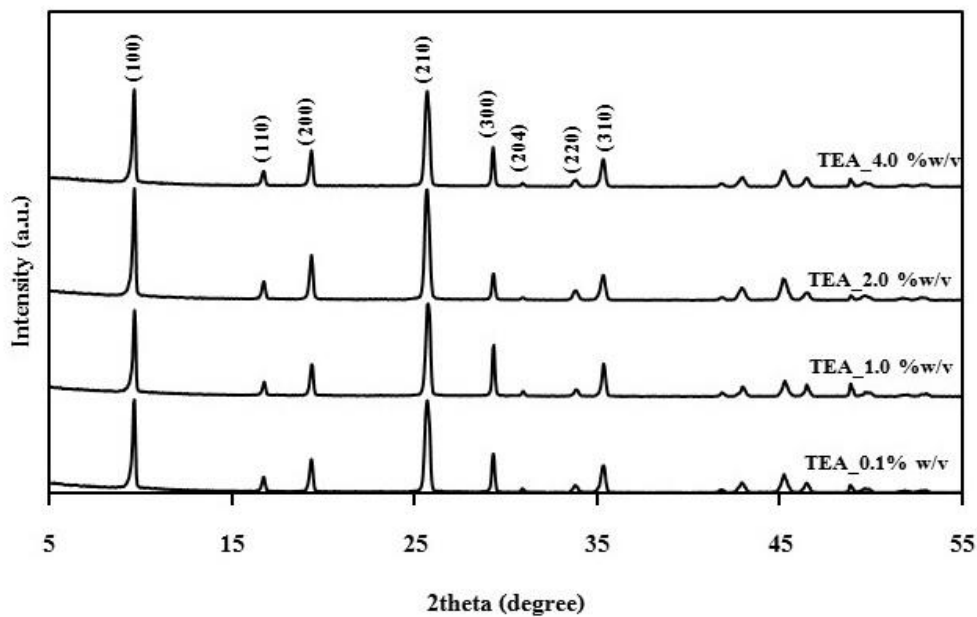
10.6325 องศา และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.6735 ถึง 14.8989 องศา และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4



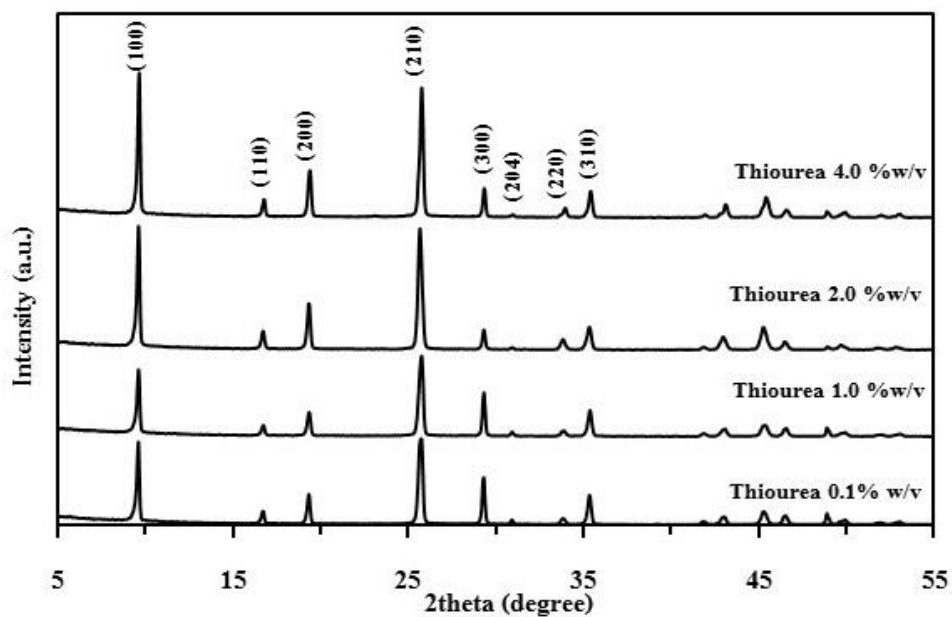
รูปที่ 3.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



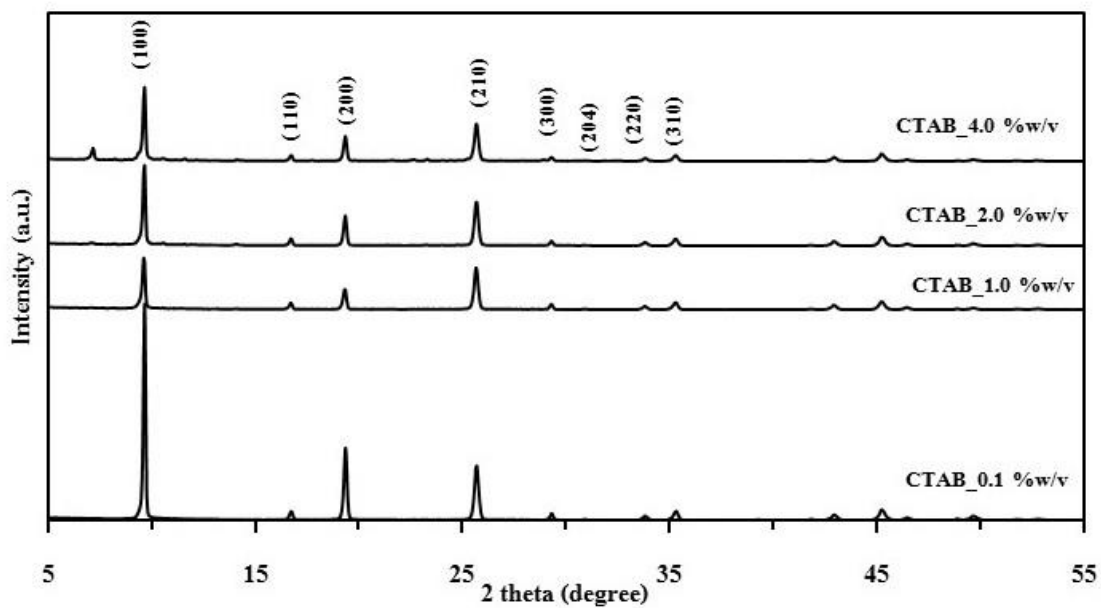
รูปที่ 3.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



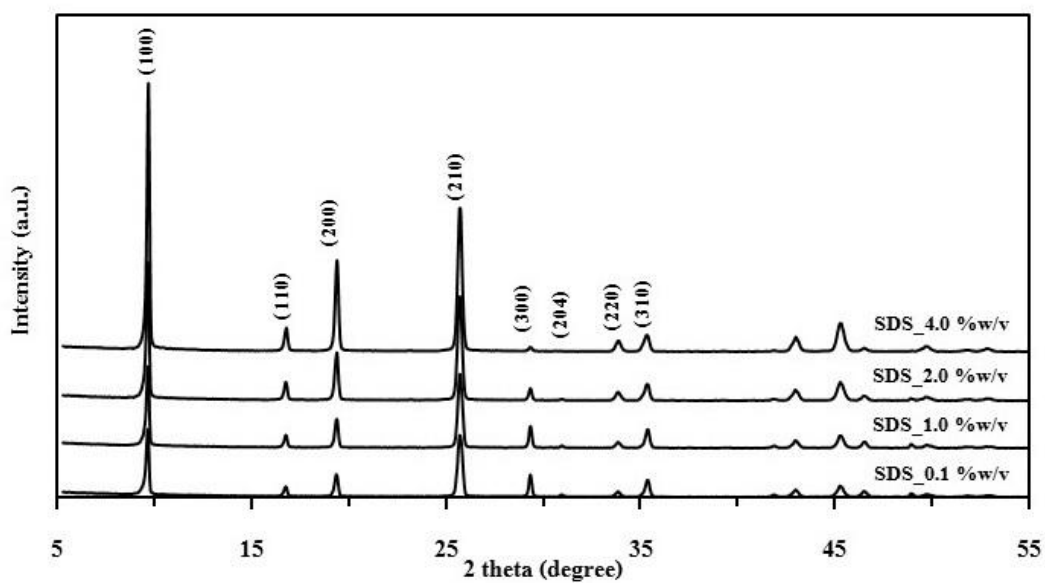
รูปที่ 3.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่ใส่ไตรเอทานอลามีน ( TEA) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่ใส่ไทโอยูเรีย ( Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร

ตารางที่ 3.5 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่าง ๆ

Types of capping agent	Concentration (%w/v)	Lattice parameter			Crystallite size (nm)
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
PEG400	0.10	10.6163	14.8989	1.4033	27.6
	1.0	10.5987	14.8952	1.4053	33.1
	2.0	10.5849	14.8986	1.4075	33.1
	4.0	10.5433	14.8898	1.4122	42.0
PEG4,000	0.10	10.5980	14.8982	1.4057	27.6
	1.0	10.5947	14.8972	1.4061	27.6
	2.0	10.5859	14.8963	1.4071	33.1
	4.0	10.5948	14.8945	1.4058	33.1
TEA	0.10	10.6289	14.9029	1.4021	27.6
	1.0	10.6071	14.8973	1.4044	27.6
	2.0	10.6183	14.8959	1.4028	40.5
	4.0	10.6325	14.9008	1.4014	54.0
Thiourea	0.10	10.6013	14.8928	1.4048	27.6
	1.0	10.5979	14.8897	1.4049	33.1
	2.0	10.6011	14.8959	1.4051	33.1
	4.0	10.5664	14.8947	1.4096	41.4
CTAB	0.10	10.5582	14.8904	1.4103	54.0
	1.0	10.5953	14.8954	1.4058	54.0
	2.0	10.5778	14.8852	1.4071	54.0
	4.0	10.5703	14.8897	1.4086	54.0
SDS	0.10	10.5884	14.8969	1.4069	54.0
	1.0	10.5992	14.8872	1.4045	54.0
	2.0	10.5872	14.8908	1.4064	54.0
	4.0	10.5613	14.6735	1.3893	54.0

จากการคำนวณหาค่าขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียรหกชนิดที่ความเข้มข้น 0.1 %w/v - 4.0 %w/v ดังตารางที่ 3.5 มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 54.0 - 27.6 นาโนเมตร โดยโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) และไทโอยูเรีย (Thiourea) เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่คำนวณได้มีขนาดใหญ่มากขึ้น แต่การใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียรพบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่คำนวณได้มีขนาดเท่ากัน หรือกล่าวคือ ความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิด ไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

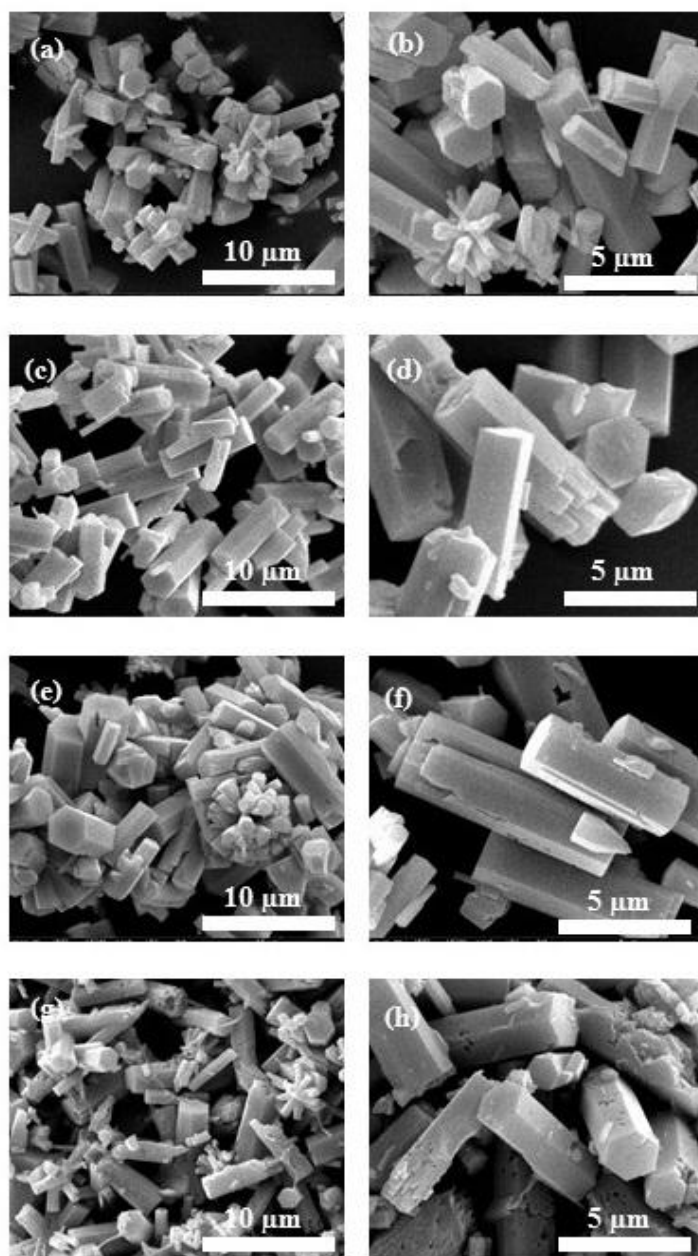
## 2) รูปร่างและขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยายต่างกันดังรูปที่ 3.32 - 3.37 พบว่า อนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v ดังรูปที่ 3.32 (a) - (f) มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งหกเหลี่ยม 1.6 - 2.4 ไมโครเมตร พื้นผิวเรียบ และเกาะกลุ่มกันเพื่อลดพลังงานที่ผิว (Surface energy) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาครูปดอกไม้ 7.5 ไมโครเมตร ซึ่งอนุภาคคล้ายดอกไม้ (Flower-like) ที่เกิดขึ้นนี้ มีรูปร่างเช่นเดียวกับอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 เป็น 4.0 %w/v อนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่ปรากฏลักษณะเป็นรูปร่างดอกไม้ที่เกิดจากการรวมตัวของแท่งหน้าตัดหกเหลี่ยม แต่มีลักษณะเป็นทรงกลมเกาะกันคล้ายพวงองุ่น (Grape like) ดังรูปที่ 4.32 (g) และ (h) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปร่างพวงองุ่นใกล้เคียงกับโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 สามารถควบคุมให้ขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 อย่างเห็นได้ชัด และความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 มีผลกับรูปร่างอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้



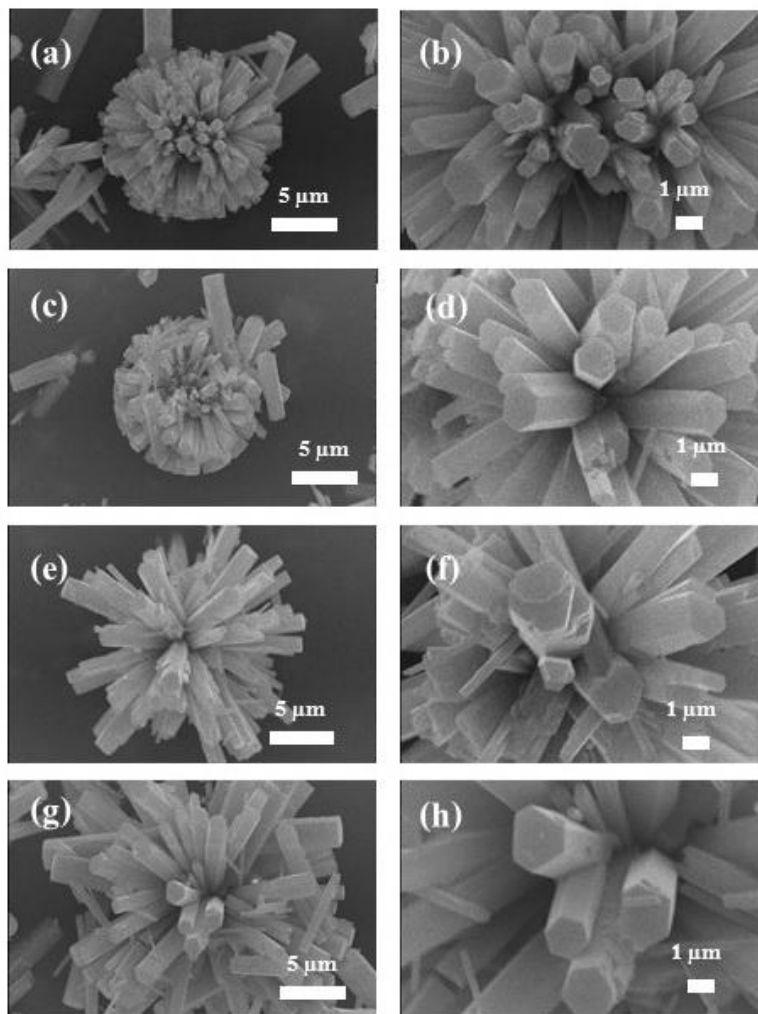


นอกจากกันอิสระหรือไม่เกิดเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคคล้ายดอกไม้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 สามารถควบคุมให้ขนาดอนุภาคของโพลิบัตินัมไตรออกไซด์มีขนาดเล็กลงได้ เช่นเดียวกับการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 รวมทั้งมีขนาดอนุภาคของโพลิบัตินัมไตรออกไซด์เล็กกว่าขนาดอนุภาคของโพลิบัตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C และไม่ใช่สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 อย่างเห็นได้ชัดเช่นกัน

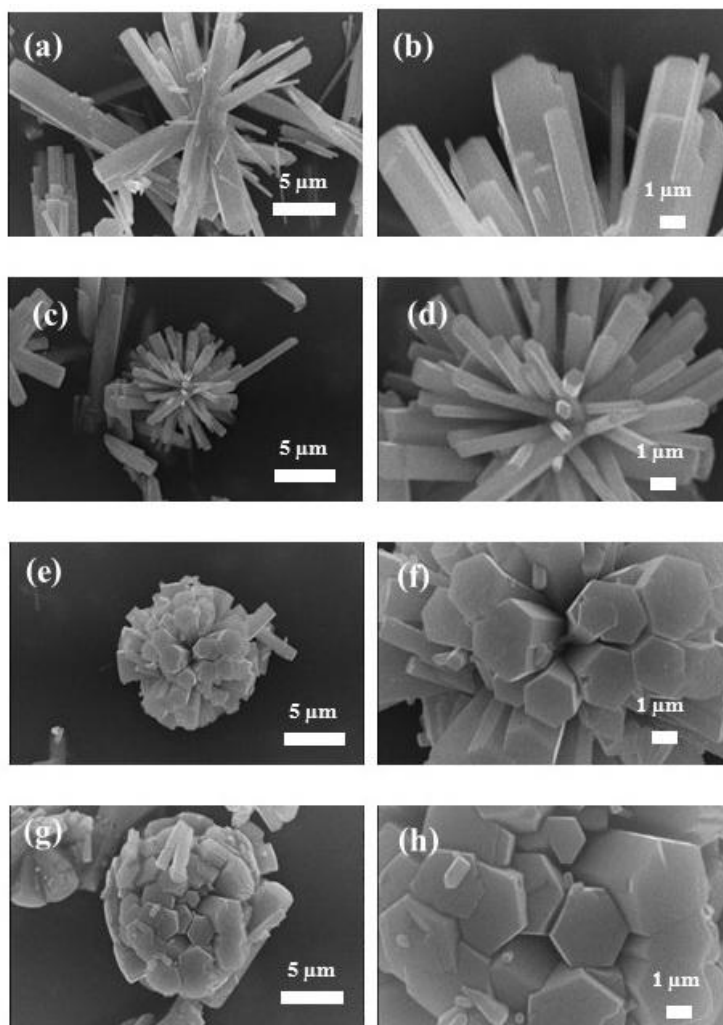


**รูปที่ 3.33** ภาพถ่าย SEM ของโพลิบัตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v

ส่วนอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีนและไทโอยูเรียเป็นสารเพิ่มความเสถียรที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ดังรูปที่ 3.34 และ 3.35 (a) - (f) มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งหกเหลี่ยม 200 นาโนเมตรถึง 2.5 ไมโครเมตร พื้นผิวเรียบ และเกาะกลุ่มกัน เป็นอนุภาคขนาดใหญ่คล้ายดอกไม้ (Flower-like) เช่นเดียวกับอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 และโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 ที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v ดังรูปที่ 3.32 (a) - (h) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาครูปดอกไม้ 13.7 - 23.7 ไมโครเมตร ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการใช้ไตรเอทานอลามีนและไทโอยูเรียสามารถควบคุมให้ขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 อย่างเห็นได้ชัด โดยจากการทดลองนี้ ความเข้มข้นของไตรเอทานอลามีนและไทโอยูเรียไม่มีผลกับรูปร่างอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในขณะที่อนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่ความเข้มข้น 0.1 %w/v ดังรูปที่ 3.36 (a) มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งหกเหลี่ยม 0.6 - 6.6 ไมโครเมตร พื้นผิวเรียบ มีความยาว 5.3 - 20 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ เป็น 1.0 และ 2.0 %w/v อนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เกิดการรวมตัวเป็นแผ่นขนาดใหญ่ระดับไมครอน (Microplates) ดังรูปที่ 3.36 (b) และ (c) โดยเมื่อความเข้มข้นของซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เพิ่มขึ้นเป็น 4.0 %w/v อนุภาคแผ่นระดับไมครอนเกิดการรวมตัวกันเป็นแท่งที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.8 ไมโครเมตร และมีความยาวเพิ่มขึ้นเป็น 3.3 - 60 ไมโครเมตร ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการใช้ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v สามารถควบคุมให้ขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C และไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 3.3 อย่างเห็นได้ชัด และความเข้มข้นของซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มีผลกับรูปร่างอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในขณะที่รูปที่ 3.37 (a) - (c) แสดงอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ( SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียรที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v พบว่าอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งหกเหลี่ยม 660 นาโนเมตรถึง 6.6 ไมโครเมตร มีความยาว 6.6 - 20 ไมโครเมตร พื้นผิวเรียบ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็น 4.0 %w/v รูปร่างอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์มีรูปร่างเป็นแท่งหกเหลี่ยมเช่นเดียวกัน แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงและมีความยาวเพิ่มขึ้น โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคแท่งหกเหลี่ยม 666 นาโนเมตรถึง 1.3 ไมโครเมตร และมีความยาวของแท่งหกเหลี่ยม 20 - 30 ไมโครเมตร ดังนั้น จะเห็นได้ว่าการใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตก็สามารถควบคุมให้ขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์มีขนาดเล็กลงได้เช่นเดียวกับการใช้สารเพิ่มความเสถียรชนิดอื่น ๆ และมีขนาดอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์เล็กกว่าโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C ซึ่งไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรดังรูปที่ 4.3 อย่างเห็นได้ชัด และเห็นได้ว่าความเข้มข้นของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตไม่มีผลกับรูปร่างอนุภาคของโพลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

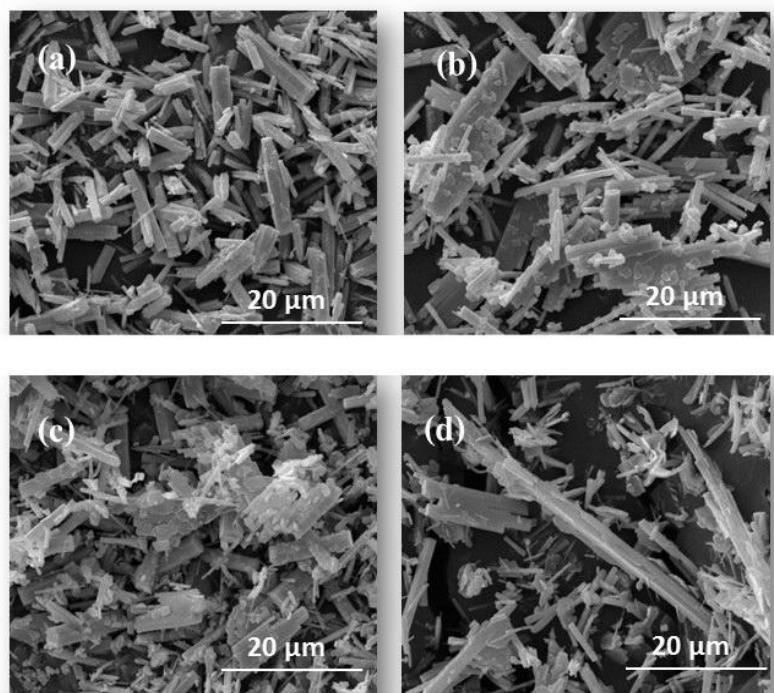


รูปที่ 3.34 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทิลอะมีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v

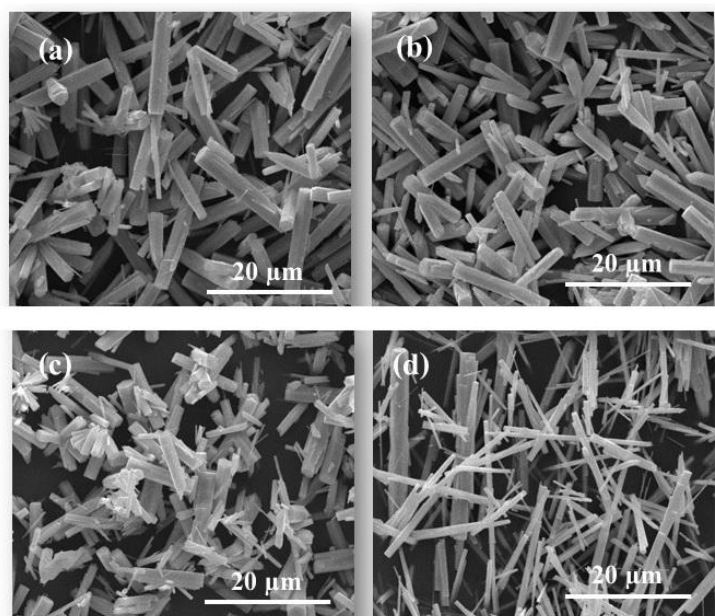


รูปที่ 3.35 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) (b) 0.1 %w/v (c) (d) 1.0 %w/v (e) (f) 2.0 %w/v และ (g) (h) 4.0 %w/v

สารเพิ่มความเสถียรที่ใช้ในการควบคุมขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีผลทั้งในกระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nuclei) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และการโตของผลึก (Yang et al., 2015) โดยกลไกเริ่มต้นจากแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) และไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หลุดออกจากโครงสร้างโมเลกุลของแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น ดังรูปที่ 2.1 (a) ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสขณะที่ละลายน้ำ จากนั้นหมู่ฟังก์ชันของสารเพิ่มความเสถียรจะเข้าจับ  $\text{Mo}^{+6}$  ในส่วนกลางสารประกอบเชิงซ้อนและเกิดอันตรกิริยาขึ้น ทำให้โมลิบดีนัมไอออนหลุดออกจากสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว ซึ่งการที่สารเพิ่มความเสถียรมีโครงสร้างแตกต่างกัน ทำให้อันตรกิริยาทางเคมีและทางกายภาพระหว่างสารเพิ่มความเสถียรและแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต แตกต่างกัน ซึ่งมีผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียส (The rate of nuclei formation) และการโตของผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่แตกต่างกัน (Yang et al., 2015)



รูปที่ 3.36 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v



รูปที่ 3.37 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v

จากการที่สารเพิ่มความเสถียรแต่ละชนิดมีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันหลักแตกต่างกัน เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล ประกอบด้วยธาตุออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในส่วนปลายของสายโซ่โมเลกุล ไทโอยูเรีย ( TU) ประกอบด้วยธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Non-bonding electron pair) ในหมู่ฟังก์ชัน ส่วนไตรเอทานอลามีน ( TEA) มีทั้งอะตอมของไนโตรเจนที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวและอะตอมของออกซิเจนในหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ซึ่งเป็นสารเพิ่มความเสถียรชนิดประจุบวก ( Cationic surfactant) ที่ประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเป็นหลักและมีอะตอมของไนโตรเจน ในขณะที่โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตซึ่งเป็นสารเพิ่มความเสถียรที่มีประจุลบ (Anionic surfactant) ที่ประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมของซัลเฟอร์และออกซิเจนในหมู่ฟังก์ชัน โดยหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างดังกล่าว สามารถยับยั้งการโตของผลึกได้แตกต่างกัน ซึ่งเรียกว่า การกีดขวางเนื่องจากความเกะกะ (Steric hindrance) โดยการกีดขวางเนื่องจากขนาดมักเกิดกับสารเพิ่มความเสถียรที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ หรือมีอะตอมขนาดใหญ่ และโครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อน จากการทดลองเห็นได้ว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรียเป็นสารเพิ่มความเสถียรมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการใช้ไตรเอทานอลามีนเล็กน้อย เนื่องจากการกีดขวางหรือความเกะกะ ( Steric hindrance) โดยอะตอมของไนโตรเจนในโมเลกุลของไตรเอทานอลามีนซึ่งมีขนาดเล็กกว่า อะตอมของซัลเฟอร์ที่อยู่ในโมเลกุลของไทโอยูเรีย จึงทำให้โมลิบดีนัมไตร -ออกไซด์ที่ใช้ไทโอยูเรียเป็นสารเพิ่มความเสถียรมีขนาดเล็กกว่าการใช้ไตรเอทานอลามีน (Singh et al., 2009)

นอกจากนั้นโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียรที่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับบนผิวอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่างกันโดยขึ้นอยู่กับ เคมีทางพื้นผิวของของแข็ง ( Surface chemistry of the solid) ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร ชนิดและความเข้มข้นของสารตั้งต้น ตัวทำละลาย และอุณหภูมิ (Jitti-a-porn et al., 2011) ซึ่งสารเพิ่มความเสถียรที่สามารถดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้ดี ทำให้เกิดการยับยั้งการแพร่ของสปีชีส์การโต ( Growth species) จากอะตอมของตัวถูกละลาย (Solute atoms) ไปสู่พื้นผิวของอนุภาคที่กำลังโต ( Diffusion limited growth) ได้ช้าลงและมีผลต่อการลดพลังงานที่ผิวของอนุภาค (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555; Jitti-a-porn et al., 2011) ดังนั้น ทำให้อัตราการโตของผลึกโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จึงถูกยับยั้ง ขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตร -ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จึงมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร

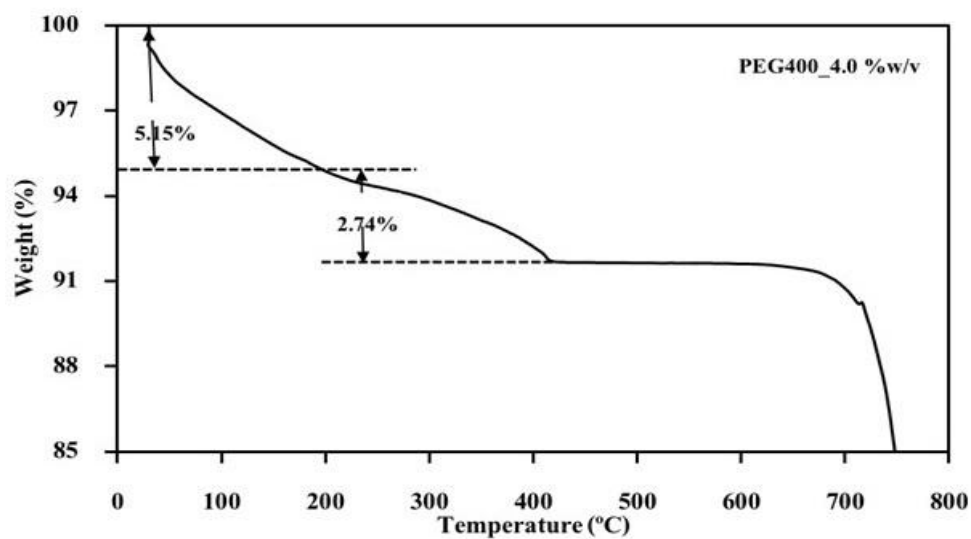
นอกจากนี้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกัน ยังขึ้นอยู่กับความสามารถในการดูดซับของสารเพิ่มความเสถียรในแต่ละระนาบ (Plane) ของผลึกที่แตกต่างกัน โดยแต่ละระนาบของผลึกจะมีอัตราการโตของแต่ละระนาบที่ต่างกัน ในปฏิกิริยานี้โมลิบดีนัมสปีชีส์ มีอัตราการโตของแต่ละระนาบที่ต่างกัน โดยเฉพาะระนาบ (0001) ดังนั้นอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จึงโตในแนวแกน  $c$  ( $c$ -axis) เนื่องจากมีอัตราเร็วในการโตที่สูงที่สุดในระนาบนี้ จึงทำให้อนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นแท่ง แต่ถ้าอัตราการโตในระนาบ (0001) ช้ากว่าอัตราการโตของระนาบอื่น จะทำให้เกิดเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคแบบอื่นๆ (Jitti-a-porn et al., 2011) จากการทดลอง เมื่อความเข้มข้นของพอลิเอ

ทีลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 เพิ่มขึ้นจาก 0.1 - 2.0 %w/v เป็น 4.0 %w/v รูปร่างอนุภาคจะเปลี่ยนแปลงจากรูปร่างที่เป็นแท่งหกเหลี่ยมรวมตัวกันคล้ายดอกไม้ (รูปที่ 3.32 (a) - (f)) ไปเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเกาะกันคล้ายพวงองุ่น ( Grape like) (รูปที่ 3.32 (g) และ (h)) เนื่องจากปริมาณของโมเลกุลของพอลิเอทีลีนไกลคอลที่มากขึ้น สามารถดูดซับบนระนาบ ( 0001) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การโตในทิศทาง <001> ถูกยับยั้งได้มากขึ้น และเกิดเป็นอนุภาคทรงกลมเกาะกันเป็นพวงองุ่น (Suwanboon et al., 2008)

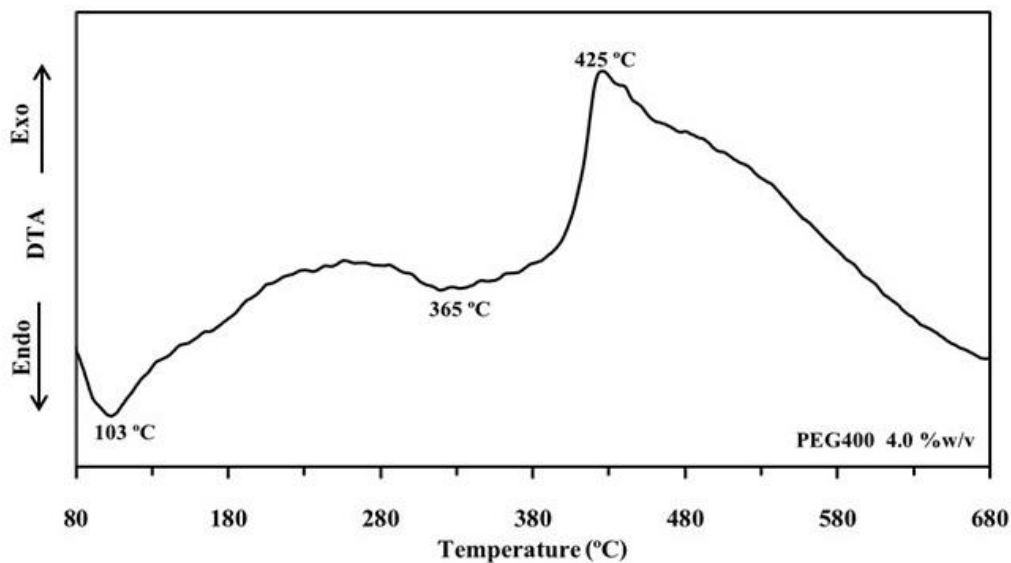
### 3) สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

รูปที่ 3.38 - 3.46 เป็นการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร ( Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทีลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทีลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารเพิ่มความเสถียรทั้ง 6 ชนิด เกิดการสลายตัวหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 3 ช่วงคือ ช่วงแรก ในช่วงอุณหภูมิ 50 - 200°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ลดลงในช่วง 2.10 - 5.15% ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเพิ่มความเสถียร ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์โดยสอดคล้องกับเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ซึ่งมีการดูดความร้อน (Endothermic) เกิดขึ้นในระบบที่อุณหภูมิ 103°C 111°C และ 138°C เมื่อใช้ PEG400 PEG4,000 และ SDS เป็นสารเพิ่มความเสถียรตามลำดับ (รูปที่ 4.39 4.41 และ 4.46 ตามลำดับ) ในช่วงที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 250 - 400°C ซึ่งเกิดการดูดความร้อนในระบบ โดยน้ำหนักของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ลดลงในช่วง 2.36 - 19.79% เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมที่มาจากสารตั้งต้นที่ตกค้างหรือยังเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ยังเป็นช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของสารเพิ่มความเสถียรได้แก่ ที่อุณหภูมิ 365 - 386°C เกิดการสลายตัวของพอลิเอทีลีนไกลคอล (PEG) (Wang et al., 2003) ซึ่งสอดคล้องกับเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ซึ่งมีการดูดความร้อนในระบบที่อุณหภูมิ 365°C และ 386°C เมื่อใช้ PEG400 และ PEG4,000 เป็นสารเพิ่มความเสถียรตามลำดับ (รูปที่ 3.39 และ 3.41 ตามลำดับ) ส่วนสารเพิ่มความเสถียรชนิด TEA และ Thiourea มีอุณหภูมิในการสลายตัวในช่วง 150 - 450°C และ 300 - 640°C ตามลำดับ ในขณะที่สารเพิ่มความเสถียรชนิด CTAB และ SDS จะมีอุณหภูมิในการสลายตัวในช่วง 180 - 340°C และ 160 - 380°C ตามลำดับ (Ramimoghadam et al., 2012) นอกจากนั้นในช่วงอุณหภูมินี้ ยังเป็นช่วงของการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์จากโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเป็นโครงสร้างออร์โธโรมบิก (Chithambararaj and Bose, 2011) โดยสอดคล้องกับเทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA ซึ่งมีการคายความร้อน (Exothermic) เกิดขึ้นในระบบที่อุณหภูมิ 425°C 433°C และ 420°C เมื่อใช้ PEG400 PEG4,000 และ SDS เป็นสารเพิ่มความเสถียรตามลำดับ (รูปที่ 4.39 4.41 และ 4.46 ตามลำดับ) และช่วง

สุดท้าย ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 700°C น้ำหนักของโพลีดีนัมไตร-ออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการระเหิด (Sublimation) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ (Farias et al., 2003)

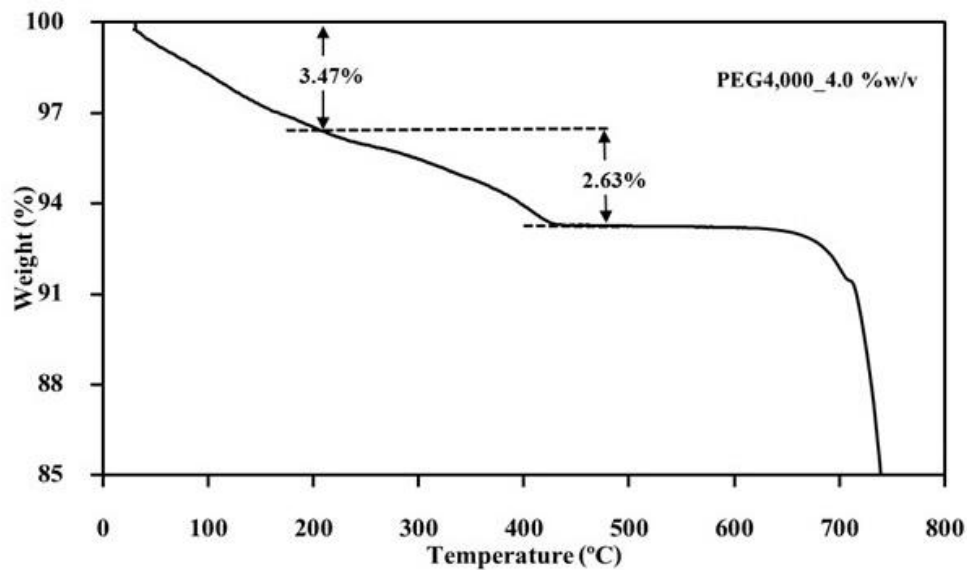


รูปที่ 3.38 TGA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร

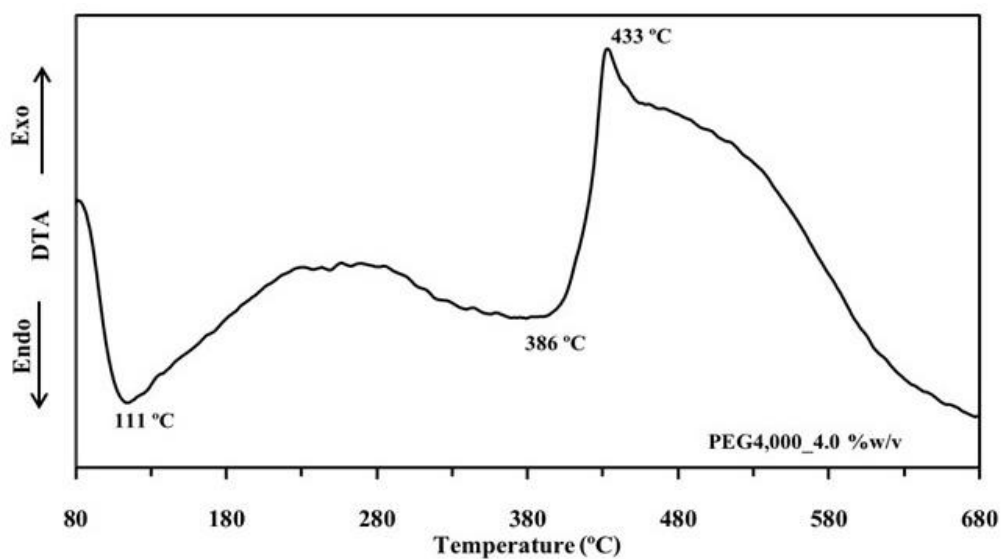


รูปที่ 3.39 DTA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร

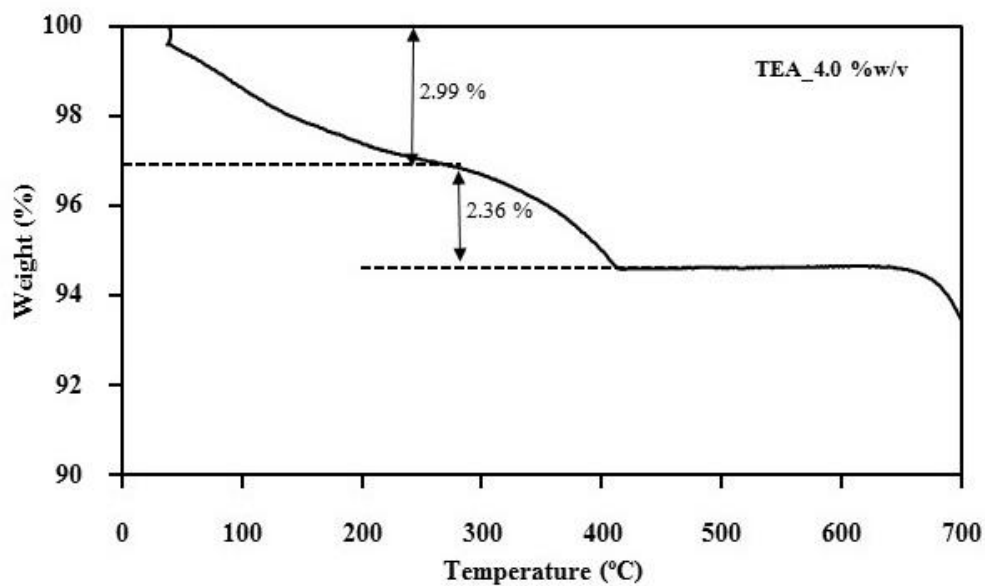




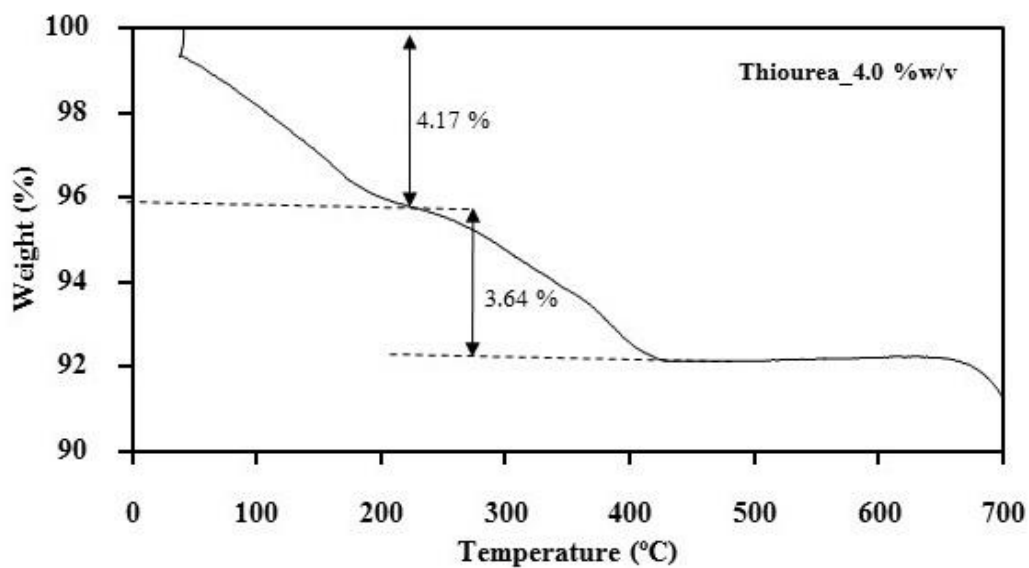
รูปที่ 3.40 TGA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



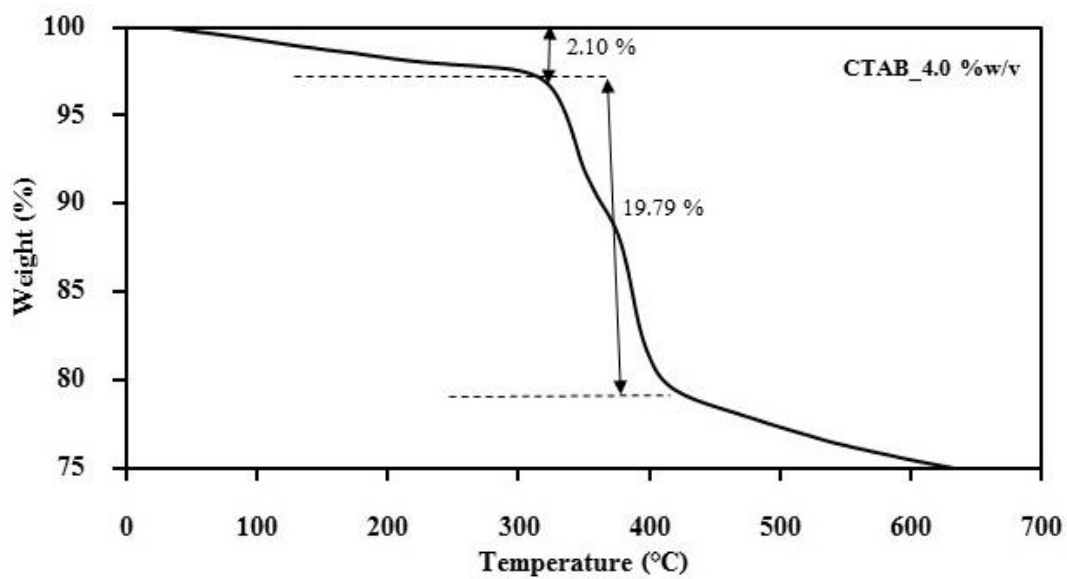
รูปที่ 3.41 DTA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



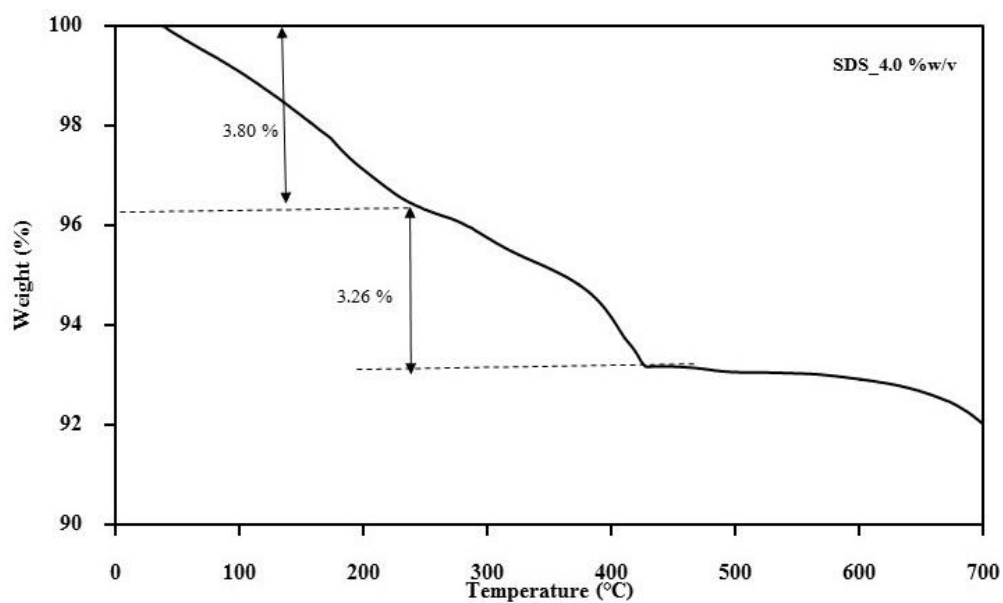
รูปที่ 3.42 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินีมัไดรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



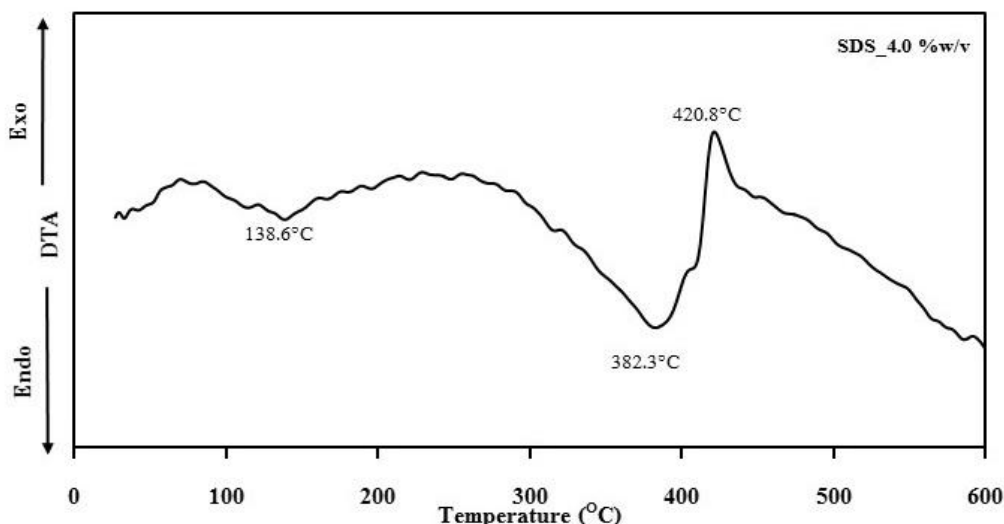
รูปที่ 3.43 TGA เทอร์โมแกรมของโมลิตินีมัไดรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.44 TGA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.45 TGA เทอร์โมแกรมของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ( SDS) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร



**รูปที่ 3.46** DTA เทอร์โมแกรมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ( SDS) ความเข้มข้น 4.0 %w/v เป็นสารเพิ่มความเสถียร

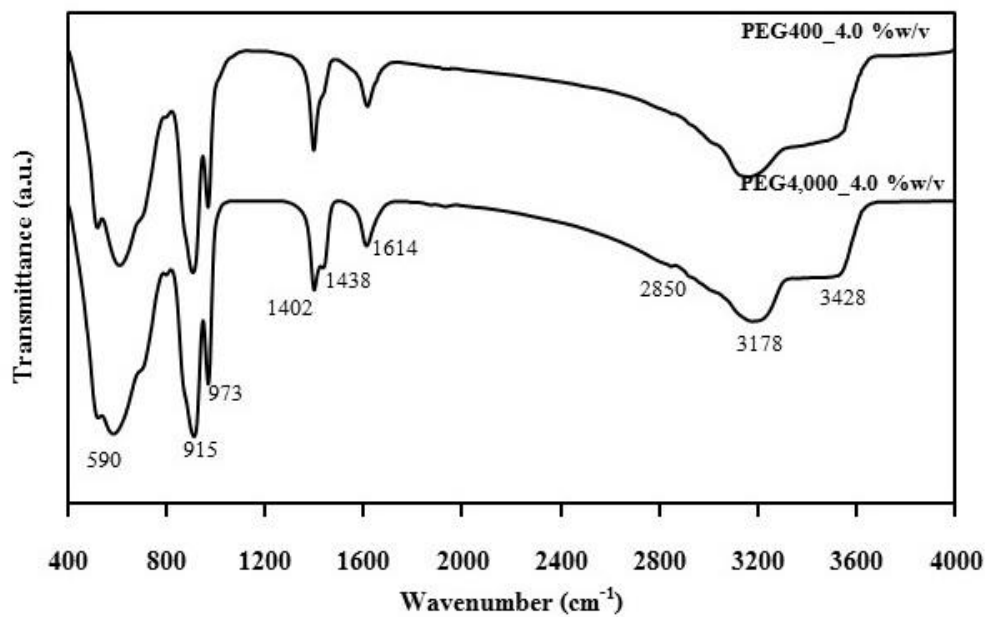
#### 4) หมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ( SDS) ที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 400 - 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.47 -3.49 พบว่า ทุกสเปกตรัมแสดงสเปกตรัมที่มีเลขคลื่นประมาณ 3,428 - 3,449  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,614 - 1,619  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) ตามลำดับ เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่พื้นผิวของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (Song et al., 2007) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3,163 - 3,230  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,401 - 1,410  $\text{cm}^{-1}$  ยังแสดงถึงการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับของหมู่ N-H ของแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ตกค้างในระบบคือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Chithambararaj and Bose, 2011) นอกจากนี้ หมู่ฟังก์ชันของโลหะออกไซด์มักจะปรากฏในตำแหน่งความยาวคลื่นต่ำกว่า 1,000  $\text{cm}^{-1}$  จะปรากฏตำแหน่งของพันธะคู่ Mo=O ที่เลขคลื่น 912 - 920  $\text{cm}^{-1}$  และ 972 - 975  $\text{cm}^{-1}$  ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์แบบการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับ ส่วนตำแหน่งเลขคลื่น 579 - 596  $\text{cm}^{-1}$  แสดงพันธะ Mo-O ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดในทุกสเปกตรัม (Chithambararaj, and Bose, 2016)

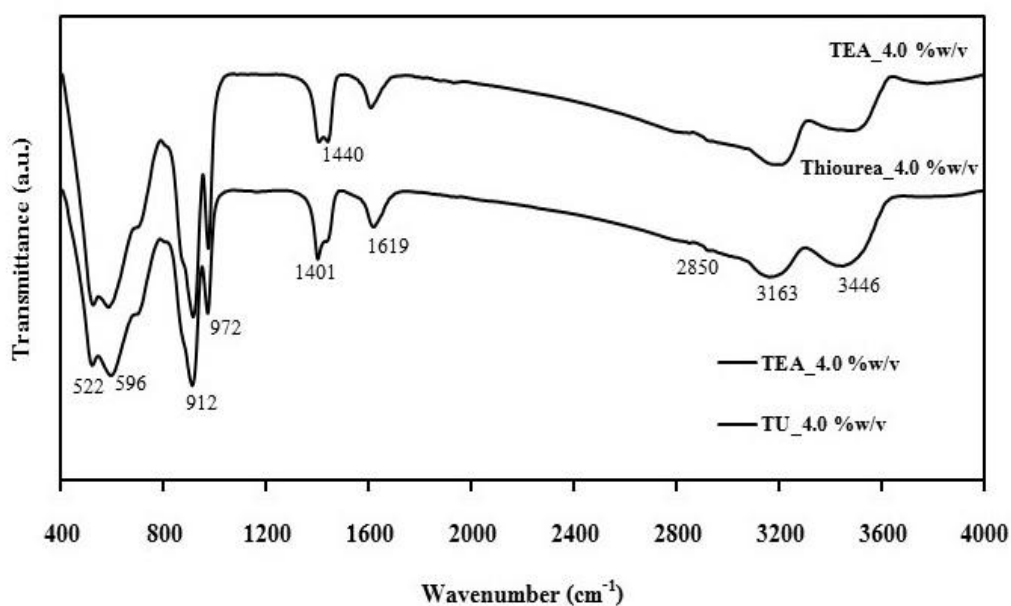
นอกจากนี้ในรูปที่ 3.47 แสดงสเปกตรัมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 4,000 เป็นสารเพิ่มความเสถียร ยังแสดงหมู่ฟังก์ชันของสารเพิ่มความเสถียรที่ยังตกค้าง เนื่องจากไม่มีการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์เพื่อกำจัดสารเพิ่มความเสถียรด้วยอุณหภูมิสูง ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิ 365 - 386 °C ดังแสดงในผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA ในรูปที่

3.38 - 3.41 จึงทำให้พอลิเอทิลีน ไกลคอลยังคงตกค้างในระบบ โดยที่เลขคลื่นประมาณ  $3,428 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,614 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) ตามลำดับ เนื่องมาจากปลายของสายโซ่โมเลกุลในพอลิเอทิลีนไกลคอล (Cholan et al., 2014) (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวและความชื้นของโมลิตินัมไตรออกไซด์) ที่เลขคลื่น  $2,850 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,438 \text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน -CH แบบยืดหดและแบบงอในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (Chieng et al., 2013) ตามลำดับ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $973 \text{ cm}^{-1}$  แสดงหมู่ฟังก์ชัน C-O ที่อยู่บริเวณปลายของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีน (Chieng et al., 2013) (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ฟังก์ชัน Mo=O ของโมลิตินัมไตรออกไซด์) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถเกิดอันตรกิริยา (Interact) กับไอออนของโลหะได้ในระดับโมเลกุล (Cholan et al., 2014)

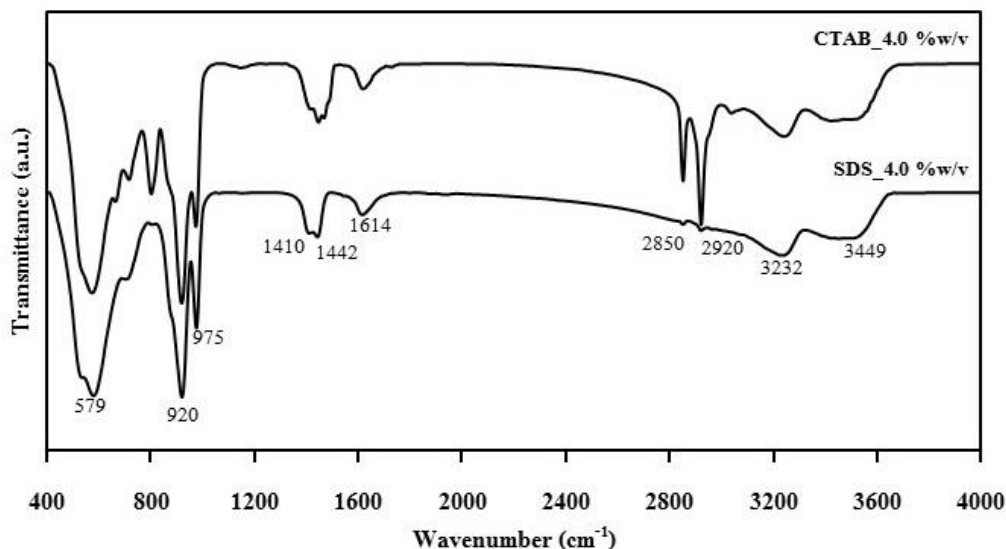
นอกจากนั้นในรูปที่ 3.48 แสดงสเปกตรัมของโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) และไทโอยูเรีย (Thiourea) เป็นสารเพิ่มความเสถียร ยังแสดงหมู่ฟังก์ชันของสารเพิ่มความเสถียรที่ยังตกค้าง เนื่องจากไม่มีการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์เพื่อกำจัดสารเพิ่มความเสถียรด้วยอุณหภูมิสูง ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิ  $150 - 450^{\circ}\text{C}$  และ  $300 - 640^{\circ}\text{C}$  เพื่อสลายสารเพิ่มความเสถียรชนิด TEA และ Thiourea ตามลำดับ ดังแสดงในผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA ในรูปที่ 3.42 และ 3.43 จึงทำให้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดยังคงตกค้างในระบบกล่าวคือ โมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีนเป็นสารเพิ่มความเสถียร ปรากฏเลขคลื่น  $3,446 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,619 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของไตรเอทานอลามีน (Puvvada et al., 2012) (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวและความชื้นของโมลิตินัมไตรออกไซด์) ที่เลขคลื่น  $1,438 \text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นออกนอกระนาบ (Out of plane) ของหมู่ฟังก์ชัน C-H ซึ่งตำแหน่งนี้ทำให้เกิดพันธะโคออร์ดิเนต (Co-ordinate bond) ระหว่างอะตอมไนโตรเจนใน TEA กับไอออนของโลหะ (Naskar et al., 2006) ที่เลขคลื่น  $1,402 \text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบงอของหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CH}_2$  (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ N-H ที่มาจากสารตั้งต้นที่ตกค้างในโมลิตินัมไตรออกไซด์) นอกจากนี้ในตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง  $596 - 972 \text{ cm}^{-1}$  ยังแสดงหมู่ฟังก์ชันต่างๆของโมเลกุลของไตรเอทานอลามีน ได้แก่ การสั่นของหมู่ C-N หมู่ C-O (แบบยืดหด) C-C (แบบยืดหด) และหมู่ COH (การสั่นออกนอกระนาบ) ที่เลขคลื่น  $1128 \text{ cm}^{-1}$   $1070 \text{ cm}^{-1}$   $1031 \text{ cm}^{-1}$  และ  $891 \text{ cm}^{-1}$  ดังงานวิจัยของ Sarsam และคณะ (2016) แต่ตำแหน่งในช่วงดังกล่าวเกิดการซ้อนทับกับหมู่ Mo-O และ Mo=O ของโมลิตินัมไตรออกไซด์ ส่วนโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรียเป็นสารเพิ่มความเสถียร ปรากฏเลขคลื่น  $3,163 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,401 \text{ cm}^{-1}$  ยังแสดงถึงการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับของหมู่  $\text{NH}_2$  ของไทโอยูเรีย (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ N-H ที่มาจากสารตั้งต้นที่ตกค้างในโมลิตินัมไตรออกไซด์) ที่เลขคลื่น  $1,440 \text{ cm}^{-1}$  แสดงตำแหน่งการสั่นแบบยืดหดของหมู่ N-C-N ของไทโอยูเรีย และที่ตำแหน่ง  $1,401 \text{ cm}^{-1}$  ยังแสดงการสั่นแบบยืดหดของหมู่ C=S ในไทโอยูเรียเช่นกัน (Prakash and Nirmala, 2010; Gunasekaran et al., 2009)



รูปที่ 3.47 FT-IR สเปกตรัมของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้พอลิโอทิลีนไกลคอล ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันเป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.48 FT-IR สเปกตรัมของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ไตรเอทิลามีน (TEA) และไทโอยูเรีย (Thiourea) เป็นสารเพิ่มความเสถียร

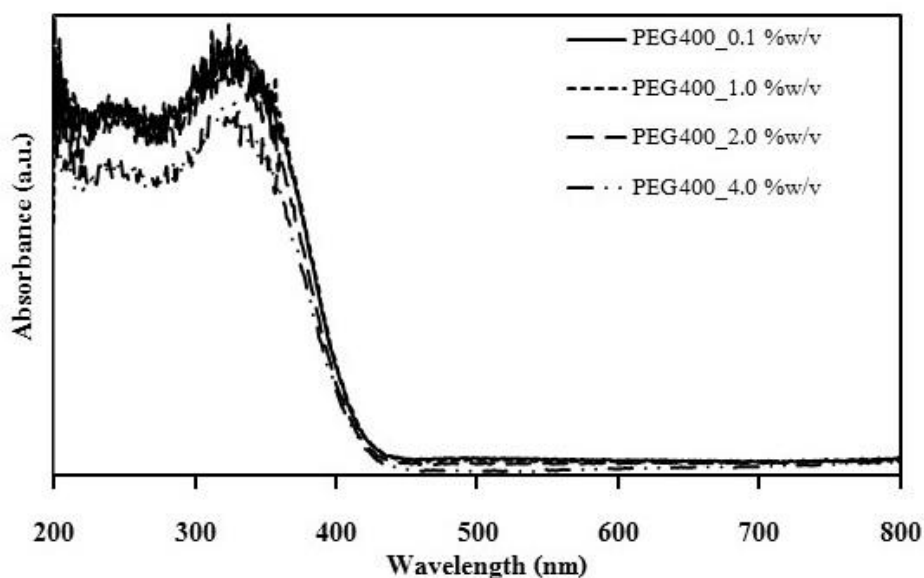


รูปที่ 3.49 FT-IR สเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ซิลิโคไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียร

ในรูปที่ 3.49 แสดงสเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารเพิ่มความเสถียร ยังแสดงหมู่ฟังก์ชันของสารเพิ่มความเสถียรที่ยังตกค้าง เนื่องจากไม่มีการผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์เพื่อกำจัดสารเพิ่มความเสถียรด้วยอุณหภูมิสูง ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิ 180 – 340°C และ 160 – 380°C เพื่อสลายสารเพิ่มความเสถียรชนิด CTAB และ SDS ตามลำดับ ดังแสดงในผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA ในรูปที่ 3.44 และ 3.46 จึงทำให้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสองชนิดยังคงตกค้างในระบบกล่าวคือ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB และ SDS เป็นสารเพิ่มความเสถียร ปรากฏเลขคลื่นของสารเพิ่มความเสถียรเหมือนกันคือ เลขคลื่น  $2,850\text{ cm}^{-1}$  และ  $2,20\text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นของหมู่ CH ในสายโซ่อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (Samaele et al., 2010) ซึ่งเห็นได้ว่า เมื่อใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร ตำแหน่งทั้งสองมีความสูงของสเปกตรัมมากกว่า เมื่อเทียบกับการใช้ SDS เนื่องจากโมเลกุลของ CTAB 1 โมเลกุล มีจำนวนไฮโดรคาร์บอนในสายโซ่ยาวกว่าหรือมีปริมาณของหมู่ CH มากกว่าโมเลกุลของ SDS 1 โมเลกุล นอกจากนี้ที่เลขคลื่นประมาณ  $1,401\text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบงอของหมู่  $\text{CH}_3$  จากส่วนปลายของสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของสารเพิ่มความเสถียร (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ N-H ที่มาจากสาร-ตั้งต้นที่ตกค้างในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์) ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ  $975\text{ cm}^{-1}$  แสดงตำแหน่งของการสั่นแบบยึดหดของหมู่ C-C (ตำแหน่งในช่วงดังกล่าวเกิดการซ้อนทับกับหมู่  $\text{Mo=O}$  ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์) ในสารโซ่ไฮโดรคาร์บอนของสารเพิ่มความเสถียร (Drmosh et al., 2010) ส่วนหมู่ฟังก์ชัน S=O ในโมเลกุลของ SDS ไม่ปรากฏที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1,200\text{ cm}^{-1}$  (Samaele et al., 2010) เนื่องจากมีปริมาณของหมู่ดังกล่าวอยู่น้อย

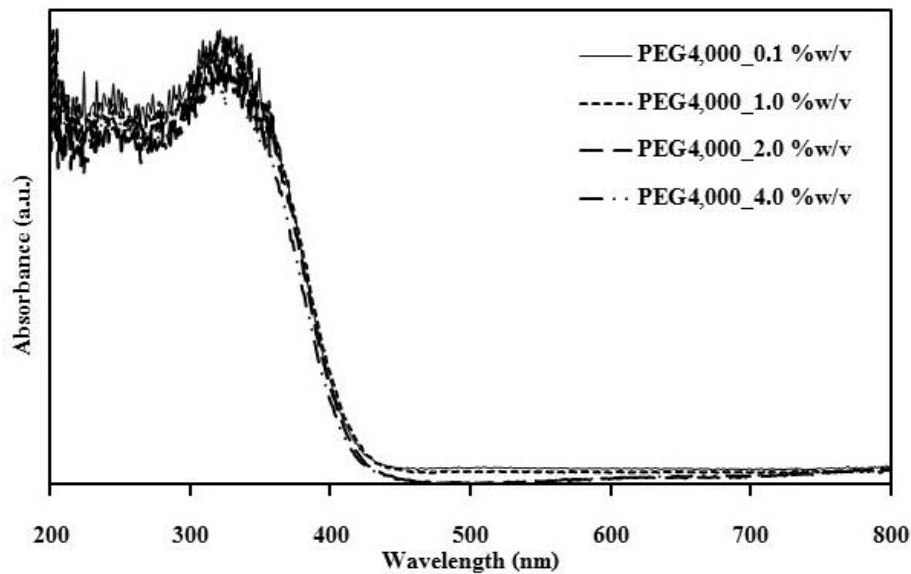
### 5) สมบัติทางแสงของโพลิบดิ่งไมโครออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโพลิบดิ่งไมโครออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ด้วยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.50 พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลิบดิ่งไมโครออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงที่มองเห็น (Visible light) หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร ยกเว้นโพลิบดิ่งไมโครออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรียที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v ที่สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 500 นาโนเมตรได้อีกด้วย

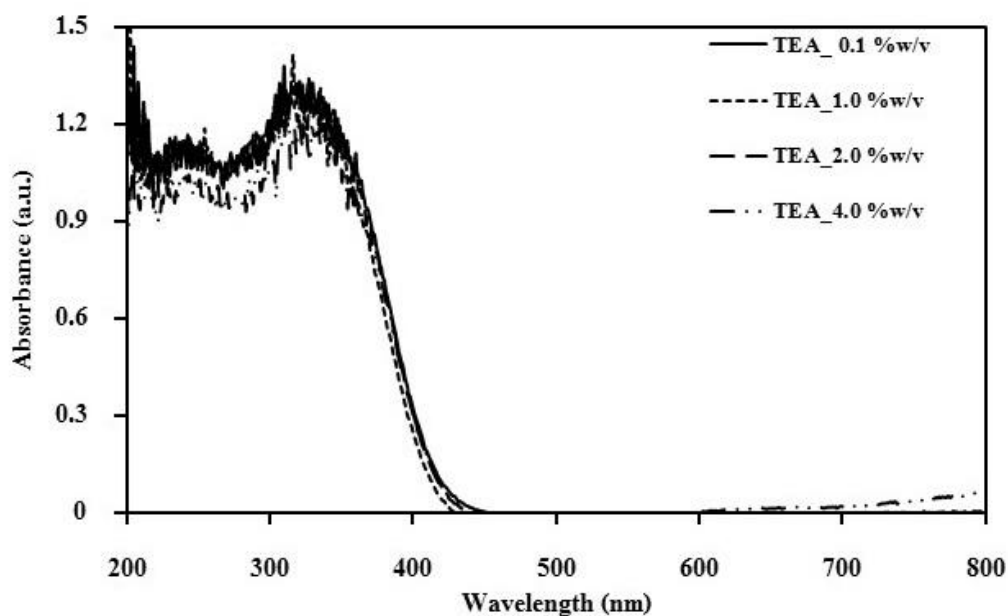


รูปที่ 3.50 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลิบดิ่งไมโครออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร

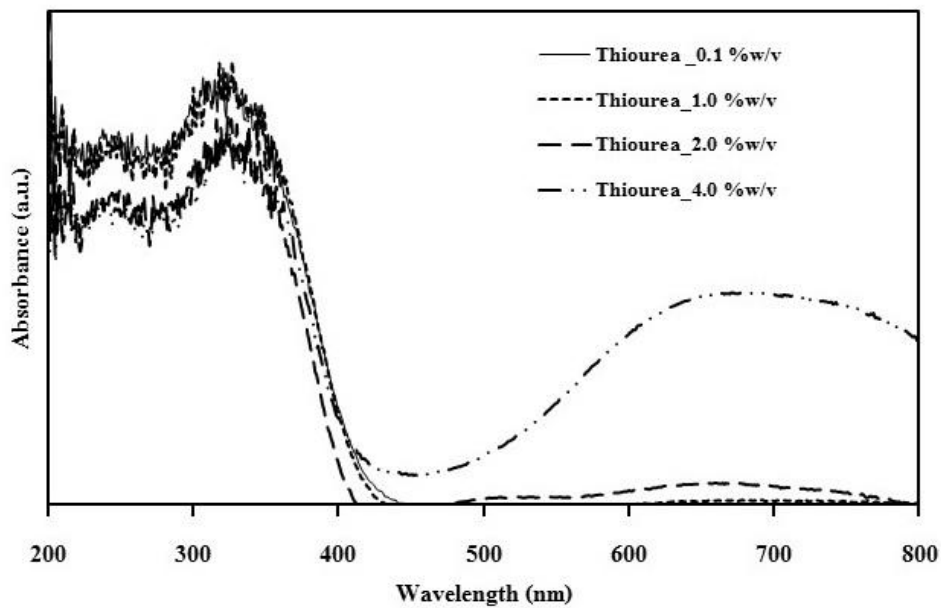




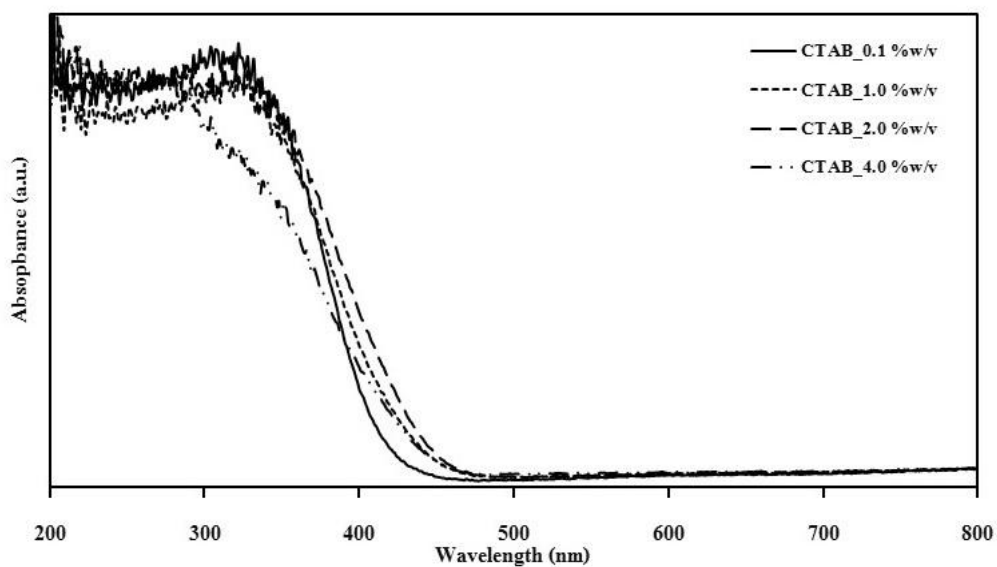
รูปที่ 3.51 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



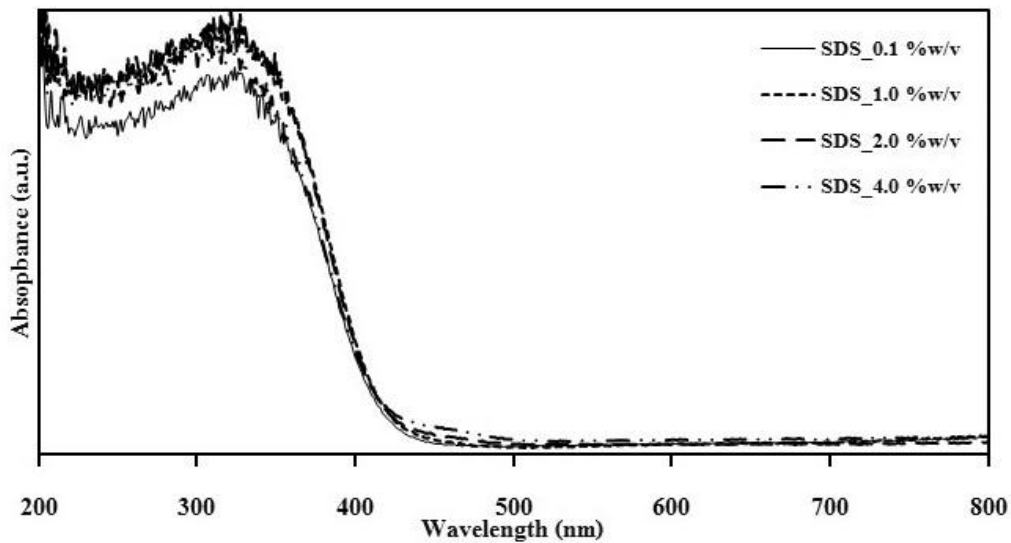
รูปที่ 3.52 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



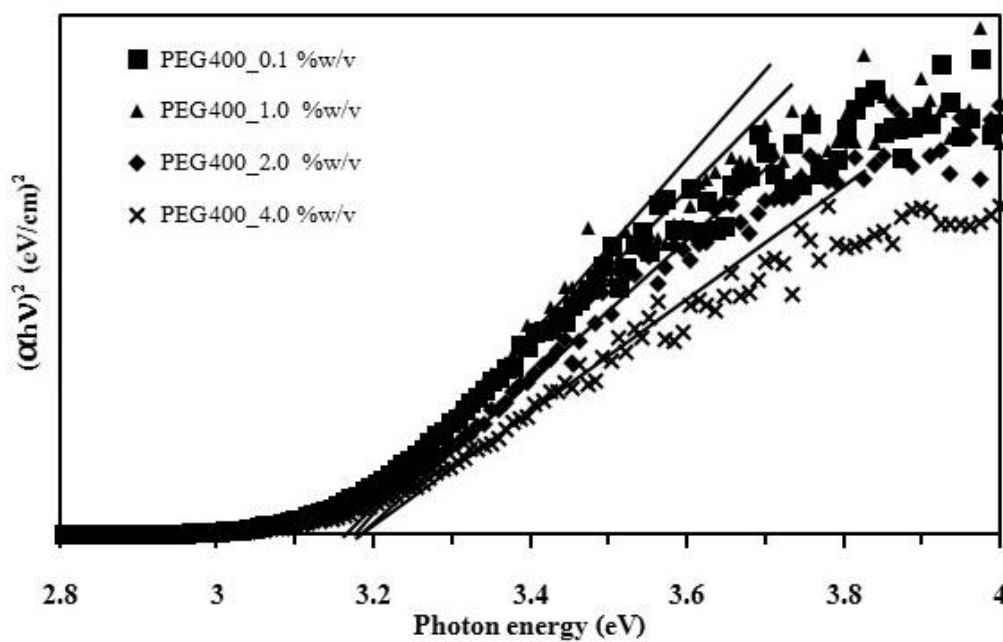
รูปที่ 3.53 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโกลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



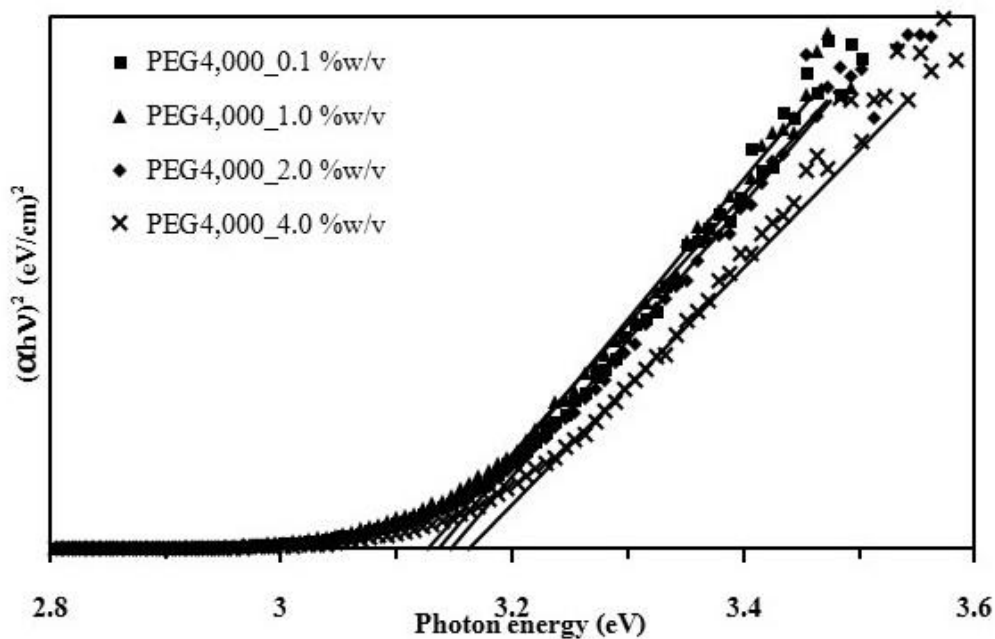
รูปที่ 3.54 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโกลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



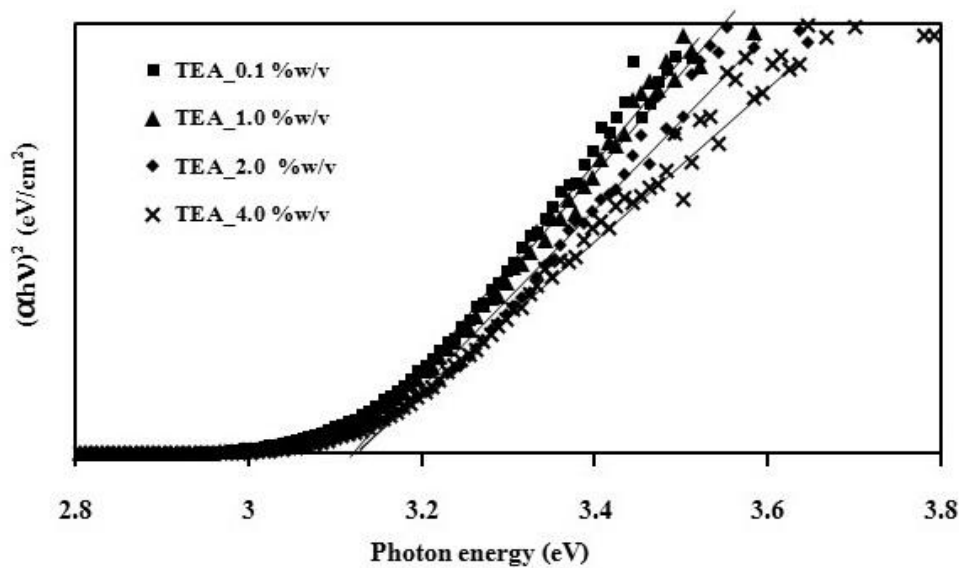
รูปที่ 3.55 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีดีมิลดีออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



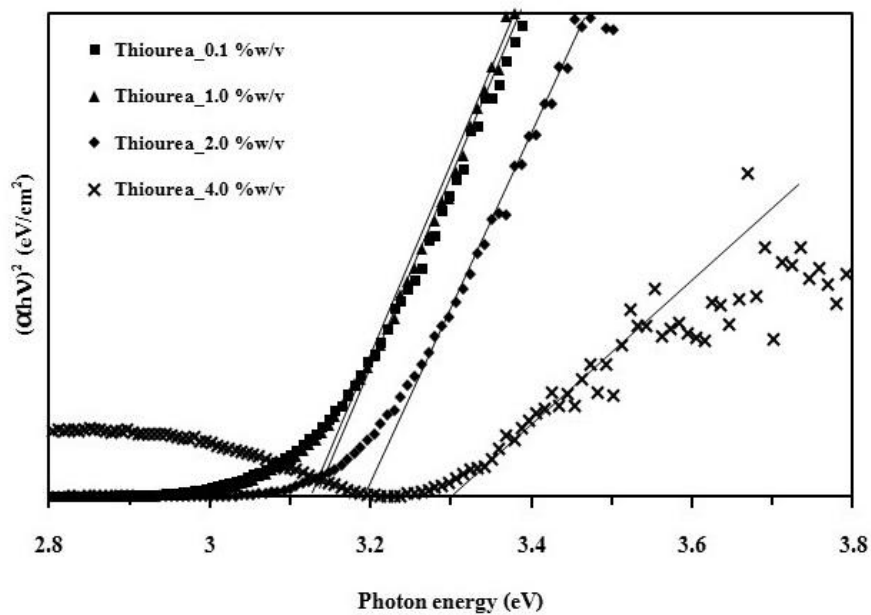
รูปที่ 3.56 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีดีมิลดีออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



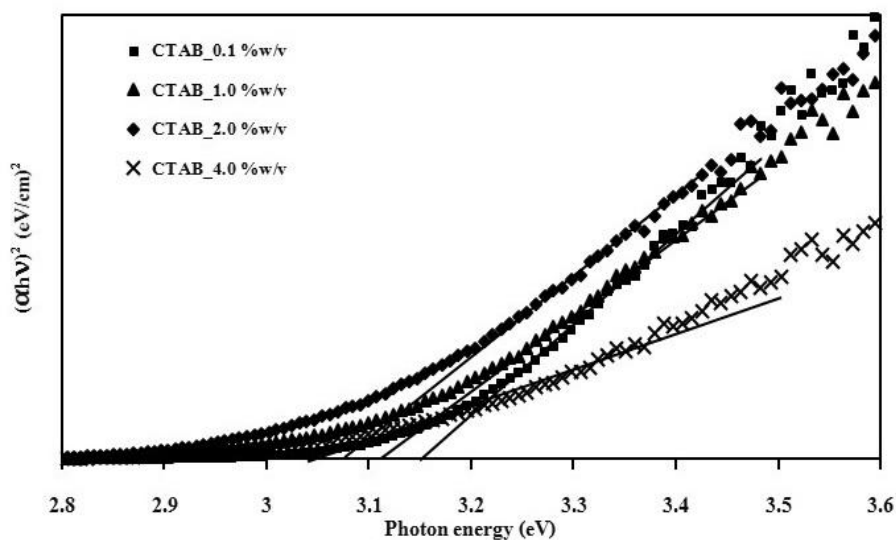
รูปที่ 3.57 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



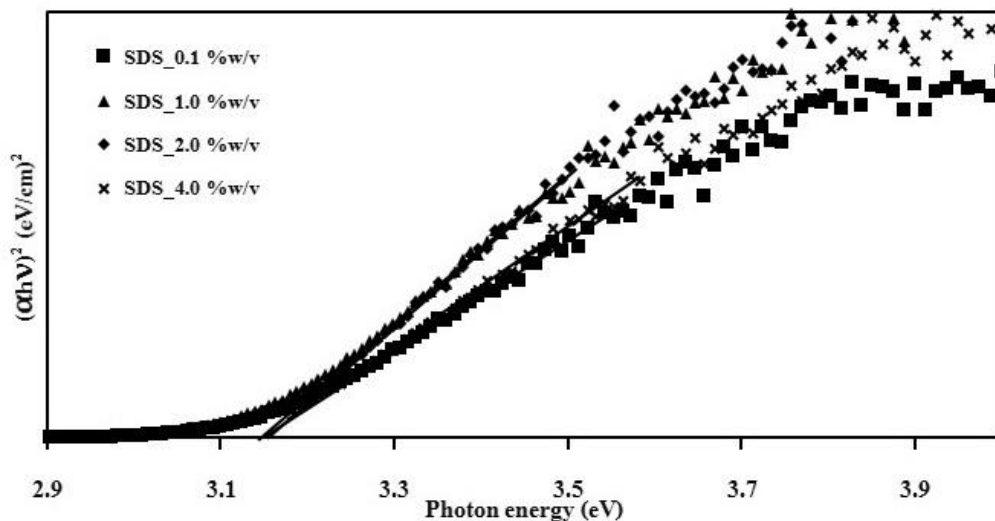
รูปที่ 3.58 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



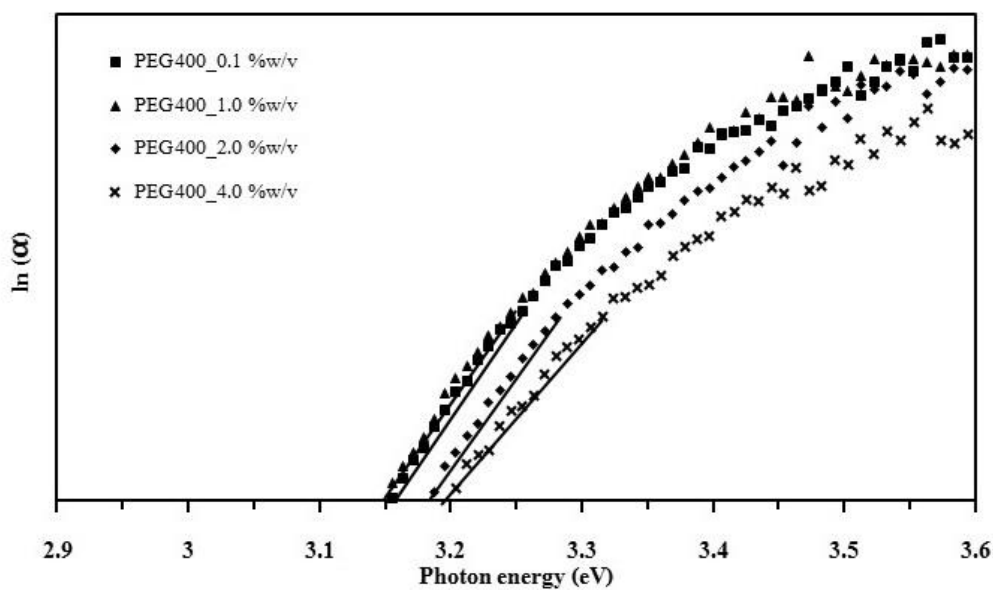
รูปที่ 3.59 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



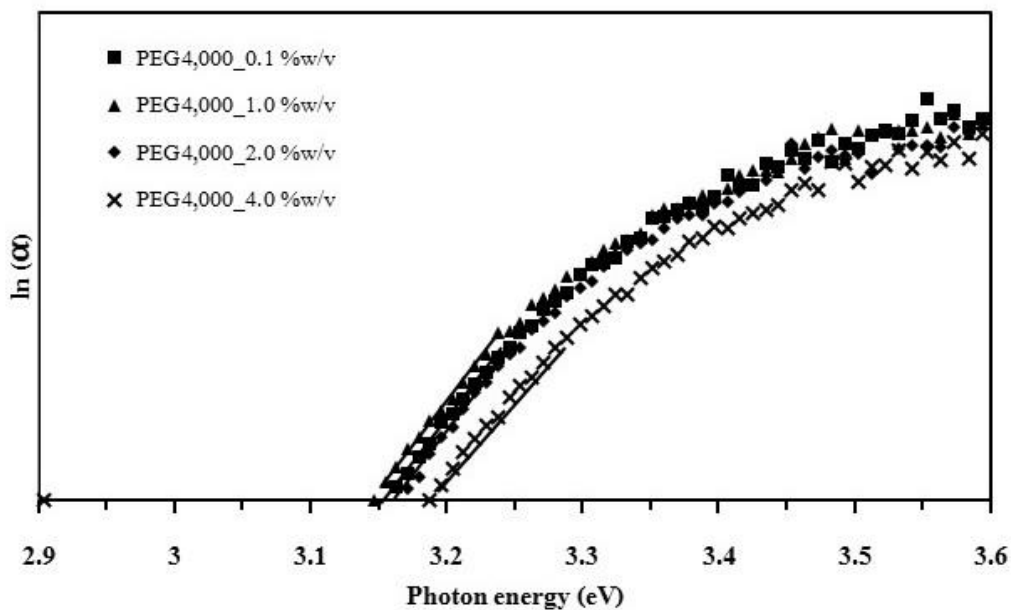
รูปที่ 3.60 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคนไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



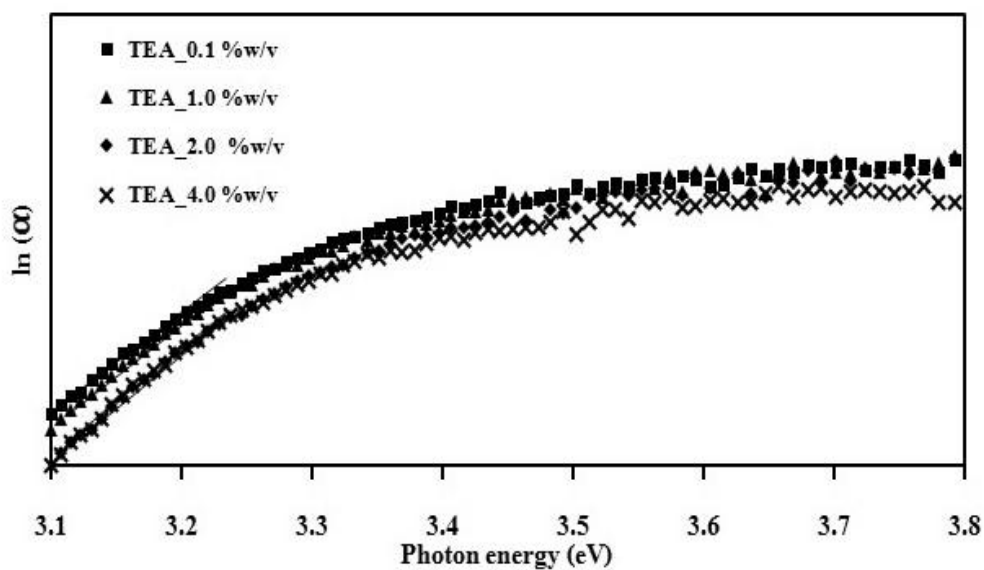
รูปที่ 3.61 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



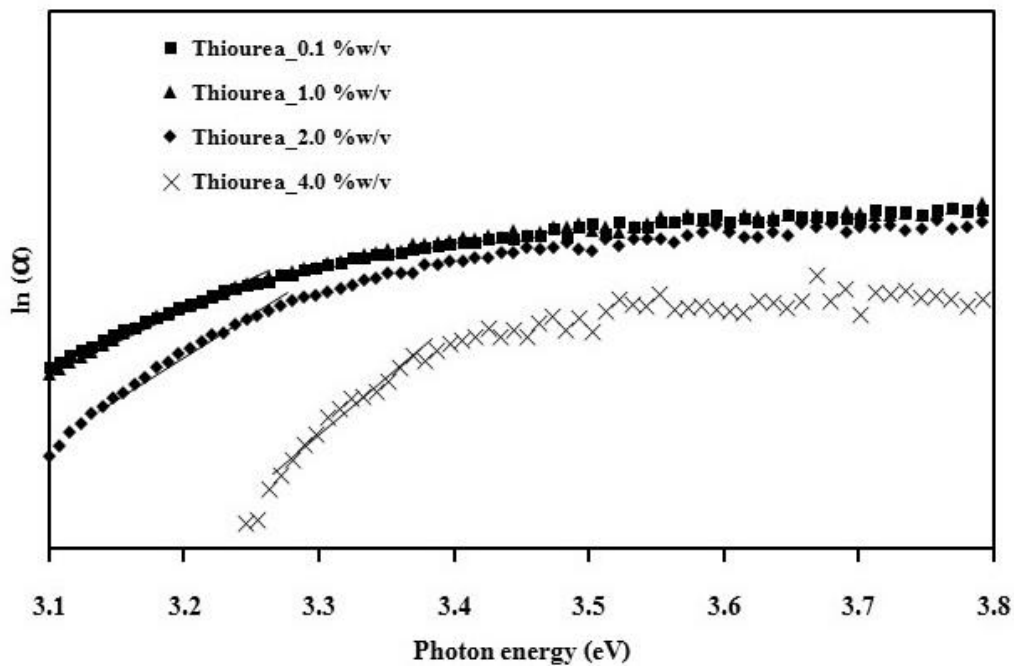
รูปที่ 3.62 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



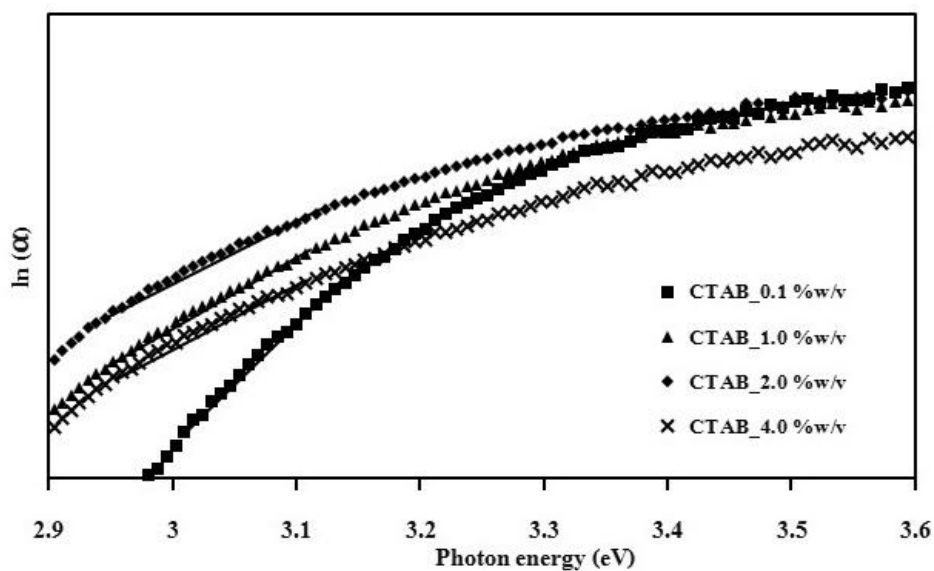
รูปที่ 3.63 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.64 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร

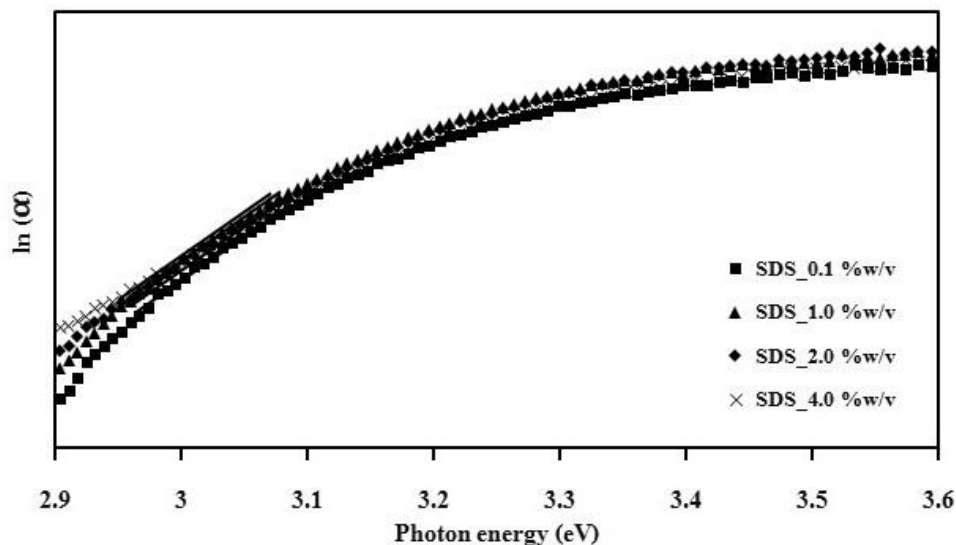


รูปที่ 3.65 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร



รูปที่ 3.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคนไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร





รูปที่ 3.67 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร

จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทาโนลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v โดยคำนวณได้ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ดังแสดงในรูปที่ 3.50 - 3.56 และตารางที่ 3.6 พบว่า ช่องว่างพลังงานของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 3.04 - 3.30 eV ขึ้นอยู่กับชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร โดยโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 4,000 ไตรเอทาโนลามีน และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรเหล่านี้เพิ่มขึ้น แถบช่องว่างพลังงานของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ไม่ต่างกัน ในขณะที่โมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่ใช้ไทโอยูเรียที่ความเข้มข้น 0.1 - 2 %w/v มีค่าแถบช่องว่างพลังงานไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อความเข้มข้นของไทโอยูเรียเพิ่มขึ้นเป็น 4.0 %w/v ค่าแถบช่องว่างพลังงานของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ค่าแถบช่องว่างของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ลดลงเล็กน้อย ความเข้มข้นของไทโอยูเรียเพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Lei et al., 2015) เนื่องมาจากความแตกต่างกันของชนิดของสารประกอบ โครงสร้างและปริมาณผลึก ปริมาณตำหนิในผลึก และขนาดอนุภาค (Wongkrua et al., 2013; Buono-Core et al., 2010)

จากการคำนวณหาปริมาณตำหนิหรือ Defect concentration ของโมล็ดินั่มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000)

ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเม-ทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v ดังสมการที่ 2.10 แสดงในรูปที่ 3.62 - 3.67 และตารางที่ 3.6 พบว่า ปริมาณค่าหนีของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 0.0602 - 0.2676 ขึ้นอยู่กับชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร โดยโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 4,000 ไตรเอทานอลามีน และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต เมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรเหล่านี้เพิ่มขึ้น ปริมาณค่าหนีในผลึกหรือช่องว่างออกซิเจนของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ไม่ต่างกัน ในขณะที่โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้ไทโอยูเรียที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น มีปริมาณค่าหนีลดลง ส่วนโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้ CTAB เป็นสารเพิ่มความเสถียร เมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ปริมาณค่าหนีของโพลีดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น

### 6) สมบัติโฟโตโครมิกของโพลีดีนัมไตรออกไซด์

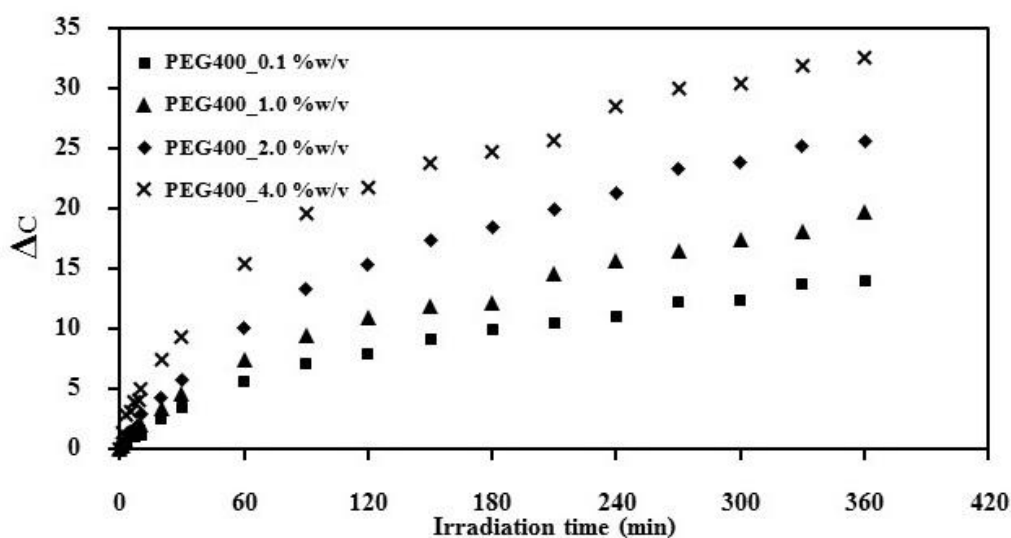
รูปที่ 3.68 - 3.73 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v พบว่าเมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรทั้งหกชนิดเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยกลไกการเปลี่ยนสีของโพลีดีนัมไตรออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮดรเจนโพลีดีนัมบรอนซ์ ( $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6 จากการทดลองจะเห็นได้ว่า ที่เวลาในการฉายแสงยูวีเท่ากันเป็นเวลา 360 นาที เมื่อความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และความเข้มข้นของไตรเอทานอลามีนเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของสีก่อนและหลังการฉายแสงของโพลีดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับ ในขณะที่โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของสีก่อนและหลังการฉายแสงไม่แตกต่างกันมากนัก แต่อย่างไรก็ตาม การใช้สารเพิ่มความเสถียรทั้งสามชนิดคือ ไตรเอทานอลามีน พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 4,000 ค่าความแตกต่างสีของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ก่อนและหลังการฉายแสง มีค่ามากกว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85°C โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้สารเพิ่มความเสถียรบางชนิด สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีหรือสมบัติโฟโตโครมิกของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ได้ เนื่องจากในกระบวนการสังเคราะห์ ไม่มีขั้นตอนในการเผาแคลไซน์เพิ่มกำจัดสารเพิ่มความเสถียรออกจากระบบด้วยอุณหภูมิสูง จึงทำให้ยังคงมีโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียรเหล่านั้นดูดซับบนผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ โดยโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียรทำหน้าที่เป็น

ตัวให้โปรตอน (Proton donors) แก่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ จากการถูกออกซิไดส์ของโมเลกุลสารเพิ่มความเสถียร [151-153] ด้วยกระบวนการ Photogenerated electron-hole ดังรูปที่ 3.74

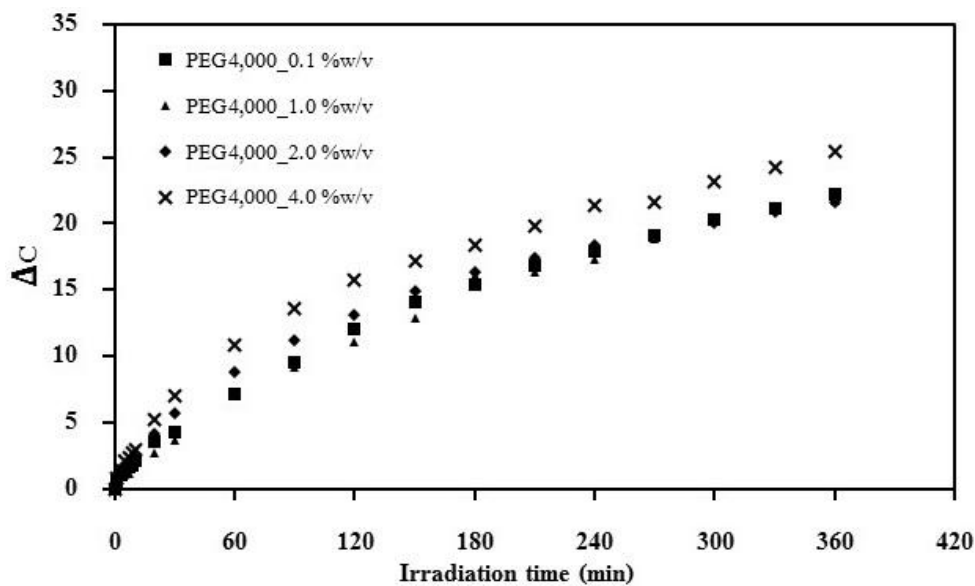
**ตารางที่ 3.6** ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรต่างๆ

Types of capping agent	Concentration (%w/v)	Bandgap energy (eV)	Defect concentration
PEG400	0.10	3.14	0.0899
	1.0	3.14	0.0884
	2.0	3.17	0.0843
	4.0	3.17	0.0817
PEG4,000	0.10	3.14	0.0899
	1.0	3.14	0.0884
	2.0	3.14	0.0843
	4.0	3.17	0.0817
TEA	0.10	3.11	0.2032
	1.0	3.12	0.1881
	2.0	3.12	0.1742
	4.0	3.13	0.1717
Thiourea	0.10	3.14	0.2676
	1.0	3.14	0.2466
	2.0	3.19	0.1758
	4.0	3.30	0.0602
CTAB	0.10	3.16	0.1169
	1.0	3.12	0.2290
	2.0	3.08	0.2643
	4.0	3.04	0.2591
SDS	0.10	3.15	0.1246
	1.0	3.15	0.1266
	2.0	3.15	0.1318
	4.0	3.15	0.1462

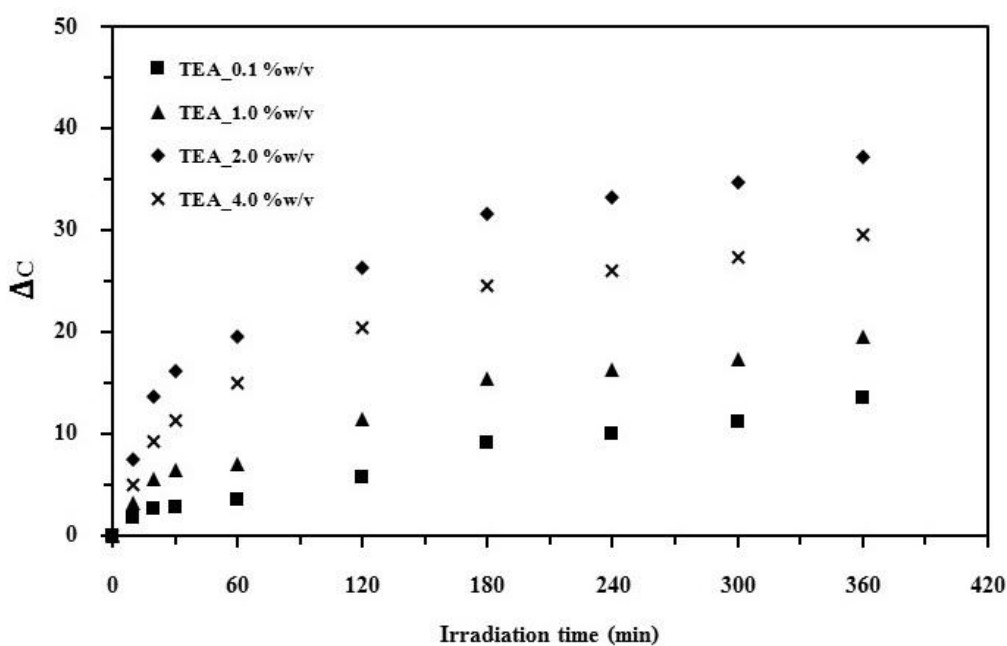
ดังนั้นโปรตอนที่ปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาทั้งสองจึงแพร่เข้าไปในโครงผลึกของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ จึงช่วยให้โพลีไคนิมไตรออกไซด์เปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโพลีไคนิมบรอนซ์หรือเปลี่ยนเป็นสีฟ้าได้เร็วขึ้น (Gavrilyuk, 1999; He and Yao, 2003) ทำให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัตินำไฟฟ้าของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ให้ดีขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ He and Yao (2006) ส่วนโพลีไคนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และโซเดียมโธเดซิลซัลเฟตเป็นสารเพิ่มความเสถียรพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียรเหล่านี้เพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ก่อนและหลังการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ไม่แตกต่างกันมากนักหรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับโพลีไคนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85°C โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียร และมีค่าความแตกต่างสีของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ที่น้อยกว่าการใช้ไตรเอทานอลามีน พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 และ 4,000 เป็นสารเพิ่มความเสถียร เนื่องจากสารเพิ่มความเสถียรทั้งสามชนิด ไม่สามารถถูกออกซิไดซ์ด้วยกระบวนการ Photogenerated electron-hole หรืออาจถูกออกซิไดซ์ได้ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว ไม่ปลดปล่อยไฮโดรเจนอะตอมออกมาหรือกล่าวคือ สารเพิ่มความเสถียรดังกล่าวไม่ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน จึงไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ได้



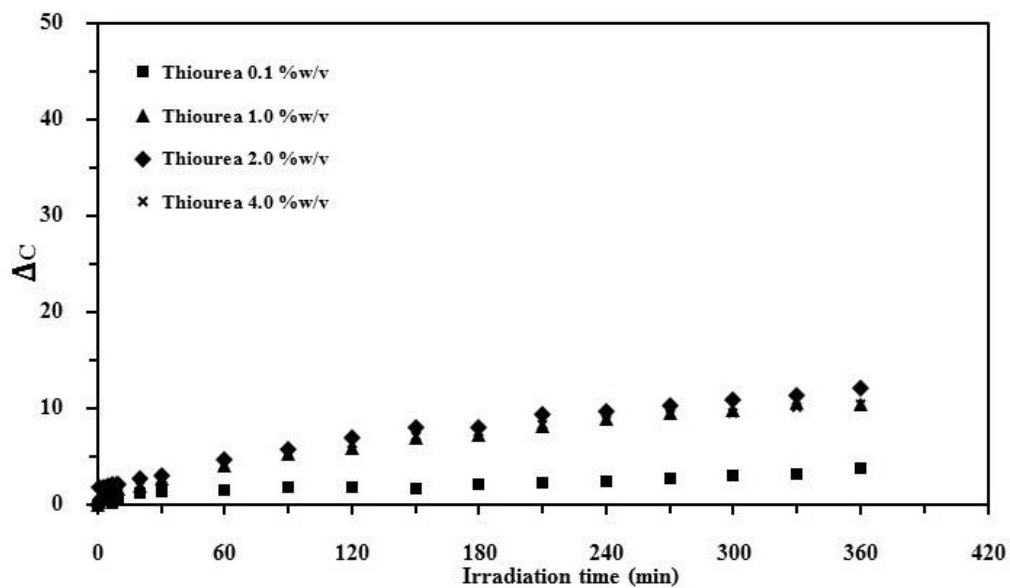
รูปที่ 3.68 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลีไคนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ



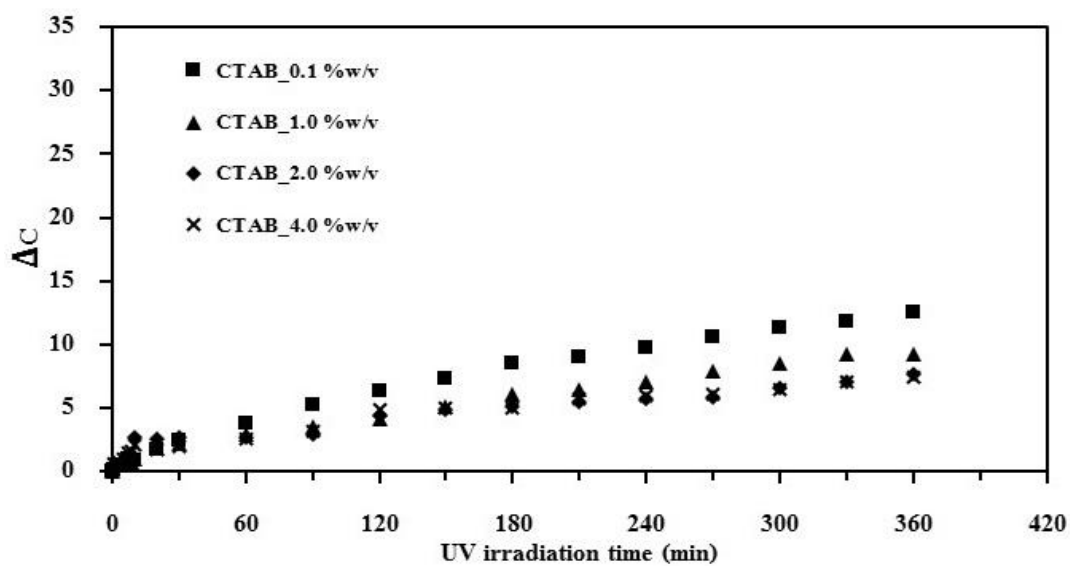
รูปที่ 3.69 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลิบิตินมีไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ



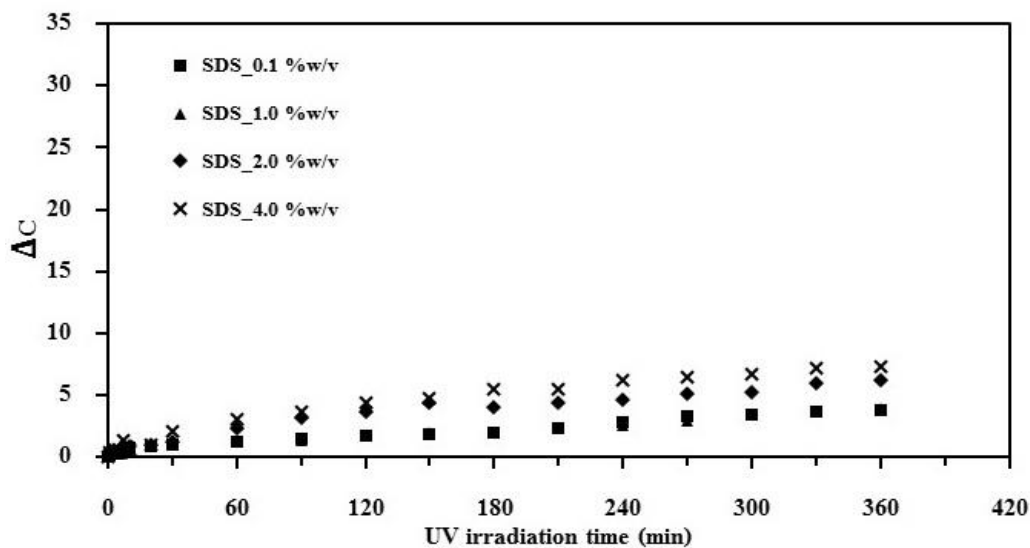
รูปที่ 3.70 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลิบิตินมีไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน (TEA) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ



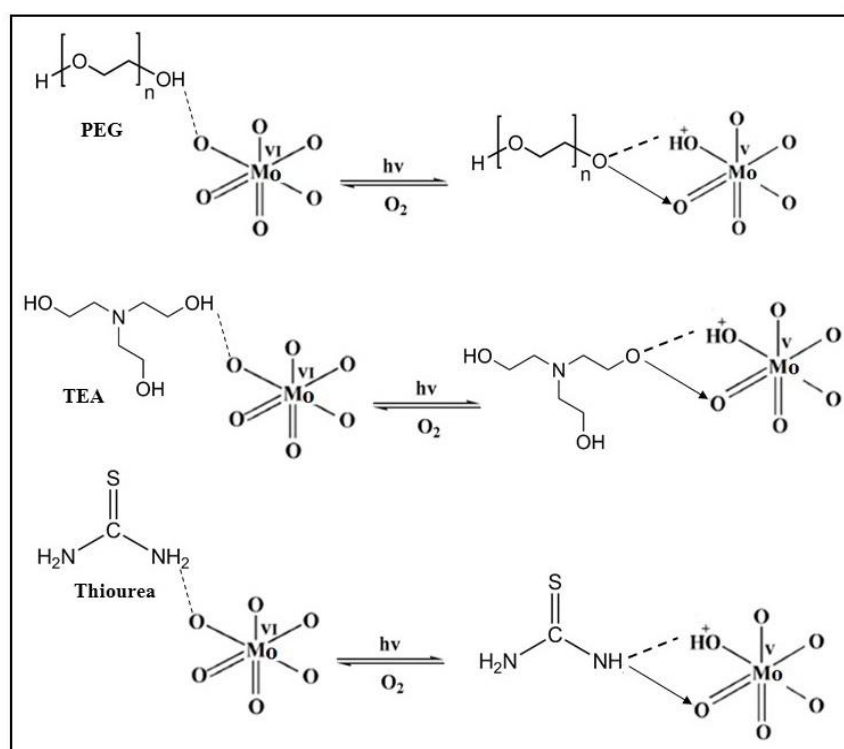
รูปที่ 3.71 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย (Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 3.72 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 3.73 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโอดีเตซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 3.74 กลไกของสารเพิ่มความเสถียรที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของโพลิบิตินัมไตรออกไซด์

ภาพถ่ายสีดังรูปที่ 3.75 - 3.79 ก่อนและหลังการฉายแสงยูวีของผงโพลิบิตินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารเพิ่มความเสถียร (Capping agent) 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000)

ไตรเอทานอลามีน (TEA) ไทโอยูเรีย (Thiourea) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.1 - 4.0 %w/v พบว่า ก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 ทุกความเข้มข้น มีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 10 นาทีพบว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 400 ที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v เปลี่ยนสีได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 400 ที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v เปลี่ยนเป็นสีฟ้าเข้มอย่างเห็นได้ชัด ดังรูปที่ 3.75

ก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4,000 ทุกความเข้มข้น มีลักษณะเป็นผงสีขาวเช่นเดียวกัน แต่เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 10 นาทีพบว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 4,000 ที่ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 %w/v เปลี่ยนสีได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 4,000 ที่ความเข้มข้น 2.0 และ 4.0 %w/v เปลี่ยนเป็นสีฟ้าอ่อน แต่ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 400 มีความเข้มของสีฟ้ามากกว่าผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 4,000 ที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v เท่ากันดังรูปที่ 3.76 ในขณะที่ก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีนทุกความเข้มข้น มีลักษณะเป็นผงสีขาวเทา แต่เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีพบว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีนที่ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 %w/v เปลี่ยนสีเป็นสีเทาอมฟ้าเล็กน้อย ในขณะที่ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีนที่ความเข้มข้น 2.0 และ 4.0 %w/v เปลี่ยนเป็นสีฟ้าอ่อนอย่างเห็นได้ชัดเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ดังรูปที่ 3.77

ส่วนก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรียที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1.0 %w/v มีลักษณะเป็นผงสีขาวเทา ในขณะที่ความเข้มข้นของไทโอยูเรีย 2.0 และ 4.0 %w/v ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์มีสีเทาและสีฟ้า ตามลำดับ แต่เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีพบว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีนที่ความเข้มข้น 0.1 - 1.0 %w/v เปลี่ยนสีเป็นสีขาวเทาเข้มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ไตรเอทานอลามีนที่ความเข้มข้น 2.0 และ 4.0 %w/v เปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มและสีน้ำเงินอย่างเห็นได้ชัดเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ดังรูปที่ 3.78

นอกจากนี้ ก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ทุกความเข้มข้น มีลักษณะเป็นผงสีขาวอมเหลือง แต่เมื่อได้รับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีพบว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้น 0.1 %w/v เปลี่ยนสีเป็นสีฟ้าเล็กน้อย ในขณะที่สีของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ที่ความเข้มข้น 1.0 - 4.0 %w/v ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ดังรูปที่ 3.79



นอกจากนั้น ก่อนการฉายแสงยูวี ผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียม-โดเดซิลซัลเฟต (SDS) ทุกความเข้มข้น มีลักษณะเป็นผงสีขาวอมเหลืองเช่นเดียวกับผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิลิโคลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ แต่เมื่อได้รับแสง ยูวีเป็นเวลา 360 นาทีพบว่า ผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ที่ความเข้มข้น 0.1 - 2.0 %w/v เปลี่ยนสีขาวขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ของผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v เปลี่ยนเป็นสีฟ้าเล็กน้อยเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า ดังรูปที่ 3.80

Before UV irradiation

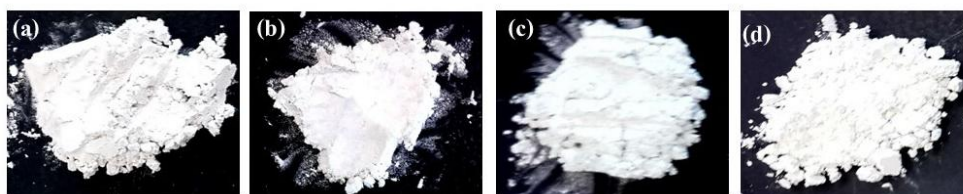


After UV irradiation 10 min

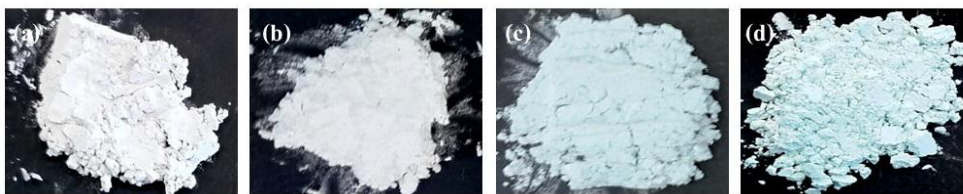


รูปที่ 3.75 ภาพถ่ายของผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 10 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v

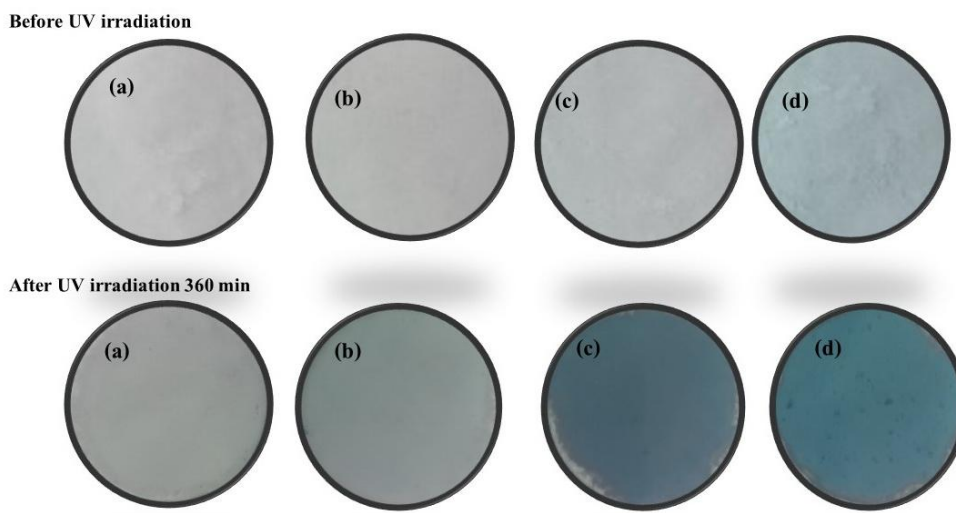
Before UV irradiation



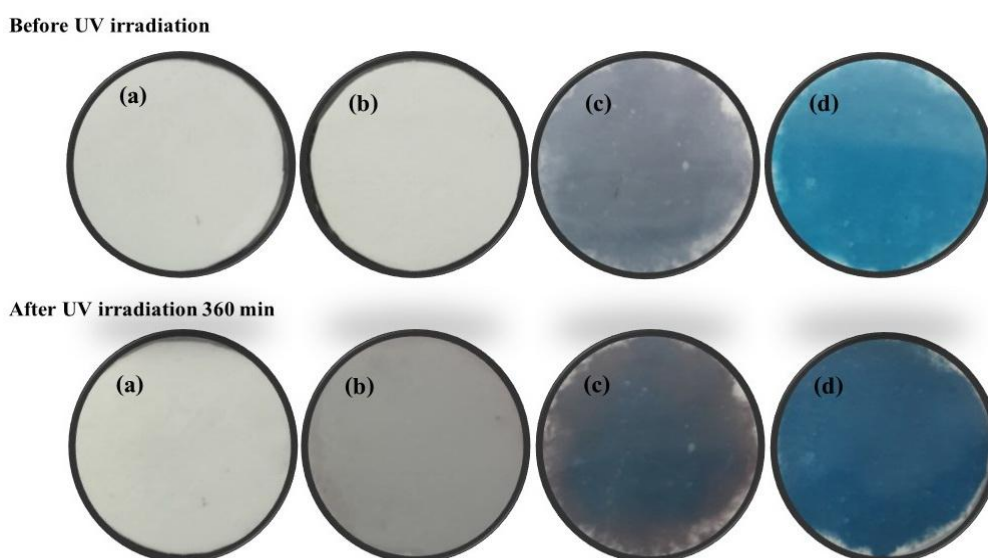
After UV irradiation 10 min



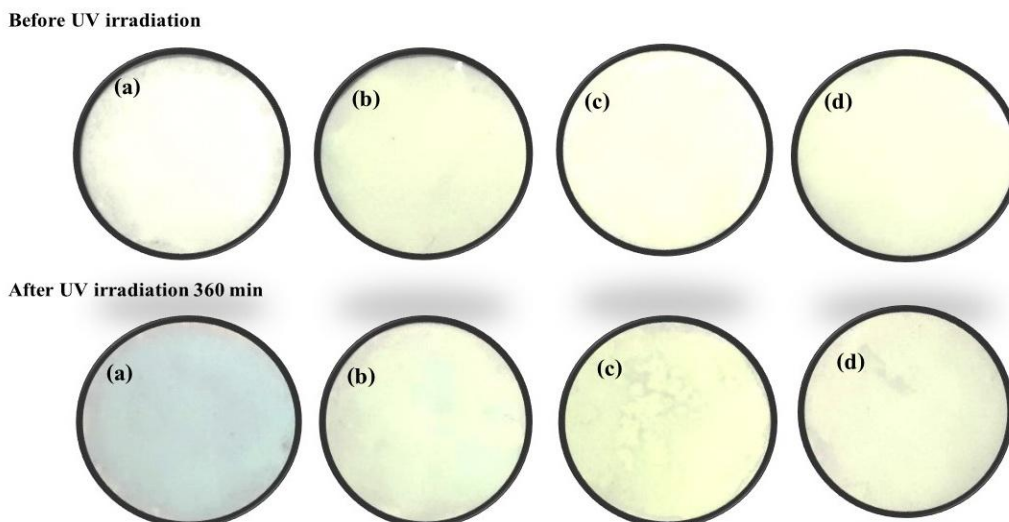
รูปที่ 3.76 ภาพถ่ายของผงโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4,000 (PEG4,000) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 10 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v



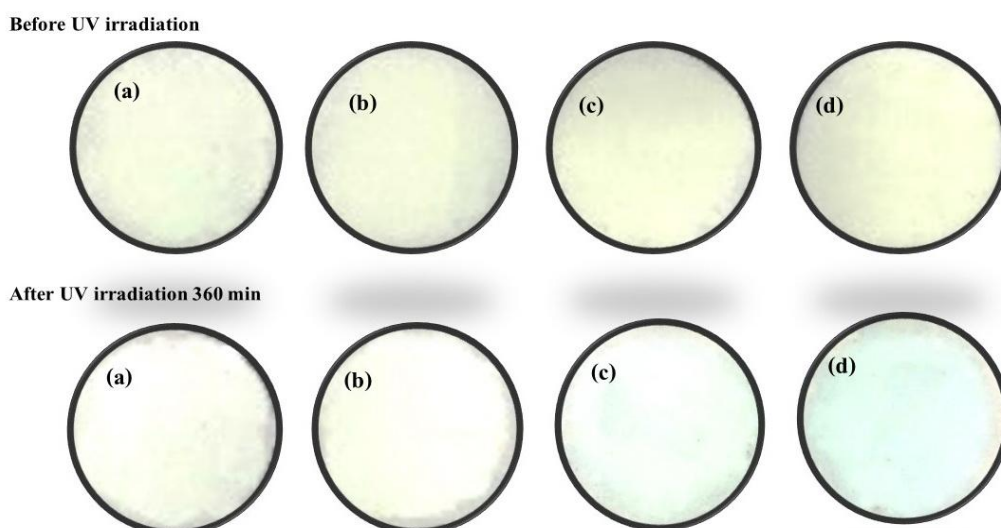
รูปที่ 3.77 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไตรเอทานอลามีน ( TEA) ที่ความเข้มข้นต่างๆเป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v



รูปที่ 3.78 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไทโอยูเรีย ( Thiourea) ที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v



รูปที่ 3.79 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ซิทีลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v



รูปที่ 3.80 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ( SDS) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นสารเพิ่มความเสถียร ก่อนและหลังรับแสงยูวี 360 นาที (a) 0.1 %w/v (b) 1.0 %w/v (c) 2.0 %w/v และ (d) 4.0 %w/v

### 3.1.9.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

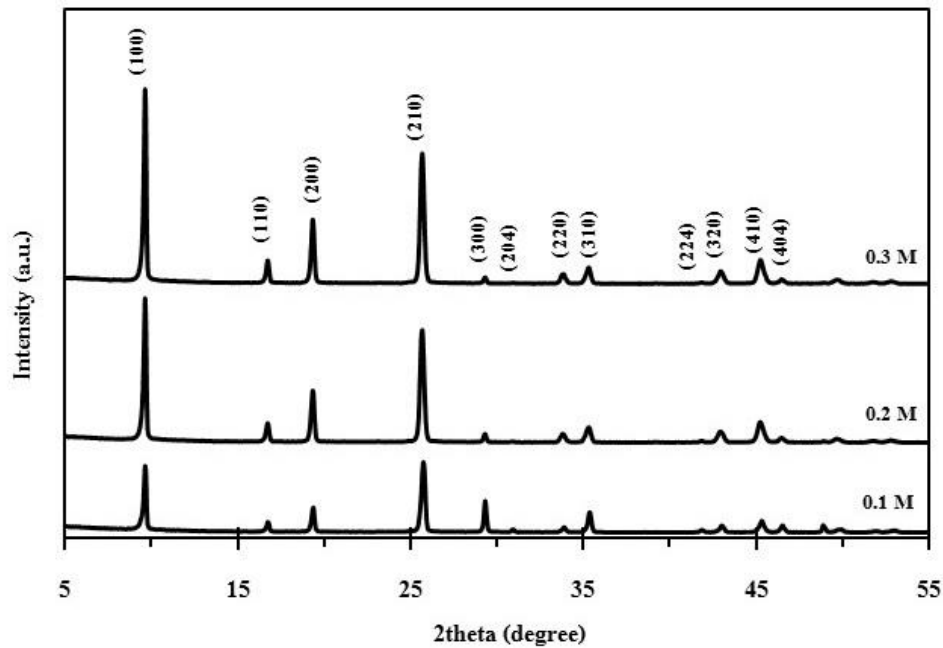
#### 1) โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.81 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยความเข้มข้นของสารตั้งต้น (สารละลายแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต) ที่ความเข้มข้น 0.1 M 0.2 M และ 0.3 M แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม

$2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $9.69^\circ$   $16.74^\circ$   $19.45^\circ$   $25.80^\circ$   $29.35^\circ$   $31.02^\circ$   $34.06^\circ$   $35.45^\circ$   $42.05^\circ$   $43.10^\circ$   $45.47^\circ$  และ  $46.61^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) และ (404) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ ไม่ปรากฏ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของสารเจือปน (Impurity) โลหะโมลิบดีนัม (Mo) (Ayi et al., 2015) หรือสารประกอบโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) (Marin-Flores et al., 2009) และจากการพิจารณาความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ จากความสูงของพีคที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่า ความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.3 M มีความสูงของพีคสูงที่สุด หรือกล่าวคือมีปริมาณความเป็นผลึกมากที่สุด รองลงมาคือโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.2 M และ 0.1 M ตามลำดับ ดังนั้นความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลต่อความเป็นผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

ในตารางที่ 3.7 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5885 ถึง 10.5995 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.8902 ถึง 15.6293 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4 นอกจากนี้จากการคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไตร-ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.1 M 0.2 M และ 0.3 M มีขนาดผลึก 41.4 54.0 และ 60.1 นาโนเมตรตามลำดับ หรือกล่าวได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 3.81 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ตารางที่ 3.7 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

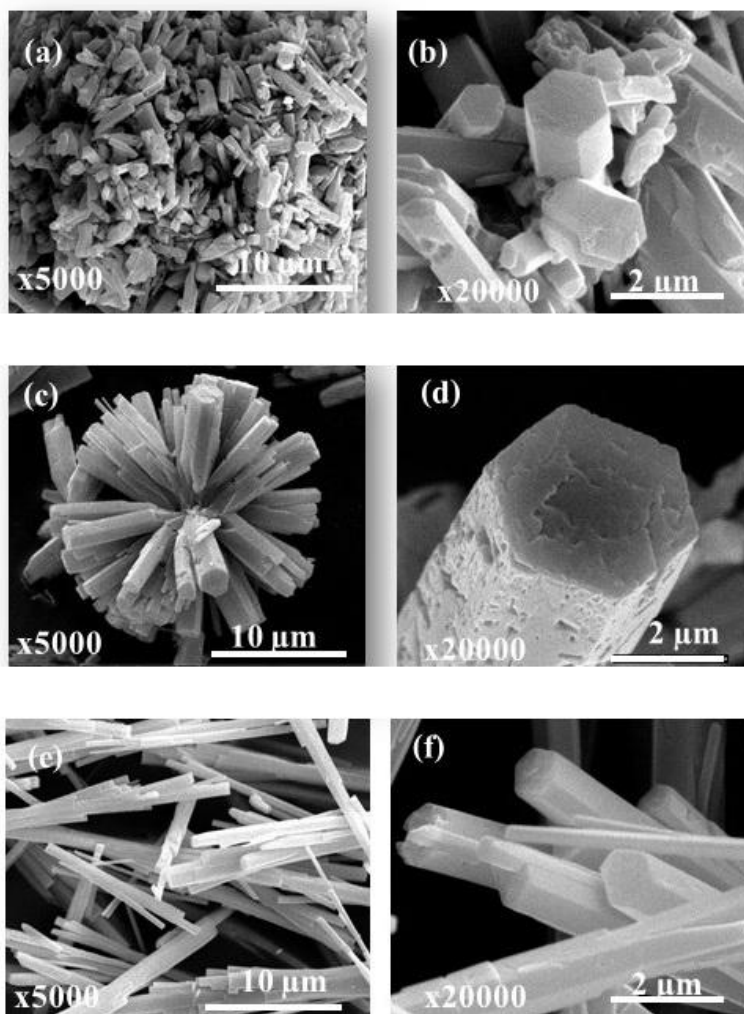
AHM concentration (M)	Lattice parameters				Crystallite size (nm)
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	
0.1	10.5899	10.5899	14.8994	1.4069	41.4
0.2	10.5885	10.5885	14.8902	1.4062	54.0
0.3	10.5995	10.5995	15.6293	1.4745	60.1

## 2) รูปร่างและขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย  $\times 5,000$  และ  $\times 20,000$  เท่า ดังรูปที่ 3.82 พบว่า อนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 M มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีพื้นผิวเรียบ และอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน (Irregular shapes) ขนาดเล็ก ซึ่งมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไม่

สม่ำเสมอเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 400 นาโนเมตรถึง 1.6 ไมโครเมตรและมีความยาว 1.6 - 5.0 ไมโครเมตร แต่เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มเป็น 0.2 M โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่างเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม ผิวขรุขระ และเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่คล้ายดอกไม้ (Flower-like) โดยอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ มีความยาว 0.77 - 5.11 ไมโครเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยม 0.82 - 1.36 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาครูปดอกไม้ 20 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.3 M อนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยมมีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยม 330 นาโนเมตรถึง 1.12 ไมโครเมตร และมีความยาวของอนุภาคตั้งแต่ 13 ไมโครเมตร ไปจนถึงความยาวที่มากกว่า 26 ไมโครเมตร โดยอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นเข้มข้น 0.3 M มีความยาวมากกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.1 และ 0.2 M อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลต่อขนาดอนุภาคและรูปร่างของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อย มีผลทำให้ขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็ก แต่เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง ทำให้ไอออนของโมลิบดีนัมในสารละลายกระจายตัวได้ดีขึ้น จึงง่ายแก่การเกิดกระบวนการนิวเคลียชัน นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อย เป็นการป้องกันการเกิดเกาะกลุ่มกันและส่งผลให้เกิดขนาดอนุภาคโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ตามมา ดังนั้นจึงทำให้เมื่อลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นลง ขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จึงมีขนาดเล็กกว่า แต่การลดลงของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือมีปริมาณของตัวทำละลายที่มากขึ้น ส่งผลให้การเกิดขวางเนื่องจากขนาดหรือความเกะกะ (Steric hindrance) ของโมเลกุลในตัวทำละลายลดลงเช่นกัน ดังนั้นในการควบคุมขนาดอนุภาคควรลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นและควรใช้ร่วมกับสารเพิ่มความเสถียรที่ทำให้เกิดการเกิดขวางเนื่องจากขนาด ในการป้องกันการโตของขนาดอนุภาค [90] นอกจากนี้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นยังส่งผลต่อจำนวนของนิวเคลียส และความเข้มข้นของหน่วยการโต (Concentration of growth unit) อีกด้วย โดยนิวเคลียสขนาดเล็กของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จะเกิดขึ้นได้เองเมื่อเกิด Supersaturation ที่จำเพาะของระบบขึ้น ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อย ปริมาณของนิวเคลียสโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ขนาดเล็กก็จะมีปริมาณน้อย จากนั้นสารตั้งต้นจะสนับสนุนให้เกิดการโตของอนุภาคปฐมภูมิ (Primary particles) เพื่อที่จะรักษาสมดุลระหว่างเทอร์โมไดนามิก (Thermodynamic) และจลนศาสตร์ (Kinetic) ไว้ ซึ่งอนุภาคปฐมภูมินี้จะโตขึ้นจนกลายเป็นอนุภาครูปแท่งหกเหลี่ยมอย่างช้าๆ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นในระดับ High level of supersaturation กระบวนการนิวเคลียชันจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยกระบวนการโตของผลึกสามารถอธิบายได้ 2 ขั้นตอนคือ 1. เริ่มเกิด Seed ขึ้นจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสารละลายไปเป็น Supersaturation level อย่างรวดเร็ว 2. การโตของผลึกจาก Seed จากการเกาะกลุ่มกันของ Growth units ทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง โดยการโตของผลึกก็เป็นการรักษาสมดุลระหว่าง Thermodynamic และ Kinetic growth regimes ซึ่งส่งผลต่อรูปร่างอนุภาคของผลิตภัณฑ์ในที่สุด [67] จากการหาขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่

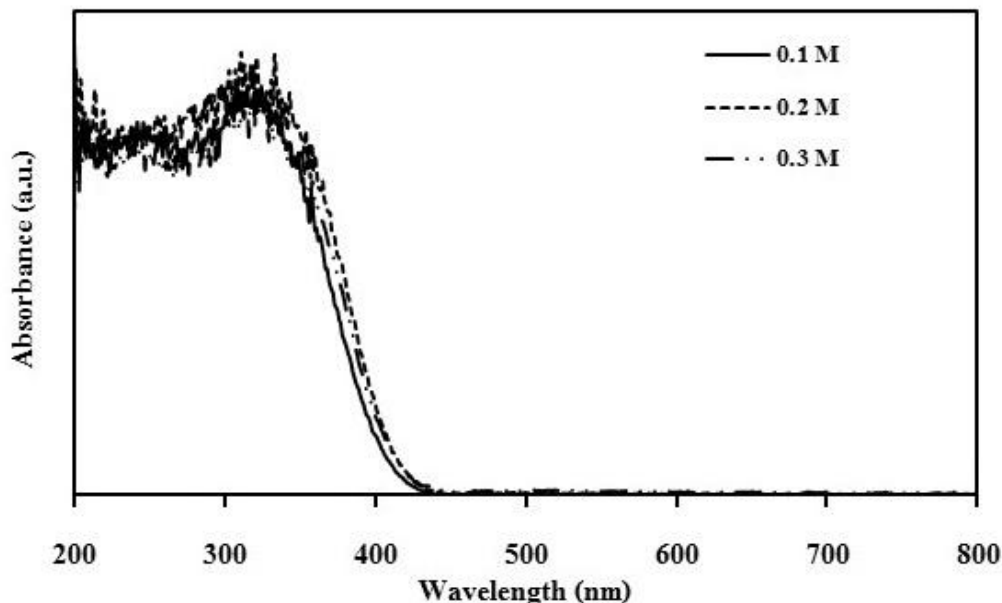
คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์ แสดงให้เห็นว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างหลายผลึก (Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Aimable et al., 2010)



รูปที่ 3.82 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (a) (b) 0.1 M (c) (d) 0.2 M และ (e) (f) 0.3 M

### 3) สมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

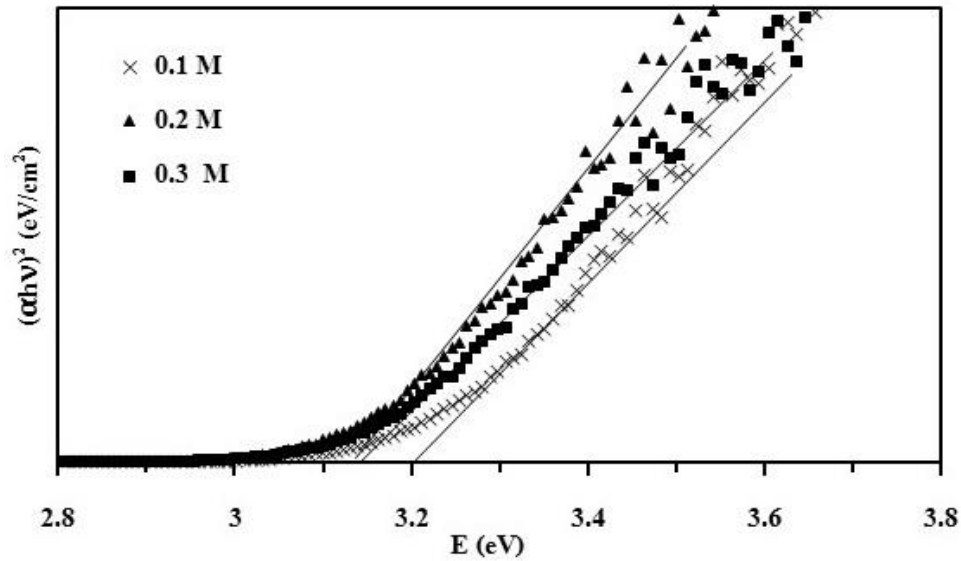
จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆโดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.83 พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.1 - 0.3 M สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร โดยเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์เลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift



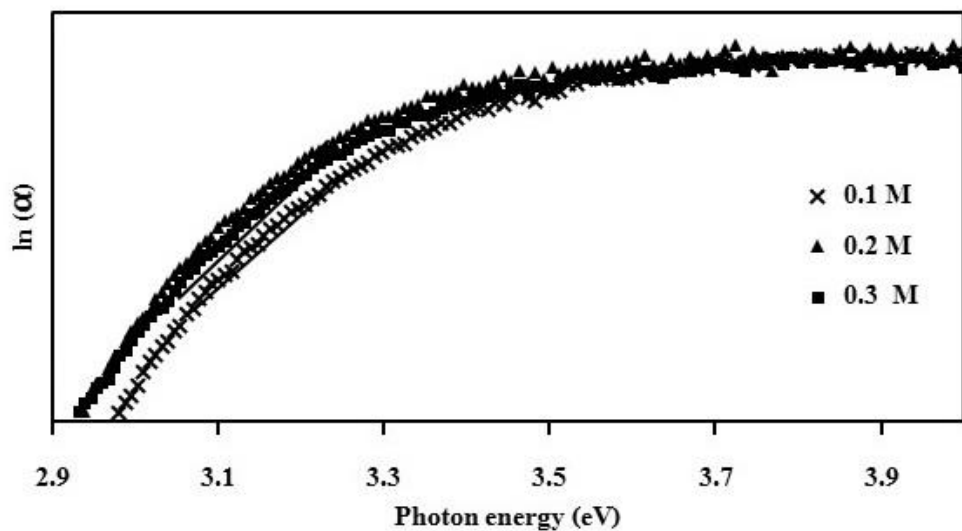
รูปที่ 3.83 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( Absorbance) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน ( Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ จากการคำนวณตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ใน ดังแสดงในรูปที่ 3.84 และตารางที่ 3.8 พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 0.2 และ 0.3 M มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.20 3.14 และ 3.15 eV ตามลำดับ หรือกล่าวได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณตำหนิในผลึก ความเป็นผลึก ขนาดอนุภาค (Wongkrua et al., 2013; Buono-Core et al., 2010) และขนาดผลึก (Kharade et al., 2014) ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณตำหนิหรือ Defect concentration ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างๆ ดังสมการที่ 2.10 แสดงในรูปที่ 3.85 และตารางที่ 3.8 พบว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1 0.2 และ 0.3 M มีปริมาณตำหนิในผลึก 0.2225 0.2663 และ 0.2573 ตามลำดับ หรือกล่าวได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณตำหนิในผลึกหรือช่องว่างออกซิเจน ( Oxygen vacancies) ในผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น





รูปที่ 3.84 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



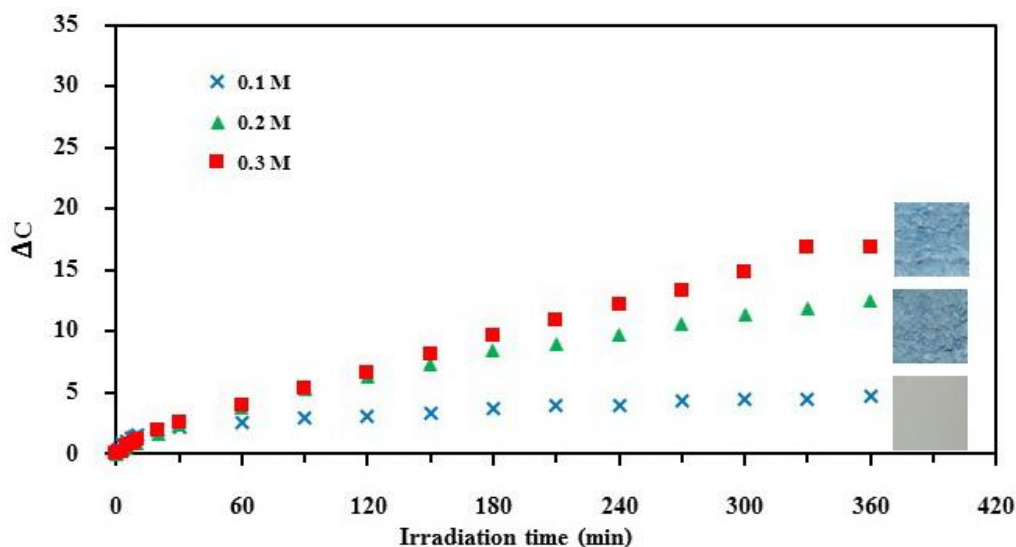
รูปที่ 3.85 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ตารางที่ 3.8 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

AHM concentration (M)	$E_g$ (eV)	Defect concentration
0.1	3.20	0.2225
0.2	3.14	0.2663
0.3	3.15	0.2573

#### 4) สมบัติโฟโตโครมิกของโพลีไดนิมไตรออกไซด์

รูปที่ 3.86 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) และภาพถ่ายก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นต่างๆ พบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้น ที่เวลาในการฉายแสงเวลาเดียวกันที่ 360 นาที โพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.2 M และ 0.3 M มีค่าความแตกต่างของสีมากกว่าโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้น 0.1 M อย่างเห็นได้ชัด และโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้น 0.3 M มีค่าความแตกต่างของสีมากกว่าโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้น 0.2 M เล็กน้อย ซึ่งจากภาพถ่ายจะเห็นได้ว่า ผงโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.1 - 0.3 M ก่อนการฉายแสงยูวี มีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ผงของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.2 M และ 0.3 M เปลี่ยนเป็นสีฟ้าอย่างเห็นได้ชัดและมีสีฟ้าใกล้เคียงกัน แต่ผงโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น 0.1 M เปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งกลไกการเปลี่ยนสีของโพลีไดนิมไตรออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโพลีไดนิมไตรออกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโพลีไดนิมบรอนซ์ (Hydrogen molybdenum bronze,  $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6 ซึ่งประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกขึ้นอยู่กับค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิในผลึก กล่าวคือ ช่องว่างพลังงานที่ต่ำของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.2 M และ 0.3 M (ดังรูปที่ 3.84 และตารางที่ 3.8) ส่งผลให้สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจนโพลีไดนิมบรอนซ์ได้เร็วกว่าโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.1 M นอกจากนั้นปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.2 M และ 0.3 M ที่มากกว่า ปริมาณตำหนิในผลึกของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น 0.1 M (ดังรูปที่ 3.85 และตารางที่ 3.8) ส่งผลให้การแพร่ของไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโพลีไดนิมไตรออกไซด์ดังสมการที่ 3.4 เกิดการแพร่ได้ง่าย และทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโพลีไดนิมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น (ดังสมการที่ 3.5)

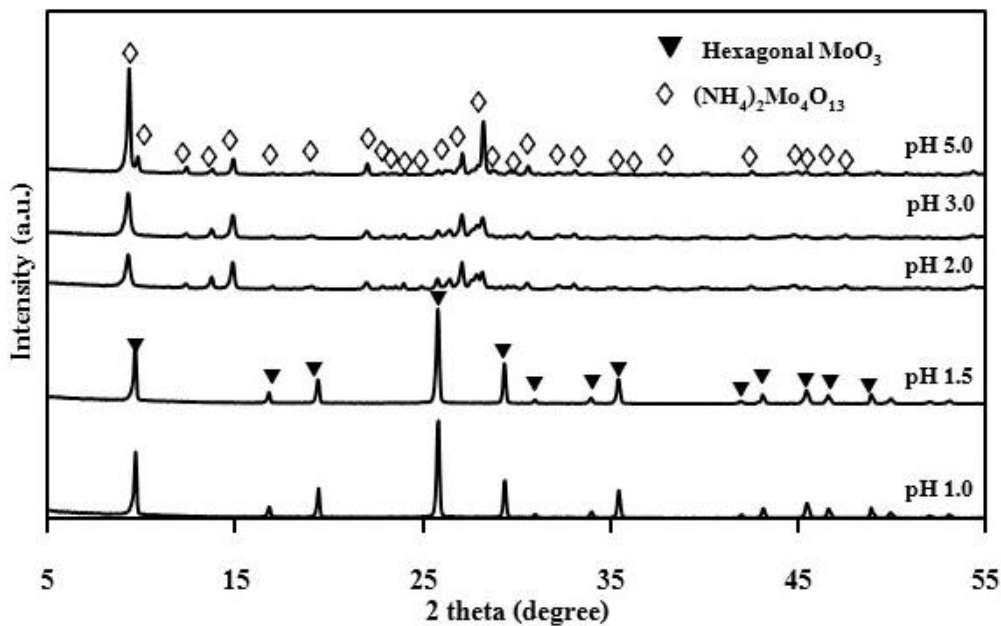


รูปที่ 3.86 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) และภาพถ่ายของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ

### 3.1.9.3 ค่า pH ของสารละลาย

#### 1) โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึก

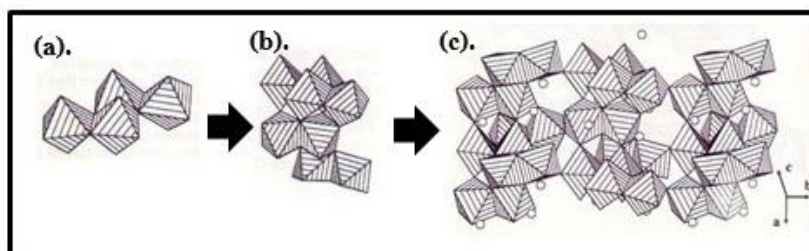
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยปรับ pH ของสารละลายแอมโมเนียมเฮปตะโมลิเบต (AHM) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น (ซึ่งมี pH 5.5) ให้มีค่า pH 5.0 - pH 1.0 ด้วยสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น 0.2 M จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.87 พบว่า เมื่อปรับ pH ของสารตั้งต้นจาก pH 5.5 เป็น pH 5.0 pH 3.0 และ pH 2.0 แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $9.28^\circ$   $11.45^\circ$   $12.68^\circ$   $13.93^\circ$   $14.98^\circ$   $18.09^\circ$   $19.43^\circ$   $22.13^\circ$   $23.23^\circ$   $23.49^\circ$   $24.87^\circ$   $25.73^\circ$   $26.08^\circ$   $27.13^\circ$   $28.18^\circ$   $28.98^\circ$   $29.79^\circ$   $30.93^\circ$   $32.08^\circ$   $33.33^\circ$   $35.58^\circ$   $36.43^\circ$   $38.18^\circ$   $42.88^\circ$   $45.13^\circ$   $45.83^\circ$   $47.03^\circ$  และ  $48.67^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (002) (020) (210) (111) (102) (023) (113) (132) (200) (041) (042) (212) (025) (043) (006) (125) (044) (214) (224) (045) (145) (161) (252) (315) (066) (228) (256) และ (066) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 50-0608 แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ (Ammonium molybdenum oxide,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic structure) ดังรูปที่ 3.88 ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เกิดจาก  $\text{Mo}_4\text{O}_{18}$  ซึ่งเป็นยูนิตเซลล์ของผลึก (รูปที่ 3.88 (a)) ต่อเข้าด้วยกันในแนวตั้ง ทำให้เกิดเป็นสายโซ่ ธิบบอนแบบไม่มีที่สิ้นสุด (Infinite ribbon chains) ในระนาบ (100) (รูปที่ 4.88 (b)) โดยแต่ละสายโซ่ธิบบอนจะต่อกันในแนวตั้งทำให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบ 2 มิติ เป็นชั้น ๆ (Layers) ซึ่งระหว่างชั้นจะมีแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) บรรจุอยู่ระหว่างแต่ละชั้น ดังรูปที่ 3.88 (c) (Benchrifa et al., 1989)



รูปที่ 3.87 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแอมโมเนียมโมลิบดินัมออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ

เมื่อหยุดสารละลายกรดไนตริกเพิ่มขึ้น หรือทำให้ค่า pH ของสารตั้งต้นลดลงเป็น pH 1.5 และ pH 1.0 แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $9.69^\circ$   $16.74^\circ$   $19.45^\circ$   $25.80^\circ$   $29.35^\circ$   $31.02^\circ$   $34.06^\circ$   $35.45^\circ$   $42.05^\circ$   $43.10^\circ$   $45.47^\circ$   $46.61^\circ$  และ  $48.93^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) (404) และ (008) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดินัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure, h- $\text{MoO}_3$ ) นอกจากนี้เมื่อค่า pH ของสารละลายลดลงจาก pH 1.5 เป็น pH 1.0 ความสูงของพีก XRD เพิ่มขึ้นเล็กน้อย กล่าวคือ เมื่อค่า pH ของสารตั้งต้นลดลง ทำให้ความเป็นผลึกของโมลิบดินัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ค่า pH ของสารละลายส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแอมโมเนียมโมลิบดินัมออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (Impurity) เช่น โลหะโมลิบดินัม (Mo) (Ayi et al., 2015) หรือสารประกอบโมลิบดินัมได-ออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) (Marin-Flores et al., 2009) นอกจากนี้ในตารางที่ 3.9 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแอมโมเนียมโมลิบดินัมออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่มี pH ต่างๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 (สำหรับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล) และสมการที่ 2.2 (สำหรับโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก) พบว่า แอมโมเนียมโมลิบดินัมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มี pH 5.0 - pH 2.0 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ประมาณ 7.7762 ถึง 7.7914 อังสตรอม  $b$  ประมาณ 14.2802 ถึง 14.3036 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 18.9434 ถึง 19.0558 อังสตรอม โดยเมื่อค่า pH ของสารละลายลดลง ค่า

แลตทิซพารามิเตอร์  $a$   $b$  และ  $c$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อค่า pH ของสารตั้งต้นลดลงเป็น pH 1.5 และ pH 1.0 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนอล มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5531 ถึง 10.5764 อังสตรอม ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.9012 ถึง 14.9037 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4



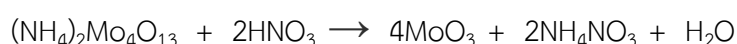
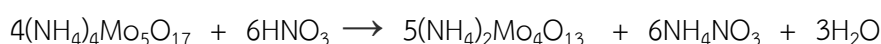
รูปที่ 3.88 (a) ยูนิทเซลล์ของ  $\text{Mo}_4\text{O}_{18}$  (b) โครงสร้างที่เกิดการรวมกันในแนวตั้งเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างออร์โท - รมบิก และ (c) โครงสร้างผลึกของ  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  (Benchrifa et al., 1989)

ตารางที่ 3.9 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ

pH	Crystal structure	Lattice parameters				Crystallite size (nm)
		$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	
1.0	h-MoO <sub>3</sub>	10.5531	10.5531	14.9012	1.4120	54
1.5	h-MoO <sub>3</sub>	10.5764	10.5764	14.9037	1.4091	42
2.0	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	7.7914	14.3025	19.0558	-	41
3.0	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	7.7871	14.3036	19.0311	-	40
5.0	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	7.7762	14.2802	18.9434	-	41

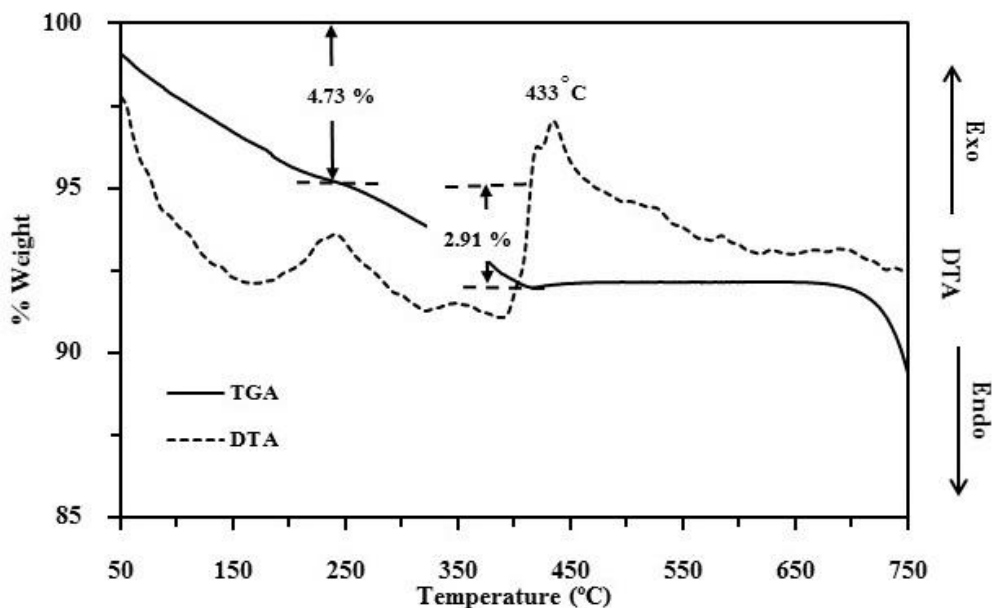
จากการคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 และแสดงในตารางที่ 3.9 พบว่า แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์มีขนาดผลึก 41 40 และ 41 นาโนเมตร เมื่อสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 5.0 pH 3.0 และ pH 2.0 ตามลำดับ แต่เมื่อค่า pH ของสารละลายลดลงเป็น pH 1.5 และ pH 1.0 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีขนาดผลึก 42 และ 54 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่า pH ของสารละลายที่ลดลง จากการทดลองจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของ  $\text{H}_3\text{O}^+$  หรือ  $\text{H}^+$  ซึ่งมาจากกรดที่ใช้ในกระบวนการตกตะกอนมีผลต่อการโตของผลึกโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะ

โกนอลและการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์เป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Song และคณะ (2007) และงานวิจัยของ Irmawati และคณะ (2009) โดยเห็นได้ว่า แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์เป็นสารมัธยันต์ ( Intermediate) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมีระหว่างการเกิดเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ซึ่งเกิดเมื่อสารตั้งต้นแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตได้รับ  $H^+$  หรือ  $H_3O^+$  จากกรดในปริมาณที่น้อย ดังแสดงในปฏิกิริยาเคมีด้านล่างนี้ (Jittiarporn et al., 2016)



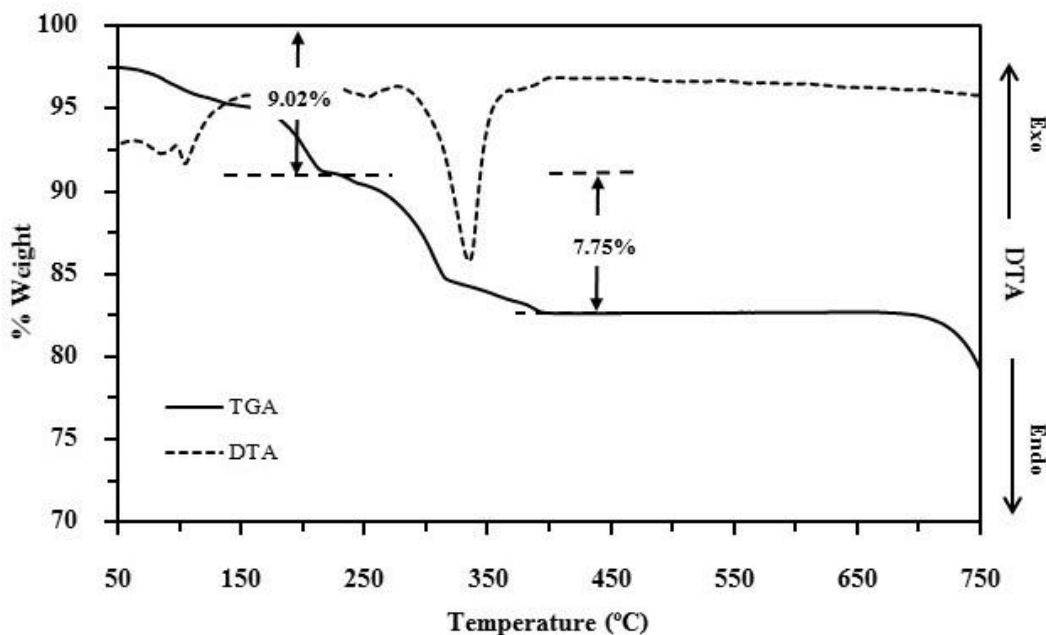
## 2) สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

รูปที่ 3.89 และ 3.90 เป็นการศึกษาสมบัติทางความร้อนของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มี pH 5.0 และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0 ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) ที่อุณหภูมิ 50 - 750°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10°C/min ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน พบว่า ในรูปที่ 3.89 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0 มีช่วงที่เกิดการสลายตัวหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 3 ช่วงคือ ช่วงแรก ในช่วงอุณหภูมิ 50 - 250°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง 4.73% ซึ่งมีการดูดความร้อน (Endothermic) เกิดขึ้นในระบบ (จาก DTA เทอร์โมแกรม) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ในช่วงที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 250 - 400°C ซึ่งเกิดการดูดความร้อนในระบบ โดยน้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง 2.91% เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมที่มาจากสารตั้งต้นที่ตกค้างหรือยังเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Mann and Khulbe, 1975; Manukyan et al., 2011) ช่วงที่ 3 ที่อุณหภูมิ 400 - 700°C ที่อุณหภูมิ 433°C เกิดการคายความร้อน (Exothermic) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ขึ้น ซึ่งเกิดการจากเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จากโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเป็นโครงสร้างออร์โธโรมบิก (Chithambararaj and Bose, 2011) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 3.13 โดยอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอะตอม (Mobility) เกิดขึ้นได้ง่ายจากความร้อน ทำให้เกิดผลึกใหม่เกิดขึ้น ( Re-crystallization) และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ตามมา และช่วงสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 700°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการระเหิด (Sublimation) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Farias et al., 2003)



รูปที่ 3.89 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0

ในรูปที่ 3.90 เป็นรูป TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มี pH 5.0 มีช่วงที่เกิดการสลายตัวหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 3 ช่วงคือ ช่วงแรกในช่วงอุณหภูมิ 50 - 250°C น้ำหนักของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ลดลง 9.02% ซึ่งมีการดูดความร้อน (Endothermic) เกิดขึ้นในระบบ ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ ในช่วงที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 250 - 400°C ซึ่งเกิดการดูดความร้อนในระบบ โดยน้ำหนักของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ลดลง 7.75% เป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมของสารประกอบแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก (Chithambararaj and Bose, 2011) และช่วงสุดท้าย ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 700°C น้ำหนักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการระเหิด (Sublimation) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Farias et al., 2003)



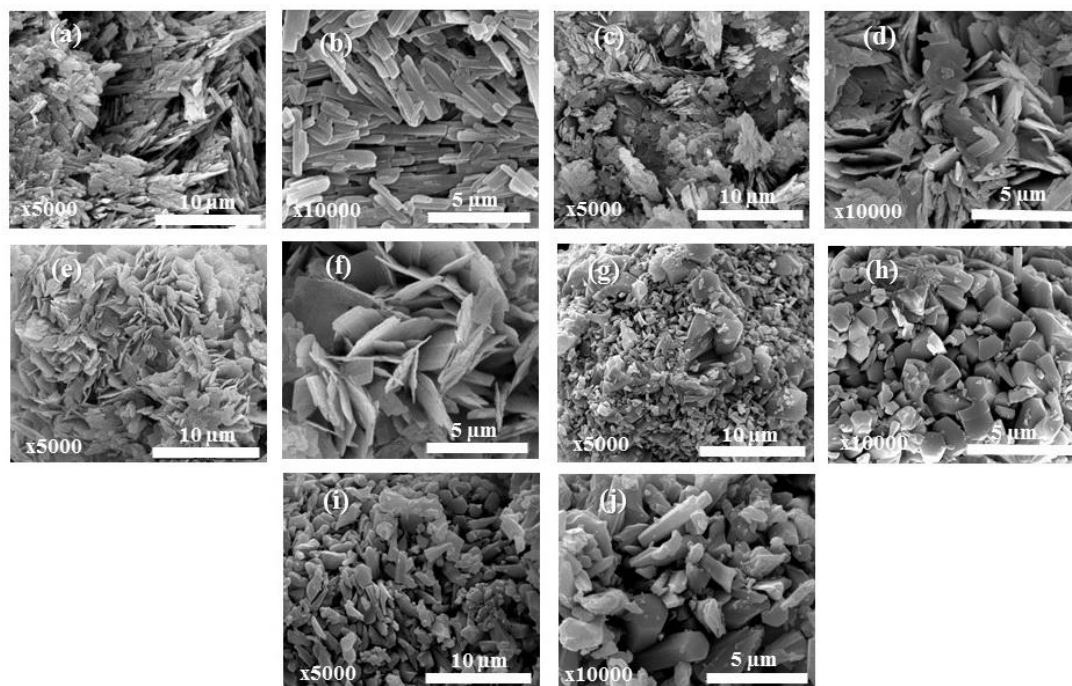
รูปที่ 3.90 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH 5.0

### 3) รูปร่างและขนาดอนุภาคของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์และโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์และโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.91 พบว่า แอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น pH 5.0 (รูปที่ 3.91 (a) และ(b)) มีรูปร่างอนุภาคเป็นแผ่น (Plate-like) ซึ่งมีความยาว 760 นาโนเมตรถึง 3.3 ไมโครเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 294 - 661 นาโนเมตร และมีความหนา 73 - 220 นาโนเมตร แต่เมื่อ pH ของสารตั้งต้นลดลงเป็น pH 3.0 และ pH 2.0 (ดังรูปที่ 3.91 (c) (d) และรูปที่ (e) (f)) รูปร่างอนุภาคของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแผ่นเช่นกัน แต่เมื่อ pH ของสารตั้งต้นลดลงเป็น pH 1.5 และ pH 1.0 ซึ่งเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์เป็นโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์ มีรูปร่างอนุภาคเป็นแท่ง (Rod) ที่มีขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตรดังรูปที่ 3.91 (g) (h) และรูปที่ 3.91 (i) (g) ตามลำดับ ซึ่งการเกิดรูปร่างอนุภาคเป็นรูปแท่งของโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์ เกิดจากความเข้มข้นของ  $H^+$  ที่มากเกินไปที่มาจากกรดไนตริกซึ่งส่งผลโดยตรงกับการโตของผลึกในแนวแกนเดียว (One direction grain growth) ให้เกิดเป็นรูปร่างแบบแท่ง (Irmawati and Shafizah, 2009) ดังนั้นการเกิดรูปร่างอนุภาคของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์และโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์ขึ้นอยู่กับ pH ของสารตั้งต้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่า ขนาดอนุภาคของแอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์และโพลีไวนิลิดีนไตรฟลูออไรด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์ แสดงให้เห็นว่า แอมโมเนียมโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์และโพลีไวนิลิดีนไตร



ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างหลายผลึก ( Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก [109]



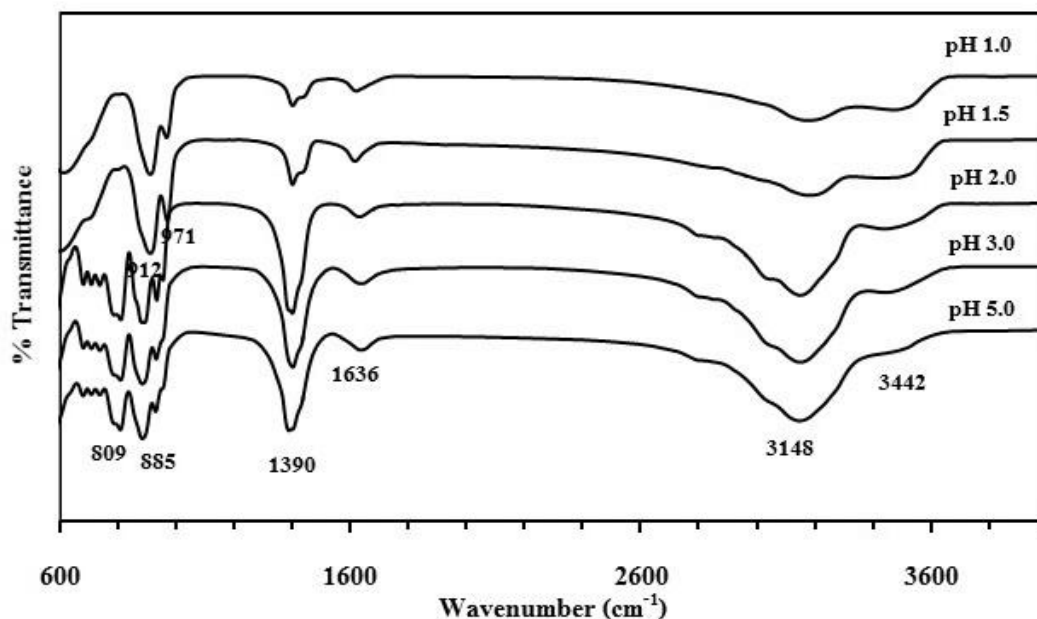
**รูปที่ 3.91** ภาพถ่าย SEM ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ (a) (b) pH 5.0 (c) (d) pH 3.0 (e) (f) pH 2.0 (g) (h) pH 1.5 และ (i) (j) pH 1.0

#### 4) หมู่ฟังก์ชันของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น  $600 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.92 พบว่า ทุกสเปกตรัมจะแสดงสเปกตรัมที่มีเลขคลื่นประมาณ  $3,442 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,636 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH) ตามลำดับ เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่พื้นผิวของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Chithambararaj and Bose, 2011)

โดยทั่วไปหมู่ฟังก์ชันของโลหะออกไซด์มักจะปรากฏในตำแหน่งความยาวคลื่นต่ำกว่า  $1,000 \text{ cm}^{-1}$  จะปรากฏตำแหน่งของพันธะคู่ Mo=O ที่เลขคลื่น  $912 \text{ cm}^{-1}$  และ  $971 \text{ cm}^{-1}$  (Chithambararaj and Bose, 2011) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ส่วนตำแหน่งเลขคลื่น  $809$  และ  $885 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงหมู่ฟังก์ชัน Mo-O-Mo ของ  $\text{Mo}^{6+}$  ในสารประกอบแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ (Chen et al., 2010) ส่วนในตำแหน่งเลขคลื่น  $3,148 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1,390 \text{ cm}^{-1}$  ยังแสดงถึงการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับของหมู่ N-H ของแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตที่

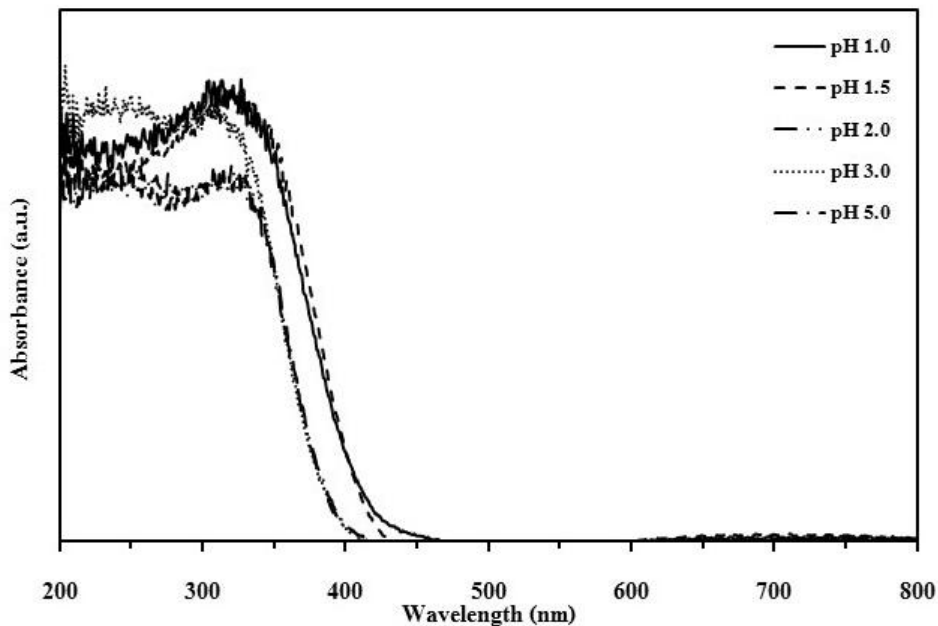
ตกค้างและเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Klinbumrung et al., 2012) ในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มี pH 1.5 และ pH 1.0 รวมทั้งแอมโมเนียมไอออนในสารประกอบแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>) (Chithambararaj and Bose, 2011) โดย % Transmittance ที่ตำแหน่งเลขคลื่นนี้มีปริมาณลดลง เมื่อ pH ของสารตั้งต้นลดลงหรือกล่าวคือ เมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากสารประกอบแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ไปเป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ทำให้ปริมาณของแอมโมเนียมไอออนลดลงจากกระบวนการตกตะกอนด้วยกรด (Acidification)



รูปที่ 3.92 FT-IR สเปกตรัมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ

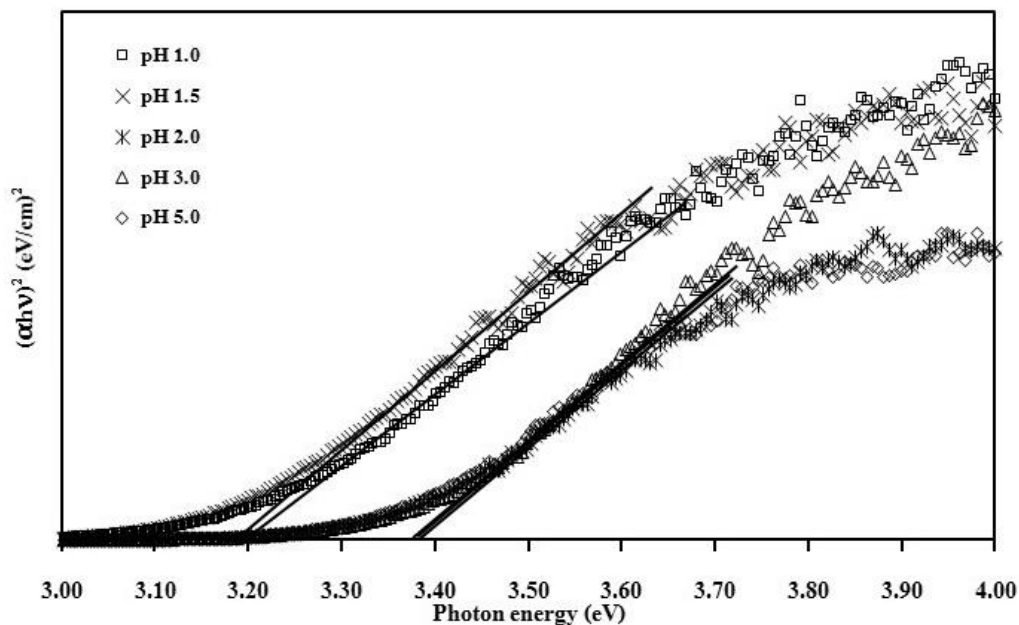
##### 5) สมบัติทางแสงของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH ต่างๆ โดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตรพบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH ต่างๆสามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร โดยเมื่อ pH ของสารตั้งต้นลดลง สเปกตรัมการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift ดังรูปที่ 3.93 หรือกล่าวคือ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH 1.5 และ pH 1.0) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น

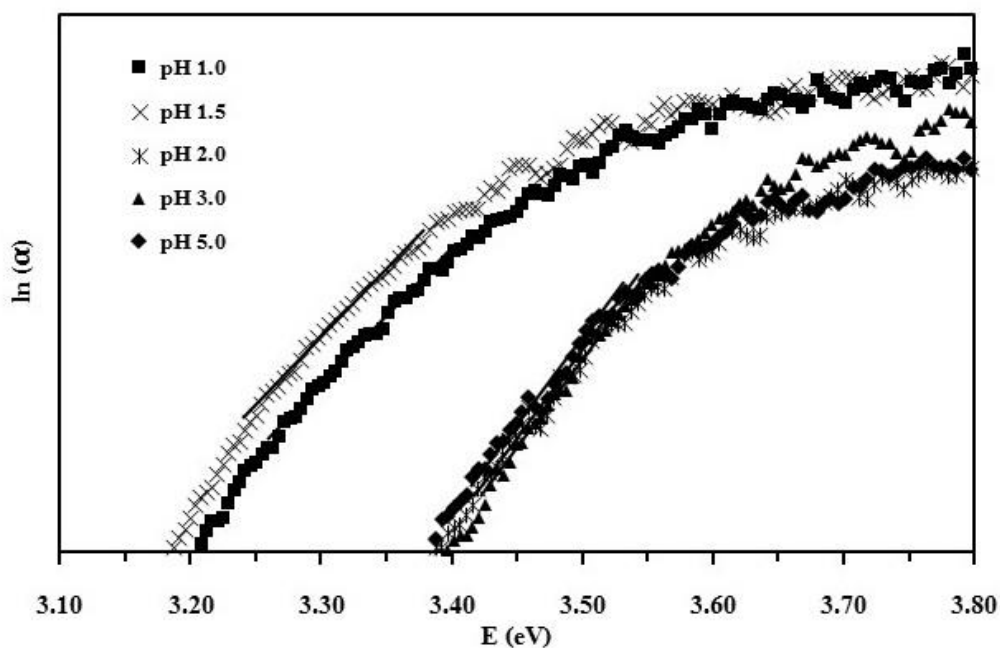


รูปที่ 3.93 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ

จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH ต่างๆ โดยคำนวณได้ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ดังแสดงในรูปที่ 3.94 และตารางที่ 3.10 พบว่า ช่องว่างพลังงานแบ่งเป็น 2 กลุ่มอย่างเห็นได้ชัดคือ แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH 5.0 pH 3.0 และ pH 2.0 มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.38 3.38 และ 3.37 eV ตามลำดับ ในขณะที่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH 1.5 และ pH 1.0 มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.18 และ 3.19 eV ตามลำดับ หรือกล่าวคือโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าแถบช่องว่างพลังงานน้อยกว่าแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากความแตกต่างกันของชนิดของสารประกอบ โครงสร้างผลึก ปริมาณตำหนิในผลึก ปริมาณความเป็นผลึก และขนาดอนุภาค ซึ่งการคำนวณหาปริมาณตำหนิ (Defect concentration) ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH ต่างๆ ดังสมการที่ 2.10 แสดงในรูปที่ 3.95 และตารางที่ 3.10 พบว่า ปริมาณตำหนิในผลึกเพิ่มขึ้น เมื่อค่า pH ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ลดลง หรือกล่าวได้ว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนของสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 และ pH 1.0 มีปริมาณตำหนิในผลึกหรือมีช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) มากกว่าแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนของสารตั้งต้นที่ pH 5.0 pH 3.0 และ pH 2.0 ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น (Jittiarporn et al., 2014; Jitti-a-porn et al., 2011)



รูปที่ 3.94 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของแอมโมเนียมโมลิบดิน้ำออกไซด์และโมลิบดิน้ำไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ



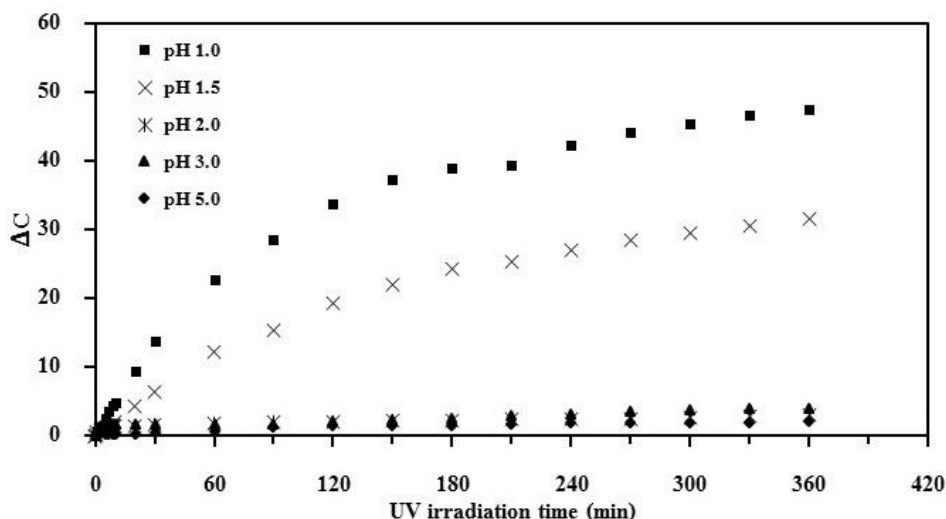
รูปที่ 3.95 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของแอมโมเนียมโมลิบดิน้ำออกไซด์และโมลิบดิน้ำไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ

ตารางที่ 3.10 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ

pH	Crystal structure	$E_g$ (eV)	Defect concentration
1.0	h-MoO <sub>3</sub>	3.19	0.3311
1.5	h-MoO <sub>3</sub>	3.18	0.3507
2.0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	3.37	0.1693
3.0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	3.38	0.1681
5.0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	3.38	0.1721

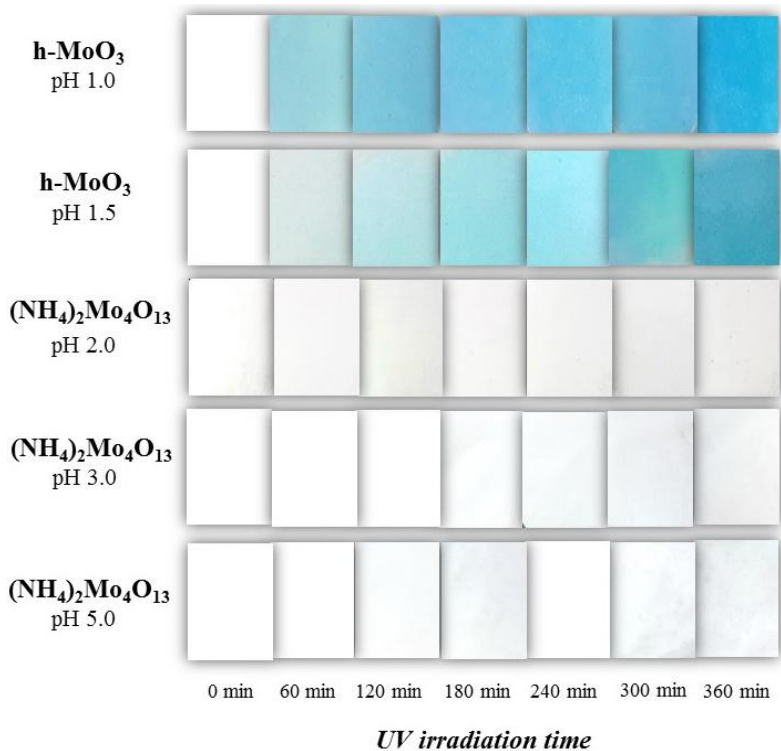
#### 6) สมบัติโฟโตโครมิกของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

รูปที่ 3.96 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ พบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสาร ตั้งต้นที่ pH 1.5 และ pH 1.0 เพิ่มขึ้น โดยกลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ( $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6 ในขณะเดียวกัน ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่ pH 5.0 pH 3.0 และ pH 2.0 มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก



รูปที่ 3.96 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 3.97 ภาพถ่ายของผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ หลังการรับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ เห็นได้ชัดว่า ก่อนการฉายแสงยูวี ผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น โมลิบดีนัมไตรออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นสีฟ้าเข้มขึ้น ซึ่งที่เวลาในการฉายแสงยูวี 60 นาทีจะเห็นได้ว่า ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 มีค่าความแตกต่างของสีมากกว่า และเป็นสีฟ้าเข้มกว่าผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 ในขณะที่เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น สีของผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนสีหรือยังคงเป็นสีขาวหรือกล่าวได้ว่า แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ไม่มีสมบัติโฟโตโครมิก ซึ่งประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ ปัจจัยแรกคือ โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์แบบเฮกซะโกนอลซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ Metastable ซึ่งเกิดจากการต่อกันเป็นแบบซิกแซก (Zigzag chains) ของออกตะฮีดรอล (Octahedral)  $\text{MoO}_6$  ซึ่งต่อกันแบบ *cis*-Positions ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็น Tunnel ขึ้น ซึ่งโครงสร้าง Tunnel แบบหกเหลี่ยมของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์นี้ทำให้ไฮโดรเจนไอออนหรือไอออนที่มีประจุ +1 (Monovalence ion) ถูกจับด้วยโครงสร้างของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้ง่าย ทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ซึ่งเป็นสีฟ้าได้เร็วขึ้น ในขณะที่แอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ไม่มีสมบัติโฟโตโครมิก

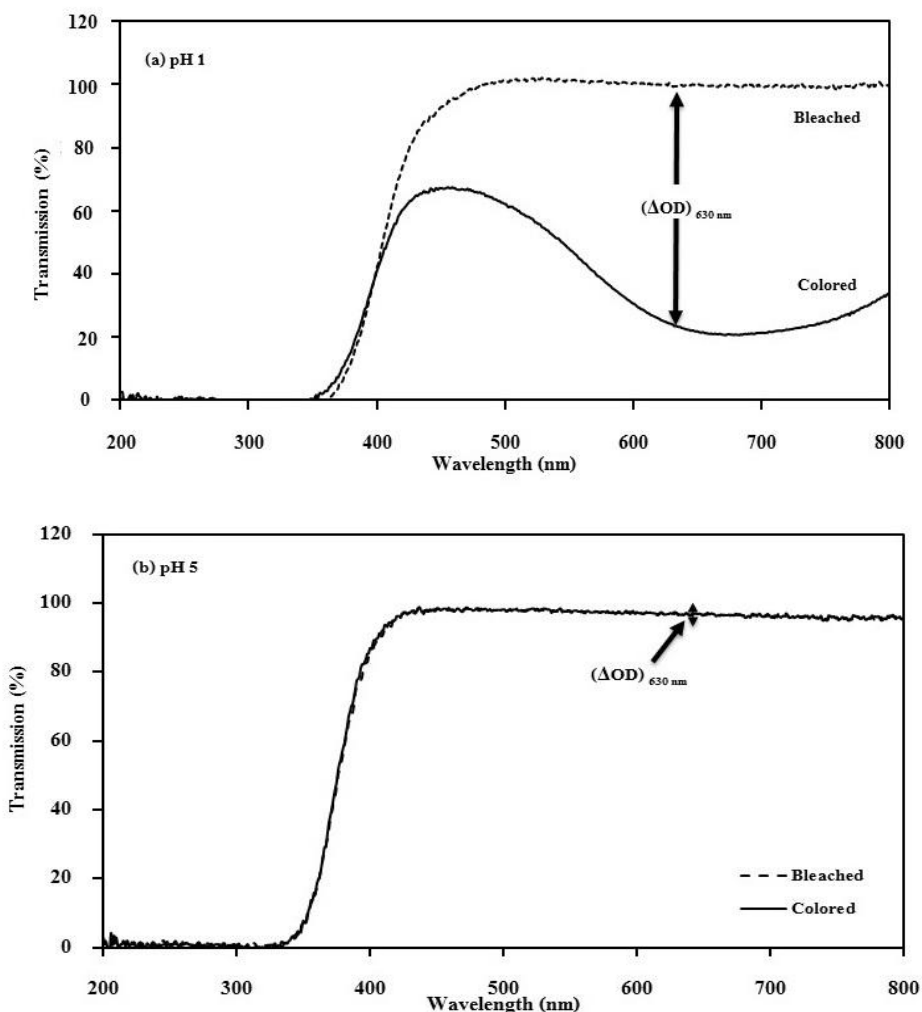


**รูปที่ 3.97** ภาพถ่ายของผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่าง ๆ หลังการรับแสงยูวีที่เวลาต่าง ๆ

ปัจจัยที่สองคือ ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิในผลึก กล่าวคือ ช่องว่างพลังงานที่ต่ำของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 และ pH 1.0 ส่งผลให้สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น โดยปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนที่มาก ส่งผลให้การแพร่ของไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ดังสมการที่ 3.4 เกิดการแพร่ได้ง่าย และทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น (ดังสมการที่ 3.5)

รูปที่ 3.98 แสดงค่าการส่องผ่านของแสง ( Transmittance) ของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0 และ pH 5.0 ตามลำดับ ก่อนและหลังการรับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีโดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy พบว่า ในรูปที่ 3.98 (a) ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มีค่า pH 1.0 ก่อนการรับแสงยูวีหรือที่สภาวะจางสี ( Bleached state) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาวดังรูปที่ 3.97 แสงสามารถส่องผ่านได้ดีในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 450 นาโนเมตร แต่หลังจากรับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีหรือที่สภาวะเปลี่ยนสี (Colored state) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีฟ้าดังรูปที่ 3.97 ค่าการส่องผ่านแสงของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีค่าลดลงอย่างมากในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 450 นาโนเมตร ในขณะที่รูปที่ 3.98 (b) ผงแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่มีค่า pH 5.0 ก่อนการรับแสงยูวีหรือที่สภาวะจางสี (Bleached state) ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาวดังรูปที่ 3.97 แสงสามารถส่องผ่านได้ดีในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 350 นาโนเมตร แต่หลังจากรับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาทีหรือที่สภาวะเปลี่ยนสี (Colored state) ซึ่ง

มีลักษณะเป็นผงสีขาวเช่นเดิม ดังรูปที่ 3.97 ค่าการส่องผ่านแสงของผงแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงน้อยมากในช่วงความยาวคลื่นมากกว่า 350 นาโนเมตร ซึ่งจากการคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นเชิงแสง (Optical density change,  $\Delta OD$ ) ของผงโพลีไดนิทริกออกไซด์และแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกออกไซด์ ก่อนและหลังรับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ที่ความยาวคลื่น 630 นาโนเมตร ดังสมการที่ 2.12 ซึ่งผงโพลีไดนิทริกออกไซด์มีค่า  $\Delta OD$  0.5376 ในขณะที่ผงแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกออกไซด์มีค่า  $\Delta OD$  0.0128



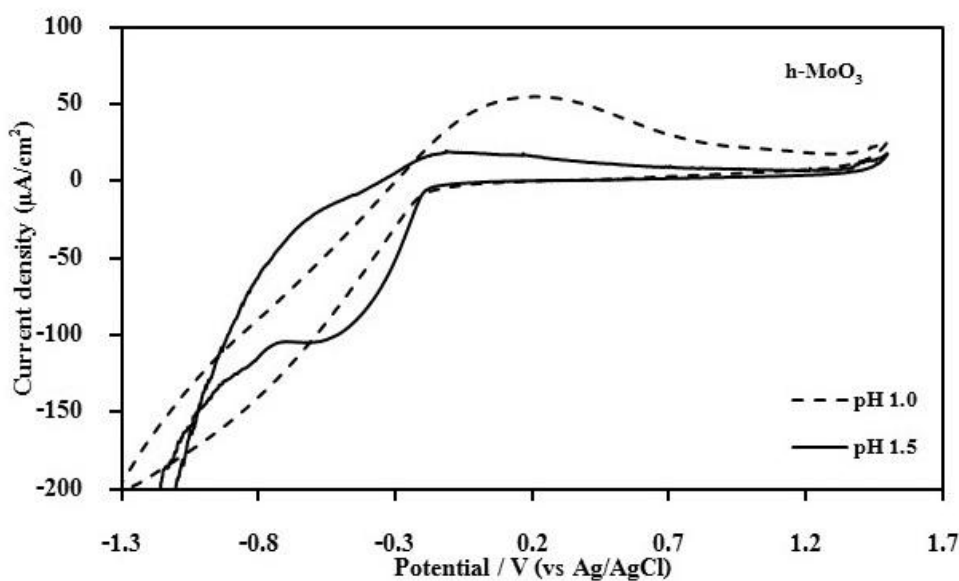
รูปที่ 3.98 ค่าการส่องผ่านแสง (Transmittance) ของแอมโมเนียมโพลีไดนิทริกออกไซด์และโพลีไดนิทริกออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน ก่อนและหลังการรับแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที

#### 7) สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของโพลีไดนิทริกออกไซด์

ในรูปที่ 3.99 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกของผงโพลีไดนิทริกออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 และ pH 1.5 พบว่า ไซคลิกโวลแทมโแกรมของโพลีไดนิทริกออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 แสดงพีคอะโนดิก (Anodic peak) ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.15 V



ในขณะที่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มีค่า pH 1.5 แสดงพีคอะโนดิกที่ศักย์ไฟฟ้า -0.05 V หรือเกิดการเลื่อนไปทางศักย์ที่เป็นลบมากขึ้น เนื่องมาจากปริมาณความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sallard และคณะ (2007) นอกจากนี้ ความหนาแน่นของกระแสที่พีคอะโนดิก (Anodic peak current density) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 และ pH 1.5 มีค่า  $54.8 \mu\text{A cm}^{-2}$  และ  $18.4 \mu\text{A cm}^{-2}$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ความหนาแน่นของกระแสที่พีคอะโนดิกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 มีค่ามากกว่าความหนาแน่นของกระแสที่พีคอะโนดิกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 ถึง 2.97 เท่า ซึ่งหมายความว่า โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 สามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ( $\text{H}_x\text{Mo}^{\text{V}}_x\text{Mo}^{\text{VI}}_{1-x}\text{O}_3$ ) ได้เร็ว ทำให้สีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เปลี่ยนสีได้เร็วกว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 นอกจากนี้ค่าพีคของกระแส (Current peak,  $i_p$ ) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริก สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ( Diffusion coefficient) ของไฮโดรเจนไอออนของอิเล็กโทรไลต์ด้วยสมการของ Randles-Sevcik (Mahajan et al., 2008) ดังสมการที่ 2.13 จากการคำนวณพบว่า สัมประสิทธิ์การแพร่ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 และ pH 1.5 มีค่า  $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  และ  $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแพร่ของไฮโดรเจนไอออน ( $\text{H}^+$ ) เข้าไปยังโครงสร้างของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.0 เพื่อเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีฟ้า เกิดขึ้นได้เร็วกว่าการแพร่ของไฮโดรเจนไอออนไปยังโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่มี pH 1.5 ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) และภาพถ่ายของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆในรูปที่ 3.96 และ 3.97



รูปที่ 3.99 ไซคลิกโวลแทมแกรมของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนด้วยสารละลายที่มีค่า pH ต่างกัน

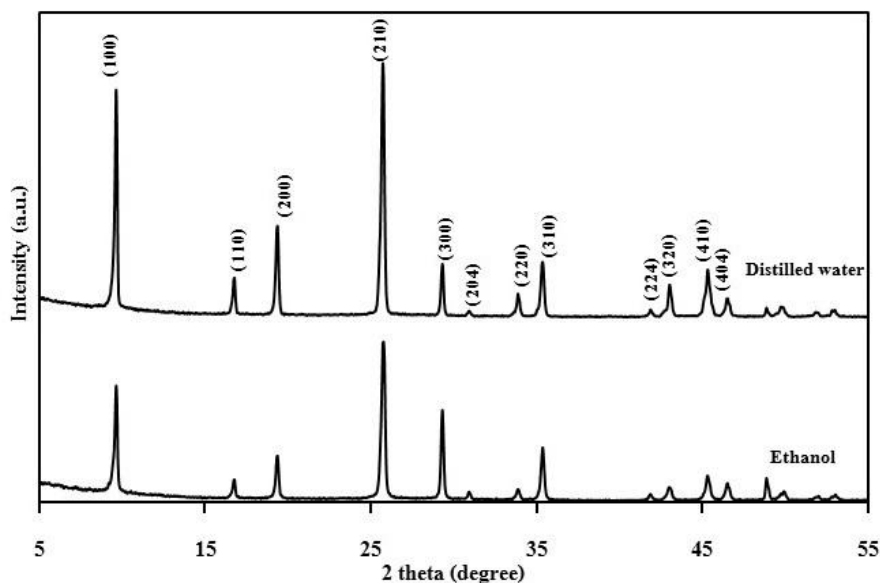
### 3.1.9.3 ชนิดของตัวทำละลาย

#### 1) โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.100 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิด 2 ชนิดที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 65°C คือ น้ำกลั่นและเอทานอล แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 9.69° 16.74° 19.45° 25.80° 29.35° 31.02° 34.06° 35.45° 42.05° 43.10° 45.47° และ 46.61° ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210) (300) (204) (220) (310) (224) (320) (410) และ (404) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) โดยโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย

จากเทคนิค XRD พบว่าความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายมีความสูงของพีค หรือกล่าวคือมีปริมาณความเป็นผลึกมากกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.11 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 พบว่า สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5899 ถึง 10.5933 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.8992 ถึง 14.8994 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4 นอกจากนี้ จากการคำนวณหาขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายมีขนาดผลึก 31.1 นาโนเมตรซึ่งมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 3.100 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

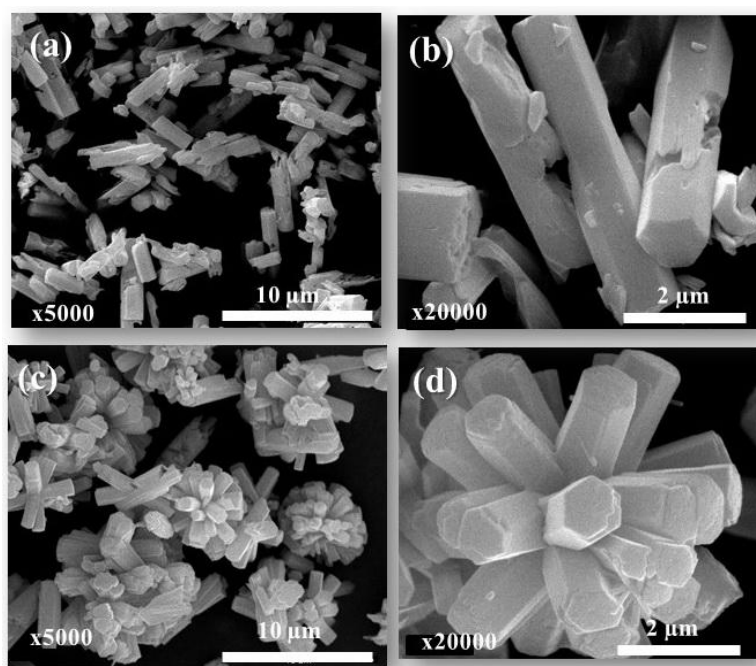
ตารางที่ 3.11 โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

Solvent	Lattice parameters				Crystallite size (nm)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	
Distilled water	10.5899	10.5899	14.8994	1.4069	41.4
Ethanol	10.5933	10.5933	14.8992	1.4064	31.1

## 2) รูปร่างและขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันสองชนิดคือ เอทานอลและน้ำกลั่น ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.101 พบว่า รูปร่างของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย มีลักษณะเป็นแท่ง (Rod-like) ที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม มีพื้นผิวเรียบ โดยเกิดเป็นแท่งหกเหลี่ยมที่ไม่สมบูรณ์ โดยขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ มีความยาว 0.77 - 5.11 ไมโครเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยม 0.82 - 1.36 ไมโครเมตร ในขณะที่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลาย มีรูปร่างเป็นแท่งที่มีหน้าตัดเป็นหกเหลี่ยม โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าตัดหกเหลี่ยม 1.2 ไมโครเมตร ผิวเรียบเช่นเดียวกัน ซึ่งแท่งหกเหลี่ยมที่ได้มีความสมบูรณ์ และเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่คล้ายดอกไม้เพื่อเป็นการลดพลังงานที่ผิว มีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคดอกไม้ 6.6 ไมโครเมตร

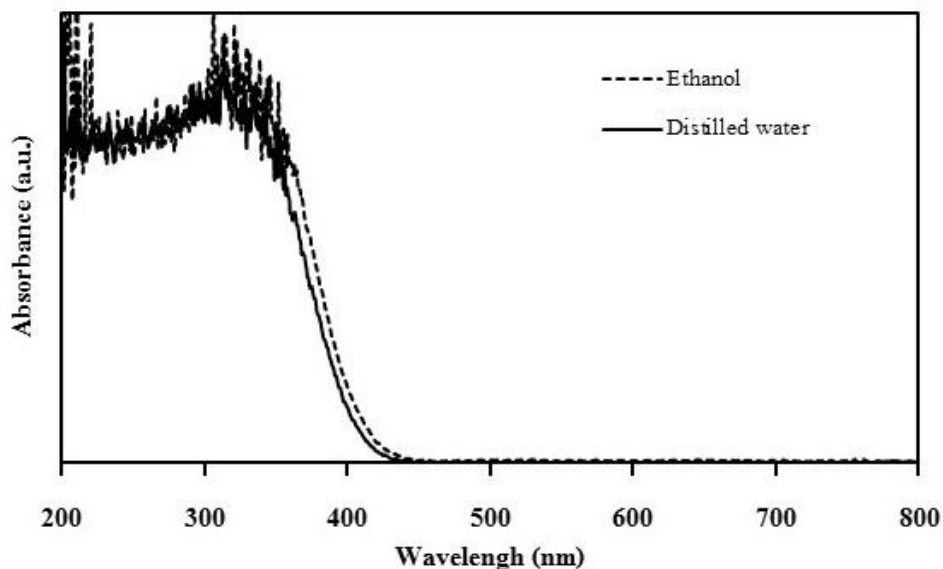
ดังนั้นจะเห็นได้ว่า ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ส่งผลให้ได้โพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปร่าง และขนาดอนุภาคแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเอทานอลเป็นตัวทำละลายได้ แต่มีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 85°C ไม่ใช้สารเพิ่มความเสถียรที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.2 M ดังรูปที่ 3.3 อย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้เห็นได้ว่า ขนาดอนุภาคของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งศึกษาจาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกที่คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์ แสดงให้เห็นว่า แอมโมเนียมโพลีดีนัมออกไซด์และโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็น โครงสร้างหลายผลึก (Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Aimable et al., 2010)



รูปที่ 3.101 ภาพถ่าย SEM ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน (a) (b) น้ำกลั่น และ (c) (d) เอทานอล

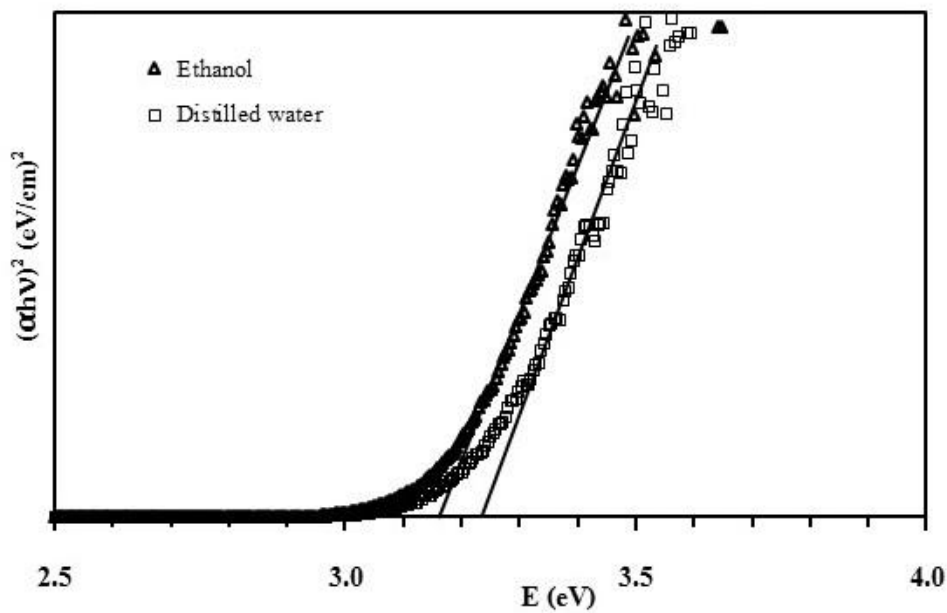
### 3) สมบัติทางแสงของโพลีดีนัมไตรออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันคือ เอทานอลและน้ำกลั่น โดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.102 พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ทั้งเอทานอลและน้ำกลั่น สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift



รูปที่ 3.102 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

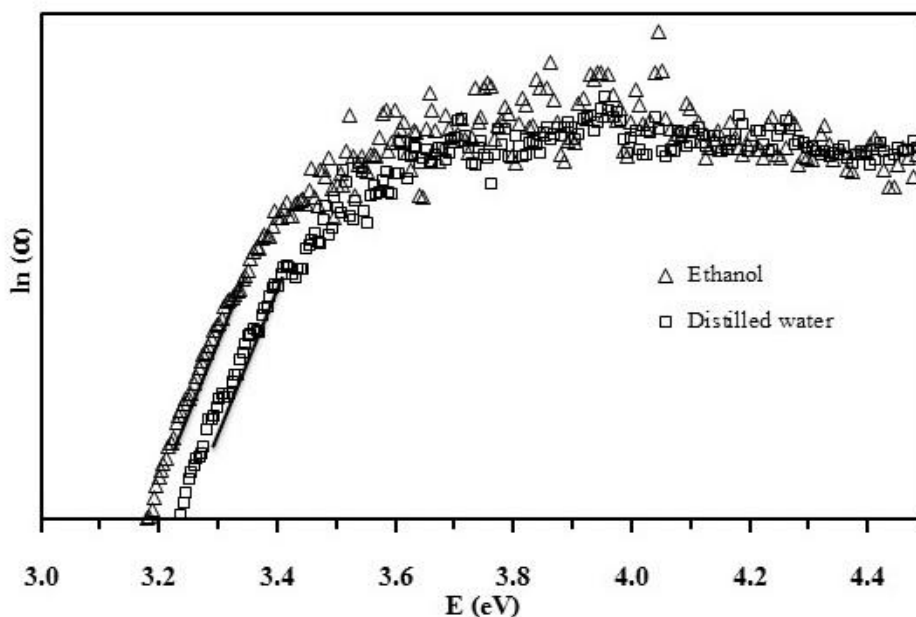
จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน ( Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันคือ เอทานอลและน้ำกลั่น โดยคำนวณได้ตามสมการที่ 3.8 และ 3.9 ในหัวข้อที่ 3.4.6.2 ดังแสดงในรูปที่ 3.103 และตารางที่ 3.12 พบว่า ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายทั้งชนิดมีค่าต่างกันเล็กน้อย คือ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.19 eV ในขณะที่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลาย มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.14 eV ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึก ปริมาณตำหนิในผลึก ความเป็นผลึก และขนาดอนุภาค ซึ่งการคำนวณหาปริมาณตำหนิ (Defect concentration) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ดังสมการที่ 2.10 แสดงในรูปที่ 3.104 และตารางที่ 3.12 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลายมีปริมาณตำหนิในผลึกมากกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย หรือกล่าวคือโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลายมีช่องว่างออกซิเจน ( Oxygen vacancies) ในผลึกมากกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 3.103 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโพลีเมทิลเมทาครอเลตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

ตารางที่ 3.12 ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของโพลีเมทิลเมทาครอเลตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

Solvent	$E_g$ (eV)	Defect concentration
Distilled water	3.19	0.2228
Ethanol	3.14	0.2829



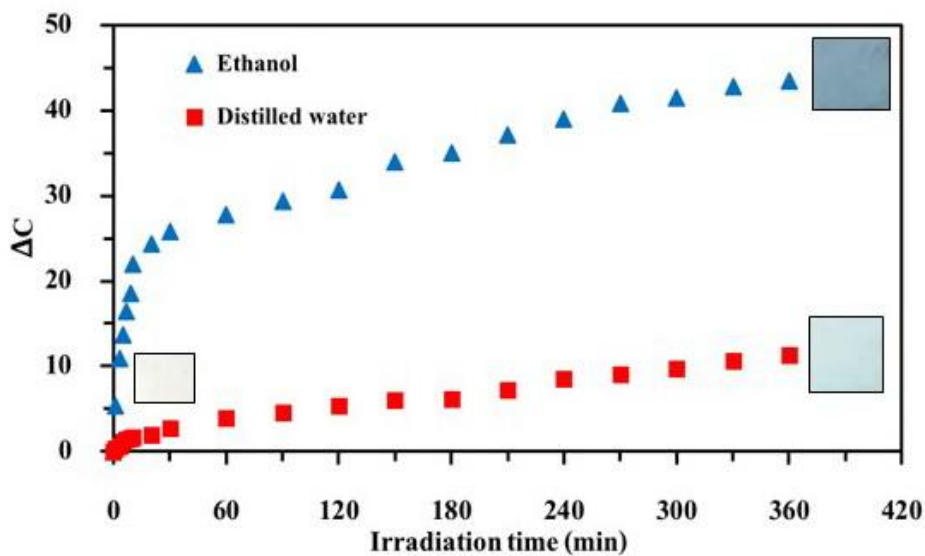
รูปที่ 3.104 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน ( $E$ ) ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน

#### 4) สมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

รูปที่ 3.105 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) และภาพถ่าย ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยใช้เอทานอลและน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย พบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้น หรือจากภาพถ่ายจะเห็นได้ว่า ผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวทำละลายทั้งสองก่อนการฉายแสงยูวี มีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ผงของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นสีฟ้า ทั้งนี้สามารถอธิบายกลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ( $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6 นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าที่เวลาในการฉายแสงเวลาเดียวกัน โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายมีค่าความแตกต่างของสีมากกว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย หรือกล่าวคือโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายสามารถเปลี่ยนสีได้ดีกว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย ซึ่งประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ ปัจจัยแรกคือ ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ซึ่งวัสดุโครมิกจะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีมากน้อยเพียงใด ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก โดยโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายมีความเป็นผลึกน้อยกว่าโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายดังผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 3.100 กล่าวคือวัสดุโครมิกที่มีความเป็นผลึก

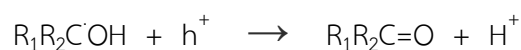
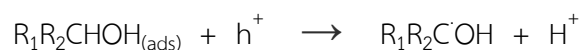
น้อยหรือเป็นอสัณฐาน (Amorphous) สามารถเปลี่ยนสีได้ดีกว่าวัสดุโครมิกที่มีความเป็นผลึกสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gillaspie และคณะ (2010)

ปัจจัยที่สองคือ ปริมาณตำหนิในผลึก โดยโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายมีปริมาณตำหนิมากกว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย ซึ่งกล่าวคือ ปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนที่มาก ส่งผลให้การแพร่ของไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ดังสมการที่ 3.4 เกิดการแพร่ได้ง่าย และทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนโพลีดีนัมบรอนซ์ได้เร็วขึ้น (ดังสมการที่ 3.5)

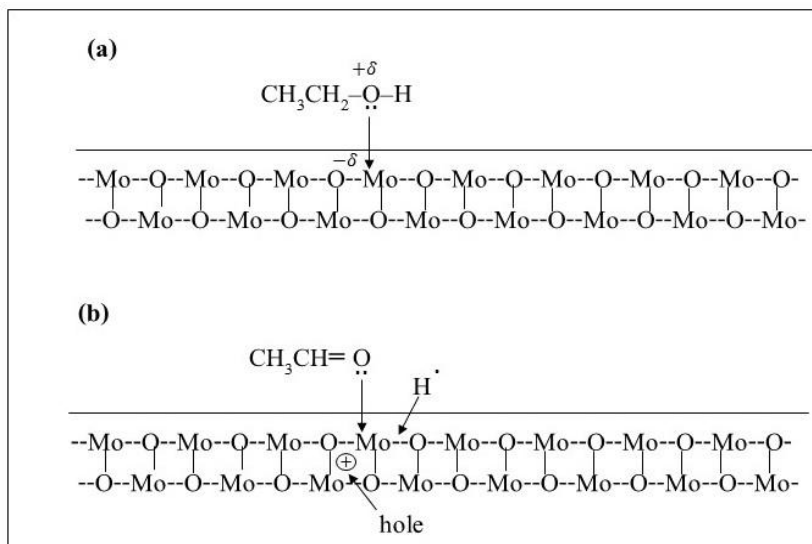


รูปที่ 3.105 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) และภาพถ่ายของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกัน ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ

ปัจจัยที่สามคือ โมเลกุลเอทานอลที่ใช้เกิดการดูดซับบนผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์มาก เนื่องจากขั้นตอนในการสังเคราะห์หลังจากอบแห้งที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดของเอทานอล รวมทั้งกระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่มีขั้นตอนในการเผาแคลไซน์ จึงทำให้โมเลกุลของเอทานอลดูดซับที่ผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์มาก โดยแอลกอฮอล์ที่ถูกดูดซับบนผิวของโพลีดีนัมไตรออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน (Proton donors) แก่โพลีดีนัมไตรออกไซด์ จึงทำให้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกแก่โพลีดีนัมไตรออกไซด์ให้ดีขึ้น ซึ่งอธิบายด้วยสมการเคมีดังต่อไปนี้ และสอดคล้องกับงานวิจัยของ A.I. Gavrilyuk (1999) ซึ่งอธิบายกลไกของฟอร์มาดีไฮด์ ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) เป็นตัวให้โปรตอนแก่ทั้งสแตนไตรออกไซด์







**รูปที่ 3.106** กลไกของเอทานอลที่ช่วยในการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ( a) การดูดซับของเอทานอลบนผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ก่อนฉายแสงยูวี และ (b) การสลายตัวของโมเลกุลเอทานอลที่ดูดซับบนผิวโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ภายใต้การฉายแสงยูวี (Gavrilyuk, 1999)

เมื่อ  $R_1$  และ  $R_2$  คือ H หรือ  $CH_3$  หรือ  $C_2H_5$  เป็นต้น โดยเมื่อโมเลกุลของแอลกอฮอล์ถูกออกซิไดส์ด้วยกระบวนการ Photogenerated ให้เกิดโฮล ( $h^+$ ) ซึ่งทำให้เกิดเรดิคัลที่กลางอะตอมคาร์บอน (C-centered radical) และปล่อยโปรตอนออกมาในเวลาเดียวกัน จากนั้นเรดิคัลที่กลางอะตอมคาร์บอนดังกล่าวเกิดปฏิกิริยากับโฮลทำให้เกิดสารประกอบคีโตน (Ketone) เป็นผลิตภัณฑ์พร้อมทั้งปล่อยโปรตอนออกมาอีกครั้งดังกลไกในรูปที่ 3.106 โดยจำนวนโปรตอนขึ้นอยู่กับปริมาณแอลกอฮอล์ที่ดูดซับบนผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีของ เรดิคัลที่กลางอะตอมคาร์บอน โดยอิเล็กโทรเนกาติวิตีของเรดิคัลแอลกอฮอล์ลดลงตามลำดับดังนี้  $(CH_3)_2CHOH > CH_3CH_2OH > CH_3OH$  ดังนั้นโปรตอนที่ปลดปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาทั้งสองจึงแพร่เข้าไปในโครงผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และช่วยให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์หรือเปลี่ยนเป็นสีฟ้าได้เร็วขึ้น (Gavrilyuk, 1999; He and Yao, 2003)

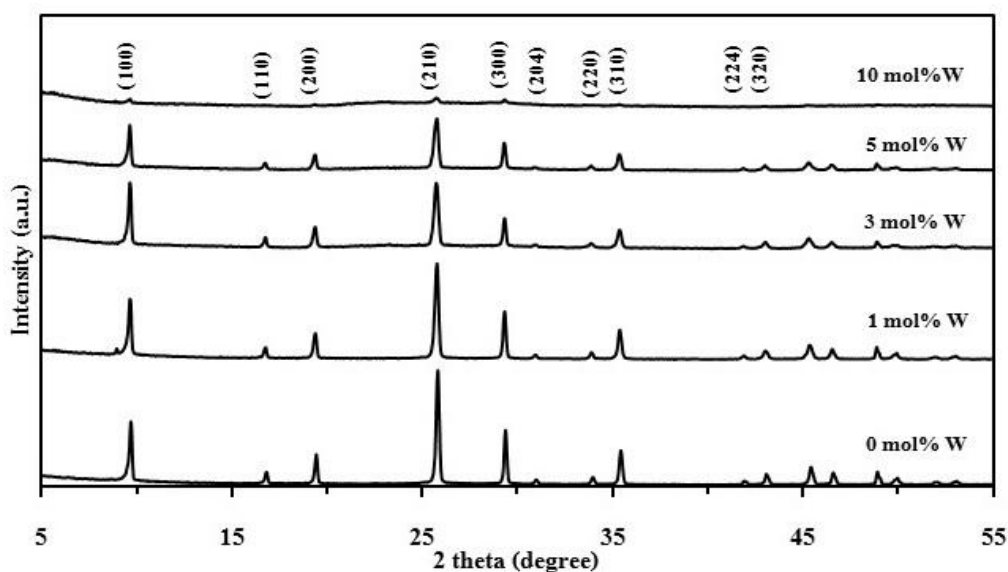
### 3.2 การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทั้งสแตนไตรออกไซด์

#### 3.2.1 โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนไตรออกไซด์ปริมาณ 1-10 mol%

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.107 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนซึ่งเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆคือ 0 1 3 5 และ 10 mol% โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 ที่ความเข้มข้น 4.0 %w/v (PEG400) เป็นสารเพิ่มความเสถียร แสดงตำแหน่งระนาบของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง  $9.69^\circ$   $16.74^\circ$   $19.45^\circ$   $25.80^\circ$   $29.35^\circ$   $31.02^\circ$   $34.06^\circ$   $35.45^\circ$   $42.05^\circ$  และ  $43.10^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (100) (110) (200) (210)

(300) (204) (220) (310) (224) และ (320) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 21-0569 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Molybdenum trioxide,  $\text{MoO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) นอกจากนี้ไม่สามารถแยกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทั้งสแตนที่เจือลงไปโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้ เนื่องจากมีการซ้อนทับกันของตำแหน่งมุม  $2\theta$  เนื่องจากทั้งโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และทั้งสแตนไตรออกไซด์มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่คล้ายกัน [85] ส่วนเมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ ไม่ปรากฏตำแหน่งของสารเจือปน (Impurity) ต่างๆ เช่น โลหะโมลิบดีนัม (Mo) สารประกอบโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_2$ ) และสารเพิ่มความเสถียร

จากการพิจารณาความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ จากความสูงของพีคที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่า ความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่เจือด้วยทั้งสแตน (0 mol% W) มีความสูงของพีคสูงที่สุด หรือกล่าวคือมีปริมาณความเป็นผลึกมากที่สุด และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนปริมาณ (10 mol%) มีความสูงของพีคน้อยที่สุด หรือกล่าวคือมีปริมาณความเป็นผลึกน้อยที่สุด โดยเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณทั้งสแตนซึ่งใช้เป็นสารเจือเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงตามลำดับอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่า การเจือทั้งสแตนลงในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ส่งผลต่อความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paipitak และคณะ (2013) สังเคราะห์ฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่เจือด้วยไทเทเนียม (Ti) และซิงค์ (Zn) ที่ปริมาณ 0 - 20 % ด้วยกระบวนการโซลเจลรวมทั้งศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์พบว่า เมื่อปริมาณไทเทเนียมและปริมาณของซิงค์เพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการแทนที่ของอะตอมของซิงค์ลงในบริเวณของทั้งสแตนไอออน ( $\text{W}^{+6}$ )



รูปที่ 3.107 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ

นอกจากนี้ในตารางที่ 3.13 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ประมาณ 10.5433 ถึง 10.6065 อังสตรอม และค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ประมาณ 14.8898 ถึง 14.8988 อังสตรอม และอัตราส่วนระหว่างด้าน  $c/a$  มีค่าประมาณ 1.4 แสดงว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซะโกเนล โดยเมื่อปริมาณของทั้งสแตนที่ใช้เจือเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับ ในขณะที่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ไม่แตกต่างกัน ดังนั้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $b$  ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ขึ้นอยู่กับปริมาณทั้งสแตนที่ใช้เป็นสารเจือ เนื่องจากวัสดุขนาดเล็กระดับนาโนเป็นวัสดุที่มีพื้นผิวจำเพาะมากและมีพลังงานของระบบสูง ดังนั้นจึงเกิดการผ่อนคลาย (Relaxation) ในโครงสร้างผลึกขึ้นเช่น การขยายตัว (Expansion) และการหดตัว (Contraction) ของแลตทิซในโครงสร้างผลึก เพื่อเพิ่มความเสถียรในระบบ โดยการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกหรือแลตทิซพารามิเตอร์ขึ้นอยู่กับรัศมีไอออนิก (Ionic radius) (Suwanboon and Amornpitoksuk, 2011) นอกจากนี้เมื่อเจือโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยทั้งสแตนในปริมาณ 10 mol% ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ไม่สามารถหาค่าได้ เนื่องจากมีปริมาณความเป็นผลึกน้อยมาก

จากการวิเคราะห์พบว่า ทั้งสแตนที่เจือลงในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ โดยอะตอมของทั้งสแตนในสารเจือทำหน้าที่เป็นอะตอมของตัวถูกละลาย ในขณะที่โมลิบดีนัมทำหน้าที่เป็นอะตอมของตัวทำละลาย เกิดเป็นสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution) ซึ่งเกิดจากอะตอมของธาตุ 2 ชนิดได้แก่ อะตอมของตัวทำละลาย (Solvent atoms) และอะตอมของตัวถูกละลาย (Solute atoms) โดยที่อะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลายในโครงสร้างผลึก ทำให้ผลึกเกิดการเสียรูป แต่โครงสร้างผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้ได้ก็ต่อเมื่อ (Suwanboon et al., 2013)

1. ความแตกต่างของรัศมีไอออนิก (Ionic radius) ของอะตอมของตัวทำละลายและอะตอมของตัวถูกละลายต้องต่างกันไม่เกิน 15%
2. โครงสร้างผลึกของอะตอมของตัวทำละลายและอะตอมของตัวถูกละลายต้องเหมือนกัน
3. ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electron negativity, E.N.) ของอะตอมของตัวถูกละลายใกล้เคียงกับอะตอมของตัวทำละลาย
4. อะตอมของตัวทำละลายและอะตอมของตัวถูกละลายต้องมีค่าเวเลนซ์เท่ากัน

ในขณะที่สารละลายของแข็งแบบแทรก (Interstitial Solid Solution) เกิดจากการที่อะตอมของตัวถูกละลายแทรกตัวอยู่ระหว่างอะตอมของตัวทำละลาย โดยปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อขนาดอะตอมของตัวถูกละลายเล็กกว่าขนาดอะตอมของตัวทำละลาย และส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์เกิดการหดตัวเล็กน้อย (Suwanboon et al., 2013)

เนื่องจากในที่นี้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ( $\text{MoO}_3$ ) ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งมีค่าเวเลนซ์  $\text{Mo}^{+6}$  มีรัศมีไอออนิก 0.59 อังสตรอม ส่วนอะตอมของทังสเตน ( $\text{W}^{+6}$ ) ซึ่งเป็นสารเจือ มีรัศมีไอออนิก 0.60 อังสตรอม (Takeda et al., 1999; Phuruangrat et al., 2016) โดยทั้งอะตอมของตัวทำละลายและอะตอมของตัวถูกละลายใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีของอะตอมของตัวทำละลายและอะตอมของตัวถูกละลายใกล้เคียงกัน คือ โมลิบดีนัมมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี 1.8 ในขณะที่ทังสเตนมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี 1.7 (Hein and Arena, 2010) ซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขในการเกิดแบบสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution)

**ตารางที่ 3.13** โครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ

W content (mol%)	Crystallite size (nm)	Lattice Parameter			Lattice strain
		a (Å)	c (Å)	c/a	
0	42.0	10.5433	14.8898	1.4122	0.1843
1	42.3	10.5916	14.8988	1.4066	0.1843
3	39.0	10.5953	14.8982	1.4061	0.1896
5	36.8	10.6065	14.8982	1.4046	0.2271
10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

จากการคำนวณหาค่าขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.3 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่โดยเจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ ดังตารางที่ 3.13 มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 42.3 - 36.8 นาโนเมตร โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่เจือ (0 mol%) และเจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 1 mol% มีขนาดผลึกใหญ่สุดคือ 42 นาโนเมตร ในขณะที่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือทังสเตนในปริมาณ 5 mol% มีขนาดผลึก 36.8 นาโนเมตร ส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือทังสเตนในปริมาณ 10 mol% ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากมีปริมาณความเป็นผลึกน้อยมาก ดังนั้นจึงเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณของทังสเตนซึ่งใช้เป็นสารเจือเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีขนาดลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องมาจากซีเนอร์พินนิง (Zener pinning) (Suwanboon et al., 2013) ซึ่งเป็นกลไกการป้องกันการโตของเกรนหรือเกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรน โดยเกิดจากอิทธิพลของการฝัง (Pinning) ของอนุภาคของเฟสที่สองหรือในที่นี้คืออนุภาคของสารเจือ เมื่อขอบเกรนเคลื่อนที่ชนอนุภาคของเฟสที่สองซึ่งทำหน้าที่กีดขวาง จะเกิดแรงหน่วง (Retarding force) ทำให้ไม่เกิดการโตขึ้น การเคลื่อนที่ของขอบเกรนเป็นสัดส่วนกับความยาวของขอบเกรนที่สัมผัสกับสิ่งกีดขวาง โดยแรงหน่วงสูงสุดที่เกิดจากอนุภาคเพียงหนึ่งอนุภาคต่อการขัดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรนมีค่าเท่ากับ (ส. สุวรรณบุรณ์, 2555)

$$F_{\max} = \pi r_p \gamma_b$$

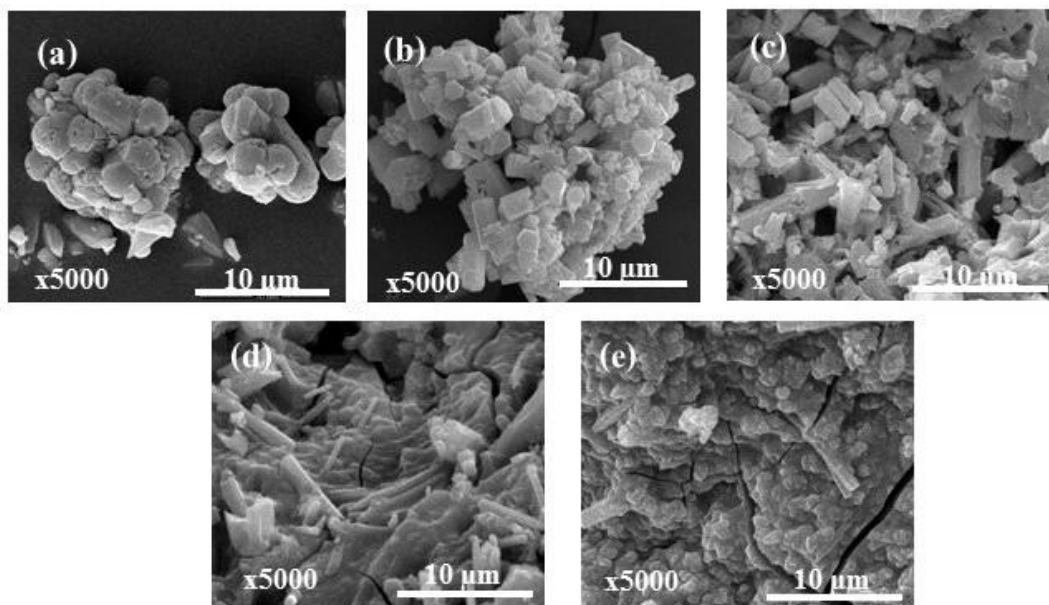
เมื่อ  $\gamma_b$  คือพลังงานที่ขอบเกรน และ  $r_p$  คือรัศมีของสิ่งกีดขวาง

จากตารางที่ 4.13 แสดงความเครียดของผลึก (Lattice strain) ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 2.4 พบว่าเมื่อปริมาณทั้งสแตนท์ที่เจือเพิ่มมากขึ้น ความเครียดในโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับ เนื่องจากพลังงานในระบบที่สูงขึ้น โดยความบกพร่อง (Lattice imperfection) ต่างๆ ในผลึก ตัวอย่างเช่น ดิสโลเคชัน (Dislocation) ช่องว่าง (Vacancies) การแทรก (Interstitials) การแทนที่ (Substitutional) และตำหนิชนิดอื่นๆ เช่น Stacking faults และ Twins ล้วนทำให้เกิดความเครียดในผลึกเพิ่มขึ้นทั้งสิ้น (Suwanboon et al., 2011) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เมื่อความเครียดในผลึกเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปริมาณตำหนิ (Defect concentration) ในผลึกเพิ่มขึ้นด้วย (Suwanboon and Amornpitoksuk, 2011)

### 3.2.2 รูปร่างและขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือด้วยทั้งสแตนท์ปริมาณ 1-10 mol%

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนท์ปริมาณต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 3.108 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยทั้งสแตนท์มีลักษณะเป็นทรงกลมเกาะกันคล้ายพวงองุ่น (Grape like) ดังรูปที่ 4.108 (a) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปร่างพวงองุ่นขนาด 7.5 ไมโครเมตร แต่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนท์ปริมาณ 1 - 3 mol% มีรูปร่างอนุภาคทั้งที่เป็นแท่ง และรูปร่างที่ไม่แน่นอนรวมกัน โดยมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอ (Heterogeneous size distribution) เมื่อปริมาณของทั้งสแตนท์ที่เจือลงในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 5 - 10 mol% ดังรูปที่ 3.108 (d) และ (e) รูปร่างอนุภาคที่เป็นผลึกและรูปร่างแท่งของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง และเกิดเป็นอนุภาครูปร่างกลมขนาดเล็กเกาะกันอย่างหนาแน่นจนมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณทั้งสแตนท์ที่เจือลงไปโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงจากการแทนที่ของอะตอมทั้งสแตนท์ในโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ดังการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ในรูปที่ 3.107 และตารางที่ 3.13 เมื่อปริมาณความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลง หรือมีเกรนขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น เกรนขนาดเล็กของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จึงเกิดการรวมตัวแบบ Coalescence ขึ้น (Li et al., 2014) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paipitak และคณะ (2013) ได้สังเคราะห์ฟิล์มทั้งสแตนท์ไตรออกไซด์ที่เจือด้วยไทเทเนียม (Ti) และซิงค์ (Zn) ที่ปริมาณ 0 - 20 % ด้วยกระบวนการโซลเจล พบว่า เมื่อปริมาณไทเทเนียมและปริมาณของซิงค์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดอนุภาคหรือขนาดเกรนของทั้งสแตนท์-ไตรออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด อันเนื่องจากการแทนที่ของอะตอมของซิงค์ลงในบริเวณของทั้งสแตนท์ไอออน ( $W^{+6}$ ) นอกจากนั้นเห็นได้ว่า ขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งศึกษาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่คำนวณได้จากสมการของเซอร์เรอร์แสดงให้เห็น

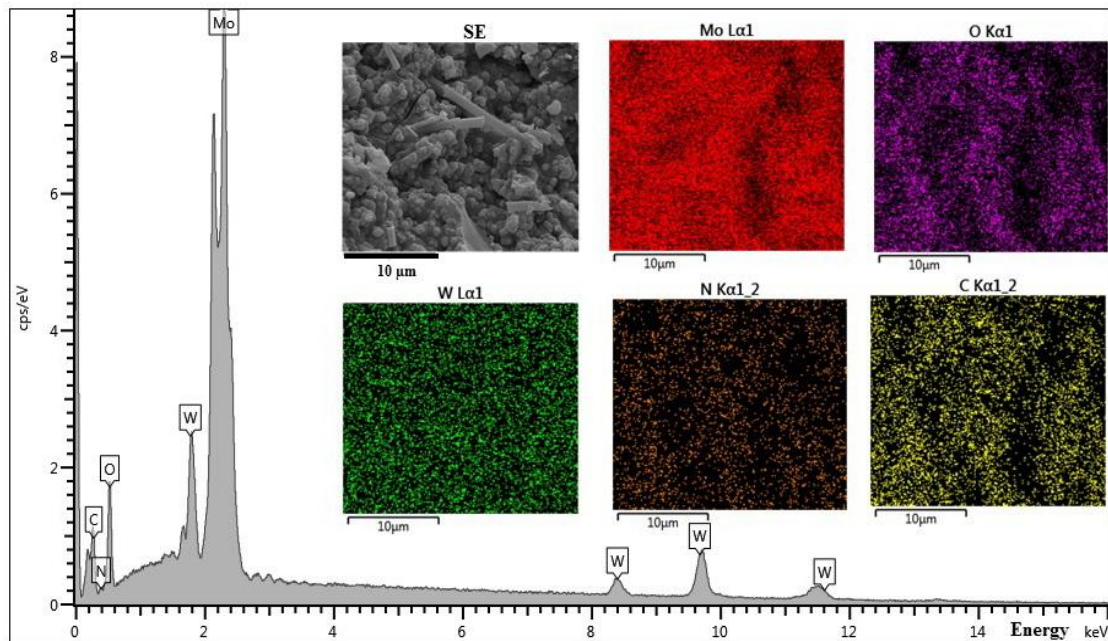
ว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นโครงสร้างหลายผลึก ( Polycrystalline) ซึ่งประกอบด้วยผลึกเล็กๆเป็นจำนวนมาก (Aimable et al., 2011)



รูปที่ 3.108 ภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ ( a) 0 mol% (b) 1 mol% (c) 3 mol% (d) 5 mol% และ (e) 10 mol%

### 3.2.3 การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือด้วยทังสเตนไตรออกไซด์ปริมาณ 10 mol%

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนปริมาณ 10 mol% ด้วยเทคนิค EDS X-ray mapping ดังรูปที่ 3.109 จากกราฟแสดงพลังงานของธาตุต่างๆ ได้แก่ โมลิบดีนัม (Mo) ออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ( $\text{MoO}_3$ ) นอกจากนี้ยังปรากฏธาตุทังสเตน (W) ซึ่งเป็นธาตุที่ใช้ในการเจือลงในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ รวมทั้งยังปรากฏพลังงานของธาตุคาร์บอน (C) ซึ่งมาจาก พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียร และปรากฏธาตุไนโตรเจน (N) ซึ่งอาจมาจากแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ รวมทั้งมาจากแอมโมเนียมพาราทังสเตตที่เป็นสารตั้งต้นของทังสเตนที่ใช้เป็นสารเจือ และยังคงค้างอยู่ในระบบอีกด้วย ซึ่งจากภาพถ่าย SEM ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนปริมาณ 10 mol% จะเห็นได้ว่ามีรูปร่างอนุภาคเกิดขึ้น 2 ลักษณะคือ รูปร่างอนุภาคที่เป็นแท่ง และรูปร่างอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งจากการถ่ายภาพด้วยการแสดงโหมดการกระจายตัวของธาตุต่างๆ โดยเฉพาะธาตุโมลิบดีนัมซึ่งมาจากโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (สีแดง) และธาตุทังสเตนที่ใช้เป็นสารเจือ (สีเขียว) ต่างกระจายตัวได้อย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นแสดงได้ว่าอนุภาคที่เป็นแท่งและเป็นทรงกลม ต่างก็เป็นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตน ไม่ได้มีการแตกเฟสกันแต่อย่างใด รวมทั้งการกระจายตัวของสารเจือเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

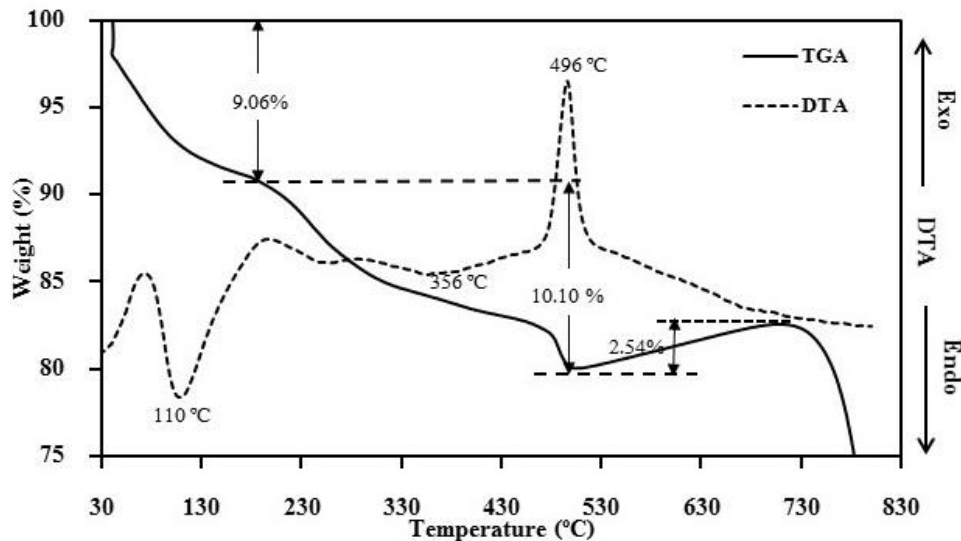


รูปที่ 3.109 EDS mapping ลักษณะการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol%

### 3.2.4 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties) ของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนไตรออกไซด์ในปริมาณ 10 mol%

รูปที่ 3.110 เป็นการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนในปริมาณ 10 mol% และได้เผาแคลไซน์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) จากเทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า โพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีช่วงที่เกิดการสลายตัวหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 4 ช่วงคือ ช่วงแรกในช่วงอุณหภูมิ 30 - 200°C น้ำหนักของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ลดลง 9.06% ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ (ซึ่งจากเทอร์โมแกรมที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA จะเกิดการดูดความร้อนขึ้นมากที่สุดที่อุณหภูมิ 110°C) ในช่วงที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 200 - 500°C น้ำหนักของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ลดลง 10.10% เป็นเกิดการสลายตัวสารประกอบอินทรีย์ คือเป็นช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารประกอบแอมโมเนียมเฮปตะโพลีเดตที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ (Mann and Khulbe, 1975; Manukyan et al., 2011) และสารประกอบแอมโมเนียมพาราทังสเตตที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของทังสเตนที่ใช้เป็นสารเจือ ซึ่งตกค้างหรือยังเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ (Ouf et al., 2011) และเป็นการสลายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG) ซึ่งมีอุณหภูมิในการสลายตัวที่ 345°C (Wang et al., 2003) โดยสอดคล้องกับ EDS mapping ลักษณะการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโพลีดีนเอ็มไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol% ในรูปที่ 3.108 นอกจากนี้ยังเกิดกระบวนการเกิดผลึก (Crystallization process) (Hariharan et al., 2011) ซึ่งจากเทอร์โมแกรมที่

วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DTA พบว่า ที่อุณหภูมิ 492°C เกิดการคายความร้อน (Exothermic) ของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ขึ้น ซึ่งเกิดการจากเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์จากโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเป็นโครงสร้างออร์โธโรมบิก โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอะตอม (Mobility) เกิดขึ้นได้ง่ายจากความร้อน ทำให้เกิดผลึกใหม่เกิดขึ้น (Re-crystallization) และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ตามมา



รูปที่ 3.110 TGA และ DTA เทอร์โมแกรมของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol%

จากงานวิจัยของ Chithambararaj และ Bose (2011) พบว่า จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยเทคนิค DTA อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 430°C ซึ่งเมื่อเทียบกับผลการทดลองนี้ อุณหภูมิในการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกสูงกว่าในงานวิจัยของ Chithambararaj และ Bose (2011) ทั้งนี้เนื่องจากทังสเตนซึ่งเป็นสารเจือ อาจมีการคายความร้อนเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นทังสเตนไตรออกไซด์ ทำให้อุณหภูมิในการคายความร้อนจึงสูงกว่าปกติ (Priya et al., 2014) ในช่วงที่ 3 ที่อุณหภูมิ 500-700°C น้ำหนักของโพลิบดีนัมไตร-ออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย 2.54% เนื่องมาจากการเข้าไปของออกซิเจน (Oxygen uptake) ในโครงสร้างผลึกของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Bai et al., 2012) และช่วงสุดท้ายในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 700°C น้ำหนักของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ทำให้เกิดการระเหิด (Sublimation) ของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Farias et al., 2003)

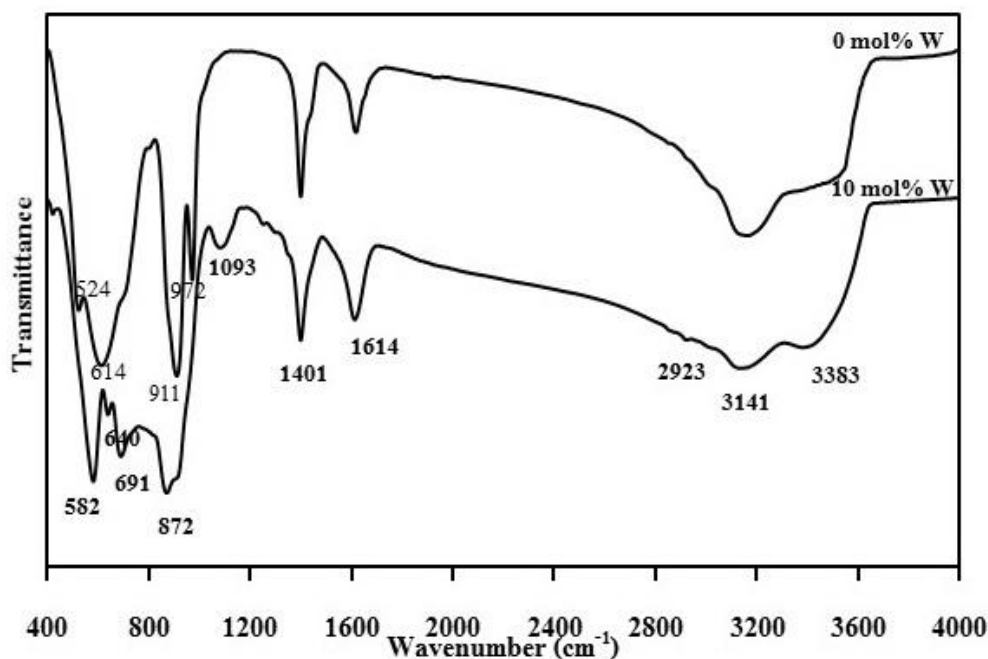
### 3.2.5 หมู่ฟังก์ชันของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทังสเตนไตรออกไซด์ปริมาณ 1 - 10 mol%

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่ไม่เจือ (0 mol%) และที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 10 mol% ด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 400 - 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.111 พบว่า ทุกสเปกตรัมจะแสดงสเปกตรัมที่มีเลขคลื่นประมาณ 3,383  $\text{cm}^{-1}$  และ 1,614  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และการงอ (Bending) ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group, -OH)



ตามลำดับ เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่พื้นผิวของผงโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (Song et al., 2007) และมาจากปลายของสายโซ่โมเลกุลในพอลิ-เอทิลีนไกลคอล (Cholan et al., 2014) ที่เลขคลื่น  $2,923\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,401\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน -CH แบบยืดหดและแบบงอในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (Chieng et al., 2013) ตามลำดับ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $972\text{ cm}^{-1}$  แสดงหมู่ฟังก์ชัน C-O ที่อยู่บริเวณปลายของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีน (Chieng et al., 2013) (ซึ่งตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนทับกับหมู่ฟังก์ชัน Mo=O ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถเกิดอันตรกิริยา (Interact) กับไอออนของโลหะได้ในระดับโมเลกุลได้ (Cholan et al., 2014) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $3,141\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,401\text{ cm}^{-1}$  ยังแสดงถึงการสั่นแบบยืดหดและการงอตามลำดับของหมู่ N-H ของแอมโมเนียมไอออน ( $\text{NH}_4^+$ ) ซึ่งมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ตกค้างในระบบคือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต เตตระไฮเดรต  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Chithambaraj and Bose, 2011) รวมทั้งสารประกอบแอมโมเนียมพาราทังสเตตที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของทั้งสแตนที่ใช้เป็นสารเจือ ( $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Hunyadi et al., 2014) ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนปริมาณ 10 mol% ด้วยเทคนิค EDS X-ray mapping ดังรูปที่ 3.109 และการศึกษาสมบัติทางความร้อนของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เจือทั้งสแตนในปริมาณ 10 mol% ด้วยเทคนิค TGA และเทคนิค DTA ดังรูปที่ 3.110

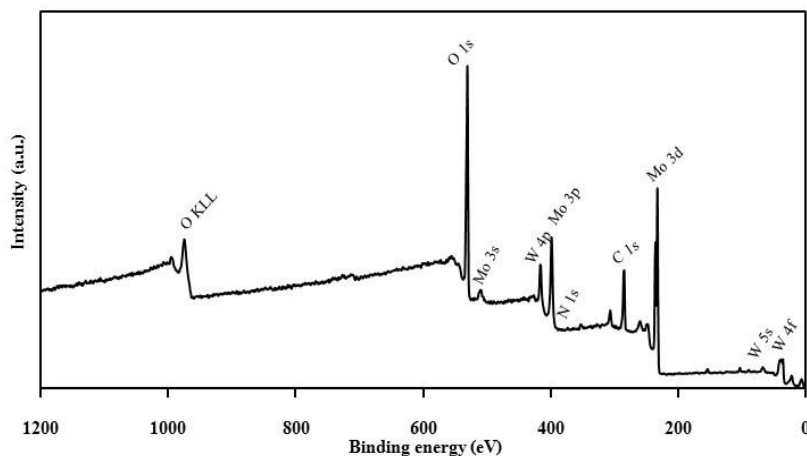
นอกจากนั้นหมู่ฟังก์ชันของโลหะออกไซด์มักจะปรากฏในตำแหน่งความยาวคลื่นต่ำกว่า  $1,000\text{ cm}^{-1}$  โดยบางตำแหน่งเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์และทั้งสแตนไดรอกไซด์เกิดการซ้อนทับกัน เนื่องจากโลหะออกไซด์ทั้งสองชนิดมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีคล้ายกัน ที่ ตำแหน่งเลขคลื่น  $524 - 691\text{ cm}^{-1}$  รวมทั้ง  $872\text{ cm}^{-1}$  แสดงทั้งหมู่ฟังก์ชัน Mo-O ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดและหมู่ฟังก์ชัน O-W-O ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดเช่นกัน (Prabhu et al., 2013; Vijayalakshmi et al., 2003) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $911 - 1,093\text{ cm}^{-1}$  ปรากฏตำแหน่งของพันธะคู่ Mo=O ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์แบบการสั่นแบบยืดหดและการงอ รวมทั้งเป็นตำแหน่งของพันธะคู่ของ W=O จากทั้งสแตนที่เจือลงไปโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (Prabhu et al., 2013; Judeinstein and Livage, 1991)



รูปที่ 3.111 FT-IR สเปกตรัมของโมลิบดินิมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างกัน

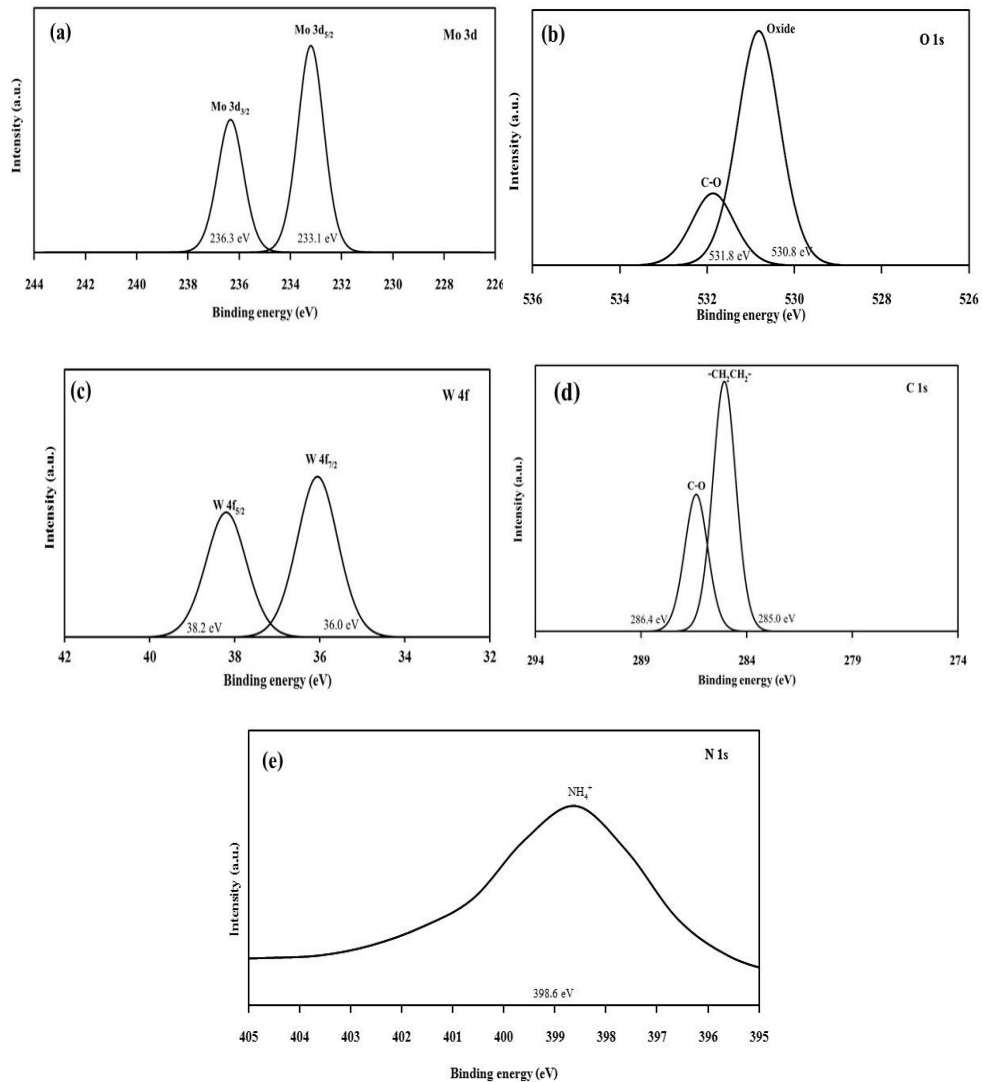
### 3.2.6 องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของโมลิบดินิมไตรออกไซด์เจือทังสเทนไตรออกไซด์ปริมาณ 1 - 10 mol%

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XPS ของโมลิบดินิมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอน เจือด้วยทังสเทนปริมาณ 10 mol% และไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.112 XPS สเปกตรัมแบบ Survey แสดงสเปกตรัมของธาตุองค์ประกอบ ระดับชั้นพลังงานและออร์บิทัลต่างๆ ได้แก่ W4f W5s Mo3d N1s C1s Mo3p W4p Mo3s O1s และ O<sub>KLL</sub> โดยในรูปที่ 3.113 แสดง XPS สเปกตรัมแบบ High resolution ของโมลิบดินิมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนที่ปริมาณ 10 mol% พบว่าสเปกตรัมของ Mo3d (รูปที่ 4.113 (a)) เกิดสปินของออร์บิทัล (Spin-orbital) 3/2 และ 5/2 โดยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่ 233.1 eV เป็นตำแหน่งของ Mo3d<sub>5/2</sub> และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 236.3 eV เป็นตำแหน่งของ Mo3d<sub>3/2</sub> ซึ่งจากสเปกตรัมในตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ เป็นโมลิบดินิมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น Mo<sup>+6</sup> หรือแสดงถึงการเกิดเป็นสารประกอบ MoO<sub>3</sub> โดยไม่ปรากฏตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่แสดงถึงโมลิบดินิมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น Mo<sup>+4</sup> และ Mo<sup>+5</sup> นอกจากนั้นจากสเปกตรัม O1s ดังรูปที่ 3.113 (b) ปรากฏลักษณะของสเปกตรัมสองตำแหน่งคือ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 530.8 eV และ 531.8 eV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงไอออนของ O<sup>-2</sup> ในโครงสร้างผลึกของโมลิบดินิมไตรออกไซด์และออกซิเจนที่ปนเปื้อนมาในรูปของ C-O หรือ O=C-O ตามลำดับ (Li et al., 2003; Bai et al., 2012)



รูปที่ 3.112 XPS สเปกตรัมแบบ Survey ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทน ไตรออกไซด์ที่ปริมาณ 10 mol%

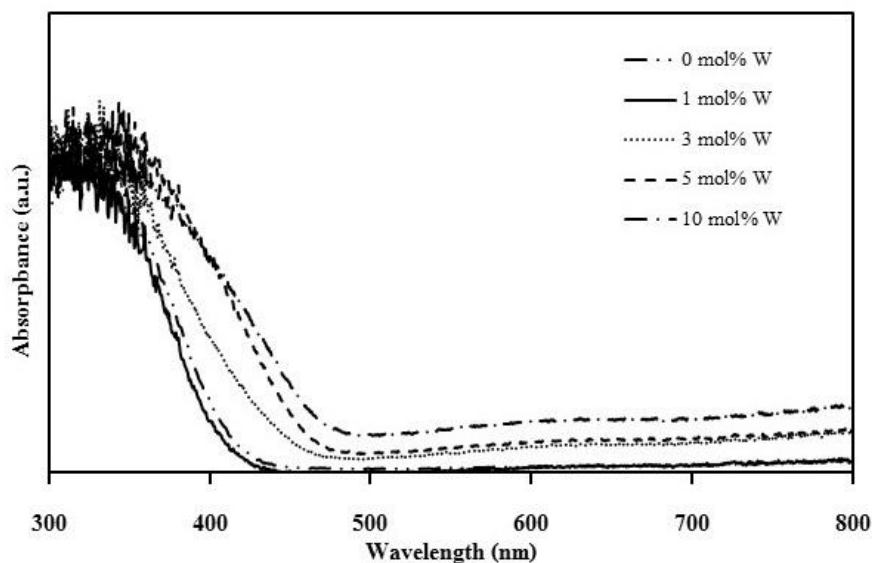
ส่วนในสเปกตรัมของ W4f ในรูปที่ 3.113 (c) เกิดสปีนของออร์บิทัล 5/2 และ 7/2 โดยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่ 38.2 eV เป็นตำแหน่งของ  $W4f_{5/2}$  และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 36.0 eV เป็นตำแหน่งของ  $W4f_{7/2}$  ซึ่งจากสเปกตรัมในตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าทังสเทนไตรออกไซด์ที่เจือลงไปโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีเลขออกซิเดชันเป็น  $W^{+6}$  โดยไม่ปรากฏตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่แสดงถึงทังสเทนที่มีเลขออกซิเดชันเป็น  $W^{+5}$  (Bertus et al., 2013) จากการทดลองจะเห็นได้ว่าทั้งอะตอมของโมลิบดีนัมและอะตอมทังสเทน ต่างก็มีค่าเวเลนซ์เป็น +6 ( $Mo^{+6}$  และ  $W^{+6}$ ) ซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขในการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Substitutional solid solution) ส่วนในสเปกตรัมของ C1s ในรูปที่ 3.113 (d) แสดงตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 285.0 eV และ 286.4 eV ซึ่งมาจาก  $-CH_2-CH_2-$  และ C-O จากพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 400 (PEG400) ที่ตกค้างในระบบและไฮโดรคาร์บอนที่ปนเปื้อนที่พื้นผิวของสารตัวอย่างตามลำดับ (Buono-Core et al., 2010; Swiatowska-Mrowiecka et al., 2008) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DTA กล่าวคือ เนื่องจากตัวอย่างโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทนที่ปริมาณ 10 mol% ที่สังเคราะห์ได้ ไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ยังคงมีสารเพิ่มความเสถียรตกค้างในระบบ นอกจากนี้ในรูปที่ 3.113 (e) แสดงสเปกตรัมของ N1s ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 398.6 eV เป็นตำแหน่งของอะตอมของไนโตรเจนที่อยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออน ( $NH_4^+$ ) ซึ่งมาจากสารตั้งต้นแอมโมเนียมโมลิบเดต เติตระไฮเดรตที่ใช้ในการสังเคราะห์และยังคงตกค้างในระบบ (An et al., 2013)



รูปที่ 3.113 XPS สเปกตรัมแบบ High resolution ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่ปริมาณ 10 mol% (a) Mo3d (b) O1s (c) W4f (d) C1s และ (e) N1s

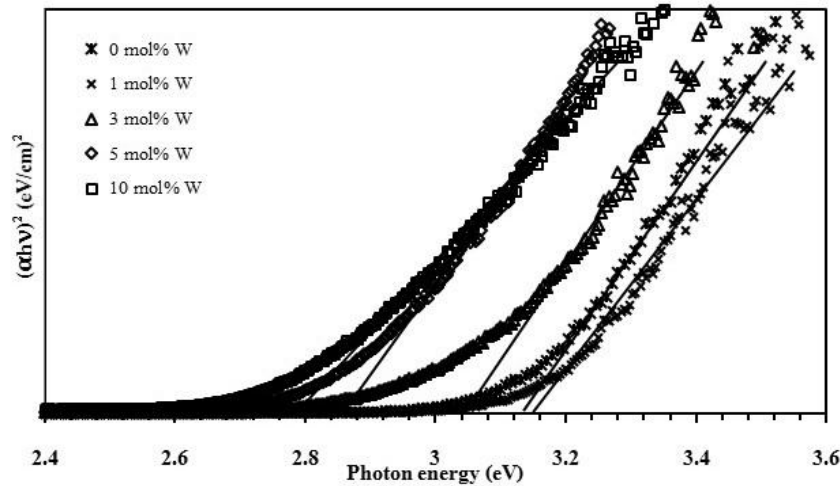
### 3.2.7 สมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทั้งสแตนไดรอกไซด์ปริมาณ 1 - 10 mol%

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยการเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆคือ 1 - 10 mol% โดยเทคนิค UV-VIS Diffuse Reflectance spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.114 พบว่า สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยการเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ สามารถดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงที่มองเห็น (Visible light) หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 500 นาโนเมตร โดยเมื่อปริมาณทั้งสแตนซึ่งใช้เป็นสารเจือเพิ่มขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัมไตร - ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีแนวโน้มเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นหรือที่เรียกว่า Red shift

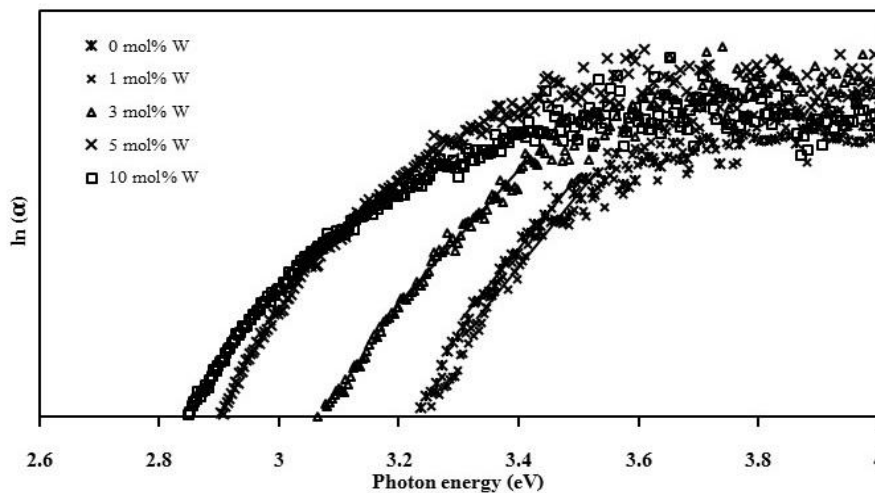


รูปที่ 3.114 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ( Absorbance) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทน ไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ

จากการคำนวณหาช่องว่างพลังงาน ( Band gap energy) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยการเจือด้วยทังสเทน ไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆคือ 1 - 10 mol% โดยคำนวณได้ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 ดังแสดงในรูปที่ -115 และตารางที่ -14 พบว่า ช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.17 3.16 3.04 2.85 และ 2.78 eV เมื่อใช้ทังสเทนไตรออกไซด์ซึ่งเป็นสารเจือในปริมาณ 0 1 3 5 และ 10 mol% ตามลำดับ หรือกล่าวได้ว่า เมื่อปริมาณทังสเทน ไตรออกไซด์ ที่ใช้เจือเพิ่มขึ้น ส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องมาจากความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตร -ออกไซด์ กล่าวคือเมื่อความเป็นผลึกลดลง แถบช่องว่างพลังงานของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Ivanova et al., 2005) ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 4.107 นอกจากนี้ค่าแถบช่องว่างพลังงานยังขึ้นอยู่กับปริมาณตำหนิในผลึก ขนาดผลึก รูปร่างอนุภาคขนาดอนุภาคและการฟอร์มตัวของสารเจืออีกด้วย (Ratana et al., 2009; Wongkrua et al., 2013; Buono-Core et al., 2010; Suwanboon et al., 2013) ซึ่งการคำนวณหาปริมาณตำหนิหรือ Defect concentration ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนโดยการเจือด้วยทังสเทนไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆคือ 1 - 10 mol% ดังสมการที่ 3.10 แสดงในรูปที่ 3.116 และตารางที่ 3.14 พบว่า เมื่อปริมาณทังสเทนที่ใช้เจือเพิ่มขึ้นโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 3.115 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วย ทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 3.116 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับพลังงานโฟตอน (E) ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วย ทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ

### 3.2.8 สมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เจือทั้งสแตนไตรออกไซด์ปริมาณ 1-10 mol%

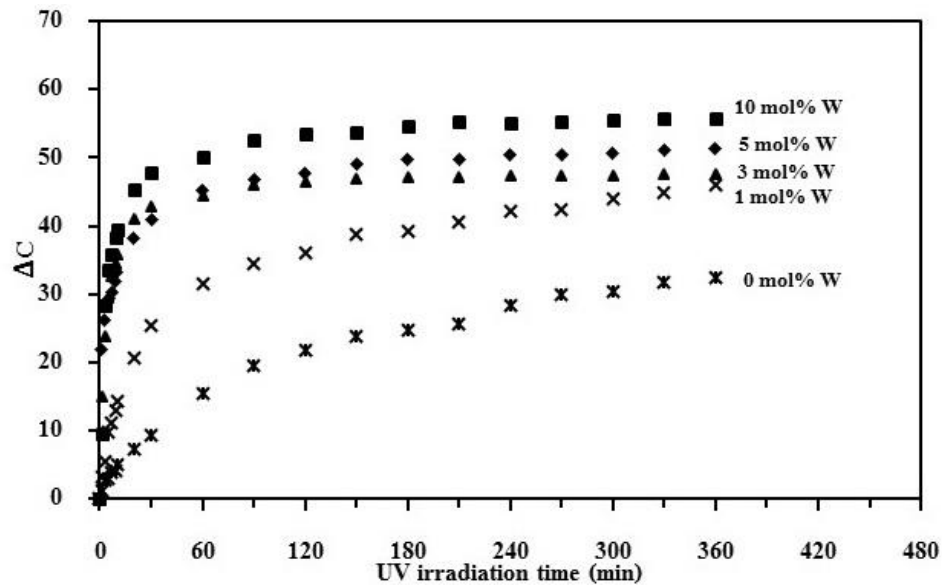
รูปที่ 3.117 แสดงถึงค่าความแตกต่างของสี (Color differences,  $\Delta C$ ) ก่อนและหลังการฉายแสงยูวี ณ เวลาต่างๆของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่เจือด้วยทั้งสแตน ไตรออกไซด์ ที่ปริมาณต่างๆพบว่า เมื่อเวลาในการฉายแสงยูวีเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างสีก่อนและหลังของ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยกลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัม ไตรออกไซด์หรือสมบัติโฟโตโครมิกสามารถอธิบายด้วยโมเดล Double insert/extraction ของโปรตอน ( $H^+$ ) จากการสลายโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) ทำให้เกิดเป็น

สารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ ( Hydrogen molybdenum bronze,  $H_xMo^V_xMo^{VI}_{1-x}O_3$ ) ดังแสดงในสมการที่ 3.3 - 3.6

**ตารางที่ 3.14** ค่าแถบช่องว่างพลังงานและปริมาณค่าหนีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตน ไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ

W content (mol%)	$E_g$ (eV)	$E_0$
0	3.17	0.2663
1	3.16	0.4675
3	3.04	0.7512
5	2.85	1.4160
10	2.78	1.6954

จะเห็นได้ว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีการเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ มีค่าความแตกต่างของสีเพิ่มขึ้นรวดเร็วอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยทั้งสแตน ( 0 mol% W) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงเวลาในการฉายแสงที่ 0 - 30 นาที นอกจากนี้ที่เวลา 360 นาที โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีการเจือด้วยทั้งสแตนที่ปริมาณต่างๆ มีค่าความแตกต่างของสีมากกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยทั้งสแตน โดยที่เวลาดังกล่าว โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนในปริมาณ 10 mol% มีค่าความแตกต่างของสีมากที่สุด หรือกล่าวคือ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนในปริมาณ 10 mol% เปลี่ยนสีได้ดีที่สุดหรือมีสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนไตรออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่า โดยประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ปริมาณความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ โดยยิ่งโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีความเป็นผลึกน้อยลง หรือเป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น ทำให้การเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากการหาปริมาณความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ดังรูปที่ 3.106 โดยโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตนในปริมาณ 10 mol% มีความเป็นผลึกน้อยที่สุด จึงทำให้มีสมบัติโฟโตโครมิกดีที่สุดเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จะขัดขวางการแทรกของไฮโดรเจนไอออน ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน ไอออนดังกล่าวสามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างผลึกได้ง่ายกว่า จึงเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์ได้ง่าย (Li et al., 2014)

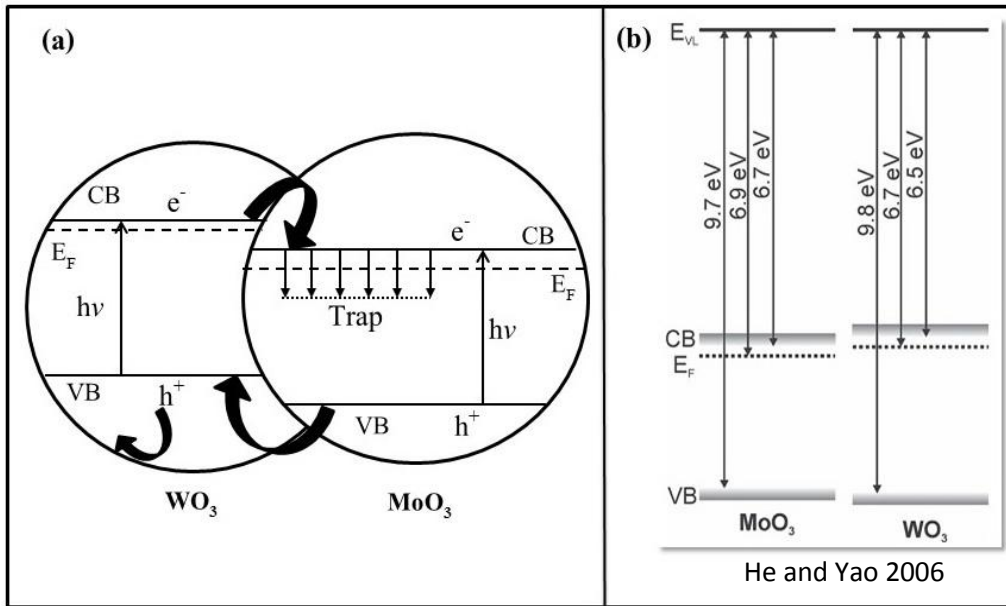


รูปที่ 3.117 ค่าความแตกต่างของสี ( $\Delta C$ ) ของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ ก่อนและหลังรับแสงยูวี 90 วัตต์ที่เวลาต่างๆ

นอกจากนี้สมบัติโฟโตโครมิกยังขึ้นอยู่กับช่องว่างพลังงานที่ต่ำ และปริมาณตำหนิในผลึกที่มาก ส่งผลให้สามารถเกิดเป็นไฮโดรเจนโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ได้เร็วขึ้น โดยปริมาณตำหนิหรือช่องว่างออกซิเจนที่มาก ส่งผลให้การแพร่ของไฮโดรเจนไอออนซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ดังสมการที่ 4.4 เกิดการแพร่ได้ง่าย และทำให้เกิดเป็นโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ได้เร็วขึ้น (ดังสมการที่ 3.5) ซึ่งจะเห็นได้ว่าโพลีไดเมทิลไดออกไซด์เจือด้วยทังสเตนในปริมาณ 10 mol% ค่าแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำที่สุด และปริมาณตำหนิในผลึกมากที่สุด (ดังรูปที่ 3.115 - 3.116 และตารางที่ 3.14) ทำให้การเปลี่ยนสีของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนปริมาณ 10 mol% เกิดขึ้นได้ดีที่สุด

อีกปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติโฟโตโครมิกคือ ขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ เมื่อขนาดผลึกหรือขนาดอนุภาคของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ลดลง พื้นที่สัมผัสของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์กับแสงยูวีเพิ่มมากขึ้น ทำให้โพลีไดเมทิลไดออกไซด์เกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสีได้เร็วยิ่งขึ้น (Shen et al., 2015) ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณหาขนาดผลึกจากสมการของเซอร์เรอร์ดังตารางที่ 3.13 และภาพถ่าย SEM ซึ่งแสดงขนาดอนุภาคของโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ดังรูปที่ 3.108 โดยเห็นได้ว่า โพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยเจือด้วยทังสเตนในปริมาณ 10 mol% มีขนาดผลึกที่เล็กที่สุดและมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงเมื่อเทียบกับโพลีไดเมทิลไดออกไซด์ที่ไม่เจือและเจือด้วยทังสเตนในปริมาณที่น้อยกว่า 10 mol%



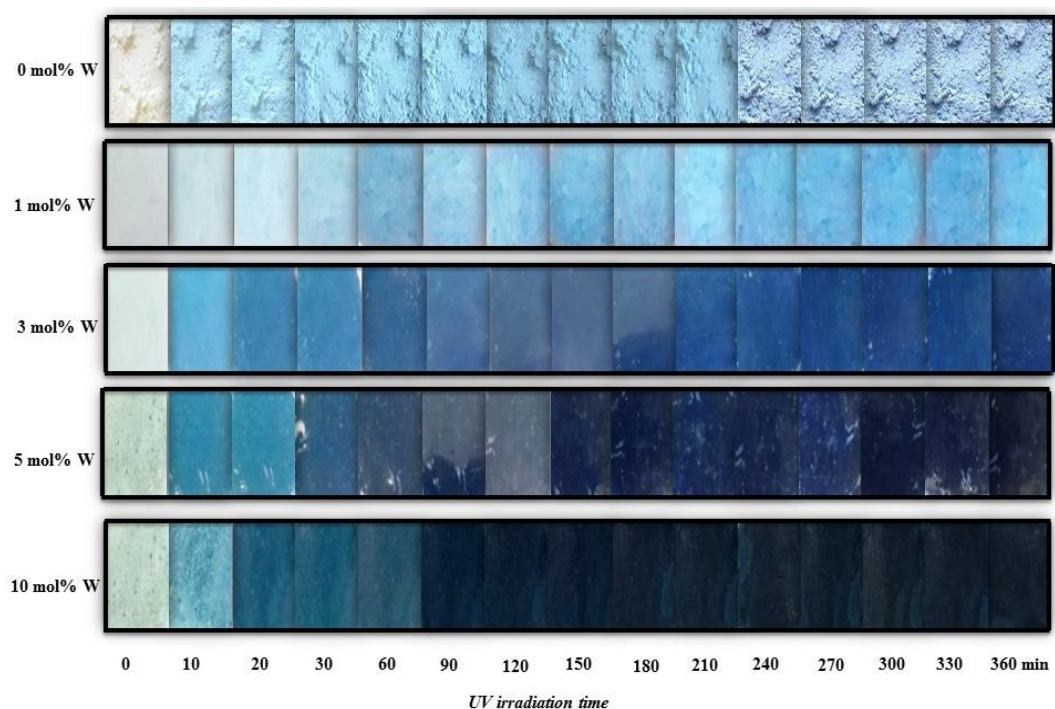


รูปที่ 3.118 (a) กลไกการเปลี่ยนสีของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตน และ (b) ระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์และแถบนำของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และทังสเตนไตรออกไซด์

ปัจจัยที่สี่คือ สารเจือที่เติมลงไป ซึ่งในที่นี้คือทังสเตนที่อยู่ในรูปโครงสร้างผลึกของทังสเตนไตรออกไซด์ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ดังรูปที่ 3.113 (c) ซึ่งจากการทดสอบสมบัติโฟโตโครมิกพบว่า ทังสเตนไตรออกไซด์ที่เจือลงไป ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ สามารถอธิบายด้วยระดับพลังงานอิเล็กตรอนของวัสดุ (Electron energy levels of materials) จากการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้า (Interface) ของทังสเตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ดังรูปที่ 3.118 (a) โดยชั้นแถบนำ (Conduction band) ของทังสเตนไตรออกไซด์ที่สูงกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (รูปที่ 3.118 (b)) (Meyer et al., 2012) เมื่อทังสเตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้รับแสงยูวี ซึ่งมีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) เคลื่อนที่ไปยังแถบนำ (Conduction band) ทำให้เกิดโฮล (Hole,  $h^+$ ) ในแถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนจากทังสเตนไตรออกไซด์ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงยูวี จะเคลื่อนที่ไปยังแถบนำของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ในขณะที่โฮลที่เกิดขึ้นในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เคลื่อนที่ไปยังแถบวาเลนซ์ของทังสเตนไตรออกไซด์ ซึ่งโฮลดังกล่าว สามารถออกซิไดซ์ (Oxidized) โมเลกุลของสารที่ดูดซับบนอนุภาค เช่น โมเลกุลของน้ำหรือโมเลกุลของสารเพิ่มความเสถียร ทำให้เกิดไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอน ( $H^+$ ) ขึ้น จากนั้นโปรตอนดังกล่าวเกิดการแพร่เข้าสู่โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ทำให้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์หรือเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ในขณะเดียวกันโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ เมื่อได้รับแสงยูวีซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่องว่างพลังงาน ทำให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลขึ้นเช่นกัน ดังสมการที่ 4.3 โฮลที่เกิดขึ้น จะทำให้โมเลกุลของน้ำหรือความชื้นที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สลายตัวให้โปรตอน ( $H^+$ ) และก๊าซออกซิเจน ดังแสดงในสมการที่ 3.4 จากนั้นโปรตอนจะเกิดการแพร่ (Diffuse) ไปยังช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) ในผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และรวมตัวกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ทำให้เกิดเป็น

สารประกอบในรูปใหม่ของไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์เช่นเดียวกัน ดังสมการที่ 3.3-3.6 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ He และ Yao ในปี 2006 และปี 2007 ซึ่งอธิบายกลไกการเปลี่ยนสีของทังสเตนไตรออกไซด์ที่เจือด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ และทังสเตนไตร - ออกไซด์ที่เจือด้วยซิงค์ออกไซด์ตามลำดับด้วยระดับพลังงานของวัสดุเช่นเดียวกัน

จากภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณต่างๆ ก่อนและหลังฉายแสงยูวีที่เวลาต่างๆ ดังรูปที่ 3.119 พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ก่อนการฉายแสงจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว แต่เมื่อปริมาณทังสเตนเพิ่มขึ้น ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ก่อนการฉายแสงจะมีลักษณะเป็นผงสีเขียวอ่อนตามปริมาณของทังสเตนที่เพิ่มขึ้น เมื่อโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ได้รับแสงยูวีเป็นเวลานานขึ้น สีของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นผงสีฟ้าเข้มหรือสีน้ำเงินเข้มโดยจะเห็นได้ว่า หลังจากการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 360 นาที ผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการเจือด้วยทังสเตนที่ปริมาณ 5 - 10 mol% จะเปลี่ยนเป็นผงสีน้ำเงินเข้มที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแตกต่างของสีที่วัดได้จากเครื่องวัดสี ดังรูปที่ 3.117



รูปที่ 3.119 ภาพถ่ายของผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตน ไตรออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ หลังรับแสงยูวีที่เวลาต่างๆ

### 3.3 ผลการสังเคราะห์วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ (50-100% WO<sub>3</sub>)

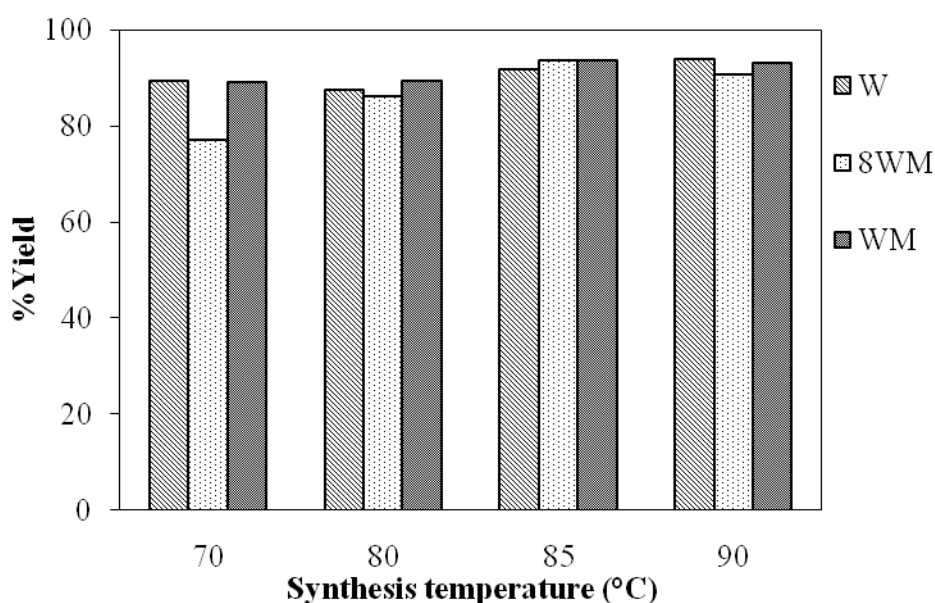
#### 3.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการตกตะกอนต่อการสังเคราะห์วัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์

การสังเคราะห์วัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์ -โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีสมบัติโพโต -เทอร์โมโครมิก ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเพื่อศึกษาปัจจัย คือ อุณหภูมิ และสัดส่วนของวัสดุผสมที่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้ อัตราส่วนของทังสเตนไตรออกไซด์ที่ศึกษา คือ 100 (W), 80 (8WM), 70 (7WM), 60 (6WM) และ 50 (WM) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการตกตะกอน คือ 70, 80, 85 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นทำให้สังเคราะห์ปริมาณวัสดุผสมเพิ่มขึ้นในทุกสัดส่วน ซึ่งการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส มีปริมาณสารสูงที่สุด ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.120 การตกตะกอนวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์- โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ทุกสัดส่วน ณ อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส สังเคราะห์สารมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การสังเคราะห์วัสดุผสมที่อุณหภูมิต่ำ คือ 70 องศาเซลเซียส สังเคราะห์สารมีปริมาณเพียง 89 เปอร์เซ็นต์

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงขึ้นไปทำให้สังเคราะห์วัสดุผสมมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิตกตะกอน 85 องศาเซลเซียส วัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 3.121 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส รูปที่ 3.121 (a) ทังสเตนไตรออกไซด์มีโครงสร้างที่เป็นออร์โทโรมบิก ซึ่ง  $2\theta$  แสดงตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา ส่วนวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 20 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีโครงสร้างออสถุเนียน และเมื่อวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.121 (b) ทังสเตนไตรออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆ ในขณะที่โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างออร์โทโรมบิกและเฮกซะโกนอลของทังสเตนไตรออกไซด์ ซึ่งสัดส่วนโครงสร้าง เฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีปริมาณ 76.5 เปอร์เซ็นต์ ตำแหน่ง  $2\theta$  หลักที่ 22.8 และ 27.9 องศา ในขณะที่วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีโครงสร้างออสถุเนียนผสมกับเฮกซะโกนอลของทังสเตนไตรออกไซด์ ซึ่งโครงสร้างเฮกซะโกนอลนี้จะมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ การเพิ่มขึ้นของโครงสร้างเฮกซะโกนอลเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็นไปตามหลักอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เมื่อระบบการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ระบบการตกตะกอนด้วยกรดไนตริกมีพลังงานสูงขึ้น สารละลายจะเกิดนิวเคลียสและเติบโตอย่างรวดเร็วเกิดโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น (Jittiarporn et al., 2014; Bai et al., 2012) ในขณะที่อุณหภูมิกการสังเคราะห์ต่ำทำให้โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กจนแสดงลักษณะเป็นออสถุเนียน

ตั้งนั้นงานวิจัยนี้จึงได้วัสดุผสมที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ  
โครงสร้างอสังฐานผสมกับเฮกซะโกนอลเพื่อทดลองต่อไป

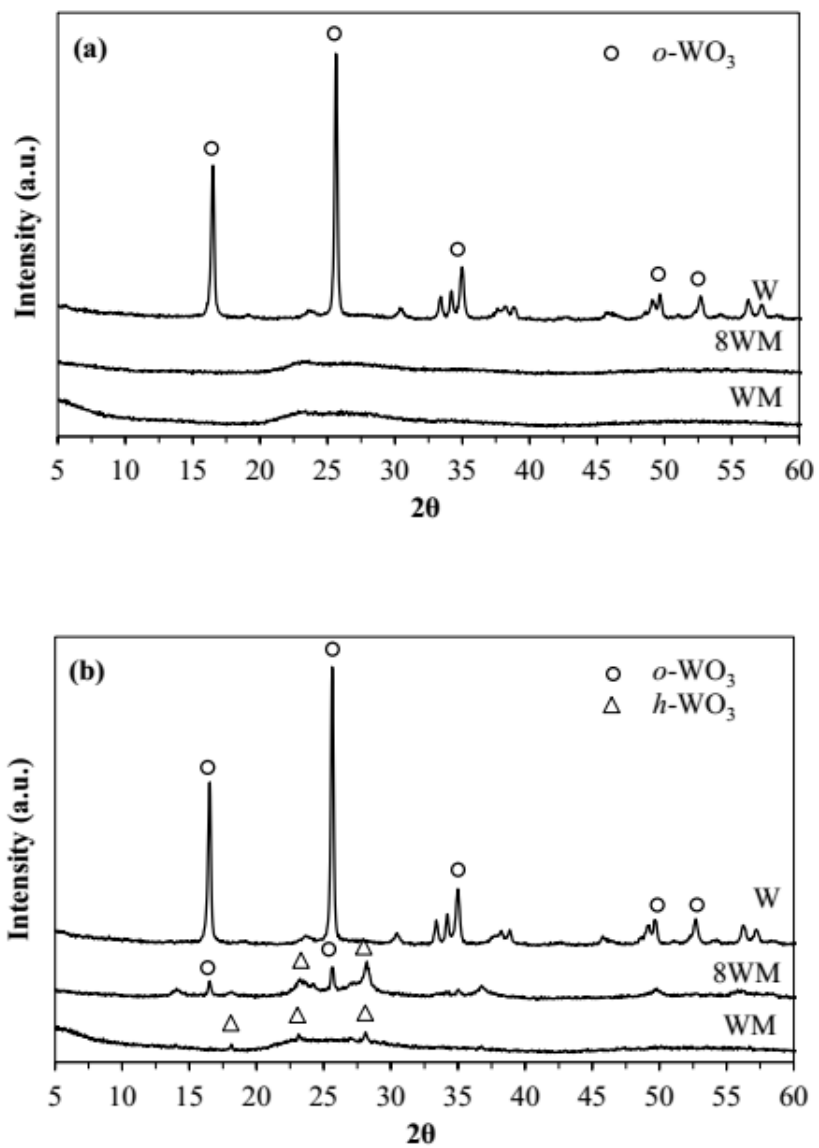
85 องศาเซลเซียส ที่ให้ปริมาณสารสูงและ



รูปที่ 3.120 แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิตกตะกอนกับปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ของวัสดุผสม  
โมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ ณ สัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 100,  
80 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM และ WM ตามลำดับ

ตารางที่ 3.15 สมบัติของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน  
ร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส

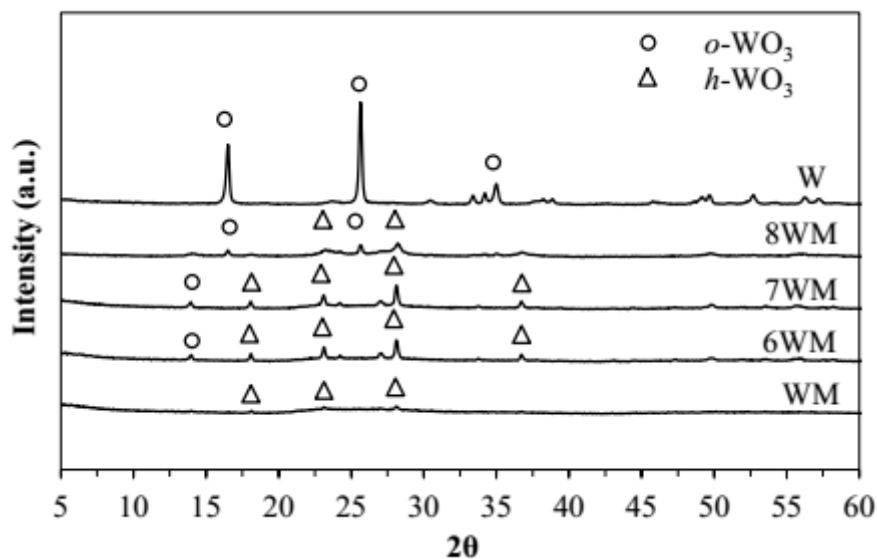
MoO <sub>3</sub> (wt%)	Sample acronym	<i>h</i> -WO <sub>3</sub> (%)	Crystallite size (nm)	Band gap energy (eV)	Defect concentration (E <sub>0</sub> )
0	W	-	41.4	2.83	1.70
20	8WM	76.5	41.6	3.20	2.31
30	7WM	76.8	41.6	3.15	2.35
40	6WM	70.5	41.6	3.05	2.24
50	WM	-	41.6	2.95	2.39



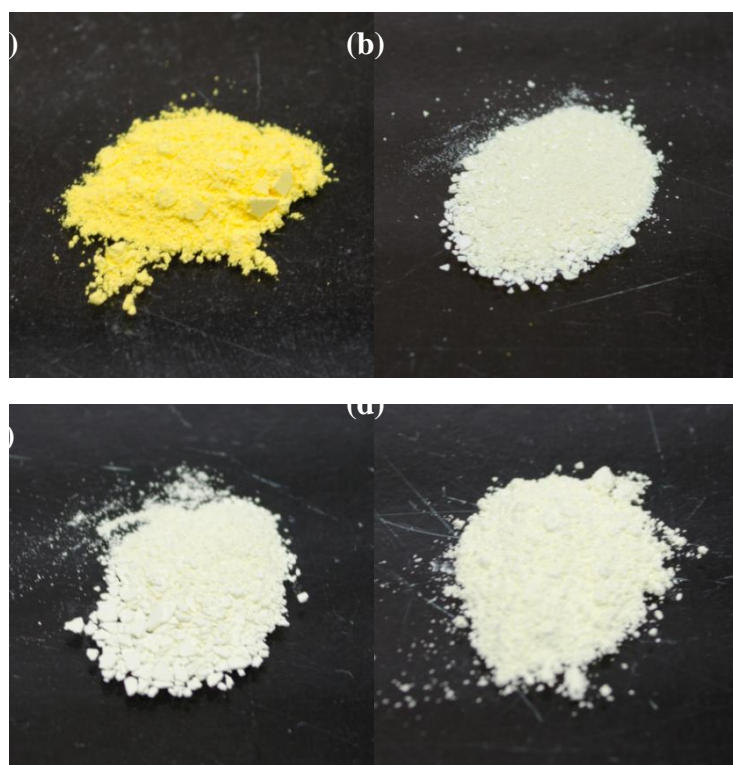
รูปที่ 3.121 การวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ (a) 70 องศาเซลเซียส และ (b) 85 องศาเซลเซียส

### 3.3.2 อิทธิพลของปริมาณ ทั้งสเดนไตรออกไซด์ในส่วนผสมต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของสารที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมโมลิตินัมไตรออกไซด์ - ทั้งสเดนไตรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส ต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุ วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมโมลิตินัมไตรออกไซด์ - ทั้งสเดนไตรออกไซด์ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 3.122 พบว่าเมื่อปริมาณโมลิตินัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นในส่วนผสมทำให้วัสดุผสมเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้นและจะค่อยๆ ลดลง เมื่อปริมาณโมลิตินัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น และวัสดุผสมจะมีโครงสร้างอสังฐานผสมกับเฮกซะโกนอล เมื่อปริมาณโมลิตินัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นในสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทั้งสเดนไตรออกไซด์มีโครงสร้างผลึกออร์โทโรมบิก แสดงตำแหน่ง 2 $\theta$  ตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา เมื่อผสมโมลิตินัมไตรออกไซด์ในสัดส่วน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วัสดุผสมจะมีโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างออร์โทโรมบิกและเฮกซะโกนอลของทั้งสเดนไตรออกไซด์ โดยโครงสร้างผลึกออร์โทโรมบิกแสดง 2 $\theta$  ที่ตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา โครงสร้างเฮกซะโกนอลแสดง 2 $\theta$  ที่ตำแหน่งหลักที่ 13.5, 22.8, 27.9 และ 36.3 องศา ซึ่งสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีปริมาณ 76.5 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อสัดส่วนโมลิตินัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างเฮกซะโกนอลในวัสดุผสมจะลดลง แสดงดังตารางที่ 3.15 ซึ่งวัสดุผสมโมลิตินัมไตรออกไซด์อัตราส่วน 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงเหลือเพียง 70.5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อโมลิตินัมไตรออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะปรากฏโครงสร้างอสังฐานผสมกับเฮกซะโกนอล และโครงสร้างเฮกซะโกนอลมีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับสูตรอื่นๆ ในขณะที่โครงสร้างผลึกของโมลิตินัมไตรออกไซด์ในวัสดุผสมทุกสัดส่วนไม่สามารถระบุได้ เนื่องจากโครงสร้างผลึกทั้งสเดนไตรออกไซด์และโมลิตินัมไตรออกไซด์มีตำแหน่ง 2 $\theta$  ใกล้เคียงกัน เมื่อวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทำให้กราฟจึงเกิดซ้อนทับกัน การคำนวณขนาดผลึกของวัสดุผสมด้วยสมการเชอร์เรอร์ พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีขนาดผลึกเท่ากัน คือ 41.6 นาโนเมตร ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนแสดงดังรูปที่ 3.123 พบว่าโมลิตินัมไตรออกไซด์ที่ผสมในการตกตะกอนจะทำให้วัสดุผสมมีสีเปลี่ยนแปลงไปจากอนุภาคสีเหลืองเป็นอนุภาคสีขาวครีม ซึ่งอนุภาคทั้งสเดนไตรออกไซด์จะมีสีเหลืองอ่อน ดังรูปที่ 3.123 (a) ในขณะที่วัสดุผสมโมลิตินัมไตรออกไซด์-ทั้งสเดนไตรออกไซด์ที่เติมโมลิตินัมไตรออกไซด์สัดส่วนตั้งแต่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วัสดุผสมจะมีสีขาวครีม ดังรูปที่ 3.123 (b)-(d)

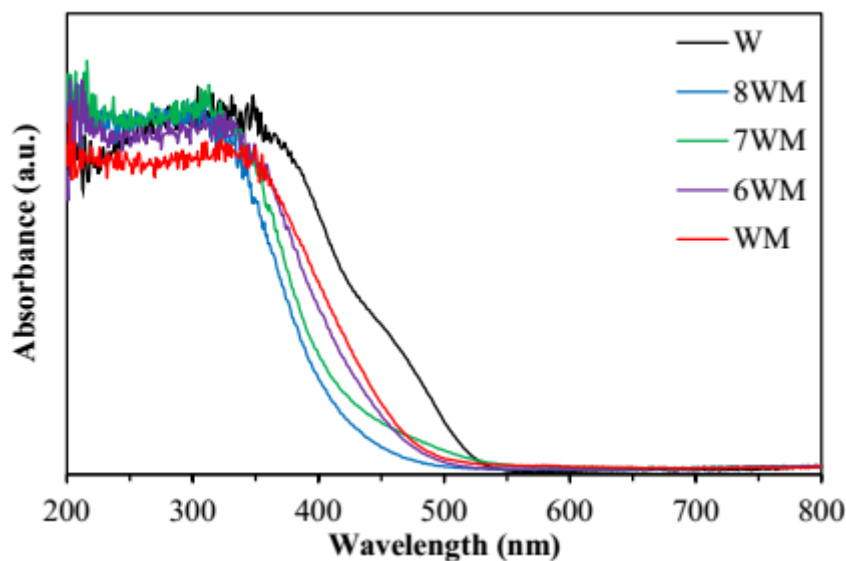


รูปที่ 3.122 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ณ สัดส่วน ทังสเตนไตรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 100, 80, 70, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ



รูปที่ 3.123 ภาพถ่ายวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่ปริมาณของทังสเตนไตรออกไซด์แตกต่างกัน คือ 100, 80, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง (a) W, (b) 8WM (c) 6WM และ(d) WM ตามลำดับ

ผลการศึกษามบัตินทางแสงของวัสดุผสมที่ตกตะกอนร่วมได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิชิเบิลสเปกโทรสโกปีในช่วงความยาวคลื่นการทดสอบระหว่าง 200-800 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 3.124 พบว่าเมื่อเติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมจะทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลง และเมื่อวัสดุผสมมีสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สูงขึ้นทำให้การดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตค่อยๆ เพิ่มขึ้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งหมดดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร ทั้งสแตนไดรอกไซด์ดูดกลืนแสงความยาวคลื่นต่ำกว่า 525 นาโนเมตร ในขณะที่วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรอกไซด์ ที่มีสัดส่วนของทั้งสแตนไดรอกไซด์ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำที่สุด คือ 425 นาโนเมตร ในขณะที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรอกไซด์ลดลงเป็นสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้การดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตเพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมที่แตกต่างกันนี้เกิดจากวัสดุผสมมีสีแตกต่างกันเมื่อผสม ทั้งสแตน ไดรอกไซด์ลงในส่วนผสม ซึ่งอนุภาคทั้งสแตนไดรอกไซด์มีสีเหลือง เกิดจากการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้สีอื่นๆ ไว้และสะท้อนแสงช่วงสีเหลืองเข้าสู่ตา ทำให้เรามองเห็นวัสดุเป็นสีเหลือง ในขณะที่อนุภาควัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรอกไซด์มีสีขาว จะเกิดการสะท้อนแสงช่วงที่มองเห็นได้มากกว่าวัสดุสีอื่นๆ เราจึงมองเห็นวัสดุเป็นสีขาว ทำให้วัสดุผสมสีขาวดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ต่ำกว่าวัสดุสีเหลือง

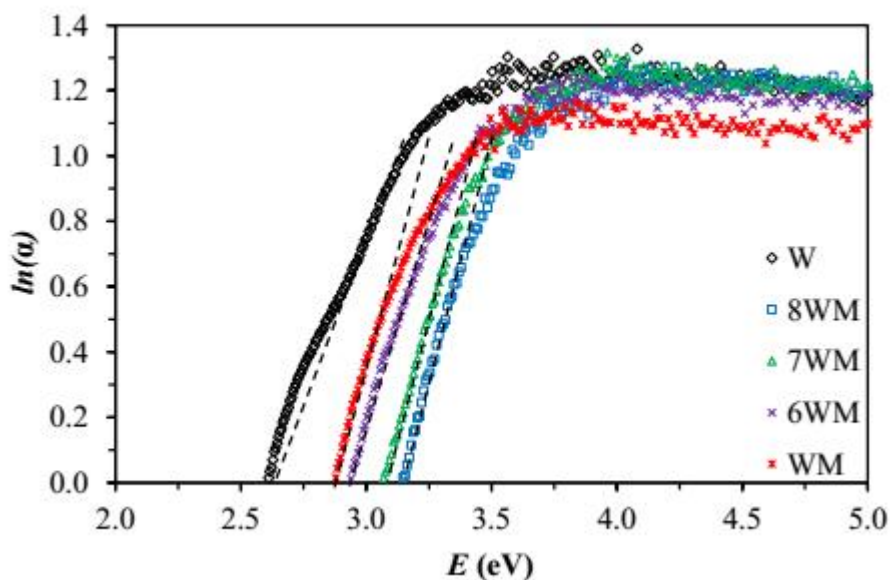


**รูปที่ 3.124** ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีทั้งสแตนไดรอกไซด์สัดส่วนแตกต่างกัน คือ 100, 80, 70, 60 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ

แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุผสมที่สัดส่วน ทั้งสแตนไดรอกไซด์ต่างๆ กัน คำนวณได้จากการดูดกลืนแสง แสดงดังตารางที่ 3.15 พบว่าวัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงาน ลดลงแล้วเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อสัดส่วน ทั้งสแตนไดรอกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณทั้งสแตนไดรอกไซด์ในวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรอกไซด์เพิ่มขึ้นในสัดส่วน 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นสูงสุด 3.20 อิเล็กตรอน



โวลต์ ในขณะที่วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทังสเตนไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีแถบช่องว่างพลังงานลดลงต่ำสุดเท่ากับ 2.95 อิเล็กตรอนโวลต์ เทียบกับทังสเตนไดรอกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.83 อิเล็กตรอนโวลต์ วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น เนื่องจากวัสดุผสมมีโครงสร้างผลึกและความเป็นระเบียบที่แตกต่างกัน ซึ่งวัสดุที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงกว่าจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำกว่า นั่นคือโครงสร้างออร์โทโรมบิกจะมีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอลและออสถูเนียน ที่เป็นเช่นนี้เพราะโครงสร้างเฮกซะโกนอลและออสถูเนียนมีโครงสร้างผลึกที่บิดเบี้ยวที่เกิดจากอะตอมจัดเรียงตัวในที่เป็นโครงสร้างเพอร์โรสไกต์มากกว่า ส่งผลให้ระดับพลังงานชั้น W5d หรือ Mo5d กับ O2p ห่างกันมากขึ้น พลังงานที่ใช้เพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากโครงสร้างและแถบช่องว่างพลังงานจึงสูงขึ้น (Zheng et al., 2011; Gillet et al., 2004; Gavriilyuk, 1999; Sun et al., 2015; Tilley, 1995) ดังนั้นโครงสร้างทั้ง 2 ชนิดจึงมีแถบช่องว่างพลังงานสูงกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก



รูปที่ 3.125 ช่องว่างในผลึกวิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับ  $E$  (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสมทังสเตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ณ สัดส่วนต่าง ๆ กัน

ปริมาณช่องว่างในผลึกคำนวณได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับ  $E$  (อิเล็กตรอนโวลต์) ปริมาณช่องว่างในผลึกแสดงดังรูปที่ 3.125 และตารางที่ 3.15 พบว่าวัสดุผสมมีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนทังสเตนไดรอกไซด์ในส่วนผสมลดต่ำลง ซึ่งในทังสเตนไดรอกไซด์มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพียง 1.70 และเพิ่มสูงขึ้นในวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ -ทังสเตนไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีปริมาณช่องว่างในผลึกสูงถึง 2.39 สาเหตุที่ปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นนี้เกิดจากโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เติมลงในส่วนผสม ทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในจากโครงสร้างออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างออสถูเนียนผสมกับเฮกซะโกนอลที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบมากขึ้น และมีช่องว่างที่เกิดจากอะตอมออกซิเจนหายไปทำให้มีช่องว่างเป็นจำนวนมาก ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่เป็นผลึกด้วยกันแล้ว วัสดุผสมที่มีโครงสร้างออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูง

กว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอล โครงสร้างชนิดนี้มีปริมาณช่องว่างสูงที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอม ออกซิเจน 6 อะตอมเป็น 6 เหลี่ยม เกิดช่องว่างตรงกลาง ดังนั้นวัสดุผสมโพลีบดึนั่มไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ 80-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีโครงสร้างชนิดนี้จึงมีปริมาณช่องว่างในผลึกสูงกว่าทังสเตนไตรออกไซด์อีกด้วย ดังรูปที่ 3.125

### 3.3.3 ผลของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เจือวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โพลีบดึนั่มไตรออกไซด์

กราฟีนออกไซด์ที่ใช้เจือได้มาจากการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการแสมเมอร์และถูกรีดิวิซ์ ด้วยกรดแอสคอร์บิกจะมีสมบัติดังตารางที่ 3.16 ในขณะที่วัสดุผสมโพลีบดึนั่มไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ที่ใช้จะเลือกเอาสูตรที่มีส่วนผสมโพลีบดึนั่มไตรออกไซด์ต่อทังสเตนไตรออกไซด์ 50:50 หรือ 1:1 (ใช้สัญลักษณ์ WM) เนื่องจากในโครงสร้างมีรอยบกพร่องมากและช่องว่างพลังงานแคบ (ตารางที่ 3.15) ซึ่งส่งผลต่อสมบัติโครมิกที่ดี

ตารางที่ 3.16 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลังจากรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก

Sample	KMnO <sub>4</sub> (mole)	Ascorbic acid (mM)	C/O atomic ratio	Conductivity (S/cm)
G3K2	2	-	2.40:1	$5.01 \times 10^{-4}$
		2	8.15:1	$6.31 \times 10^{-3}$
		4	7.95:1	$7.90 \times 10^{-2}$
G3K7	7	-	2.33:1	$1.58 \times 10^{-4}$
		2	7.84:1	$5.01 \times 10^{-3}$
		4	-	$5.01 \times 10^{-3}$

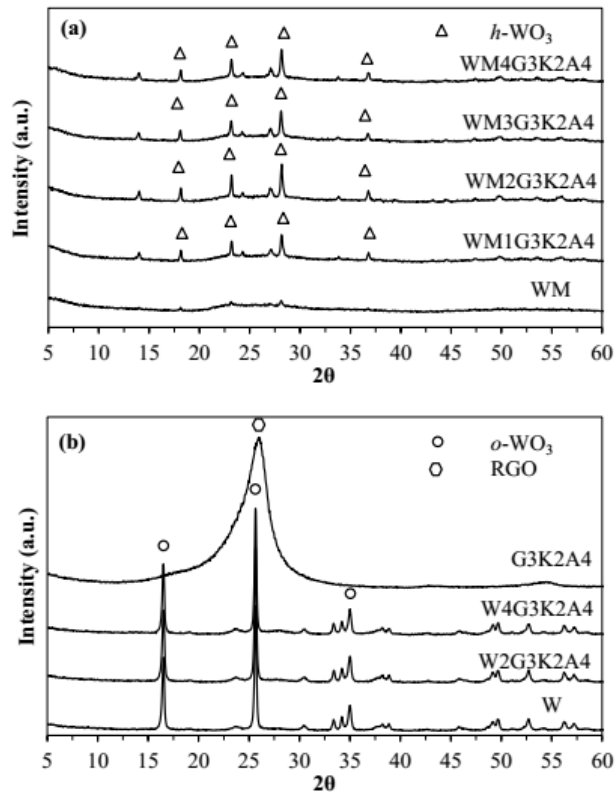
การเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โพลีบดึนั่มไตรออกไซด์ให้เปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ ด้วยการเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลงในวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โพลีบดึนั่มไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และศึกษาผลของสัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์-โพลีบดึนั่มไตรออกไซด์และสารเจือต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก และสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุผสม โดยเลือกรีดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีการนำไฟฟ้าดีที่สุด คือ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 2 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์

#### 3.3.3.1 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาโครงสร้างของวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โพลีบดึนั่มไตรออกไซด์ สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในความเข้มข้นที่แตกต่างกัน โครงสร้างของวัสดุผสมวิเคราะห์ด้วย

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าการเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในวัสดุผสมทำให้วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีโครงสร้างอสมมาตรผสมกับเฮกซะโกนอลจะมีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลของทังสเตนไตรออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลสัดส่วนสูงถึง 76.9 เปอร์เซ็นต์ และแสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 14.0, 23.2, 24.2, 27.0, 28.1, 33.8 และ 53.5 องศา (Zheng et al., 2014; Sun et al., 2015; Szilágyi et al., 2009) ส่วนวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ไม่เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีโครงสร้างอสมมาตรที่มีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลในปริมาณน้อย แสดงดังรูปที่ 4.18 (a) ในขณะที่ทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆ แม้ว่าความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เจือลงไปเพิ่มขึ้น และมีโครงสร้างออร์โทโรมบิกของทังสเตนไตรออกไซด์ ดังรูปที่ 4.18 (b) แสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 16.5, 25.6, 34.1 และ 34.9 องศา (Supothina et al., 2007; Nimitrakoolchai and Supothina, 2008) การคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการชีย์เรอร์จากสมการที่ (3.1) และแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า วัสดุผสมมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่ำกว่า 30 ppm มีขนาดผลึกคงที่ 41.6 นาโนเมตร และเมื่อวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ต่ำกว่า 40 ppm มีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นสูงสุด 55.5 นาโนเมตร ในขณะที่ทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm ยังคงมีขนาดผลึกคงที่ 41.4 นาโนเมตร

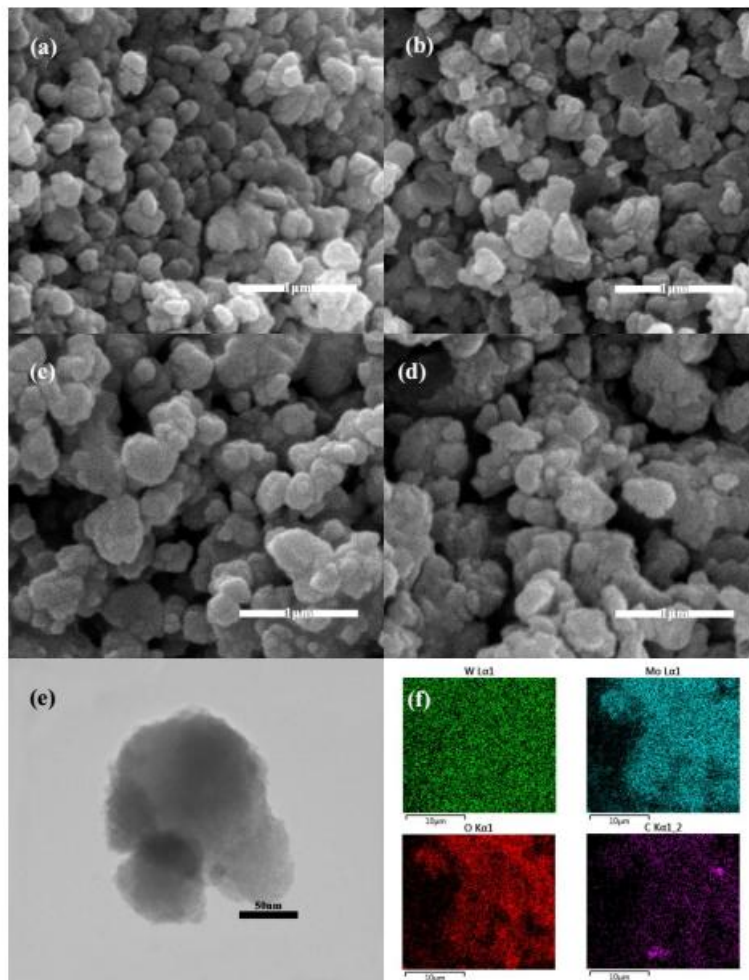
ความแตกต่างของโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากโครงสร้างผลึกของทังสเตนไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการตกตะกอนจะขึ้นกับไอออนสารตั้งต้น โดยไอออนสารตั้งต้นแตกต่างกันขึ้นกับความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ในงานวิจัยเมื่อละลายทังสเตนไตรออกไซด์ร่วมกับแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรตด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ทำให้สารละลายมี pH มากกว่า 7.5 จะเกิดไอออนโมโนทังสเตต (Mono-tungstate ions,  $WO_4^{2-}$ ) ไอออนชนิดนี้เป็นไอออนตั้งต้นที่จะเติบโตเป็นผลึกออร์โทโรมบิกต่อไปเมื่อทำปฏิกิริยากับไอออนไฮโดรเจนอย่างรวดเร็วในกระบวนการตกตะกอนด้วยกรดไนตริก ในขณะที่การเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งบนแผ่นยังคงหลงเหลือหมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่ลงในส่วนผสมก่อนการตกตะกอน ทำให้หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ดูดซับบนไอออนโมโนทังสเตต และเกิดพันธะระหว่างไอออนกับหมู่ฟังก์ชัน เกิดไอออนพอลิทังสเตตวาย (Polytungstate Y ions,  $W_{10}O_{32}^{4-}$ ) ไอออนชนิดนี้เป็นไอออนตั้งต้นที่จะโตเป็นโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอล (J.Li et al., 2015; N.Li et al., 2015) ดังนั้นเมื่อตกตะกอนด้วยกรดไนตริกทำให้ไอออนพอลิทังสเตตวายทำปฏิกิริยากับไอออนไฮโดรเจนจากกรดและเติบโตเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลต่อไป และเมื่อความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นจึงเกิดไอออนพอลิทังสเตตวายเพิ่มขึ้นทำให้โครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้นด้วย ขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากวัสดุผสมมีโครงสร้างผลึกแตกต่างกันทำให้วัสดุผสมมีขนาดผลึกแตกต่างกัน



รูปที่ 3.126 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm

### 3.3.3.2 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมเจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมเจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 3.127 (a) ถึงรูปที่ 3.127 (d) พบว่าอนุภาควัสดุผสมและวัสดุผสมเจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทั้งหมดมีลักษณะอนุภาคที่เหมือนกัน คือ อนุภาครูปทรงไม่แน่นอนและเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ เมื่อเติมร็ดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ลงในส่วนผสมมากขึ้นทำให้อ่อนอนุภาควัสดุผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งภาพถ่ายวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 4.19 (e) พบว่าวัสดุผสมมีขนาดอนุภาคประมาณ 150 นาโนเมตร ในขณะที่ไม่สามารถแยกได้ว่าอนุภาคนี้เป็นอนุภาคของทั้งสแตนไดรออกไซด์ โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ หรือร็ดิวซ์กราฟีนที่มีในระบบได้ ดังนั้นจึงใช้เทคนิค EDX เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุในวัสดุผสมเจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.127 (f) พบว่าอนุภาคหนึ่งจะมีอะตอมธาตุทั้งสแตน โมลิบดีนัม คาร์บอน และออกซิเจนมีการกระจายตัวทั่วทั้งอนุภาค

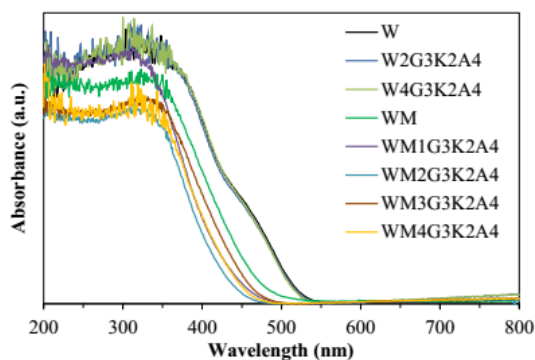


รูปที่ 3.127 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ความเข้มข้นต่างๆ คือ (c) 20 และ (d) 40 ppm (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ (f) EDX วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm

### 3.3.3.3 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสม

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปี แสดงดังรูปที่ 3.128 พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นและแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ ซึ่งเมื่อวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้นจะทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลง โดยวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร เมื่อเติมสารเจือเพิ่มขึ้นในวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำที่สุดและต่ำกว่า 450 นาโนเมตร ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุ

ผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm วัสดุจะมีการดูดกลืนแสงค่อนข้างคงที่ ณ ช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 550 นาโนเมตร สาเหตุที่วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลงเป็นผลมาจากสีของวัสดุผสมที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีสีขาวและเปลี่ยนเป็นสีเทาเมื่อวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีสีดำ และเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้น ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์มีสีเหลืองเข้มขึ้น การที่วัสดุผสมมีสีแตกต่างกันนี้ทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างไปจากเดิม โดยวัสดุผสมที่มีสีเหลืองจะสะท้อนแสงสีเหลืองเข้าสู่ตาและดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นอื่นๆ ไว้ ทำให้เรามองเห็นวัสดุเป็นสีเหลือง ในขณะที่วัสดุสีขาวจะการสะท้อนแสงช่วงที่มองเห็นได้ดีทำให้มองเห็นวัสดุเป็นสีขาว ส่วนวัสดุสีเทานั้นเกิดจากการที่วัสดุดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้เกือบทั้งหมดและสะท้อนแสงบางส่วนเข้าสู่ตาทำให้มองเห็นวัสดุเป็นสีเทา



**รูปที่ 3.128** ค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm

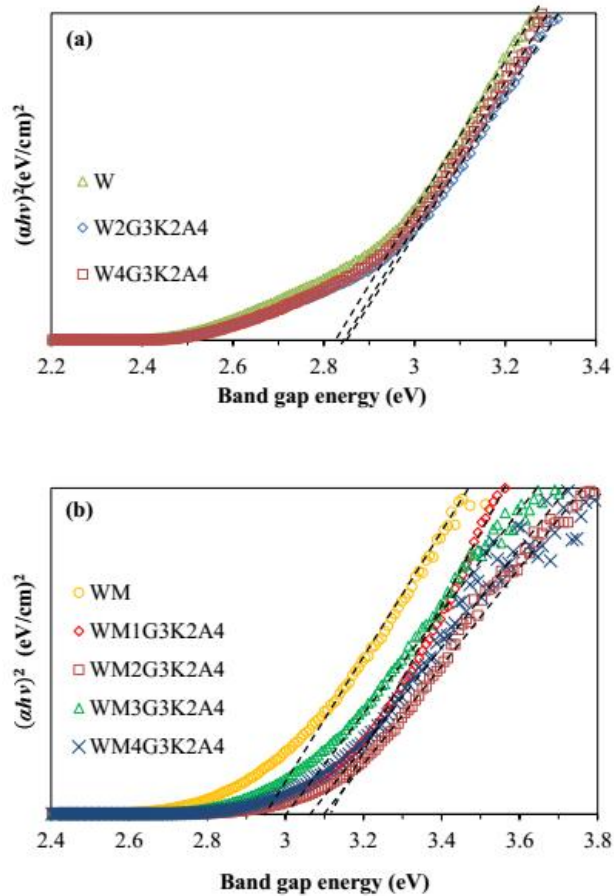
### 3.3.3.4 อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานและช่องว่างภายในผลึกของวัสดุผสม

การศึกษาแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุผสมซึ่งบ่งบอกถึงพลังงานแสงที่ใช้กระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำเพื่อเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีด้วยแสง ดังนั้นแถบช่องว่างพลังงานคำนวณได้จากการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมด้วยสมการที่ 3.3 แสดงดังตารางที่ 3.17 และรูปที่ 3.129 ซึ่งจากการวิเคราะห์แถบช่องว่างพลังงานทั้งหมดของวัสดุผสม พบว่าเมื่อผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์หรือเจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ใน ส่วนผสมทำให้วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นและเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้นทำให้แถบช่องว่างพลังงานค่อยๆ ลดลง โดยวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์จะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วงระหว่าง 3.05-3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ 10

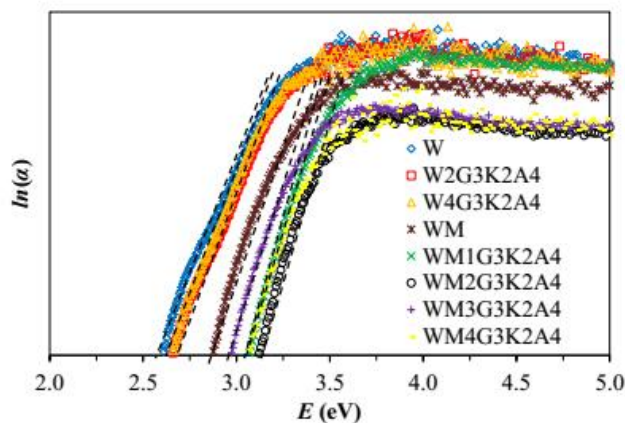
ppm มีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นสูงสุด 3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ วัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีแถบช่องว่างพลังงาน 2.95 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ทังสเตนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นจากเดิมเล็กน้อยเพียง 2.85 อิเล็กตรอนโวลต์ แถบช่องว่างพลังงานที่เพิ่มขึ้นนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมจะต้องใช้แสงที่มีพลังงานมากขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกเพื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสี ดังนั้นวัสดุผสมต้องถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีพลังงานสูง

การคำนวณปริมาณช่องว่างภายในโครงสร้างจากการดูดกลืนแสง แสดงดังตารางที่ 3.17 และรูปที่ 3.130 พบว่าโพลีดีนัมไตรออกไซด์หรือเจอร์เมเนียมออกไซด์ที่ผสมในส่วนผสมทำให้วัสดุผสมมีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งวัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มสูงสุดถึง 2.43 และวัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีปริมาณช่องว่างในผลึก 2.39 ในขณะที่ทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพียง 1.70 และ 1.9

แถบช่องว่างพลังงานและปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นเกิดการเติมโพลีดีนัมไตรออกไซด์และเจอร์เมเนียมออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งโพลีดีนัมไตรออกไซด์ทำให้โครงสร้างวัสดุผสมเปลี่ยนแปลงจากออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล และเมื่อสัดส่วนโพลีดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มสูงถึง 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้าง อสังฐานที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลสัดส่วนเล็กน้อย ในขณะที่การเจอร์เมเนียมออกไซด์ทำให้โครงสร้างวัสดุผสมโพลีดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์เมเนียมออกไซด์มีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างชนิดนี้พบว่าโครงสร้างเกิดจากอะตอมออกซิเจนจัดเรียงตัวเป็นรูป 6 เหลี่ยม เกิดช่องว่างในผลึกเป็นจำนวนและโครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวมากกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก ในขณะที่โครงสร้างอสังฐานก็มีความไม่เป็นระเบียบสูงและเกิดอะตอมออกซิเจนหายไป ส่งผลให้วัสดุผสมที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลและอสังฐานมีแถบช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นเพราะโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบนี้ทำให้แถบเวเลนซ์ คือ W5d หรือ Mo5d กับแถบการนำ คือ O2p ห่างกันมากขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างทั้ง 2 ชนิดมีแถบช่องว่างพลังงานสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกันโครงสร้างทั้ง 2 ชนิดมีช่องว่างผลึกจำนวนมากจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างและอะตอมออกซิเจนหายไปเมื่อคำนวณปริมาณช่องว่างในผลึกจึงสูงกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก (Zheng et al., 2011; Gillet et al., 2004; Gavriyuk, 1999; Sun et al., 2015; Tilley et al., 1995)



รูปที่ 3.129 แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรเนียม กราฟีน ออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm และ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตน ไดรออกไซด์เจอร์เรเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm



รูปที่ 3.130 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(\alpha)$  กับ  $E$  (อิเล็กตรอนโวลต์) วิเคราะห์ปริมาณช่องว่างภายใน โครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรเนียมกราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมโมลิบดีนัม ไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรเนียมกราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



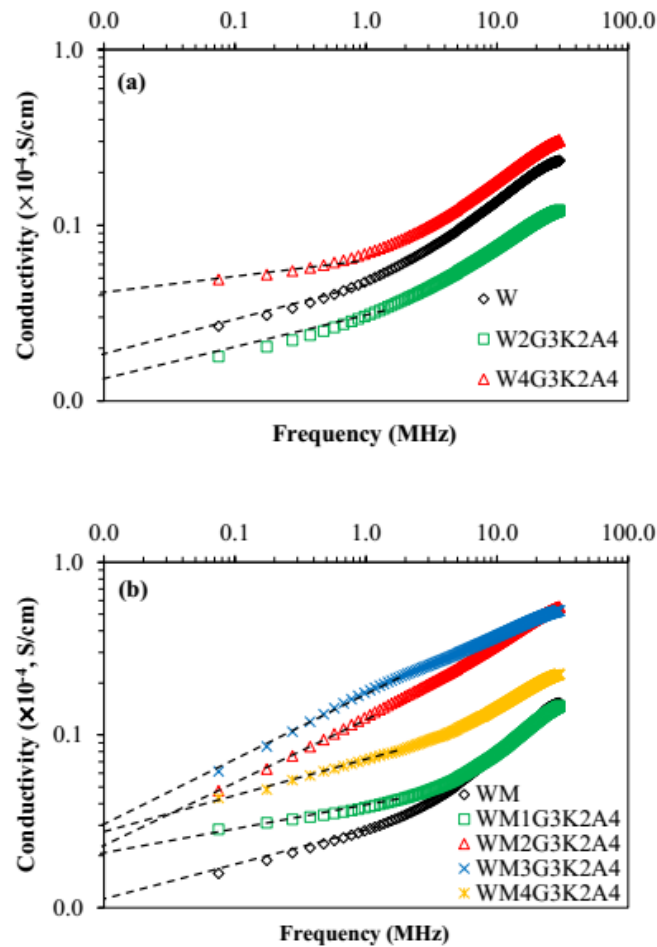
ตารางที่ 3.17 ขนาดผลึก แถบช่องว่างพลังงาน ช่องว่างผลึก และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม

Powder	RGO (ppm)	<i>h</i> -WO <sub>3</sub> (%)	Crystallite size (nm)	Band gap (eV)	Defect ( <i>E</i> <sub>0</sub> )	Conductivity (×10 <sup>-6</sup> S/cm)
W	-	-	41.4	2.83	1.70	2.24
W2G	20	-	41.4	2.85	1.90	1.41
W4G	40	-	41.4	2.85	1.77	4.47
WM	-	-	-	2.95	2.39	1.26
WM1G	10	78.4	41.6	3.15	2.25	2.00
WM2G	20	76.9	41.6	3.10	2.43	3.16
WM3G	30	72.4	41.6	3.05	2.19	4.47
WM4G	40	78.5	55.5	3.10	2.10	3.55

### 3.3.3.5 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม

#### ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์

การวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมด้วยเครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้าและคำนวณค่าการนำไฟฟ้าด้วยสมการที่ (3.2) ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.131 และตารางที่ 3.17 พบว่าวัสดุผสมจะมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้นทำให้วัสดุผสมมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมทั้งหมด วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ - ทั้งสแตนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในทุกความเข้มข้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 30 ppm มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดถึง  $4.47 \times 10^{-6}$  ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เนื่องจากการเจือรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและนำไฟฟ้าได้สูงกว่าวัสดุผสม ทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วยเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมให้สูงขึ้น วัสดุที่มีการนำไฟฟ้าสูงขึ้นช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสีได้ดีขึ้นเพราะรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วยให้อิเล็กตรอนไหลระหว่างอนุภาคได้ดีขึ้นด้วย



รูปที่ 3.131 ค่าการนำไฟฟ้าของ (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดีวซ์กราฟีน ออกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจอร์ดีวซ์ กราฟีนออกไซด์

### 3.3.3.6 อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์

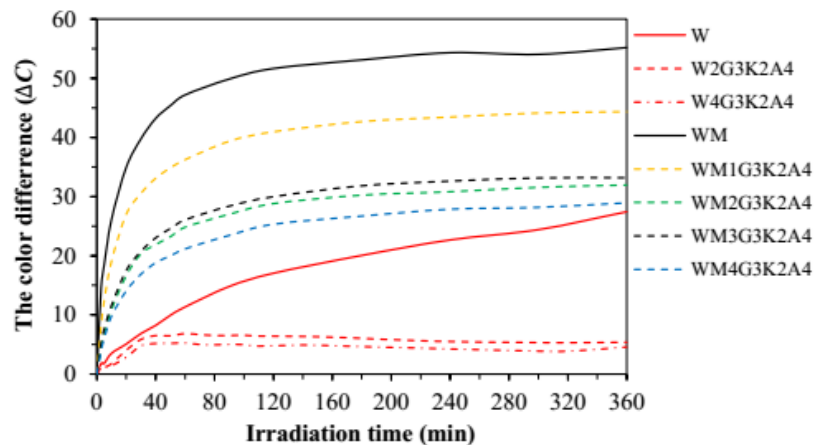
การศึกษาระดับโพโต -เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมเจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ ด้วยการทดสอบเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที การเปลี่ยนแปลงสีคำนวณจากความแตกต่างสีระหว่างการฉายแสง ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.132 พบว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์เปลี่ยนสีเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งสังเกตเห็นสีที่เปลี่ยนไปได้ชัดเจนเมื่อฉายแสงไปแล้ว 10 นาที และการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่หลังจากฉายแสงไปแล้ว 100 นาที ในขณะที่การเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์- โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการเปลี่ยนแปลงสีสูงสุดถึง

49.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์-โมลิบดีนัมไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสีลดลงเหลือเพียง 44.3, 33.2, 31.9 และ 28.9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ทั้งสแตนไดร็อกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีเล็กน้อยเพียง 27.4 เปอร์เซ็นต์ ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ 20 และ 40 ppm ทำให้การเปลี่ยนแปลงสีลดลงและลดลงเหลือเพียง 6.1 เปอร์เซ็นต์ และ 4.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สาเหตุที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง เนื่องจากรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ที่ผสมลงไปนั้นจะทำให้วัสดุผสมมีสีทึบเข้มขึ้น เช่น วัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์- โมลิบดีนัมไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์เปลี่ยนไปจากสีขาวเป็นสีขาวเทา เมื่อวัดสีระหว่างการฉายแสง วัสดุผสมเจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ซึ่งเปลี่ยนสีจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มทำให้ค่าวัดได้มีความแตกต่างน้อยกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์เปลี่ยนสีจากสีขาวไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม และเมื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงสีทำให้วัสดุผสมเจอร์มิว กราฟีนออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีน้อยกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์

ในขณะที่เมื่อวัสดุผสมเจอร์มิวกราฟีนออกไซด์จะส่งผลให้วัสดุผสมนั้นมีแถบช่องว่างพลังงานที่เพิ่มขึ้น เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีในวัสดุผสมที่มีแถบช่องว่างพลังงานแตกต่างกัน คือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์-โมลิบดีนัมไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดร็อกไซด์-ทั้งสแตนไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ คือ 2.95 และ 3.10 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์ -โมลิบดีนัมไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเกิดการเปลี่ยนแปลงสีมากกว่าเพราะใช้พลังงานกระตุ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนไปสู่แถบการนำน้อยกว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดร็อกไซด์ -ทั้งสแตนไดร็อกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ ซึ่งเมื่อเจอร์มิวกราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น จึงต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากขึ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนไปสู่แถบการนำ ดังนั้นส่งผลให้วัสดุผสมที่เจอร์มิวกราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงนั้นมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง

สาเหตุที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์-โมลิบดีนัมไดร็อกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดร็อกไซด์ -ทั้งสแตนไดร็อกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิว กราฟีนออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ต่ำกว่าวัสดุผสมอื่นๆ เกิดจากวัสดุผสมนี้มีโครงสร้างที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโต-เทอร์โมโครมิก คือ โครงสร้างออสซิลานผสมกับเฮกซะโกนอล และโครงสร้างเฮกซะโกนอลตามลำดับ ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือลงไปนั้นช่วยสังเคราะห์วัสดุผสมที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น โครงสร้างชนิดนี้มีความไม่สมบูรณ์ในผลึกและช่องว่างภายในโครงสร้างมากกว่าโครงสร้างออร์โธโรมบิก ซึ่งช่องว่างเหล่านี้ภายในเติมไปด้วยโมเลกุลน้ำจำนวนมาก โมเลกุลน้ำเหล่านี้เป็นแหล่งให้อิออนไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบรอนซ์ในกระบวนการเปลี่ยนสี ในขณะที่โครงสร้างออสซิลานมีความไม่เป็นระเบียบสูง เนื่องจากอะตอมออกซิเจนหายไปเกิดช่องว่างในโครงสร้างซึ่งเป็นส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา ทำให้วัสดุผสมมีพลังงานชั้นเฟอร์มิลดลงส่งผลให้กระบวนการเปลี่ยนสีใช้พลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนลดลง เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีระบบวัสดุผสมคือ ทั้งสแตนไดร็อกไซด์และโมลิบดีนัมไดร็อกไซด์ การกระตุ้นด้วยแสงจะทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุทั้งสองถูก

กระตุ้นไปสู่แถบการนำแสดงดังรูปที่ 2.14 แต่เนื่องจากทั้งสแตนไดรออกไซด์มีแถบการนำสูงกว่าแถบการนำของโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ทำให้ในระบบวันสุผสมนี้ทั้งสแตนไดรออกไซด์จึงเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ในระบบอีกด้วย (Meyer et al., 2012) ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยได้รายงานวาระบบวัสดุผสมนี้มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีสูงกว่าระบบสารเดี่ยว ซึ่งผลการทดลองนี้ในระบบวัสดุผสมแสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีที่สอดคล้องกันกับงานวิจัยดังกล่าว (He and Yao, 2006) ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือลงในระบบซึ่งวัสดุชนิดนี้จะมีแถบพลังงานเฟอร์มิสูงกว่าแถบการนำของวัสดุผสมและมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีจะช่วยอำนวยความสะดวกให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในวัสดุผสมไหลไปยังรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และไปสู่อนุภาควัสดุผสมอื่นๆ เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคได้ดียิ่งขึ้น (Ng et al., 2011; Kuruvila et al., 2014; Thangavel et al., 2012; Xiang et al., 2012) ทำให้วัสดุผสมซึ่งมีโครงสร้างชนิดนี้แสดงสมบัติด้านโฟโตโครมิกที่ดีและเกิดการเปลี่ยนแปลงสีดีขึ้นจากเดิม

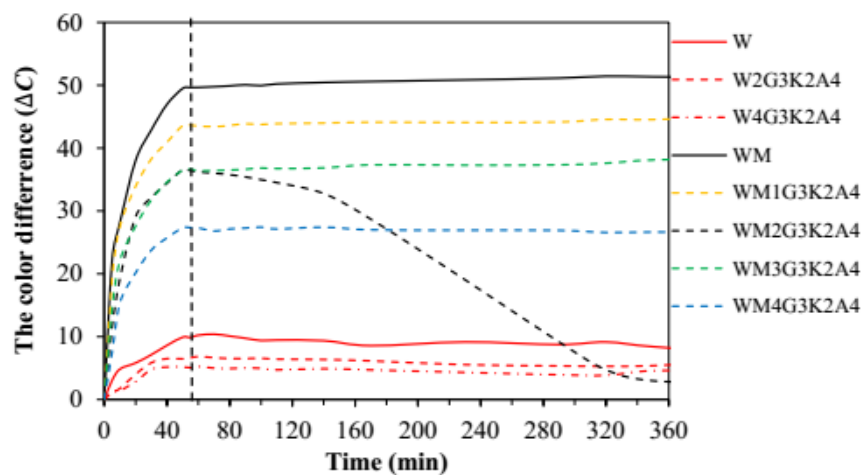


รูปที่ 3.132 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมระหว่างฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที

### 3.3.3.7 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ - ทั้งสแตนไดรออกไซด์หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืด

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที พบว่าวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่หลังจากฉายแสงไปแล้ว 100 นาที ดังนั้นการทดสอบการเปลี่ยนสีกลับจึงทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตด้วยเวลาเพียง 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืดเพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงสีขณะฉายแสงและขณะเก็บไว้ในที่มืด ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.133 พบว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที และเปลี่ยนสีกลับเป็นสีขาวเทาหลังจากเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที และอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงสุดถึง 91.8 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่วัสดุผสมที่เปลี่ยนสีคือ วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ - ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นอื่นๆ ไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืด แม้ว่าจะเก็บวัสดุผสมนั้นไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงสีต่ำ และไม่พบการเปลี่ยนสีกลับใดๆ ซึ่งจากการ

ค้นคว้างานวิจัย พบว่านอกจากรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดีแล้วยังมีสมบัติเป็นตัวเก็บประจุอีก ทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะกักอิเล็กตรอนไว้ปริมาณหนึ่ง เมื่ออิเล็กตรอนในระบบเพิ่มมากขึ้น รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะเกิดการนำไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่ถูกกักไว้และเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น (Lightcap and Kamat, 2012) หากปริมาณรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในส่วนผสมสูงจนเกินไปจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกักไว้ที่แผ่นมากกว่าที่จะเคลื่อนที่ไปสู่อนุภาคอื่นๆ แต่ถ้าหากเจือปริมาณน้อยจนเกินไปจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไม่สะดวก ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะต้องมีปริมาณพอดีที่ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ระหว่างอนุภาคได้ดี และไม่ถูกกักไว้ในโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ดังนั้นวัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์ -ทังสเทนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm จึงเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสีกลับดีขึ้น



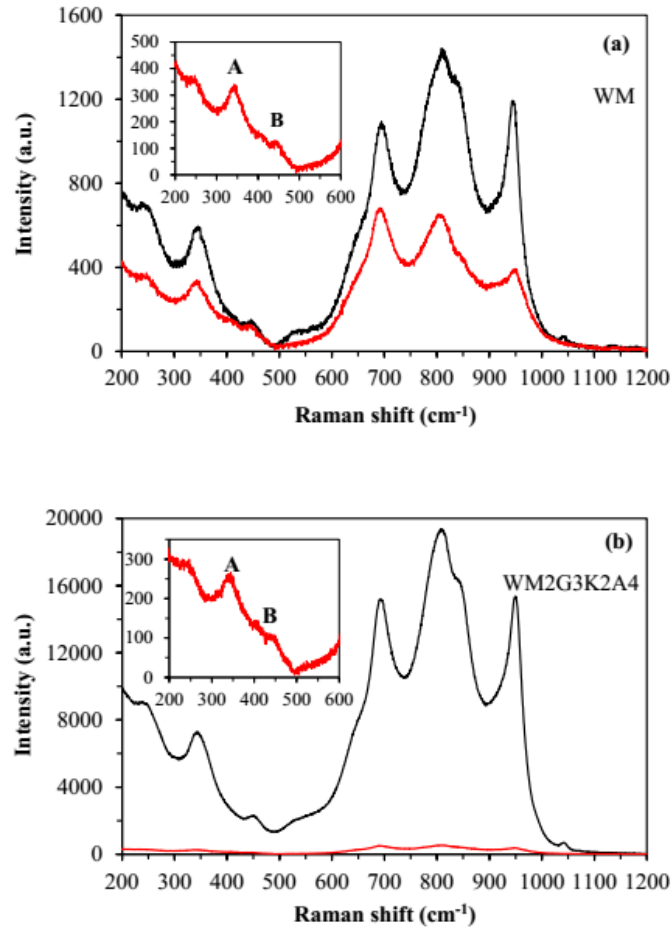
รูปที่ 3.133 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที่ แล้วเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที่

3.3.3.8 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพันธะเคมีระหว่างกระบวนการเปลี่ยนสีของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โทโครมิก ทังสเทนไดรออกไซด์และวัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์-ทังสเทนไดรออกไซด์

การศึกษาพันธะภายในวัสดุผสมที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โทโครมิก ทดสอบโดยการวัดวัสดุผสมที่มีการเปลี่ยนสีดี คือ วัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์ - ทังสเทนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์ -ทังสเทนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แล้วฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีถาวร แล้วเก็บตัวอย่างก่อนและหลังฉายแสงวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.134 พบว่าวัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์ -ทังสเทนไดรออกไซด์ สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโพลิบดินน์ไมโตรออกไซด์ -ทังสเทนไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เกิดการเปลี่ยนแปลงพันธะหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและวัสดุผสมก่อนฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตพบตำแหน่งพันธะที่ระบุว่าวัสดุผสมมีโครงสร้างเอกซะโกนอลที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 350 (A), 700 และ 800 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะใน

$W^{6+}-O$  และตำแหน่งเลขคลื่น 450 (B) และ 950 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเกิดจากการสั่นของ  $W^{6+}=O$  ซึ่งเกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้าง [95, 97, 98] หรือตำแหน่งเลขคลื่น 950 ต่อเซนติเมตร แสดงถึงการสั่นของ โมลิบดีนัมที่มีโครงสร้างผลึกที่พันธะ  $Mo^{6+}=O$  [12] หลังจากวัสดุผสมถูกฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง วัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มแล้ววิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะและพบตำแหน่งเลขคลื่นดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นแต่มีความเข้มลดลง ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องอธิบายการลดลงของความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวว่าเกิดจากการแทรกของไอออนไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างผลึกเพื่อเกิดเป็นไฮโดรเจนบรอนซ์ในปฏิกิริยาเปลี่ยนสัณฐานที่ (2.6-2.10) (He and Yao, 2003; Gavrilyuk, 1999) การแทรกของไอออนนี้ทำให้เกิดพันธะ  $W^{5+}-O$  และ  $W^{5+}=O$  ซึ่งวัสดุผสมจะมีเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจาก 6+ เป็น 5+ และพันธะชนิดนี้มีพลังงานพันธะต่ำกว่าพันธะ  $W^{6+}-O$  และ  $W^{6+}=O$  เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจึงใช้พลังงานที่ทำให้พันธะสั้นต่ำกว่า ในขณะที่วิเคราะห์โครงสร้างโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ในวัสดุผสมที่ประกอบไปด้วยส่วนของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลและโครงสร้างออสันฐานทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ทำได้ยาก เนื่องจากโครงสร้างโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เป็นผลึกจะมีตำแหน่งพันธะใกล้เคียงกับตำแหน่งพันธะในทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่ตำแหน่ง 770 และ 800 ต่อเซนติเมตร ส่วนเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นอสันฐานได้ (Gesheva and Ivanova, 2006)

เมื่อวิเคราะห์วัสดุผสมหลังจากฉายแสง พบว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์ สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวต่ำกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั่นคือ วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีการเปลี่ยนสีดีกว่าวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดจับกันของไอออนไฮโดรเจนกับพันธะ  $W^{6+}-O$  และ  $W^{6+}=O$  เกิดเป็นพันธะ  $W^{5+}-O$  และ  $W^{5+}=O$  มากกว่า ทำให้วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นเดียวกันต่ำกว่า (Lee et al., 1999)



รูปที่ 3.134 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะของวัสดุผสมก่อนฉายแสง (สีดำ) และหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (สีแดง) (a) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm

### 3.3.3.9 ภาพถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ - ทังสเตนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บในที่มืด

ภาพถ่ายของวัสดุผสมก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต แสดงดังรูปที่ 3.135 วัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์เมเนียมออกไซด์มีโครงสร้างอสมมาตรผสมกับเฮกซะโกนอลและเฮกซะโกนอลตามลำดับ อนุภาคมีสีขาวและสีขาวเทา ในขณะที่ทังสเตนไตรออกไซด์และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ทั้งหมดมีโครงสร้างอโรโทรมบิกของทังสเตนไตรออกไซด์ อนุภาคมีสีเหลืองและสีเหลืองอมเขียวตามลำดับ เมื่อนำวัสดุผสมฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 10 นาที ทำให้วัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินและเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มอย่างชัดเจนหลังจากฉายแสงเป็นเวลา 50 นาที ในขณะที่วัสดุผสมทังสเตนไตร

ออกไซด์เจอร์มิวซึกรราฟีนออกไซด์จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองอมเขียวเมื่อฉายแสงเป็นเวลา 20 นาที และมีสีเข้มขึ้นเล็กน้อยเมื่อฉายแสงไปแล้ว 50 นาที ส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนสี เมื่อนำวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีแล้วทั้งหมดเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 360 นาที พบว่ามีเพียงวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ - โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซึกรราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 20 ppm เกิดการเปลี่ยนสีกลับเป็นสีขาวเทาหลังจากเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 360 นาที แสดงดังรูปที่ 3.135 ในขณะที่วัสดุผสมอื่นๆ ซึ่งเกิดการเปลี่ยนสีแล้วหลังจากฉายแสงจะไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับแม้จะเก็บไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง

	Irradiation time (min)			Dark condition (min)		
	0	20	50	10	360	1,440
W						
W2G3K2A4						
W4G3K2A4						
WM						
WM1G3K2A4						
WM2G3K2A4						
WM3G3K2A4						
WM4G3K2A4						

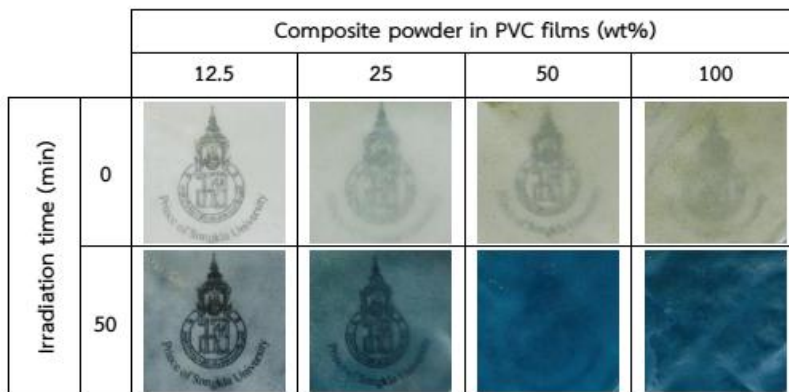
รูปที่ 3.135 ภาพถ่ายวัสดุผสมเจอร์มิวซึกรราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืด 1,440 นาที



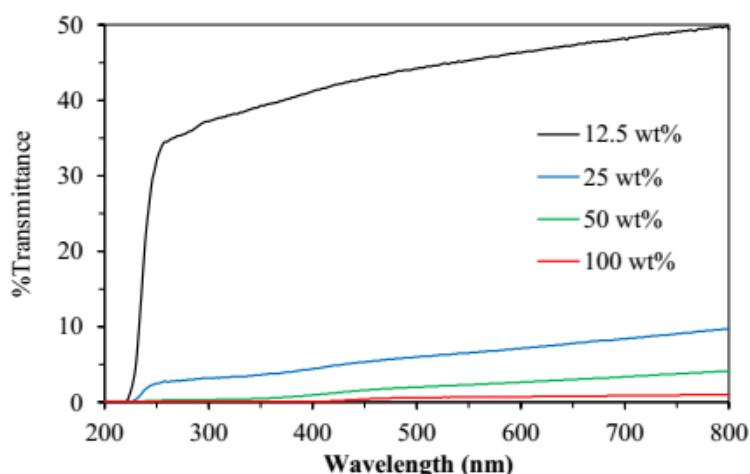
### 3.3.3.10 การทดสอบฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติโฟโต -เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมเจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ พบว่า วัสดุผสมเปลี่ยนสีเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืด ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จะศึกษาการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก กระบวนการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมด้วยการนำวัสดุผสมมากระจายตัวในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์และกวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิก แล้วนำสารละลายนั้นเทหล่อแบบลงบนจานเลี้ยงเชื้อและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นฟิล์มวัสดุผสมจะถูกลอกออกจากจานและเก็บไว้ในที่มืด เพื่อศึกษาสมบัติโฟโต -เทอร์โมโครมิก และปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีต่อไป

การศึกษาสัดส่วนของวัสดุผสมในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อการส่องผ่านแสงของฟิล์มวัสดุผสมที่เตรียมได้ ซึ่งงานวิจัยเลือกทดสอบวัสดุผสมที่มีการเปลี่ยนสีคือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับเนื้อพอลิเมอร์ ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.136 และรูปที่ 3.137 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่เตรียมได้ทุกสัดส่วนไม่ยอมให้แสงส่องผ่านได้ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 230 นาโนเมตร และเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มมีความขุ่นและทึบแสงมากขึ้น ซึ่งฟิล์มที่มีวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอยู่ปริมาณน้อย คือ 12.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีความโปร่งใสที่สุดและค่าการส่องผ่านแสงสูงถึง 44.2 เปอร์เซ็นต์ ณ ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอยู่ปริมาณสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าการส่องผ่านแสงต่ำที่สุดเพียง 0.6 เปอร์เซ็นต์ ณ ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.136 การลดลงของค่าการส่องผ่านแสงเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมในเนื้อฟิล์มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากวัสดุผสมกระจายตัวอย่างหนาแน่นในเนื้อฟิล์มมากขึ้น ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีขุ่นขึ้น อนุภาคเหล่านี้ยังบดบังแสงอีกด้วย



รูปที่ 3.136 ภาพถ่ายฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทังสเทนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีตีวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ถูกทำให้กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับเนื้อพอลิเมอร์



รูปที่ 3.137 ค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 นาโนเมตร ในตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทังสเทนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีตีวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน

การศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมที่กระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของฟิล์มวัสดุผสม ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรืออบให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมแสดงดังรูปที่ 3.138 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมจะมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมในเนื้อฟิล์มเพิ่มขึ้น สัดส่วนวัสดุผสมที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นและใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นอีกด้วย ในขณะที่การใช้อุณหภูมิกระตุ้นทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วกว่าการเก็บไว้ในที่มืด และสัดส่วนวัสดุผสม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีอัตราการ

เปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุดทั้งการเก็บไว้ในที่มีดหรือการให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้เวลาเปลี่ยนสีเพียง 10 และ 100 นาที ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมที่มีสัดส่วนวัสดุผสมต่ำกว่า 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเปลี่ยนสีกลับไม่ดีและเปลี่ยนสีกลับเมื่อถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิเท่านั้น สาเหตุที่ฟิล์มวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับแตกต่างกันเกิดขึ้นจากปริมาณวัสดุผสมที่กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอย่างหนาแน่นขึ้นเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีเข้มขึ้นเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ในขณะที่เดียวกันอนุภาคที่อยู่กันอย่างหนาแน่นนี้ทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคได้ดีมากกว่าฟิล์มที่มีสัดส่วนวัสดุผสมปริมาณน้อยๆ ที่มีอนุภาควัสดุผสมจะกระจายตัวอยู่ห่างๆ กันมากกว่า การที่กระจายตัวของวัสดุผสมอย่างหนาแน่นทั่วทั้งแผ่นฟิล์มยังส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับได้ดี เกิดจากการรับและส่งอิเล็กตรอนได้อย่างง่ายและทั่วถึงเนื่องจากอนุภาคอยู่ใกล้กัน จากผลการทดสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับซึ่งพบว่าสัดส่วนวัสดุผสมในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับที่ดี ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกใช้สัดส่วนนี้เพื่อเตรียมฟิล์มวัสดุผสมและศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับในสูตรฟิล์มอื่นๆ ต่อไป

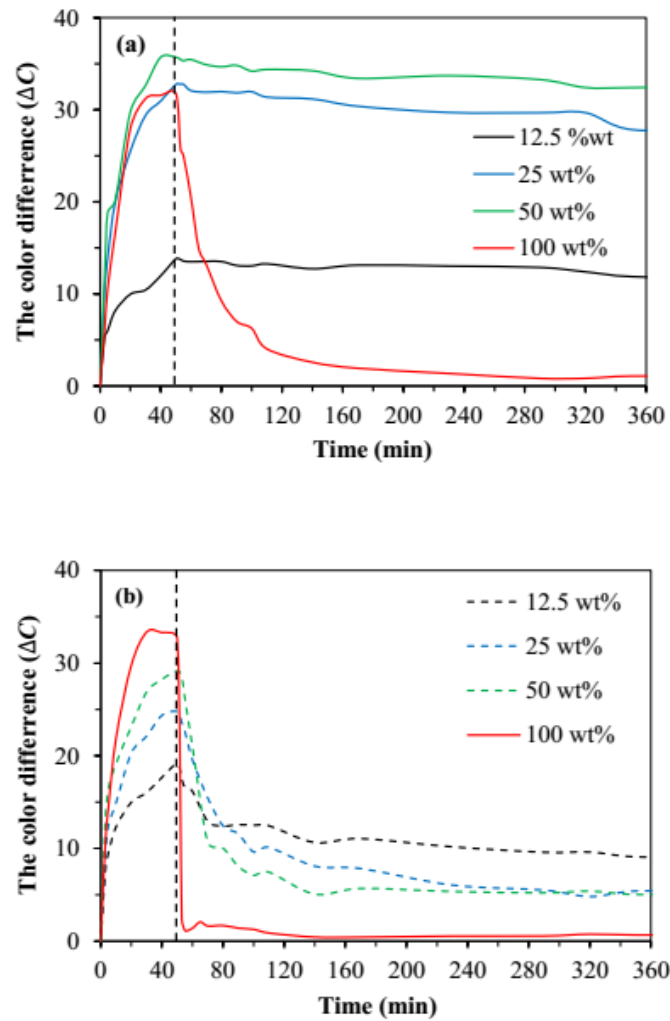
### 3.3.3.11 สมบัติการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บไว้ในที่มีด

การศึกษาสมบัติโฟโต -เทอร์โมโครมิกของฟิล์มวัสดุผสมที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในเนื้อฟิล์ม ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วเก็บฟิล์มวัสดุผสมไว้ในที่มีดเพื่อให้เปลี่ยนสีกลับและวัดการเปลี่ยนสีขณะฉายแสงและเก็บไว้ในที่มีด แสดงดังรูปที่ 3.138 (a) พบว่าฟิล์มวัสดุผสมและวัสดุผสมมีผลทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีคล้ายกัน และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มีดฟิล์มวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีดี คือ ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปแล้ว 50 นาที และมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงถึง 31.5 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีต่ำที่สุดเพียง 8.1 เปอร์เซ็นต์ และเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเขียวอ่อน เมื่อฟิล์มที่เปลี่ยนสีแล้วถูกเก็บไว้ในที่มีดและวัดการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้น พบว่าฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm ฟิล์มยังคงเปลี่ยนสีกลับหลังจากเก็บไว้ในที่มีด 3 ชั่วโมง มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.9 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเก็บฟิล์มไว้ในที่มีด 24 ชั่วโมงฟิล์มจะมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นถึง 97.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดการเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย ถึงแม้ว่าจะเก็บฟิล์มไว้ในที่มีदनานถึง 24 ชั่วโมง และอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 12.1 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีใดๆ ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรียมออกไซด์สูงถึง 40 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสี 8.1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเหลืองอมเขียว และฟิล์มมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับ

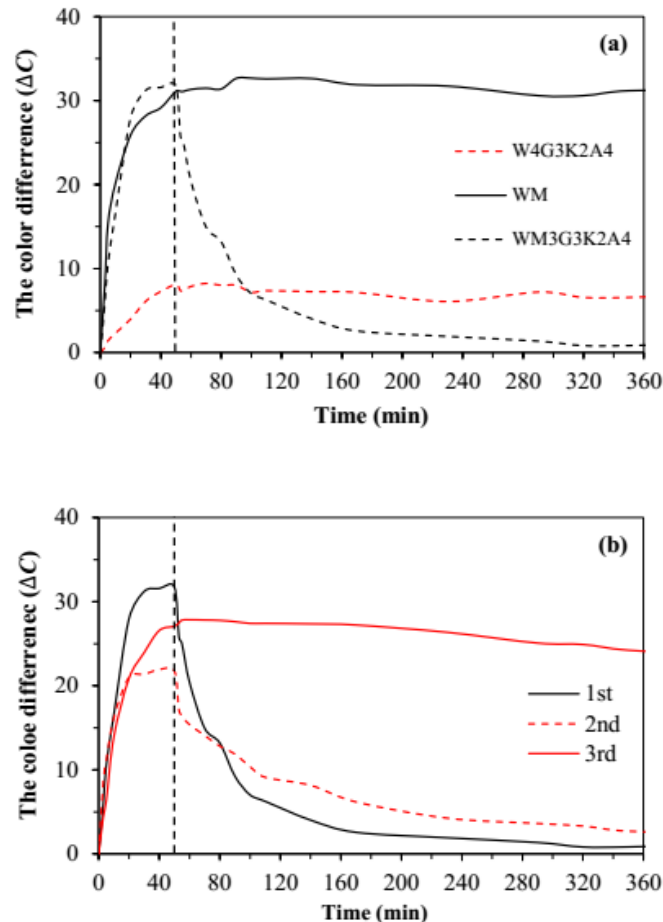
เพียง 24.7 เปอร์เซ็นต์ แม้จะเก็บฟิล์มไว้ในที่มีตนานถึง 3 ชั่วโมง ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยอื่นๆ พบว่าฟิล์มที่มีส่วนประกอบของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินแล้วเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มีดได้ภายใน 30 วัน และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 60 เปอร์เซ็นต์ (Songara et al., 2012) ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จึงประสบผลสำเร็จในการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป -กลับมา โดยวัสดุผสมใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับลดลง

### 3.3.3.12 การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มีดซ้ำๆ

จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสม พบว่าฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ - สแตนไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสีหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับที่ดีเมื่อเก็บไว้ในที่มีด ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกฟิล์มวัสดุผสมชนิดนี้เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป -กลับมา ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มีดและทำการทดลองซ้ำๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.139(b) พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและอัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเมื่อฉายแสงซ้ำๆ ซึ่งการทดสอบรอบที่ 1 มีการเปลี่ยนแปลงสี 31.5 เปอร์เซ็นต์ อัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.9 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเก็บฟิล์มไว้ในที่มีด 240 นาที ในขณะที่การทดสอบรอบที่ 3 พบว่าการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมใช้เวลาานมากขึ้น และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 22.3 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเก็บฟิล์มไว้ในที่มีตนานถึง 24 ชั่วโมง สาเหตุที่ฟิล์มวัสดุผสมมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลงเมื่อฉายแสงซ้ำๆ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงเคลื่อนที่ไปยังอนุภาคใกล้เคียงเพื่อกระบวนการเปลี่ยนสี ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกกักอยู่ที่อนุภาคนั้นหรือที่เจอร์เรียมออกไซด์ เมื่อหยุดฉายแสงหรือหยุดกระตุ้นแล้วเก็บไว้ในที่มีด อิเล็กตรอนที่ถูกกักเหล่านี้ยังคงอยู่ในอนุภาคหรือไม่มีพลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออก อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงไม่ไหลกลับหรือไหลกลับเพียงบางส่วนเพื่อรวมกับหลุมอิเล็กตรอน ส่งผลให้ฟิล์มยังมีสีค้างอยู่บางส่วน เมื่อฟิล์มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตซ้ำๆ อิเล็กตรอนที่ถูกกักอยู่ในอนุภาคเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่การเก็บไว้ในที่มีดช่วยให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้นั้นหลุดออกแล้วกลับสู่สภาวะเสถียรได้ทั้งหมดถึงแม้ฟิล์มจะถูกเก็บไว้ในที่มีดเป็นเวลานาน ดังนั้นฟิล์มจึงมีสีน้ำเงินค้างอยู่และไม่เปลี่ยนสีกลับหรือเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย ดังนั้นเมื่อนำฟิล์มวัสดุผสมวัดการเปลี่ยนแปลงสีขณะฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มีดเพื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลงจากเดิม



รูปที่ 3.138 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเลต แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยวิธีที่แตกต่างกัน (a) เก็บไว้ในที่มืด หรือ (b) ให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.139 (a) การเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืด และ (b) ประสิทธิภาพเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มวัสดุผสมด้วยการทดสอบฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มืดซ้ำๆ

### 3.3.3.13 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม

จากการทดลองการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสง อัลตราไวโอเล็ต แล้วเก็บไว้ในที่มืด พบว่าวัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดสามารถทำให้วัสดุเปลี่ยนสีกลับแต่การเปลี่ยนกลับจะใช้เวลานาน ดังนั้นงานวิจัยส่วนนี้จะศึกษาการเปลี่ยนสีกลับด้วยการใช้ อุณหภูมิกระตุ้น เพื่อศึกษาปัจจัย คือ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 60 และ 80 องศาเซลเซียส

#### 1) การเปลี่ยนสีกลับเปรียบเทียบระหว่างการเก็บไว้ในที่มืดและการใช้ความร้อนกระตุ้น

ฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต -เทอร์โมโครมิกทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีแล้วอบที่อุณหภูมิ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกระตุ้นฟิล์มวัสดุผสมให้เปลี่ยนสีกลับแล้วศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงสี ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 3.18 และรูปที่ 1.140 พบว่าการให้

ความร้อนสามารถทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับ อัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและรวดเร็วกว่าฟิล์มวัสดุผสมที่เก็บไว้ในที่มืด ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm ยังคงมีการเปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุด เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดและการให้อุณหภูมิที่เวลาการเปลี่ยนสีกลับ 90 นาที เท่ากัน การเก็บในที่มืดจะมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 87.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การใช้ความร้อนกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ 40 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นถึง 98.4 และ 29.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

## 2) เปรียบเทียบการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการกระตุ้นอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

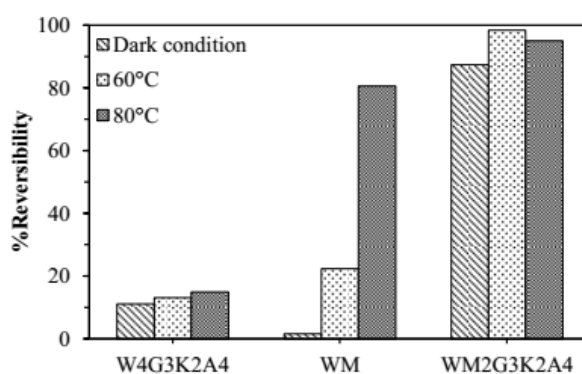
เปรียบเทียบอิทธิพลของอุณหภูมิที่แตกต่างกันต่อการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม ที่สภาวะการทดสอบ 2 อุณหภูมิ คือ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.141 และตารางที่ 3.18 พบว่าการให้อุณหภูมิกระตุ้นสูงขึ้นทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้น ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm ยังคงแสดงสมบัติการเปลี่ยนสีกลับได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm การเปลี่ยนสีกลับที่เห็นได้ชัดเจนให้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในขณะที่ฟิล์มอบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนสีกลับเห็นได้ชัดเจน 10 นาที ซึ่งเมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงกว่า 95.0 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบการให้อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นจาก 22.3 เป็น 80.6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ 40 ppm เกิดการเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับหลังจากให้ความร้อนเป็นเวลานานถึง 360 นาที เพียง 21.8 และ 42.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ในอัตราส่วนอื่นๆ ก็เกิดเปลี่ยนสีกลับเช่นกัน แต่อัตราการเปลี่ยนสีกลับไม่ดีเท่าที่ควรด้วย

การที่ฟิล์มวัสดุผสมเจอร์เมเนียมออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีกลับและมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและเวลาเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นเมื่อกระตุ้นด้วยอุณหภูมิสูงขึ้นนั้น เนื่องจากการให้อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อิเล็กตรอนได้รับพลังงานสูงขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักอยู่ที่อนุภาคหรือบนรีดิวซ์กราไฟท์ออกไซด์หลุดออก [8] อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นนี้จึงพยายามเคลื่อนที่กลับสู่สถานะที่เสถียรกว่าและรวมกับหลุมอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ ดังนั้นอนุภาครับอิเล็กตรอนและกักไว้จะสูญเสียอิเล็กตรอนทำให้เลขเวเลนซ์

อิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนจาก 5+ เป็น 6+ เป็นผลให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับอย่างรวดเร็ว ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติตัวนำไฟฟ้าที่ช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ระหว่างอนุภาคได้สะดวกยิ่งขึ้นแล้ว

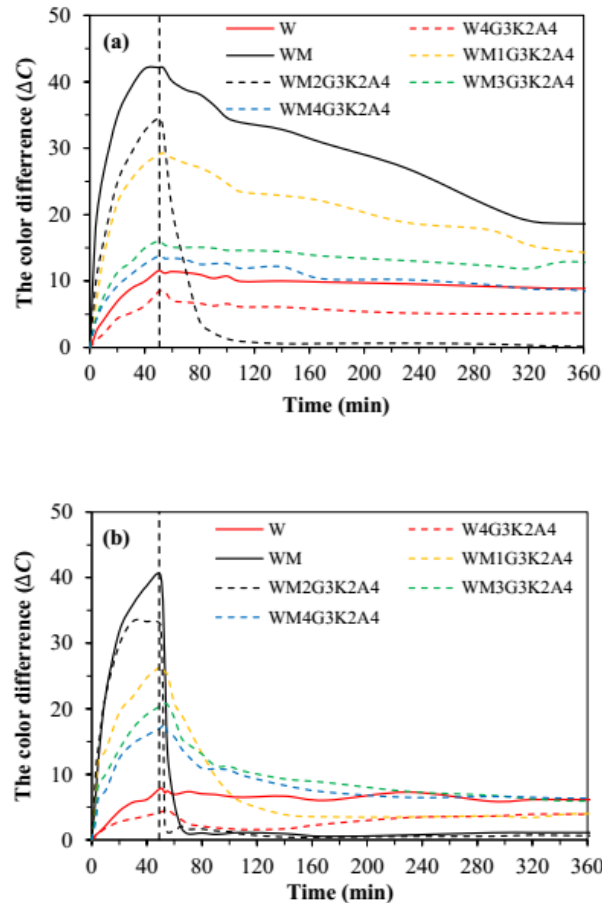
**ตารางที่ 3.18** อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมต่างๆ ด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส

Films	Reversibility (%)		
	Dark condition	60°C	80°C
W	-	13.1	14.9
W4G	11.1	29.1	62.7
WM	1.6	22.3	80.6
WM1G	-	21.6	84.9
WM2G	87.4	98.4	95.0
WM3G	-	10.0	54.4
WM4G	-	11.7	53.1



**รูปที่ 3.140** อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมสูตรต่างๆ ที่ถูกทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส





รูปที่ 3.141 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในสูตรต่างๆ กัน เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ (a) 60 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส

### 3) ภาพถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วให้ความร้อน

ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที และให้ความร้อน ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.142 พบว่าหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปแล้ว 50 นาที ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ - ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือริตวิซกรรฟีน - ออกไซด์ 20 ppm สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างชัดเจน โดยฟิล์มวัสดุผสมทั้ง 2 สูตร เปลี่ยนสีจากสีขาวและขาวเทาไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือริตวิซกรรฟีนออกไซด์ 40 ppm เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นเหลืองสีเหลืองอมเขียวเล็กน้อย ฟิล์มวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีแล้วถูกให้ความร้อนเพื่อให้เปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้น พบว่าฟิล์มโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ - ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือริตวิซกรรฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีกลับและเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีเทาอมน้ำเงิน โดยสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างชัดเจนหลังจากให้ความร้อนเพียง 5 นาที ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้ง 2 สูตร เปลี่ยนสีกลับจนมีสีใกล้เคียงกันกับสีเริ่มต้นหลังจากอบ 15 และ 10 นาที

ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มเจอร์มิวอร์คกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นอื่นๆ ในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ - โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวอร์คกราฟีนออกไซด์ในอัตราส่วน 10, 30 และ 40 ppm จะค่อยๆ เปลี่ยนสีกลับอย่างช้าๆ การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมสังเกตเห็นได้ชัดเจนหลังจากให้ความร้อนไปแล้ว 60 นาที และเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีเทาอมน้ำเงินหลังจากให้ความร้อนเป็นเวลา 360 นาที ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์มิวอร์คกราฟีนออกไซด์ 40 ppm ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ และยังคงมีสีเหลืองอมเขียว

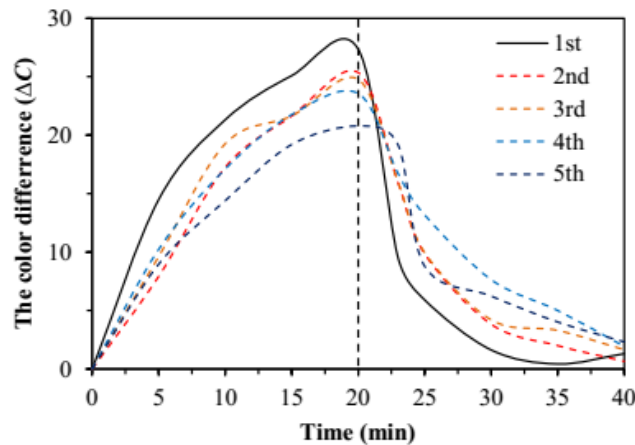
	Irradiation time (min)			Heating time at 80°C (min)		
	0	20	50	20	60	360
W						
W4G3K2A4						
WM						
WM1G3K2A4						
WM2G3K2A4						
WM3G3K2A4						
WM4G3K2A4						

รูปที่ 3.142 ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมเจอร์มิวอร์คกราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสง

อัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับเป็นเวลา 360 นาที ด้วยความร้อน 80 องศาเซลเซียส

4) ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมโพลีไคนิมไตรออกไซด์ -ทังสเทน ไตรออกไซด์ เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วอบที่ 80 องศาเซลเซียส

การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกด้วยการกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ ซึ่งเลือกฟิล์มวัสดุผสมที่มีเปลี่ยนสีกลับดีที่สุดด้วยการกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ คือ ฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์-โพลีไคนิมไตรออกไซด์ เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้ม แล้วให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับ โดยทำการทดลองซ้ำๆ และวัดการเปลี่ยนแปลงสี ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมจะถูกเก็บไว้ในที่มีด 10 นาที ระหว่างการทดสอบแต่ละรอบก่อนนำไปทดสอบซ้ำ ผลการทดสอบประสิทธิภาพฟิล์มแสดงดังรูปที่ 3.143 พบว่าเมื่อฟิล์มวัสดุผสมถูกฉายแสงและให้ความร้อนซ้ำๆ ทำให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลง ใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับนานขึ้น ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมโพลีไคนิมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์เจอร์ดีวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm จะเปลี่ยนสีน้ำเงินเข้มหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที มีการเปลี่ยนแปลงสี 27.3 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีขาวเทาหลังจากอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับ 98.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและอบให้ความร้อนซ้ำๆ ในรอบที่ 5 พบว่าฟิล์มนี้มีการเปลี่ยนแปลงสีลดลงเหลือเพียง 20.0 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่อัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเหลือ 88.9 เปอร์เซ็นต์ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส สาเหตุที่วัสดุผสมมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีและการเปลี่ยนสีกลับที่ลดลงเมื่อฉายแสงและให้ความร้อนซ้ำๆ เกิดจากการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตซ้ำๆ ทำให้อิเล็กตรอนในกระบวนการเปลี่ยนสีถูกกักไว้ในอนุภาคและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มากขึ้น ในขณะที่การให้ความร้อนในแต่ละรอบการทดลองเพื่อทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้กลับสู่สถานะเสถียรและฟิล์มเปลี่ยนสีกลับ ยังคงหลงเหลืออิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้บางส่วนและสะสมมากขึ้นทำให้ฟิล์มจึงมีสีน้ำเงินหลงเหลืออยู่ ดังนั้นเมื่อวัดสีของฟิล์มในทดสอบการเปลี่ยนสีรอบที่ 5 ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้ในอนุภาคและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นี้ ฟิล์มวัสดุผสมจึงมีสีน้ำเงินค้างอยู่ ทำให้การเปลี่ยนแปลงสีและอัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงและใช้เวลาเพื่อเปลี่ยนสีกลับนานขึ้น เพราะต้องให้ความร้อนแก่ฟิล์มวัสดุผสมนานขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ซึ่งมีอยู่ปริมาณมากกลับสู่สถานะเสถียรทั้งหมดทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับสู่สีเริ่มต้น คือ สีขาวเทา

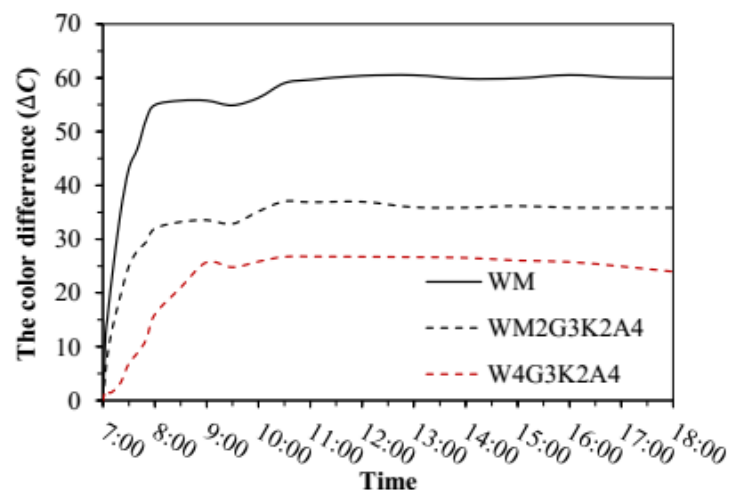


รูปที่ 3.143 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที แล้วให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

#### 5) ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์

จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปีข้างต้น พบว่าวัสดุผสมที่เจอร์เมเนียมออกไซด์ดูดกลืนแสงได้ทั้งแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้วัสดุผสมถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสีได้ในแสงทั้ง 2 ช่วงดังกล่าว ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จะทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวภายใต้แสงอาทิตย์ โดยเปรียบเทียบฟิล์มวัสดุผสมที่มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ทดสอบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต คือ ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm แล้วเปรียบเทียบกับฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์ เจอร์เมเนียมออกไซด์สูงถึง 40 ppm สภาวะการทดสอบทั้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 07:00 น. ถึง 18:00 น. ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.144 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งหมดเปลี่ยนสีได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์และการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่เมื่อทิ้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 210 นาที ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงสุด ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm และฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์ เจอร์เมเนียมออกไซด์ 40 ppm ทดสอบภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 210 นาที มีการเปลี่ยนแปลงสี 59, 35 และ 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มอย่างเห็นได้ชัดหลังจากฉายแสงอาทิตย์ 5 นาที ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทังสเทนไตรออกไซด์ เจอร์เมเนียมออกไซด์ 40 ppm จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองเขียว เมื่อทดสอบวางฟิล์มวัสดุผสมภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 11 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งหมดมี

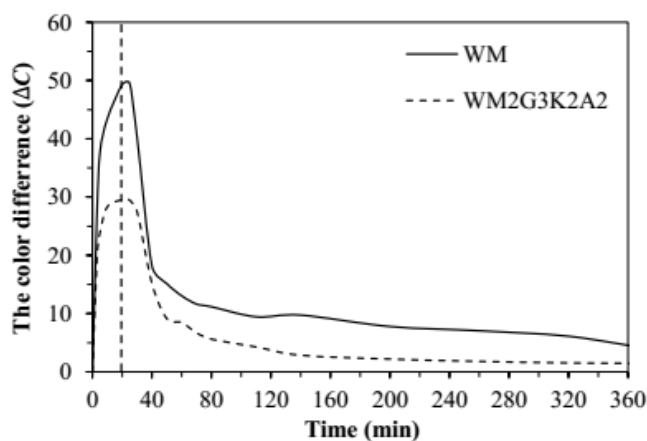
การเปลี่ยนแปลงสีคงที่และไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับ พิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm แล้วเปรียบเทียบกับฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ เจือ รีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm เกิดการเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์เพราะว่าแสงอาทิตย์ที่ประกอบไปด้วยแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ตเพียง 3 เปอร์เซ็นต์ ที่มีพลังงานสูงถึง 2.0-3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเพียงพอเพื่อทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกถูกกระตุ้นแล้วไปสู่แถบการนำ และเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสี



**รูปที่ 3.144** การเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 7:00 น.-18:00 น. พิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm

การทดสอบการเปลี่ยนสีกลับไป -กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกที่ดี คือ ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที และทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.145 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่ถูกทำให้เปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที และสามารถเปลี่ยนสีกลับได้เมื่อให้ความร้อน ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุด ขณะฉายแสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ -ทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจือรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้ม และมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงถึง 49.3 และ 29.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อนำฟิล์มเปลี่ยนสีแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เมื่ออบให้ความร้อน

ไปแล้ว 90 นาที พิล์มวัสดุผสมเกิดการเปลี่ยนสีกลับได้ โดยฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 85.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 80.9 เปอร์เซ็นต์



**รูปที่ 3.145** การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์ 20 นาที แล้วให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

### 3.4 ผลการสังเคราะห์ฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกที่มีทังสเทนไตรออกไซด์เป็นองค์ประกอบ

**3.4.1** ฟิล์มโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ผสมทังสเทนไตรออกไซด์เคลือบบนกระจก ITO ด้วยวิธีโซล-เจล

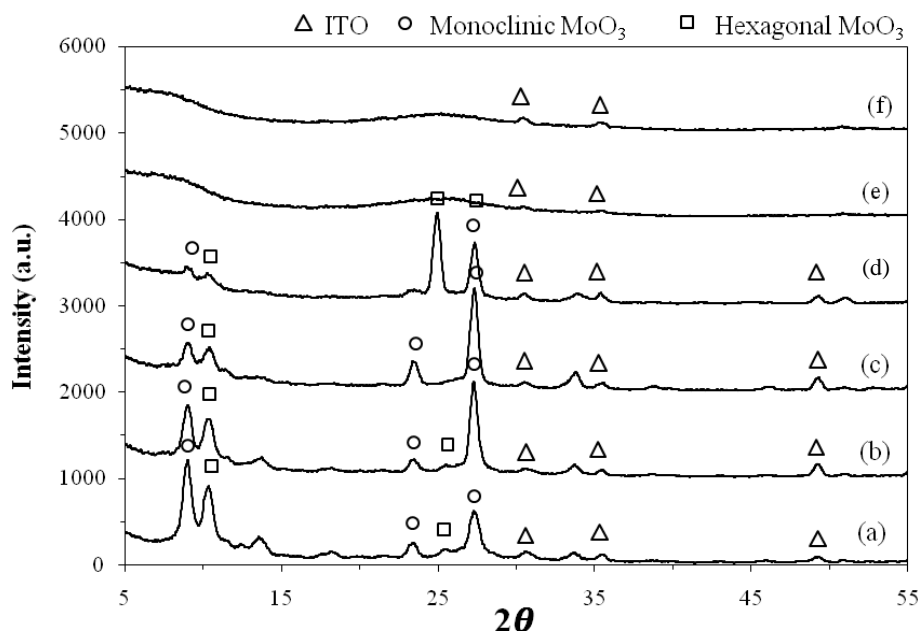
สัดส่วนทังสเทนไตรออกไซด์ในโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ คือ 0, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมลเคลือบบนกระจก ITO ด้วยวิธีจุ่มเคลือบโดยใช้อัตราเร็วในการดึง 3 มิลลิเมตรต่อวินาที ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำกระจกไปเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

#### 3.4.1.1 โครงสร้าง รูปร่าง อนุส่วนประกอบ และการส่องผ่านของแสง ของฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมด้วยทังสเทนไตรออกไซด์

โครงสร้างของฟิล์มวัสดุผสมวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) รุ่น TTRAX III ยี่ห้อ Rigaku แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์  $\text{CuK}\alpha$  การศึกษาลักษณะผิวหน้าของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น FEI Quanta 400 มีขนาดลดทังสเทนเป็นแหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอน กระแส 25 กิโลโวลต์ และวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในวัสดุด้วยเทคนิค Energy-dispersive x-ray measurements (EDX) วิเคราะห์พื้นผิวฟิล์มวัสดุผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม รุ่น Nano Scope IIIa บริษัท Digital instruments ประเทศอังกฤษ ความยาวคาร์ติลเวอร์ 125 ไมโครเมตร ความถี่ 200-300 กิโลเฮิร์ตซ์ วัดการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงช่วงที่มองเห็นได้ เพื่อศึกษาเปอร์เซ็นต์การ

ส่องผ่านแสง (% Transmittance) ในฟิล์มวัสดุผสมก่อนและหลังการเปลี่ยนสี โดยทดสอบที่ความยาวคลื่น 300-800 นาโนเมตร อัตราเร็วในการทดสอบเท่ากับ 2 นาโนเมตร ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิชีเบลสเปกโทรสโกปี รุ่น GENESYS 10S ยี่ห้อ Thermo Scientific™

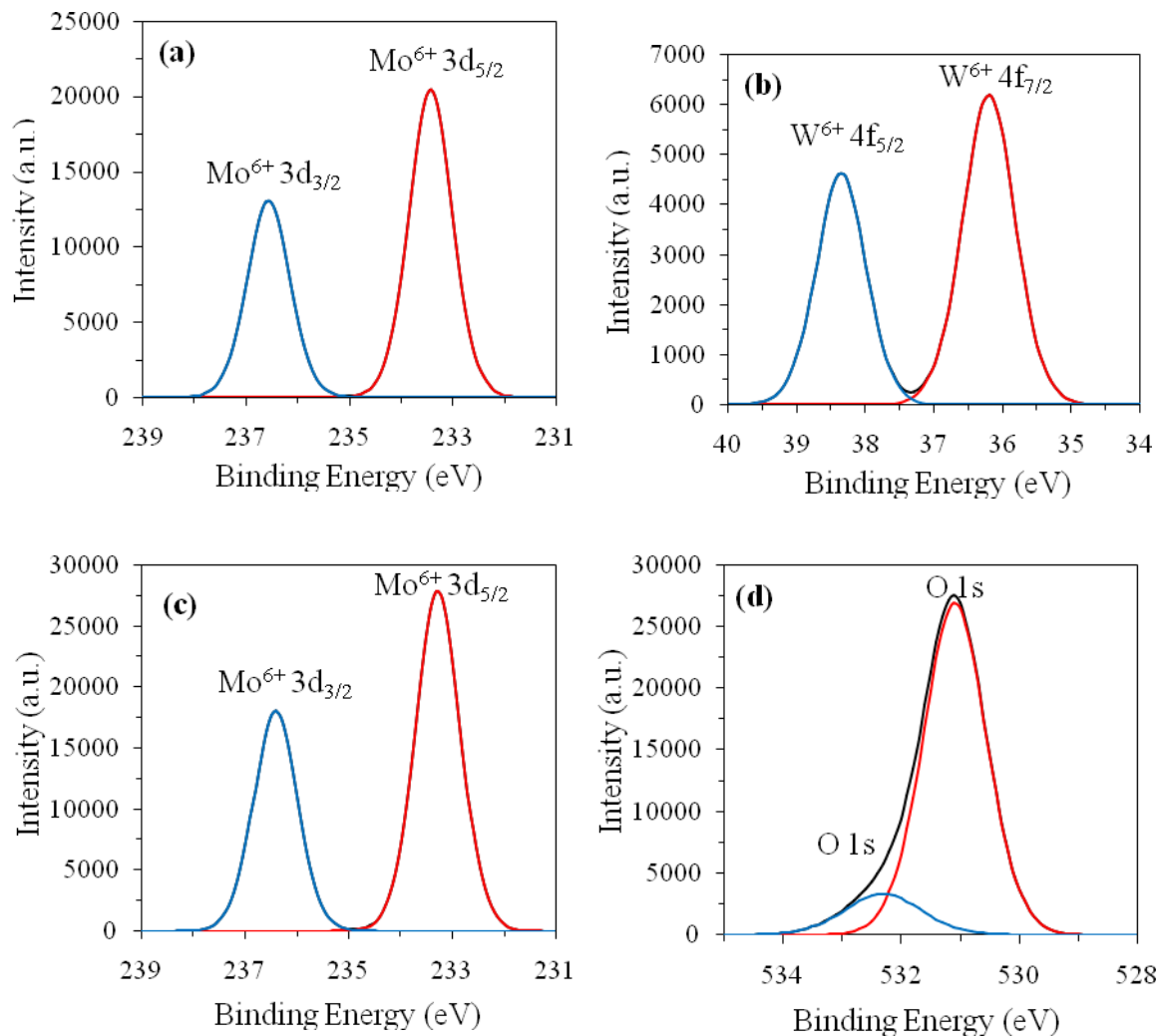
กราฟ XRD แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ที่สัดส่วนแตกต่างกัน ดังรูปที่ 3.146 พบว่าเมื่อเติมทังสเตนไตรออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสม ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปจากโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิก ซึ่งแสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 8.0, 23.5 และ 27.3 เป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล แสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 10.0, 25.5 และ 27.3 [4] และปริมาณโครงสร้างเฮกซะโกนอล จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น จนมีฟิล์มวัสดุผสมมีเพียงโครงสร้างเฮกซะโกนอลที่สัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล เมื่อสัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 30 เปอร์เซ็นต์โมล ฟิล์มวัสดุผสมมีโครงสร้างเป็นออสถุฐาน ส่วนโครงสร้างกระจกอินเดียมทินออกไซด์ แสดงตำแหน่ง  $2\theta$  ที่ 30.0, 35.5 และ 50.0 (ปฏิวดี อ่อนพุทธา และคณะ, 2550)



รูปที่ 3.146 XRD แสดงโครงสร้างฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ที่สัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์แตกต่างกัน คือ (a) 0 (b) 1 (c) 5 (d) 10 (e) 30 และ (f) 50 เปอร์เซ็นต์โมล ตามลำดับ

เทคนิค XPS วิเคราะห์ส่วนประกอบและโครงสร้างของฟิล์มเล็กโตรโครมิกของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.147 (a) และ (c) พบว่า ฟิล์มวัสดุผสมมีส่วนประกอบของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีสมบัติเปลี่ยนสีจากสีใสเป็นสีน้ำเงินเมื่อถูกกระตุ้นด้วยไฟฟ้า โดยผลการทดสอบพบฟิล์มเล็กโตรโครมิกของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ที่สัดส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โมล และฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ซึ่งแสดงตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 233.3 และ 236.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นโครงสร้าง Mo

$3d_{5/2}$  และ  $Mo\ 3d_{3/2}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่เป็น  $Mo^{6+}$  (Bamfield and Hutchings, 2010) ในขณะที่ฟิล์มเล็กโตรโครมิกของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไดออกไซด์ที่สัดส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โมล รูปที่ 2 (b) แสดงตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 36.2 และ 38.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นโครงสร้าง  $W\ 4f_{7/2}$  และ  $W\ 4f_{5/2}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างทังสเตนไดออกไซด์ที่เป็น  $W^{6+}$  โครงสร้าง  $Mo^{6+}$  และ  $W^{6+}$  เหล่านี้เมื่อรับอิเล็กตรอนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขวาเลนซ์อิเล็กตรอนจาก 6+ เป็น 5+ แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสีไป (<http://csep10.phys.utk.edu>)

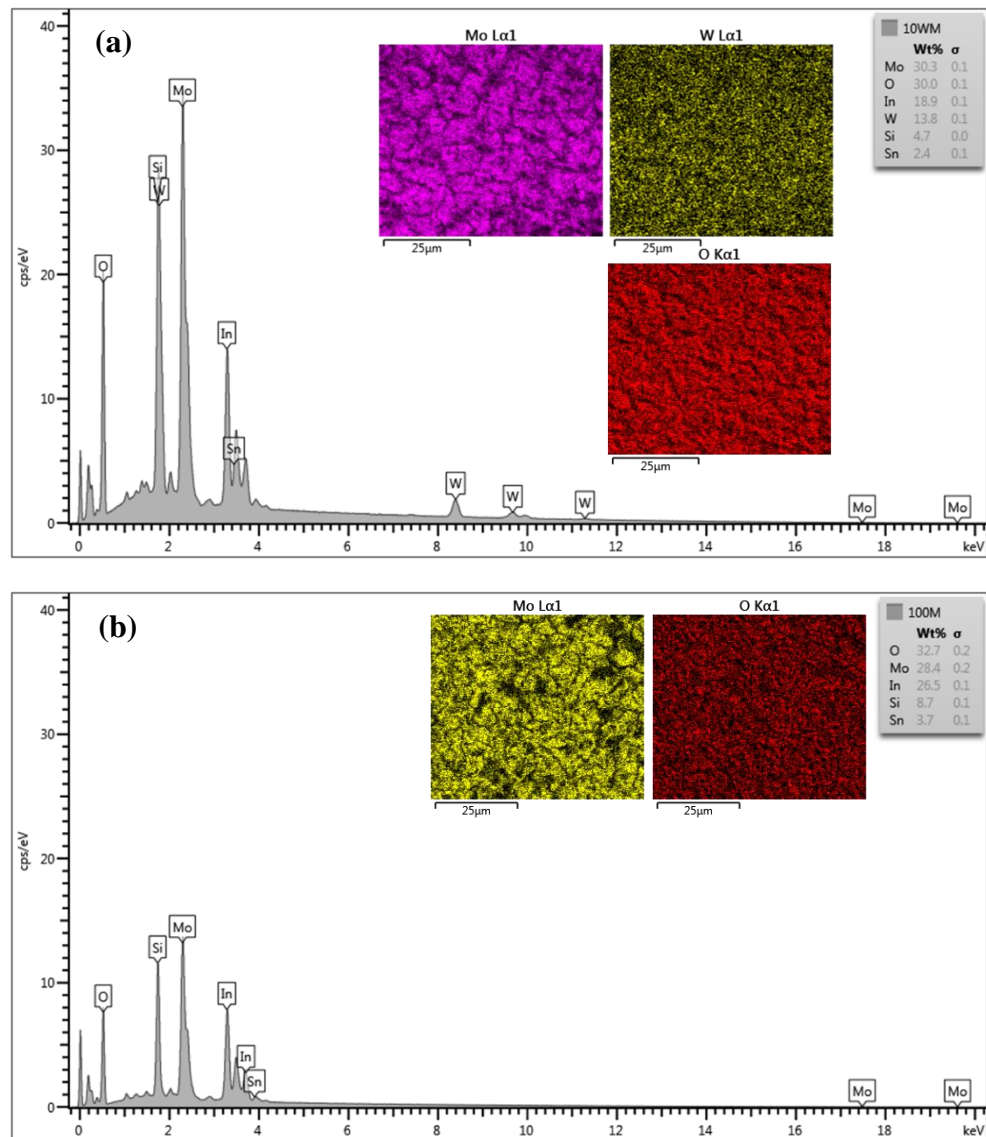


**รูปที่ 3.147** XPS ของฟิล์ม (a) และ (b) วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไดออกไซด์ที่สัดส่วนทังสเตนไดออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล และ (c) และ (d) โมลิบดีนัมไดออกไซด์

การศึกษาการกระจายตัวของธาตุต่างๆ ในฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค EDX แสดงดังรูปที่ 3.148 พบว่าในฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไดออกไซด์สัดส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โมล พบธาตุทังสเตนกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งแผ่นฟิล์มโมลิบดีนัมไดออกไซด์ ในขณะที่ฟิล์มโมลิบดีนัมไดออกไซด์ที่ไม่มีการเจือทังสเตนไดออกไซด์จะไม่พบธาตุทังสเตนอยู่เลย ส่วนธาตุ



อินเดียม (In) ดีบุก (Sn) และซิลิกา (Si) ที่เทคนิควิเคราะห์ที่ได้เกิดจากธาตุทั้งหมดที่เป็นส่วนประกอบของ กระจกนำไฟฟ้าอินเดียมทินออกไซด์ที่ถูกใช้เป็นวัสดุฐานเพื่อเคลือบฟิล์มวัสดุผสม



รูปที่ 3.148 EDX ศึกษาการกระจายตัวของทั้งสแตนไดรออกไซด์ใน (a) ฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ร่วม ด้วยทั้งสแตนไดรออกไซด์สัดส่วน 10 เปอร์เซ็นต์โมล และ (b) ฟิล์มโมลิบดีนัมไดรออกไซด์

### 3.4.1.2 การทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกฟิล์มวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ร่วมด้วยทั้งสแตนไดรออกไซด์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมมิสทรี

การทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มวัสดุผสมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมมิสทรี ทดสอบโดย ต่อขั้วไฟฟ้าทำงานกับฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่เตรียมได้ ขั้วไฟฟ้าช่วย ( Counter electrode) เป็นลวดแพลตตินัม (Pt) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง คือ ซิลเวอร์และซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมลลาร์ (M) ทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมมิสทรี ใช้อัตราการสแกน 0.1 โวลต์ต่อวินาที ช่วงการสแกนตั้งแต่ +1.0 ถึง -1.0 โวลต์ จำนวน 10

รอบ หลังจากนั้นบันทึกในรูปแบบกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้า วิเคราะห์ผลการทดลอง คำนวณหาสัมประสิทธิ์การแพร่ ( $D$ ) ดังสมการที่ 3.1

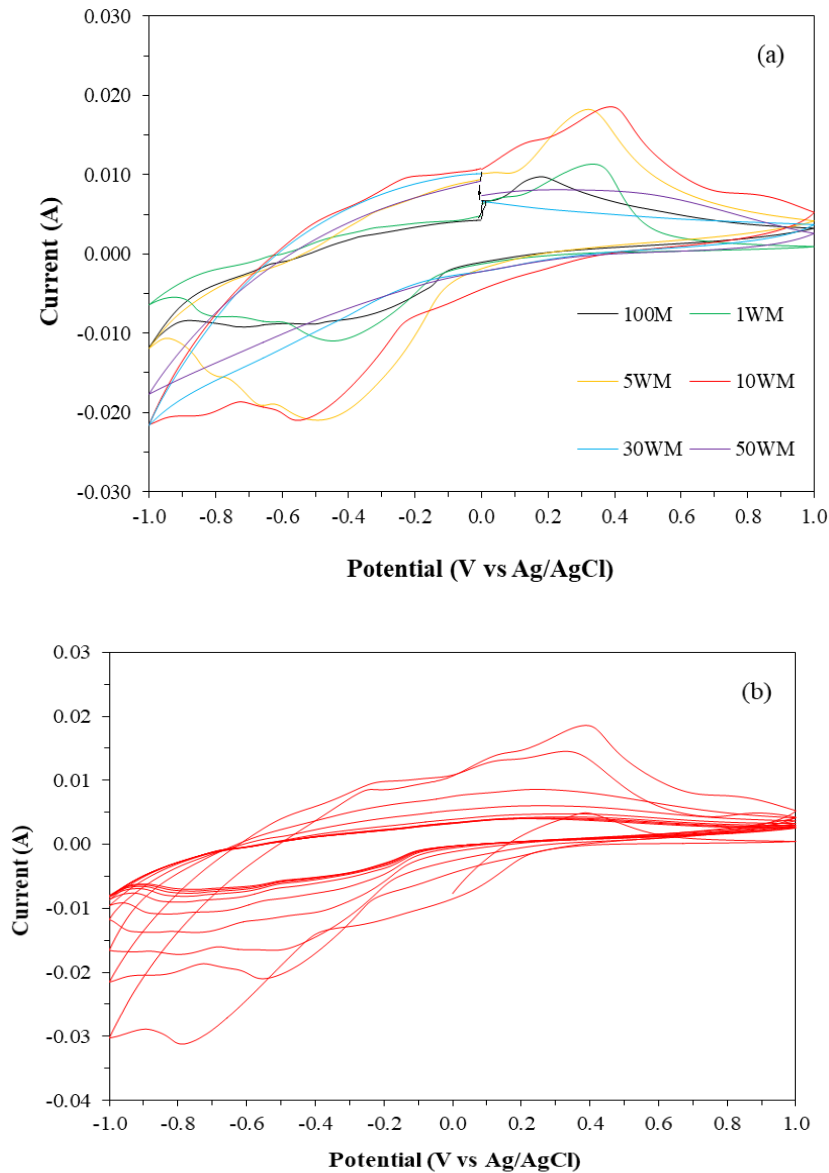
$$lp = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (3.1)$$

- เมื่อ  $lp$  คือ ความหนาแน่นกระแส (แอมแปร์ต่อกรัม)  
 $n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอน  
 $A$  คือ พื้นที่ผิว (ตารางเซนติเมตรต่อกรัม)  
 $D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  
 $C_0$  คือ ความเข้มข้นอิเล็กโตรไลต์  
 $v$  คือ อัตราการทดสอบ (โวลต์ต่อวินาที)

ผลการทดสอบสมบัตินิเล็กโทรโครมิกฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดินนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทั้งสแตนไดร ออกไซด์ที่สัดส่วนที่แตกต่างกัน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมมิสทรี แสดงดังรูปที่ 3.149 (a) พบว่า เมื่อสัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมเพิ่มขึ้น ความกว้างของกราฟออกซิเดชัน-รีดักชันเพิ่มขึ้น โดยความกว้างของกราฟออกซิเดชัน-รีดักชันมีค่าสูงที่สุด เมื่อฟิล์มโพลิบดินนัมไตรออกไซด์วัสดุผสมสัดส่วนทั้งสแตนไดร ออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล ในขณะที่เมื่อสัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมเพิ่มขึ้นมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โมล ฟิล์มวัสดุผสมจะมีความกว้างของกราฟออกซิเดชัน-รีดักชันลดลง ซึ่งมีโครงสร้างมีเพียง โครงสร้างเฮกซะโกนอล เมื่อทดสอบสมบัตินิเล็กโทรโครมิกฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดินนัมไตรออกไซด์ร่วมกับ ทั้งสแตนไดรออกไซด์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมมิสทรีที่จำนวนรอบ 10 รอบ แสดงดังรูปที่ 3.149 (b) พบว่า ความกว้างของกราฟออกซิเดชัน-รีดักชันจะค่อยๆ ลดลงเมื่อทดสอบหลายๆ รอบ

ผลการคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ ( $D$ ) ฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดินนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทั้งสแตนไดร ออกไซด์ที่สัดส่วนที่แตกต่างกันจากความกว้างของกราฟ แสดงดังตารางที่ 3.19 พบว่า เมื่อสัดส่วนทั้งสแตนไดร ออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมเพิ่มขึ้น จะทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของฟิล์มวัสดุผสมค่อยๆ เพิ่มขึ้น มีค่าสูงที่สุด เมื่อฟิล์มวัสดุผสมโพลิบดินนัมไตรออกไซด์สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล โดยสูงถึง  $1.20 \times 10^{-8}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ในขณะที่ฟิล์มโพลิบดินนัมไตรออกไซด์สัมประสิทธิ์การแพร่เพียง  $3.12 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ที่เป็นเช่นนี้เพราะในระบบวัสดุผสมโพลิบดินนัมไตรออกไซด์ร่วมกับทั้งสแตนไดรออกไซด์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยไฟฟ้า ทำให้โครงสร้างเกิดการรับและแพร่ของอิเล็กตรอนระหว่างโพลิบดินนัมไตรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เพิ่มมากขึ้น เช่น การรับส่งอิเล็กตรอนระหว่าง  $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{6+}$ ,  $Mo^{5+} \rightarrow W^{6+}$  และ  $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$  เป็นต้น และทำให้ฟิล์มวัสดุผสมแสดงประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ ระบบสารเดี่ยว (<http://csep10.phys.utk.edu>) และจากการทดสอบสมบัตินิเล็กโทรโครมิก พบว่าเมื่อ สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสมเพิ่มขึ้น จะทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของฟิล์มวัสดุผสมค่อยๆ ลดลง และลดลงเหลือเพียง  $4.26 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โมล ที่เป็นเช่นนี้เพราะโครงสร้างของวัสดุผสมที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อสัดส่วนสัดส่วนทั้งสแตนไดร

ออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยเมื่อฟิล์มวัสดุผสมมีโครงสร้างเฮกซะโกนอล ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดี ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีความกว้างของกราฟมาก และสัมประสิทธิ์การแพร่สูงด้วย และสัดส่วนทั้งสแตนด์ตรอนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โมล ทำให้โครงสร้างวัสดุผสมเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างออสถฐาน ซึ่งมีสมบัติด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่ต่ำกว่า ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีความกว้างของกราฟและสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลง (<http://www.green.kmutt.ac.th>)



รูปที่ 3.149 (a) ไซคลิกโวลแทมโมแกรม ของฟิล์ม WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> ที่สัดส่วน WO<sub>3</sub> แตกต่างกัน คือ 100, 1, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมล และ (b) กราฟ Cyclic voltammetry ของฟิล์ม WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> ที่สัดส่วน WO<sub>3</sub> 10 เปอร์เซ็นต์โมล ทดสอบ 10 รอบ

**ตารางที่ 3.19** สัมประสิทธิ์การแพร่ และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง ก่อนและหลังการเปลี่ยนสีที่ช่วงความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร ของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกของวัสดุผสมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์

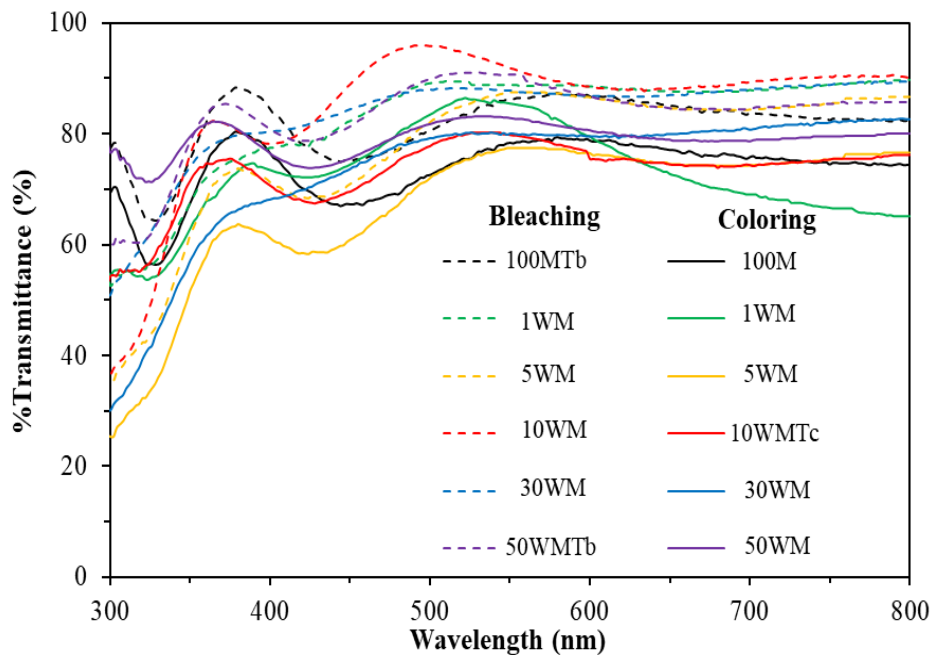
Samples	WO <sub>3</sub> (%mole)	Diffusion coefficient, <i>D</i> (cm <sup>2</sup> /s)	%Transmittance at 650 nm(%)		
			<i>T<sub>b</sub></i>	<i>T<sub>c</sub></i>	$\Delta T_{650}$
100M	0	$3.12 \times 10^{-9}$	85.1	77.1	8.0
1WM	1	$4.39 \times 10^{-9}$	87.6	72.7	14.9
5WM	5	$1.18 \times 10^{-8}$	84.5	74.5	10.0
10WM	10	$1.20 \times 10^{-8}$	88.1	74.5	13.6
30WM	30	$5.23 \times 10^{-9}$	87.1	77.9	7.2
50WM	50	$4.26 \times 10^{-9}$	84.7	79.0	5.7

หมายเหตุ *T<sub>b</sub>* คือ ค่าการส่องผ่านแสงที่สภาวะจางสี *T<sub>c</sub>* คือ ค่าการส่องผ่านแสงที่สภาวะเปลี่ยนสี และ *T<sub>650</sub>* คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงการส่องผ่านแสงของวัสดุ

### 3.4.1.3 การทดสอบสมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์มวัสดุผสมโพลีไดนิมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์

ผลการส่องผ่านแสงที่ช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 ถึง 800 นาโนเมตร ของฟิล์มวัสดุผสมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์ก่อนและหลังการเปลี่ยนสีแสดงดังรูปที่ 3.150 พบว่าก่อนการเปลี่ยนสี ฟิล์มวัสดุผสมมีค่าการส่องผ่านแสงสูงที่ช่วงความยาวคลื่นสูงกว่า 650 นาโนเมตร ในขณะที่มีค่าการส่องผ่านแสงต่ำที่ช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 650 นาโนเมตร นั่นคือ ฟิล์มวัสดุผสมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ร่วมกับทังสเตนไตรออกไซด์จะไม่ยอมให้แสงอัลตราไวโอเล็ตส่องผ่าน โดยที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร วัสดุผสมที่มีสัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าการส่องผ่านแสงสูงเมื่อเทียบกับสัดส่วนอื่นๆ ซึ่งสูงถึง 88.1 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อนำฟิล์มต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าเพื่อทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีจากสีขาวใสเป็นสีน้ำเงินและวัดค่าการส่องผ่านแสงที่ช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 ถึง 800 นาโนเมตร และเปรียบเทียบค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร พบว่า ฟิล์มวัสดุผสมทุกสัดส่วนจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มเมื่อนำฟิล์มวัดค่าการส่องผ่านแสง พบว่าค่าการส่องผ่านแสงลดลง และลดลงต่ำกว่า 79.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่สัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โมล มีค่าการส่องผ่านแสงต่ำที่สุดถึง 72.7 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร โดยเมื่อคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร ของฟิล์มวัสดุผสมทั้งหมด พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่มีสัดส่วนทังสเตนไตรออกไซด์ 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โมล มีการเปลี่ยนแปลงการส่องผ่านแสงสูงและสูงถึง 14.9 และ 13.6 เปอร์เซ็นต์

ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เพราะฟิล์มวัสดุผสมที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โมล มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลผสมกับโมโนคลินิก และโครงสร้างเฮกซะโกนอลตามลำดับ ซึ่งประกอบไปด้วยช่องว่างภายในโครงสร้างจำนวนมาก และโครงสร้างที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี [8] เมื่อทดสอบสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ให้ผลการทดสอบที่ดี คือ มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด แสดงว่าอิเล็กทรอนิกส์สามารถเคลื่อนที่ได้ดีและแพร่เข้าไปในโครงสร้างฟิล์มได้เป็นจำนวนมาก เกิดการเปลี่ยนสีได้ดี เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มขึ้น และป้องกันแสงความยาวคลื่นต่างๆ ได้ดี ทำให้ค่าการส่องผ่านแสงต่ำที่สุด



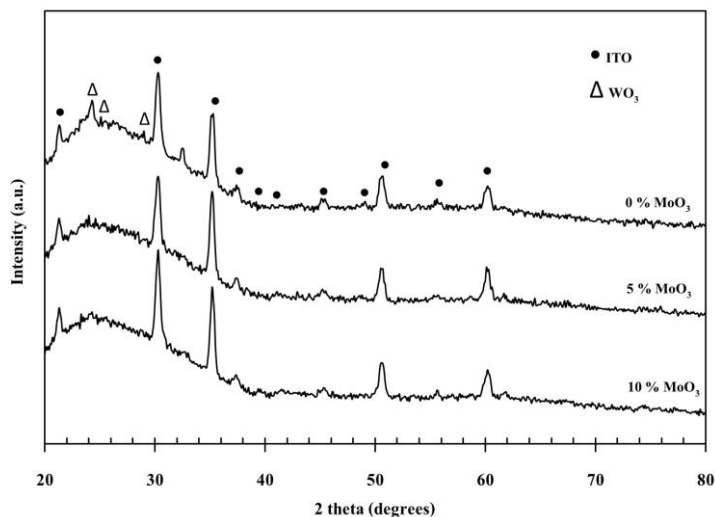
รูปที่ 3.150 เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ร่วมกับสแตนไดรออกไซด์ก่อนและหลังการเปลี่ยนสีในช่วงความยาวคลื่น ตั้งแต่ 300 ถึง 800 นาโนเมตร

การสังเคราะห์ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ร่วมกับสแตนไดรออกไซด์ที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์แตกต่างกันด้วยวิธีโซล-เจล สามารถสังเคราะห์ฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อสัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้สมบัติต่างๆ เพิ่มขึ้น คือ โครงสร้างเปลี่ยนไปจากโมโนคลินิกไปเป็นเฮกซะโกนอลและออสตรูนา ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนแปลงสีก่อนและหลังกระตุ้นด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เป็นต้น โดยสัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โมล มีสมบัติฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุด และสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด ซึ่งเกิดจากการแพร่ของอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างโครงสร้างของวัสดุผสมขณะถูกกระตุ้นด้วยไฟฟ้า แต่สมบัติเหล่านี้ลดลงเมื่อสัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์เพิ่มขึ้น

### 3.4.2 พิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เจือโมลิบดินัมไตรออกไซด์(0-10 mol%) ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซล-เจล

#### 3.4.2.1 โครงสร้างผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์

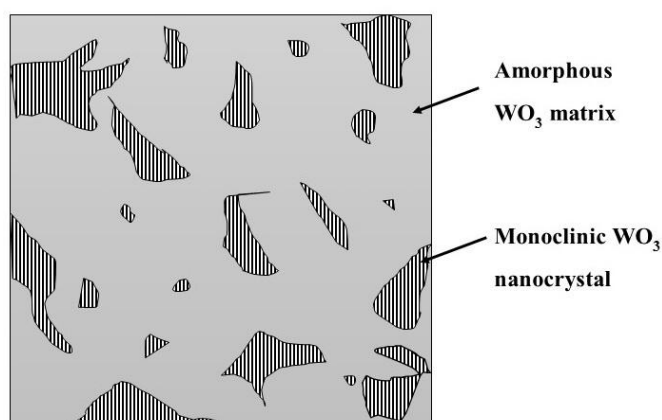
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังแสดงในรูปที่ 3.151 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดินัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนและอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ที่ปริมาณโมลิบดินัมไตรออกไซด์ต่างๆ คือ 0 - 10 % พบว่า ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ทั้งหมด แสดงตำแหน่ง ระบายของผลึกจากมุม  $2\theta$  สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO) ซึ่งมาจากวัสดุพื้นของกระจกนำไฟฟ้าชนิด ITO นอกจากนี้ฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยไม่ใช้โมลิบดินัมไตรออกไซด์ ( 0%  $\text{MoO}_3$ ) แสดงตำแหน่งระบายของผลึกจากมุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่ง 23.1° 24.3° และ 28.6° ซึ่งตรงกับระนาบ (hkl) ที่ (002) (200) และ (112) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 83-0950 ทังสเทนไตรออกไซด์ (Tungsten trioxide,  $\text{WO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic structure) โดยความสูงของพีคที่ตำแหน่งระบายผลึกทั้งสามของทังสเทนไตรออกไซด์ไม่สูงมากนักหรือมีปริมาณความเป็นผลึกไม่มาก เนื่องจากทังสเทนไตรออกไซด์เริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึก จากอสัณฐาน (Amorphous) เป็นโครงสร้างที่เป็นผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 255°C [206] โดยผลึกของทังสเทนไตรออกไซด์ระดับนาโนฝังปนอยู่ในทังสเทนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างอสัณฐานดังรูปที่ 3.152



รูปที่ 3.151 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดินัมออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์โดยไม่ใช้เทมเพลตและอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ที่ปริมาณโมลิบดินัมไตรออกไซด์ต่างๆ

เมื่อเพิ่มปริมาณของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ในฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ( 5 - 10%  $\text{MoO}_3$ ) ความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งระบายของผลึกจากมุม  $2\theta$  หลักทั้งสามตำแหน่งของฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิกลดลง เมื่อเทียบกับความสูงของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ

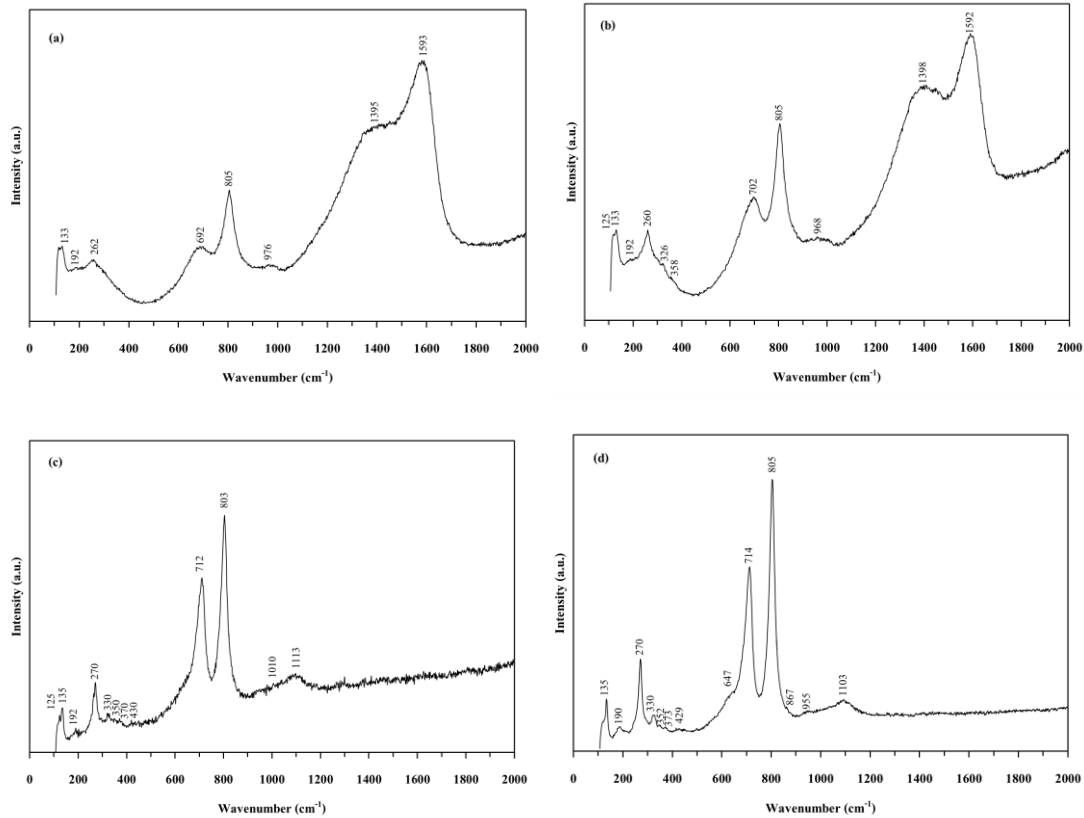
ฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว หรือกล่าวได้ว่า เมื่อปริมาณของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการแทนที่ของอะตอมของโมลิบดีนัมลงในบริเวณของทังสเตนไอออน ( $W^{6+}$ ) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Paipitak และคณะ (2013) [161] ที่สังเคราะห์ฟิล์มทังสเตนไตร-ออกไซด์ที่เจือด้วยไทเทเนียม (Ti) และสังกะสี (Zn) ที่ปริมาณ 0 - 20 % ด้วยกระบวนการโซลเจลรวมทั้งศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครมิกพบว่า เมื่อปริมาณไทเทเนียมและปริมาณของสังกะสีเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกลดลง จากการแทนที่ของอะตอมของสังกะสีลงในบริเวณของทังสเตนไอออน



รูปที่ 3.152 การฝังปนของผลึกทังสเตนไตรออกไซด์ระดับนาโนในทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างอสัณฐาน

นอกจากนั้นการเติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงในฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกของทังสเตนไตรออกไซด์ลดลงหรือการโตของผลึกของทังสเตนไตรออกไซด์ลดลง เนื่องจากผลของซีเนอร์พินนิง (Zener pinning effect) ซึ่งเป็นกลไกการป้องกันการโตของเกรนหรือเกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรน จากอิทธิพลของการฝัง (Pinning) ของอนุภาคของเฟสที่สองหรือในที่นี้คืออนุภาคของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เติมลงไป เมื่อขอบเกรนเคลื่อนที่ชนอนุภาคของเฟสที่สองซึ่งทำหน้าที่กีดขวาง จะเกิดแรงหน่วง (Retarding force) ทำให้ไม่เกิดการโตขึ้นของผลึก (Suwanboon et al., 2013)

นอกจากนี้จากข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเตนไตรออกไซด์ที่ปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่างๆ คือ 0 - 10 % ในรูปที่ 3.151 ไม่ปรากฏตำแหน่งการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์หรือออกไซด์ของโมลิบดีนัมในรูปอื่นๆ เนื่องจากสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของทังสเตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัม ไตรออกไซด์ที่คล้ายคลึงกัน (Kharade et al., 2014)



**รูปที่ 3.153** รามานสเปกโตรสโกปีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>-95% WO<sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C

จากการศึกษาโครงสร้างของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>-95% WO<sub>3</sub> โดยใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนที่ความเข้มข้น 2% w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 200°C - 500°C ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังรูปที่ 3.153 พบว่า ทุกๆอุณหภูมิในการอบอ่อน ปรากฏตำแหน่งหลักของทั้งสแตนไดรอกไซด์ดังนี้คือ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 135 cm<sup>-1</sup> 270 cm<sup>-1</sup> และ 955 cm<sup>-1</sup> เป็นตำแหน่งแสดงโหมดของผลึก (Lattice mode) การสั่นแบบงอ (Bending vibration) ของหมู่ฟังก์ชัน W-O และพันธะคู่ของ W=O ในผลึกของทั้งสแตนไดรอกไซด์ตามลำดับ (Ivanova et al., 2005; Takase and Miyakawa, 1991; Ingham et al., 2005; Ivanova et al., 2004; Gesheva and Ivanova, 2006; Gesheva et al., 2003) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 692 - 714 cm<sup>-1</sup> และ 803 - 805 cm<sup>-1</sup> เป็นตำแหน่งของการสั่นแบบยืดหด (Stretching vibrations) ของหมู่ฟังก์ชัน W-O ของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic WO<sub>3</sub>) โดยที่อุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มไฮบริดออกไซด์ต่ำ ความสูงของพีคตำแหน่งนี้ต่ำ แต่เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้น ความสูงของพีคทั้งสองเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด หรือกล่าวได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเพิ่มขึ้นเช่นกัน (Ivanova et al., 2005; Takase and Miyakawa, 1991; Ingham et al., 2005; Ivanova et al., 2004; Gesheva et al., 2003; Ivanova et al., 2009)



นอกจากนี้ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชันของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เติมลงในฟิล์มไฮบริดออกไซด์คือ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $190\text{ cm}^{-1}$   $647\text{ cm}^{-1}$   $867\text{ cm}^{-1}$  และ  $955\text{ cm}^{-1}$  แสดงตำแหน่งโหมดการเปลี่ยนรูป (Deformation modes) การสั่นแบบยืดหด (Stretching vibration) ออกซิเจนที่เกิดการโคร์ไดเนต (Doubly coordinated oxygen) และพันธะคู่ของหมู่ฟังก์ชัน O=Mo ของโมลิบดีนัม ไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic  $\text{MoO}_3$ ,  $\alpha\text{-MoO}_3$ ) ตามลำดับ (Ivanova et al., 2005; Ivanova et al., 2004; Gesheva and Ivanova, 2006; Gesheva et al., 2003; Ivanova et al., 2009) นอกจากนี้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ซึ่งใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต 2% w/v อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 - 300°C ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชัน Scissoring and stretching  $-\text{CH}_2-$  ที่เลขคลื่น  $1,395\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,593\text{ cm}^{-1}$  [208] ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer ที่ใช้เป็นเทมเพลตและมีโครงสร้างโมเลกุลคือ  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  หรือ poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol)-poly(ethylene glycol) โดยเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 400°C และ 500°C ไม่ปรากฏฟังก์ชันของเทมเพลตดังกล่าว เนื่องจาก Pluronic® P-123 Triblock copolymer เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 160°C และสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 300°C (Schmidt-Winkel et al., 2000; Giaquinto, 2012; Pirez et al., 2014)

**ตารางที่ 3.20** ข้อมูล Raman spectroscopy ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$ -95%  $\text{WO}_3$  โดยใช้เทมเพลตความเข้มข้น 2% w/v

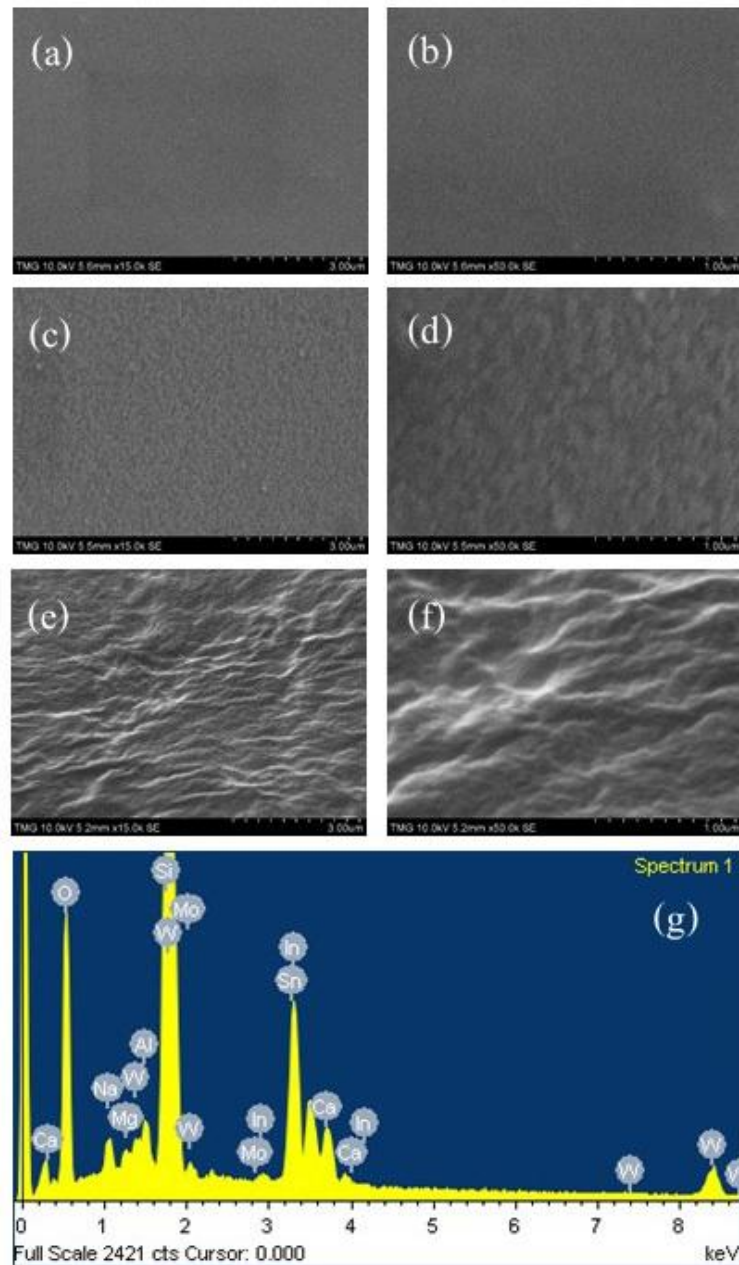
Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assigned to	Ref.
135	Lattice mode of $\text{WO}_3$	[207] [208]
190	Deformation modes $\alpha\text{-MoO}_3$	[210]
270	The W-O bending vibration	[177] [207]
330, 352	$\delta$ $\text{OMo}_3$ of $\alpha\text{-MoO}_3$	[207] [210]
373, 429	$\delta$ O=Mo of $\alpha\text{-MoO}_3$	[210]
647	The stretching vibration of $\alpha\text{-MoO}_3$	[177] [212]
714, 805	W-O stretching vibrations in monoclinic $\text{WO}_3$	[177] [207] [208] [212] [209] [211]
867	Doubly coordinated oxygen $\alpha\text{-MoO}_3$	[212]
955	Double O=Mo and W=O bond	[210] [209] [211]
1395, 1593	Scissoring and stretching $-\text{CH}_2-$	[208]
1103	ITO	[213]

### 3.4.2.2 พื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์

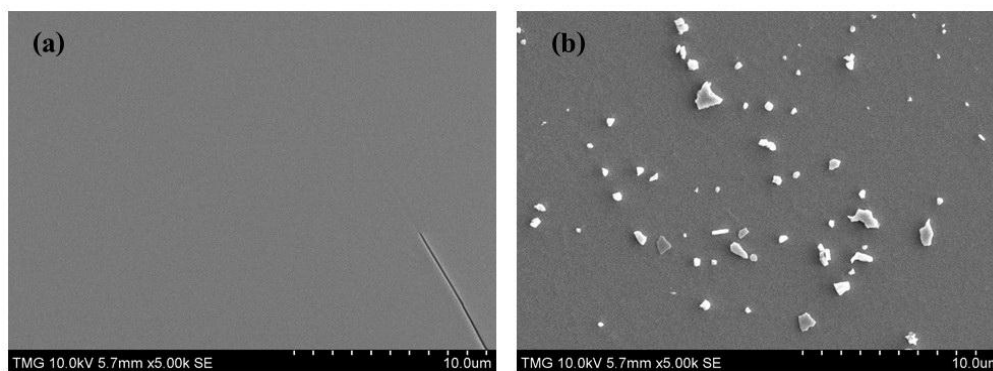
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มไฮบริดออกไซด์ของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ - ทังสเทนไตรออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล ซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย  $\times 15,000$  และ  $\times 50,000$  เท่า ดังรูปที่ 3.154 พบว่า ฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยไม่ใช้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (0%  $\text{MoO}_3$ ) ในรูปที่ 3.154 (a) มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบและสม่ำเสมอมาก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงไปในฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ 5 - 10 % (รูปที่ 3.154(b) และ (c)) ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค Profilometry พบว่าฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล ซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน มีความหนา 380 นาโนเมตร

จากการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ - ทังสเทนไตรออกไซด์ ที่อัตราส่วน 10% $\text{MoO}_3$ -90%  $\text{WO}_3$  อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนด้วยเทคนิค EDS ดังรูปที่ 4.109 จากกราฟแสดงพลังงานของธาตุต่างๆ ได้แก่ ธาตุทังสเทน (W) และธาตุออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ ) รวมทั้งพบธาตุโมลิบดีนัม (Mo) ซึ่งเติมลงไปในระบบของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบธาตุแคลเซียม (Ca) โซเดียม (Na) แมกนีเซียม (Mg) ซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) อินเดียม (In) และทิน (Sn) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของกระจกนำไฟฟ้าชนิดอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide glass substrate) ซึ่งใช้เป็นวัสดุพื้นในการขึ้นรูปฟิล์ม

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$  : 95%  $\text{WO}_3$  โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆคือ 200°C (รูปที่ 3.154 (c)) 300°C (รูปที่ 3.155 (a)) และ 400°C (รูปที่ 3.155 (b)) พบว่า ฟิล์มไฮบริด โมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออสตรอนจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C มีลักษณะพื้นผิวขรุขระ แต่เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 300°C ฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบและสม่ำเสมอมากขึ้น จากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมมีพลังงานเพิ่มขึ้นและมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบหรือเกิดเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มที่ได้มีผิวที่เรียบ แต่เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 400°C ฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบและมีอนุภาคหรือผลึกของทังสเทนไตรออกไซด์จากการโตของผลึกที่อุณหภูมิสูงเกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม



รูปที่ 3.154 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์ อบอ่อนที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}C$  โดยไม่ใช้เทมเพลตชนิดอ่อน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (a) (b) Pristine  $WO_3$  (c) (d) 5%  $MoO_3$ :95%  $WO_3$  (e) (f) 10%  $MoO_3$ :90%  $WO_3$  และ (g) EDS spectrum ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 10% $MoO_3$ -90%  $WO_3$  อบอ่อนที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}C$  โดยไม่ใช้เทมเพลต



รูปที่ 3.155 ภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$  : 95%  $\text{WO}_3$  โดยไม่ใช้เทมเพลต ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างกัน (a) 300°C และ (b) 400°C

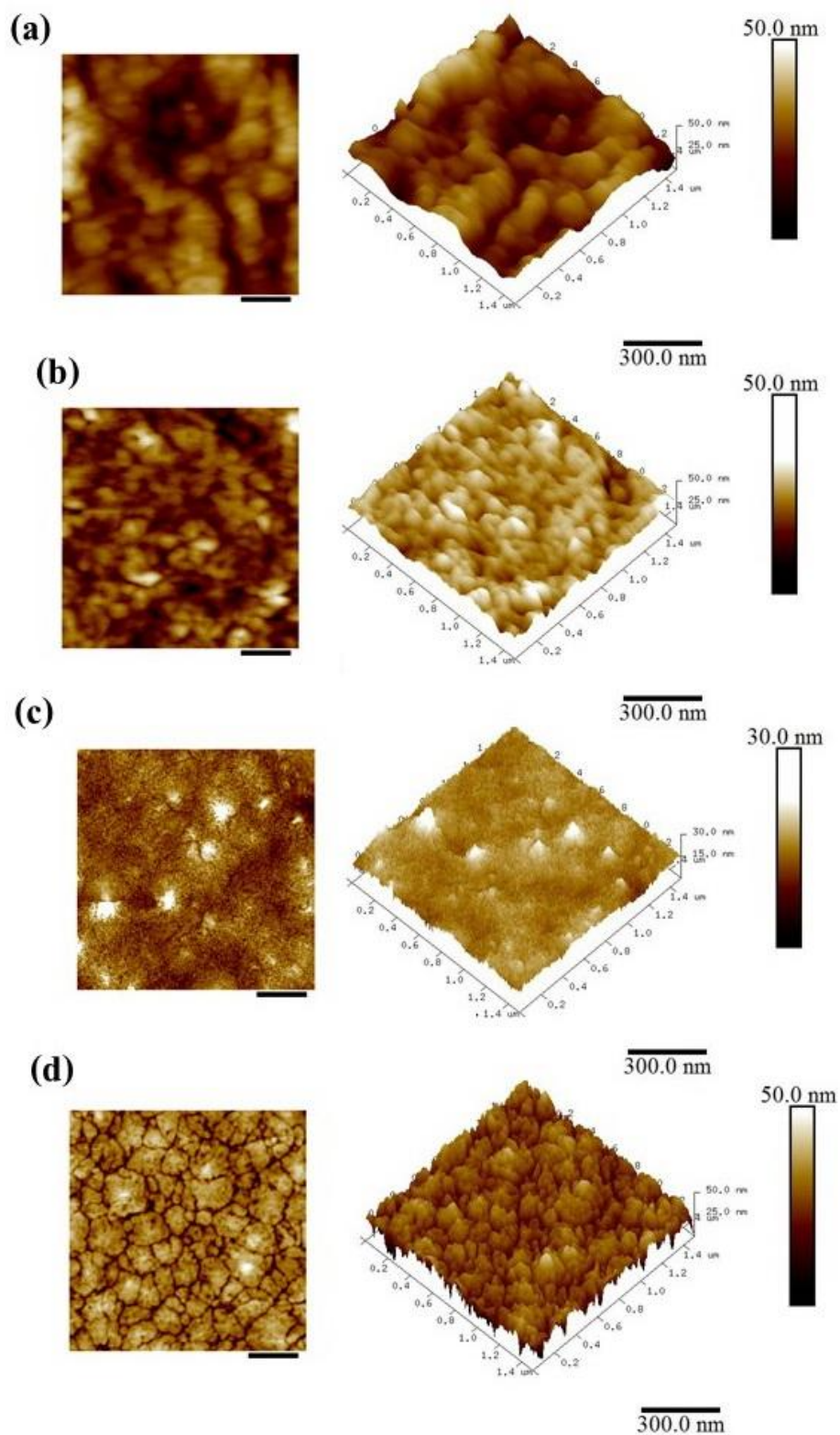
จากการศึกษาพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$  : 95%  $\text{WO}_3$  โดยใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนที่ความเข้มข้น 2 %w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆคือ 200°C - 500°C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ดังรูปที่ 3.156 พบว่า ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 200°C และ 300°C พื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีลักษณะขรุขระอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มที่ 400°C และ 500°C ซึ่งความขรุขระของฟิล์มมาจากการเติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ในรูปที่ 3.153 โดยที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 200°C - 300°C ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชัน Scissoring and stretching  $-\text{CH}_2-$  ของเทมเพลตชนิดอ่อนที่เลขคลื่น 1,395 และ 1,593  $\text{nm}^{-1}$  โดยที่อุณหภูมิในการอบอ่อนที่ 300°C ลักษณะการขรุขระของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่มีความสม่ำเสมอ (Homogeneous) มากกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งมีความขรุขระแต่ไม่สม่ำเสมอ (Irregular) แต่เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 400°C ปรากฏลักษณะของฟิล์มที่เรียบมากขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 400°C นี้เป็นอุณหภูมิที่สลายโมเลกุลของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer อย่างสมบูรณ์ [214-216] ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ในรูปที่ 3.153 จึงส่งผลให้พื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เรียบกว่าการอบอ่อนที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ( 200°C - 300°C) นอกจากนี้ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 400°C ยังปรากฏอนุภาคของฟิล์มไฮบริดออกไซด์บนวัสดุพื้นชั้น และเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 500°C สามารถเห็นเกรนของผลึกไฮบริดออกไซด์อย่างเห็นชัด เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการโตของผลึกมากขึ้นเช่นกัน

จากการหาความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$  : 95%  $\text{WO}_3$  โดยใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตความเข้มข้น 2 %w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆคือ 200 °C - 500°C ด้วยเทคนิค Profilometry ดังตารางที่ 3.20 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ลดลง โดยที่เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 200°C เป็น 300°C ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ลดลงจาก 260 nm เป็น 225 nm หรือความหนาของฟิล์มลดลง 35 nm แต่เมื่ออุณหภูมิใน

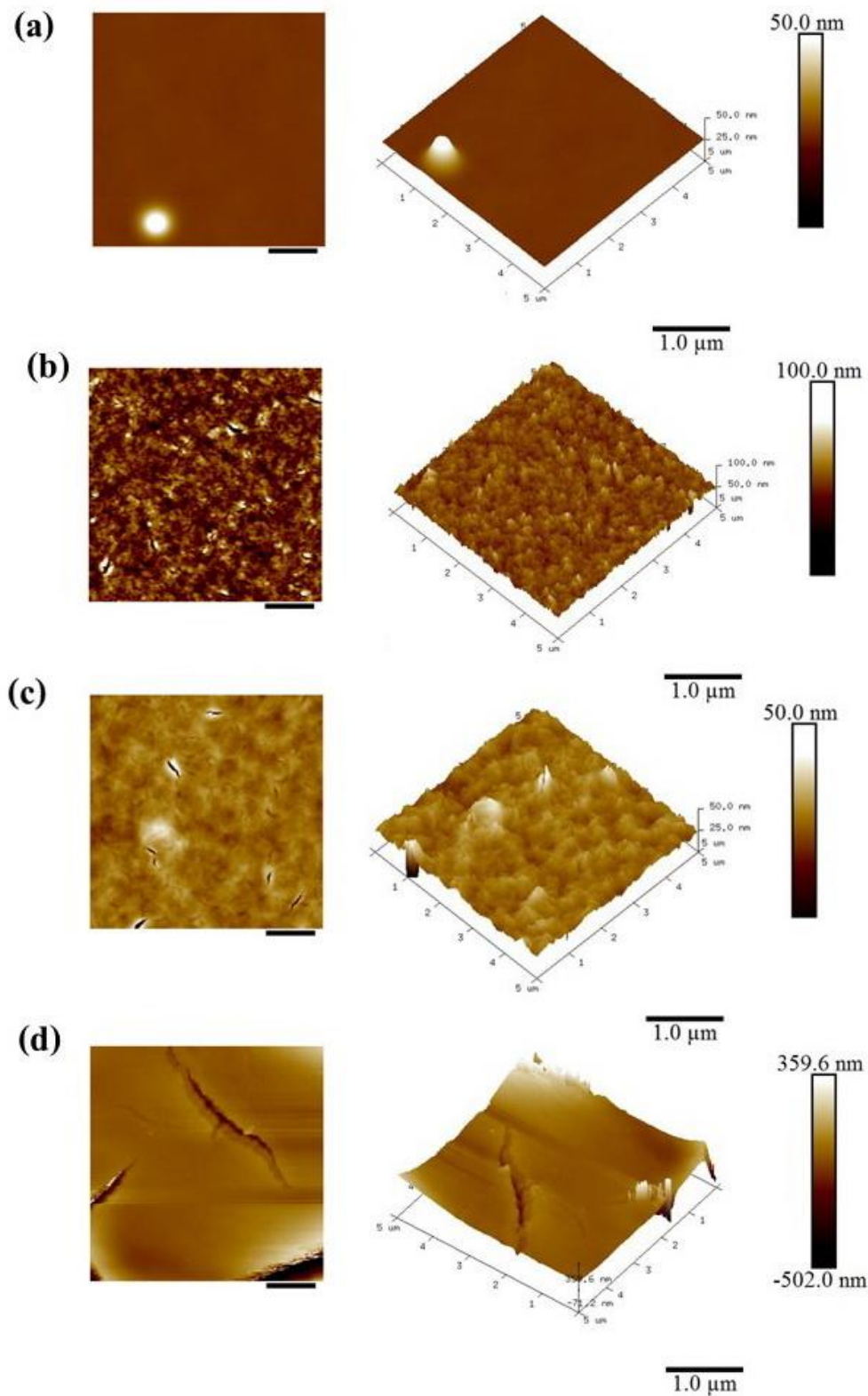
การอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 300°C เป็น 400°C ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ลดลงอย่างที่ได้ชัดจาก 225 nm เป็น 85 nm หรือความหนาของฟิล์มลดลง 140 nm ทั้งนี้เนื่องมาจากการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของ โพลีเมอร์ Pluronic® P-123 ที่ใช้เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนที่อุณหภูมิ 400°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ในรูปที่ 3.153 และเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 400°C เป็น 500°C ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ลดลงจาก 85 nm เป็น 55 nm หรือลดลง 30 nm เนื่องจากเมื่อ อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น อะตอมเกิดการสั่นและเกิดการเคลื่อนที่ ( Mobility) อะตอมจึงเกิดการจัดเรียงตัวกันชิด ติดกันอย่างหนาแน่นมากขึ้น ส่งผลให้ผลึกที่ได้มีความแน่นตัว ( Dense) เพิ่มขึ้น จึงทำให้ความหนาของฟิล์ม ไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิสูงสุด มีความหนาหน้อยที่สุดเช่นกัน

จากการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\% \text{ MoO}_3 : 95\% \text{ WO}_3$  2 %w/v ในการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตที่ความเข้มข้น 0 - 20% w/v ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ( AFM) ดังรูปที่ 3.157 พบว่า ลักษณะของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบมาก (ดังรูปที่ 3.157 (a) และ (b)) แต่เมื่อใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตชนิดอ่อน 2 %w/v สังเกตได้ว่า ลักษณะของฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีรอยแตก ( Cracks) ขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก ซึ่งรอยแตกดังกล่าว ทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นหรือทำให้เกิดลักษณะคล้ายรูพรุนของฟิล์ม เมื่อเทียบกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลต หรือกล่าวได้ว่าเทมเพลตที่ใช้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวภายใน ( Inner surface area) และส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มอย่างเห็นได้ชัด (Zhang et al., 2013; Sonawane et al., 2004; Deepa et al., 2005) ซึ่งรอยแตกและรูพรุนนี้เกิดจากการสลายตัวของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer ที่อุณหภูมิสูง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็น 10 - 20 %w/v พบว่า ลักษณะของรอยแตกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นตามความเข้มข้นของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

จากการหาความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\% \text{ MoO}_3 : 95\% \text{ WO}_3$  ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 300°C โดยใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตชนิดอ่อนที่ความเข้มข้น 0 - 20 %w/v ด้วยเทคนิค Profilometry ดังตารางที่ 3.21 พบว่า เมื่อความเข้มข้นของ Pluronic® P-123 เพิ่มขึ้น ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เตรียมได้มีความหนาเพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ Pluronic® P-123 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สารละลายไฮดรอกไซด์ของสารตั้งต้นมีความหนืดเพิ่มขึ้น จึงทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีความหนาเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการจุ่มเคลือบลงบนกระจกนำไฟฟ้า



รูปที่ 3.156 ภาพถ่าย AFM 2D และ 3D ของพื้นผิวฟิล์มไฮดรอลิกออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%  $\text{MoO}_3$  : 95%  $\text{WO}_3$  โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2 %w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C และ (d) 500°C

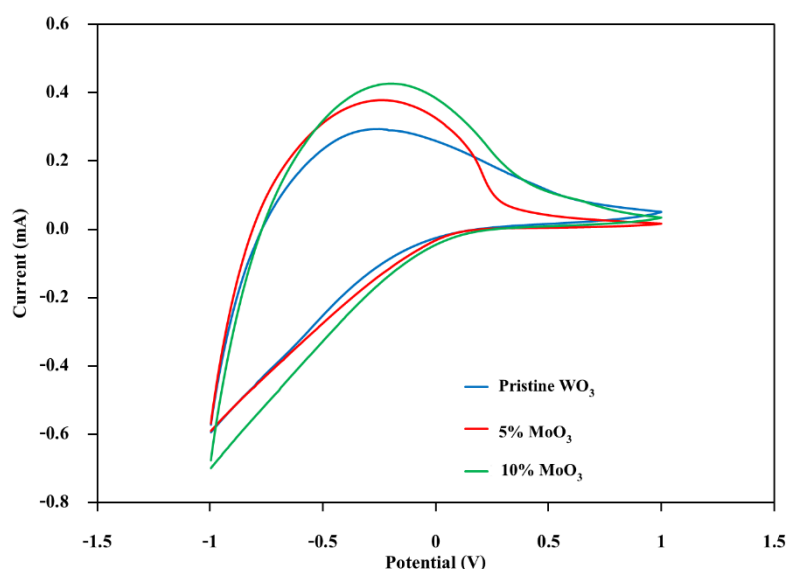


รูปที่ 3.157 ภาพถ่าย AFM 2D และ 3D ของพื้นผิวฟิล์มไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\% \text{MoO}_3 : 95\% \text{WO}_3$  2 %w/v ในการอบอ่อนที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0% w/v (b) 2% w/v (c) 10% w/v และ (d) 20% w/v

ตารางที่ 3.21 ความหนาของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub> : 95% WO<sub>3</sub> โดยใช้เทมเพลตชนิดอ่อนที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ

Annealing temperature (°C)	P123 (%w/v)	Thickness (nm)
200	2	260
300	2	225
300	10	270
300	20	569
400	2	85
500	2	55

### 3.4.2.3 สมบัติเคมีเชิงไฟฟ้าของฟิล์มไฮบริดออกไซด์



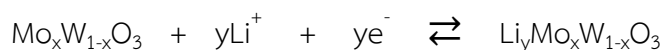
รูปที่ 3.158 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ไม่ใช้เทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ที่ปริมาณโพลีดีนัมไตรออกไซด์ต่างๆ

รูปที่ 3.158 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ไม่ใช้ Pluronic® P-123 เทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ที่ปริมาณโพลีดีนัมไตรออกไซด์ต่างๆ คือ 0 - 10% ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1.0 V ถึง 1.0 V ด้วยอัตราเร็วในการสแกน 0.03 V/s โดยใช้สารละลาย LiClO<sub>4</sub> ใน Propylene carbonate 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า พื้นที่พีคไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ไม่ใช้โพลีดีนัมไตรออกไซด์มีพื้นที่พีคน้อย แต่เมื่อเติมโพลีดีนัมไตรออกไซด์ลงในฟิล์มทั้งสแตนไดร - ออกไซด์ 5 - 10% ส่งผลให้ พื้นที่พีคไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยพื้นที่พีคไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงการมีบริเวณ Trap site



สำหรับการแทรกและการหลุดออกของไอออนมาก (Li et al., 2014) ส่งผลให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติมโมลิบดีนัม-ไตรออกไซด์สามารถกักเก็บไอออน (Ion storage capacity) ได้ดีกว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว หรือกล่าวได้ว่าฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัม-ไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีกว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากการปริมาณตำหนิในผลึกของวัสดุผสมทั้งสองชนิดในฟิล์มไฮบริดออกไซด์จากการแทรกนชิซันของอิเล็กตรอน (Electron transition) ระหว่างอะตอมของโลหะทั้งสองชนิด (Dhanasankar et al., 2010; Ivanova et al., 2005)

กลไกการเปลี่ยนสีของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัม-ไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์ด้วยกระบวนการอิเล็กโตรโครมิก สามารถอธิบายด้วยกลไกการแทรกและการหลุดออก (Double injection/extraction) ของไอออนและอิเล็กตรอนโดยฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัม-ไตรออกไซด์-ทั้งสแตนไดรอกไซด์เปลี่ยนจากฟิล์มที่ใสไม่มีสีหรือโปร่งใส (Transparent) เป็นสีน้ำเงิน (Blue) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้ไอออนจำนวนมากเกิดการแทรกเข้าสู่โครงสร้างของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ เขียนปฏิกิริยาดังแสดงด้านล่างนี้ (Li et al., 2014)



(โปร่งใส)

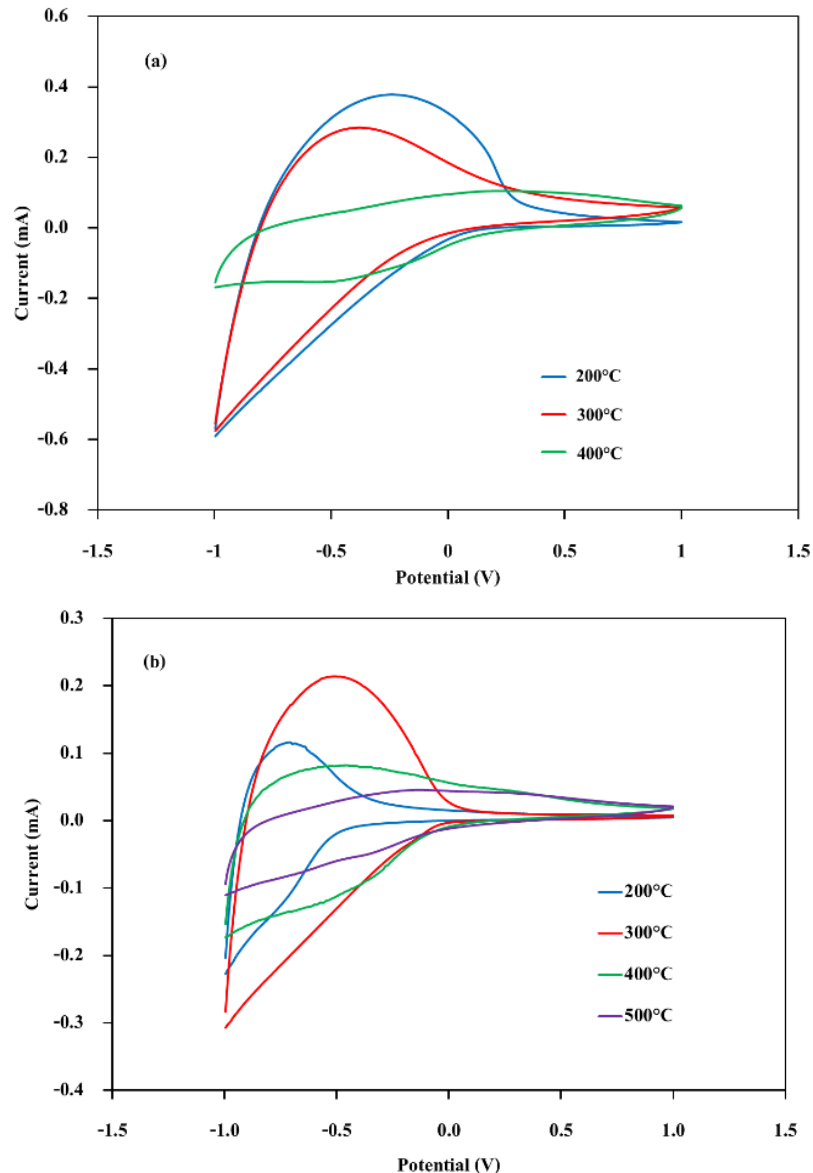
(สีฟ้า)

จากปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีดังกล่าว อะตอมของทั้งสแตนในฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีเลขออกซิเดชัน  $\text{W}^{5+}$  เมื่อฟิล์มไฮบริดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสี ดังนั้นสมบัติอิเล็กทรอนิกส์จึงขึ้นอยู่กับ การกักเก็บประจุ (Ions storage) และอัตราการแพร่ของไอออน (Diffusion rate of ion) (Li et al., 2014)

รูปที่ 3.159 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทรมเมตริกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\%\text{MoO}_3\text{-}95\%\text{WO}_3$  ที่ไม่ใช้และใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตที่ความเข้มข้น  $2\% \text{ w/v}$  โดยใช้อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆในช่วง  $200 - 500^\circ\text{C}$  ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $-1.0 \text{ V}$  ถึง  $1.0 \text{ V}$  ด้วยอัตราเร็วในการสแกน  $0.03 \text{ V/s}$  โดยใช้สารละลาย  $\text{LiClO}_4$  ใน Propylene carbonate  $1 \text{ M}$  เป็นสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ในรูปที่ 3.159 (a) แสดงไซคลิกโวลแทรมเมตริกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลต เห็นได้ว่าไซคลิกโวลแทรมเมตริกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  มีพื้นที่ที่กว้าง แต่เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น  $300 - 400^\circ\text{C}$  พื้นที่ที่ไซคลิกโวลแทรมเมตริกลดลงตามลำดับ กล่าวคือที่อุณหภูมิในการอบอ่อน  $200^\circ\text{C}$  ฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีบริเวณ Trap site สำหรับการแทรกและการหลุดออกของไอออนมาก ส่งผลให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิดังกล่าวสามารถกักเก็บไอออน (Ion storage capacity) ได้ดี ทำให้มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิสูง ( $300 - 400^\circ\text{C}$ ) ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณความเป็นผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้น (สอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ในรูปที่ 3.253) และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่มีความเรียบและแน่นขึ้น (จากภาพถ่าย SEM ในรูป

3.154 (c) (d) และรูปที่ 3.155) ทำให้กำแพงพลังงาน (Energy barrier) สำหรับการแทรกของลิเทียมไอออน ( $\text{Li}^+$ ) จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น หรือกล่าวได้ว่าลิเทียมไอออนแทรกเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิสูงได้ยาก (Li et al., 2014) จึงมีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ต่ำกว่า

นอกจากนั้นในรูปที่ 3.159 (b) แสดงไซคลิกโวมแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v เห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิในการอบอุ่นเพิ่มขึ้นจาก 200°C เป็น 300°C ความกว้างของพื้นที่ไซคลิกโวมแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิอบอุ่นเพิ่มขึ้นเป็น 400 - 500°C พื้นที่ที่คิก ไซคลิกโวมแทมโมแกรมลดลงตามลำดับ โดยพื้นที่ของไซคลิกโวมแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 400 - 500°C มีพื้นที่น้อยกว่าพื้นที่ของไซคลิกโวมแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C หรือกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิในการอบอุ่น 300°C ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 มีบริเวณ Trap site สำหรับการแทรกและการหลุดออกของไอออนมากการอบอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C 400°C และ 500°C ส่งผลให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 และอบอุ่นที่อุณหภูมิ 300°C สามารถกักเก็บไอออน (Ion storage capacity) ได้ดี ทำให้มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C 400°C และ 500°C ทั้งนี้เนื่องจากพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์และปริมาณความเป็นผลึก กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิในการอบอุ่นเพิ่มขึ้นจาก 200°C เป็น 300°C ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีความขรุขระหรือมีรูพรุนที่มีความสม่ำเสมอเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิในการอบอุ่นเพิ่มขึ้นเป็น 400 - 500°C ลักษณะของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เรียบขึ้นและเกิดการโตของผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ดังภาพ AFM ในรูปที่ 3.156 จึงทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่ใช้ Pluronic® P-123 และอบอุ่นที่อุณหภูมิ 300°C มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C 400°C และ 500°C นอกจากนั้นจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังรูปที่ 3.153 เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิในการอบอุ่นเพิ่มขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่ใช้ Pluronic® P-123 เพิ่มขึ้น จึงทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่ใช้ Pluronic® P-123 และอบอุ่นที่อุณหภูมิ 200 - 300°C มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอุ่นที่อุณหภูมิ 400°C และ 500°C โดยจากปัจจัยทั้งสอง ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 ซึ่งมีพื้นผิวขรุขระหรือมีพื้นที่ผิวมาก และมีความเป็นผลึกน้อย ทำให้กำแพงพลังงาน (Energy barrier) สำหรับการแทรกของลิเทียมไอออน ( $\text{Li}^+$ ) จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง ส่งผลให้ลิเทียมไอออนแทรกเข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ได้ง่าย จึงมีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีกว่า (Li et al., 2014)



รูปที่ 3.159 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิอบอุ่นต่าง ๆ (a) ไม่ใช่เทมเพลต และ (b) ใช้เทมเพลต 2% w/v

#### 3.4.2.4 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงและความเสถียรในการทำงานของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ - ทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งอบอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช่ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เทมเพลต ด้วยเทคนิค Cyclic voltammety in-situ UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่นคงที่ (650 nm) ด้วยอัตราการสแกน 0.03 V/s ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.0 V ถึง 1.0 V โดยใช้สารละลาย LiClO<sub>4</sub> ใน Propylene carbonate 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 3.160 และตารางที่ 3.21 พบว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยไม่ใช่ โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (0% MoO<sub>3</sub>) (รูปที่ 3.160 (a)) เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น ความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี

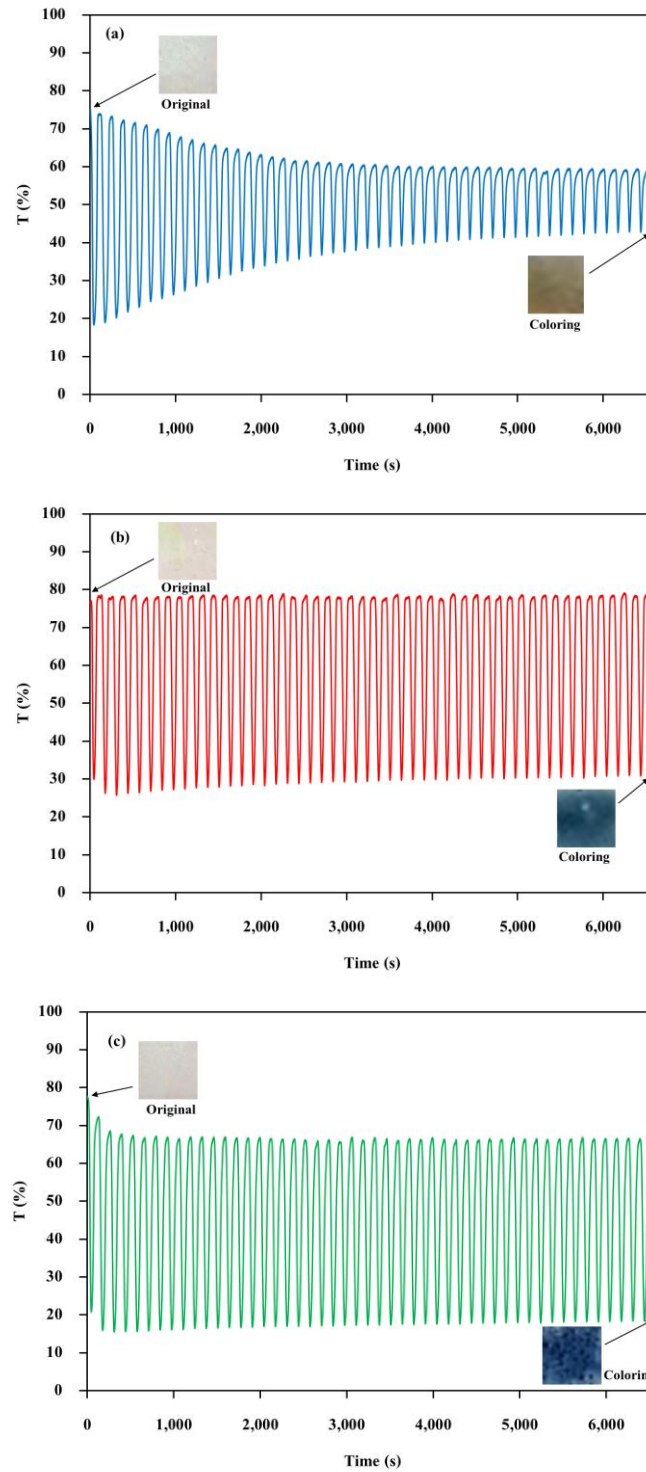
(Modulation) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>:95% WO<sub>3</sub> และ 10% MoO<sub>3</sub>:90% WO<sub>3</sub> ความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น กล่าวได้ว่า ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สามารถเพิ่มความเสถียรในการใช้งานของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกได้เมื่อเทียบกับฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้ร่วมกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ซึ่งการผสมของโลหะออกไซด์สองชนิดสามารถเพิ่มสมบัติอิเล็กโทรโครมิกเนื่องจากปริมาณตำหนิในผลึกของวัสดุผสมทั้งสองชนิดในฟิล์มไฮบริดออกไซด์ จากการทรานซิชันของอิเล็กตรอน (Electron transition) ระหว่างอะตอมของโลหะทั้งสองชนิดซึ่งมีสภาวะเวเลนซ์ (Valences state) ที่แตกต่างกัน ได้แก่ W<sup>6+</sup> W<sup>5+</sup> W<sup>4+</sup> Mo<sup>6+</sup> Mo<sup>5+</sup> และ Mo<sup>4+</sup> จึงทำให้ฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทนไตรออกไซด์มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดีกว่าฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์หรือฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว (Dhanasankar et al., 2010; Ivanova et al., 2005)

โดยทั่วไปฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์มีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกหรือตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีที่ดีกว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ แต่โมลิบดีนัมบรอนซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนสีหลังจากไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แพร่ไปยังโครงสร้างของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ซึ่งมีสีน้ำเงินเข้มและมีความไวต่อสายตามนุษย์มากกว่าทังสเทนบรอนซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนสีหลังจากไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เช่นกัน จึงส่งผลให้การใช้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์เพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กโทรโครมิกมากกว่าฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้ร่วมกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (Patil and Patil, 2001) นอกจากนี้การใช้โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ร่วมกับฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์สามารถเพิ่มความสามารถในการยึดติด (Adhesive ability) จึงทำให้ฟิล์ม อิเล็กโทรโครมิกมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสี (Coloring efficiency) และความเสถียรในการใช้งาน (Prolong the cycle life) เพิ่มขึ้น (Luo et al., 2007) โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dhanasankar และคณะ (2010) ซึ่งศึกษาสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เติมทังสเทนปริมาณ 0 - 50 % และเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล พบว่า เมื่อปริมาณทังสเทนที่เติมลงในฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 5 - 10 % ส่งผลให้ประสิทธิภาพอิเล็กโทรโครมิกเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ไม่เติมทังสเทน เนื่องจากปริมาณตำหนิในผลึกของวัสดุผสมทั้งสองชนิด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณทังสเทนมากกว่า 10% ส่งผลให้สมบัติอิเล็กโทรโครมิกลดลง เนื่องจากเมื่อเติมปริมาณทังสเทนลงในฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มากเกินไป ส่งผลให้เกิดการเกาะกันของอนุภาคทังสเทนบนพื้นผิวของฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ นอกจากนี้เนื่องจากฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ไม่เสถียรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรือเบส แต่การใช้ ออกไซด์ผสมระหว่างทังสเทนกับโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ช่วยเพิ่มความเสถียรให้กับฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดหรือเบส ทำให้การใช้งานของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกได้นานขึ้น ในงานวิจัยของ Kharade และคณะ (2014) โดยศึกษาสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ -ทังสเทนไตรออกไซด์โดยเตรียมชั้นฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์บนกระจกนำไฟฟ้า FTO ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยใช้ไมโครเวฟช่วย (Microwave assisted sol gel) จากนั้นเตรียมชั้นฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงบนชั้นฟิล์มทังสเทนไตรออกไซด์ด้วยกระบวนการ Vacuum evaporation ที่ความหนาต่างๆ พบว่า เมื่อความหนาของชั้น

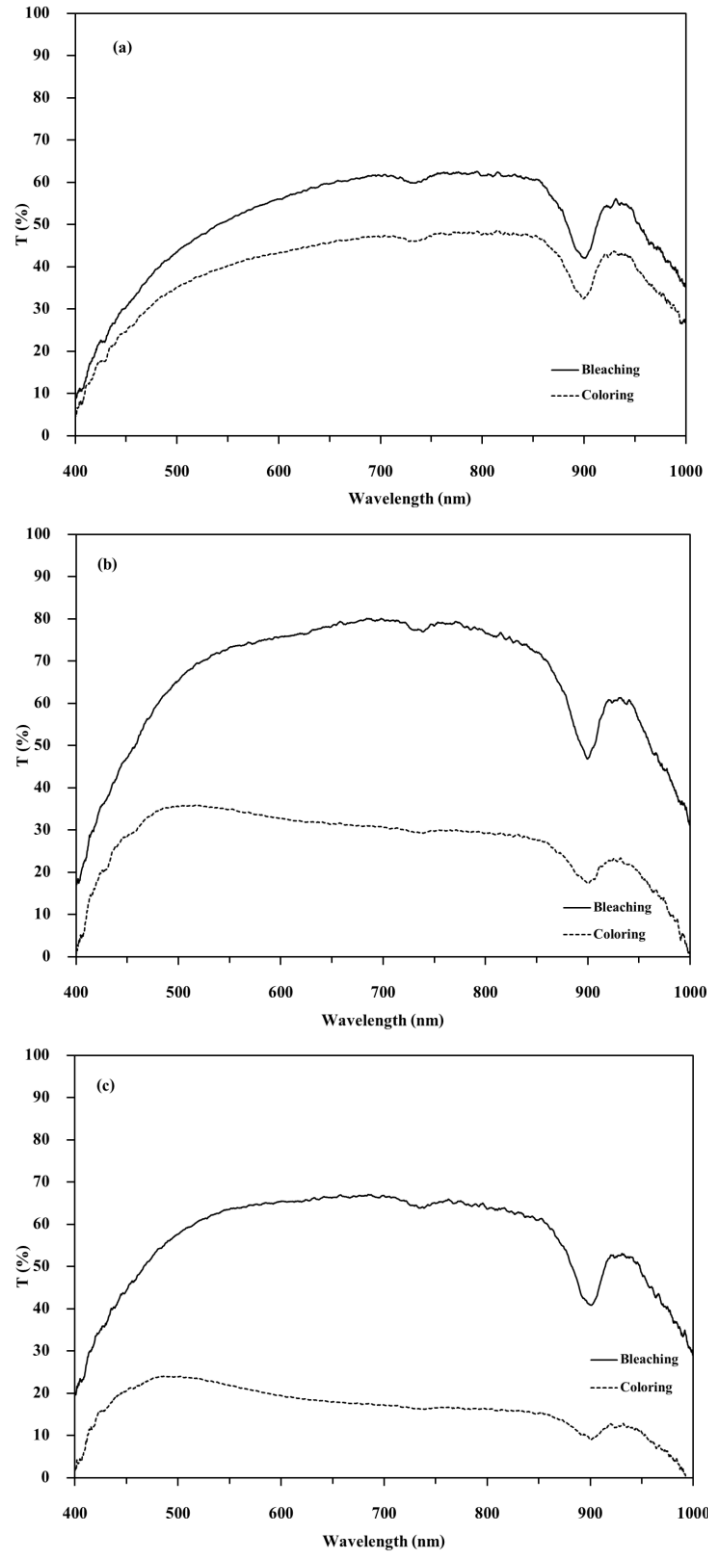
ฟิล์มโพลีไดนิมไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency) สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ( Diffusion coefficient) และความสามารถในการเปลี่ยนกลับ (Reversibility) ค่าความหนาแน่นเชิงแสง (Optical density,  $\Delta OD$ ) เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด รวมทั้งส่งผลให้ เวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ลดลง

จากการศึกษาการส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริดโพลีไดนิมไตรออกไซด์ - ทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เหมเพลต ด้วยเทคนิค Cyclic voltammety in-situ UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 400 - 1,000 nm ดังรูปที่ 3.161 พบว่า ความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ทั้งแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light ในช่วงความยาวคลื่น 400 - 700 nm) และในช่วงใกล้อินฟราเรด (Near infrared ในช่วงความยาวคลื่น 700 - 1,000 nm) ของฟิล์มทั้งสแตนไตร-ออกไซด์ โดยไม่ใช้โพลีไดนิมไตรออกไซด์ (0% MoO<sub>3</sub>) มีค่าน้อยกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>:95% WO<sub>3</sub> และ 10% MoO<sub>3</sub>:90% WO<sub>3</sub> อย่างเห็นได้ชัด

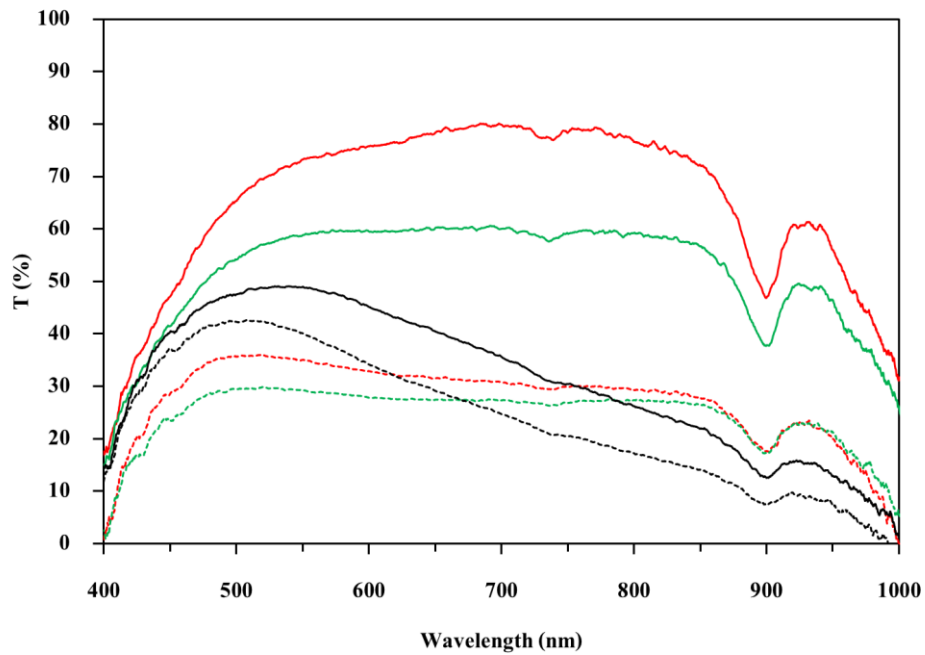
นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่า ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี หรือค่า  $\Delta T$  และค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency, CE) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ทั้ง 5% และ 10% มากกว่าฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้โพลีไดนิมไตรออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ขรุขระกว่าฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ไม่ใช้โพลีไดนิมไตรออกไซด์ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ในรูปที่ 3.154 นอกจากนี้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ 5% ส่งผลให้ความสามารถในการเปลี่ยนกลับ (Reversibility) ที่ดีกว่าและเวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ที่สั้นกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติมโพลีไดนิมไตรออกไซด์ 10%



รูปที่ 3.160 โมดูลเซ็นเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเทน ไตรออกไซด์ อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C โดยไม่ใช่เทมเพลตที่อัตราส่วนต่างๆ (a) Pristine  $\text{WO}_3$  (b) 5%  $\text{MoO}_3$ :95%  $\text{WO}_3$  และ (c) 10%  $\text{MoO}_3$ :90%  $\text{WO}_3$



รูปที่ 3.161 การส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริด โมลิบดีนัมออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ อบอ่อนที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  โดยไม่ใช้เทมเพลต ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (a) Pristine  $\text{WO}_3$  (b) 5%  $\text{MoO}_3$ :95%  $\text{WO}_3$  และ (c) 10%  $\text{MoO}_3$ :90%  $\text{WO}_3$

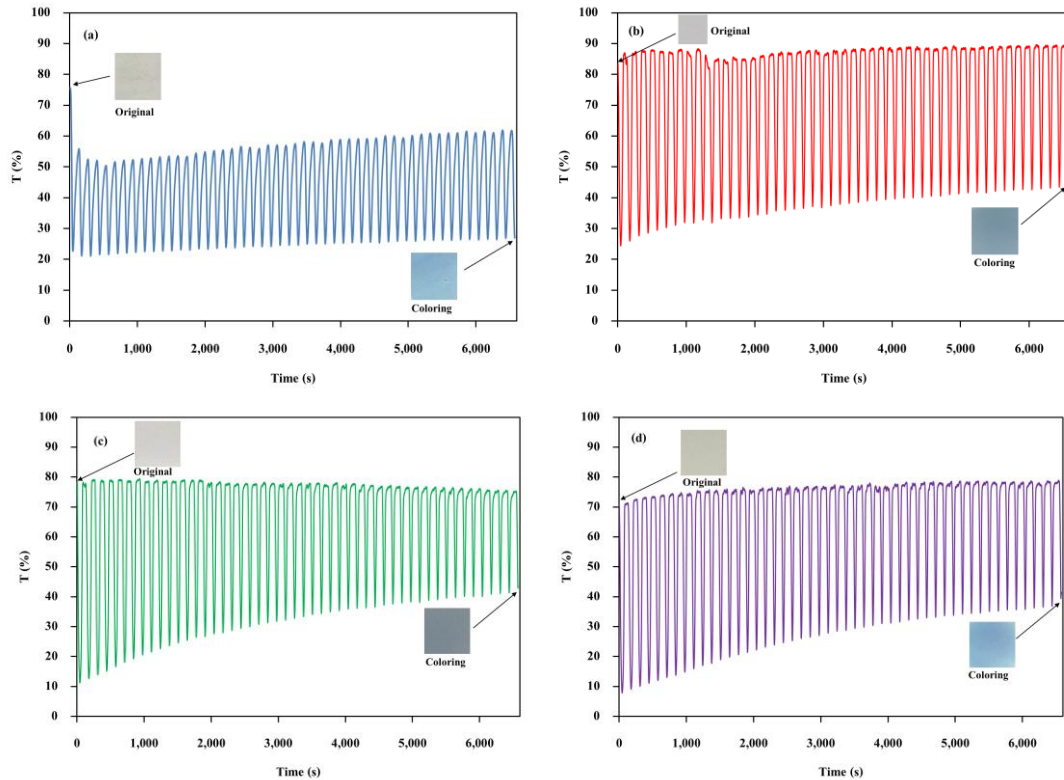


รูปที่ 3.162 การส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน  $5\%MoO_3-95\%WO_3$  โดยไม่ใช้เทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (สีแดง:  $200^\circ C$  สีเขียว:  $300^\circ C$  สีดำ:  $400^\circ C$  เส้นทึบ: สภาวะจางสี และเส้นประ: สภาวะเปลี่ยนสี)

ตารางที่ 3.22 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วนของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์และอุณหภูมิในการอบอ่อนต่าง ๆ โดยไม่ใช้เทมเพลต

Annealing temperature ( $^\circ C$ )	MoO <sub>3</sub> : WO <sub>3</sub>	Reversibility (%)	T <sub>b</sub> (%)	T <sub>c</sub> (%)	$\Delta T$ (%)	CE (cm <sup>2</sup> /C)	Respond time	
							t <sub>b</sub> (s)	t <sub>c</sub> (s)
200	0:100	80.74	59.88	41.30	18.58	54.71	52	20
200	5:95	78.46	78.34	30.86	47.48	146.95	36	32
200	10:90	67.30	66.33	18.06	48.27	166.56	52	58
300	5:95	58.87	61.47	26.96	34.51	91.01	64	30
400	5:95	85.67	40.29	28.74	11.54	124.27	58	32





รูปที่ 3.163 โมดูลเซ็นเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้นต่างๆ (a) 0 %w/v (b) 2 %w/v (c) 10 %w/v และ (d) 20 %w/v

จากการศึกษาการส่องผ่านของแสงของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เทมเพลต ซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200 - 400°C ด้วยเทคนิค Cyclic voltammety in-situ UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 400 - 1,000 nm ดังรูปที่ 3.161 พบว่า ความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ทั้งแสงในช่วงที่ตามองเห็น ( Visible light ในช่วงความยาวคลื่น 400 - 700 nm) และในช่วงใกล้อินฟราเรด ( Near infrared ในช่วงความยาวคลื่น 700 - 1,000 nm) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C (เส้นสีแดง) มีค่ามากกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C ตามลำดับ เนื่องจากโครงสร้างผลึกของฟิล์มไฮบริด โมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C มีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน เกิดการเปลี่ยนสีไปกลับได้ง่าย ในขณะที่ฟิล์มไฮบริด โมลิบดีนัมไตรออกไซด์-ทังสเตนไตรออกไซด์ ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิสูงกว่า มีความเป็นผลึกสูงกว่า โดยปริมาณความเป็นผลึกของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ส่งผลต่อประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Gallaspie และคณะ (2010) นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ดังภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 3.154 และ 3.155 โดยที่อุณหภูมิในการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำ ฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระ ในขณะที่ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ สม่ำเสมอ และเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น

เป็น 400°C พิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทังสแตนไดรอกไซด์มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบและมีอนุภาคหรือผลึกของทังสแตนไดรอกไซด์จากการโตของผลึกที่อุณหภูมิสูงเกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม

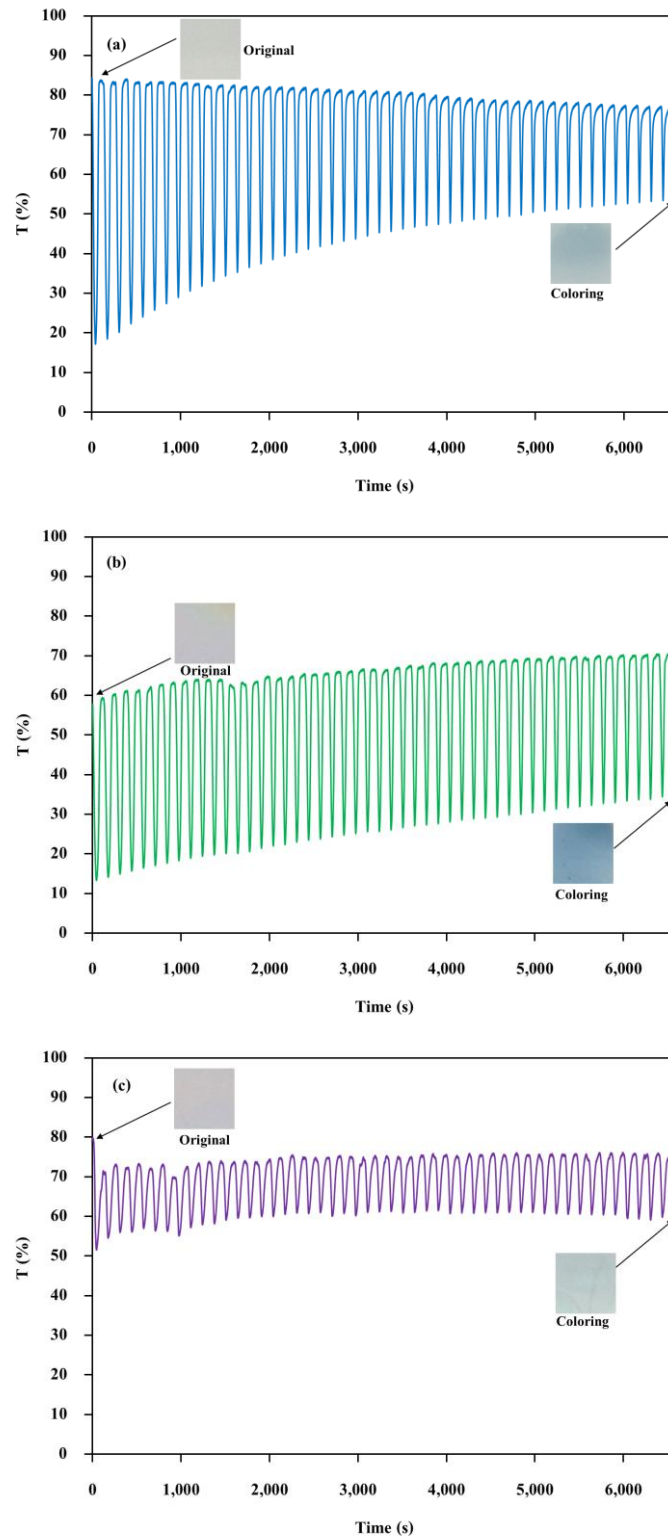
จากตารางที่ 3.22 เห็นได้ว่า ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ( $\Delta T$  ที่ความยาวคลื่น 650 nm) และค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency, CE) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> โดยไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เหมเพลต ซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C มีค่ามากกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C รวมทั้งเวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ที่สั้นกว่าอีกด้วย

**ตารางที่ 3.22** สมบัติเชิงแสงและเวลาในการตอบสนองการเปลี่ยนสีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้นต่างๆ

P123 (%w/v)	$\Delta T_{650\text{nm}}$ at difference cycle (%)					Respond time	
	1 <sup>st</sup>	5 <sup>th</sup>	10 <sup>th</sup>	25 <sup>th</sup>	50 <sup>th</sup>	$t_b$ (s)	$t_c$ (s)
	cycle	cycle	cycle	cycle	cycle		
0	52.577	29.442	30.280	32.881	34.826	64	30
2	57.477	55.372	52.751	47.723	44.116	25	25
10	65.884	59.297	53.608	42.408	32.104	22	22
20	61.745	58.934	55.759	46.316	39.605	21	20

จากรูปที่ 3.163 และตารางที่ 3.22 เป็นการศึกษาความเสถียรในการใช้งานของฟิล์มไฮบริดโมลิบดีนัมไดรอกไซด์-ทังสแตนไดรอกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C โดยใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลต ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0 - 20% w/v ด้วยเทคนิค Cyclic voltammety in-situ UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่นคงที่ (650 nm) ด้วยอัตราการสแกน 0.03 V/s ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.0 V ถึง 1.0 V โดยใช้สารละลาย LiClO<sub>4</sub> ใน Propylene carbonate 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่า ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต (รูปที่ 3.163 (a)) ในการทดสอบรอบที่ 1 ความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี (Modulation) แตกต่างกันอย่างมาก แต่เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านแสงลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับการทดสอบในรอบแรก ในขณะที่ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็น เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2 - 20% w/v เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ( $\Delta T$ ) มีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือ ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลต สามารถเพิ่มความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี หรือมีสมบัติอิเล็กโทรโครมิกที่ดี รวมทั้งมีความเสถียรใน

การใช้งานของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์โครมิกได้เมื่อเทียบกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติม Pluronic® P-123 มีลักษณะขรุขระหรือมีรูพรุนมากกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่เติม Pluronic® P-123 ดังภาพ AFM แบบ 2D และ 3D ในรูปที่ 3.157 โดยโครงสร้างแบบรูพรุนที่เชื่อมต่อกัน (Interconnected porous structure) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต ส่งผลต่อพื้นผิวที่สัมผัสกันระหว่างสารละลายอิเล็กทรอนิกส์กับฟิล์มไฮบริดออกไซด์ โดยผนังของโครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมต่อกัน ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและทำให้ระยะทางในการแพร่ (Length of diffusion path) ของอิเล็กตรอนสั้นลง จึงทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบรูพรุนจากการใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลตมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดี (Yang et al., 2012) โดยการเติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer เพียง 2 %w/v สามารถเพิ่มความเสถียรในการใช้งานของฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์โครมิกได้มากกว่าการเติม 10 - 20% w/v ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ลักษณะของฟิล์มเกิดรอยแตก (Cracks) ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ตามความเข้มข้นของ Pluronic® P-123 Triblock copolymer ตามลำดับ ดังภาพ AFM แบบ 2D และ 3D ในรูปที่ 3.157 นอกจากนี้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่เติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer 2 - 20% w/v ส่งผลให้เวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ที่สั้นกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่เติม Pluronic® P-123 Triblock copolymer อย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้เทมเพลตร่วมกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์สามารถช่วยควบคุมลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนซึ่งส่งผลให้สมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครมิกของฟิล์มไฮบริดออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (Li et al., 2014; Bica et al., 2010)



รูปที่ 3.164 โมดูลคลื่นเชิงแสง (ที่ความยาวคลื่น 650 nm) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\% \text{MoO}_3$ - $95\% \text{WO}_3$  โดยใช้เทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ (a)  $200^\circ\text{C}$  (b)  $400^\circ\text{C}$  และ (c)  $500^\circ\text{C}$

**ตารางที่ 3.23** สมบัติเชิงแสงและเวลาในการตอบสนองการเปลี่ยนสีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> โดยใช้ Pluronic® P-123 2% w/v เป็นเทมเพลตที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่างๆ

Annealing temperature (°C)	$\Delta T_{650nm}$ at difference cycle (%)					Respond time	
	1 <sup>st</sup> cycle	5 <sup>th</sup> cycle	10 <sup>th</sup> cycle	25 <sup>th</sup> cycle	50 <sup>th</sup> cycle	t <sub>b</sub> (s)	t <sub>c</sub> (s)
200	66.490	55.985	47.784	33.672	22.034	32	14
300	57.477	55.372	52.751	47.723	44.116	25	25
400	47.274	39.619	36.183	29.169	23.824	49	26
500	27.945	15.787	15.196	13.929	15.474	48	25

ในการศึกษาความเสถียรในการใช้งานของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> โดยใช้ Pluronic® P-123 2% w/v เป็นเทมเพลตที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 200 - 500°C ด้วยเทคนิค Cyclic voltammety in-situ UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่นคงที่ (650 nm) ด้วยอัตราการสแกน 0.03 V/s ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.0 V ถึง 1.0 V โดยใช้สารละลาย LiClO<sub>4</sub> ใน Propylene carbonate 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 3.164 และตารางที่ 3.23 พบว่า ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี (Modulation) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C (ดังรูปที่ 3.163 (b) และตารางที่ 3.22) 400°C และ 500°C (ดังรูปที่ 3.164 (b) (c) และตารางที่ 3.23) เมื่อจำนวนรอบในการทดสอบเพิ่มขึ้น ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี (Modulation) มีเปลี่ยนแปลงน้อยมากหรือกล่าวได้ว่า ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิสูง มีความเสถียรในการใช้งานมากกว่าการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำมีโครงสร้างผลึก แบบอสัณฐาน (ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ในรูปที่ 3.153) หรือมีความเป็นผลึกน้อย ทำให้ความเสถียรในการใช้งานของฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกไฮบริดออกไซด์น้อยกว่าฟิล์มอิเล็กโทรโครมิกไฮบริดออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกมาก (Li et al., 2014; Yoshimura, 1985) ซึ่งโครงสร้างที่เป็น อสัณฐานของฟิล์มไฮบริดออกไซด์สามารถละลายสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ง่ายกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกสูง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Gallaspie และคณะ (2010) ที่อุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ 300°C เท่ากัน ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5%MoO<sub>3</sub>-95%WO<sub>3</sub> ที่ใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer 2% w/v เป็นเทมเพลต (ดังรูปที่ 3.164 และตารางที่ 3.23) มีค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ( Modulation) มากกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วนของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ -ทังสเตนไดออกไซด์เท่ากันโดยไม่ใช้เทมเพลต (ตารางที่ 3.21) กล่าวคือ การใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลต ส่งผลให้ฟิล์มอิเล็กโทรโครมิ

กไฮบริดออกไซด์มีความเสถียรในการใช้งานเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้ Pluronic® P-123 2% w/v เป็นเทมเพลตใช้เวลาในการเปลี่ยนสี ( Respond time) น้อยกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 เนื่องจากลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 และอบอ่อนที่ 300°C มีลักษณะเรียบและสม่ำเสมอ (ดังภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 3.155 (a)) ในขณะที่ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เท่ากันและอุณหภูมิในการอบอ่อน 300°C เช่นเดียวกัน ซึ่งเติม Pluronic® P-123 2% w/v มีลักษณะพื้นผิวมีรอยแตกขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก โดยรอยแตกดังกล่าว ทำให้ฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นหรือทำให้เกิดลักษณะคล้ายรูพรุนของฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 3.156 (b)

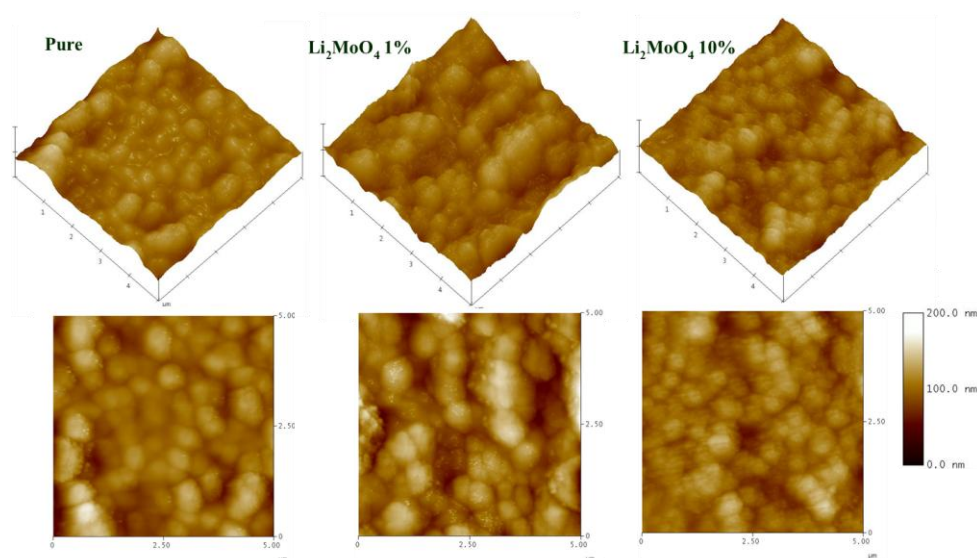
นอกจากนั้นฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\%MoO_3-95\%WO_3$  ที่ใช้ 2% w/v Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ซึ่งเป็นฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้เทมเพลตและมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุด (ดังรูปที่ 3.164 และตารางที่ 3.23) มีค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี ( Modulation) ไม่แตกต่างกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน  $5\%MoO_3-95\%WO_3$  ที่ใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต อบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งเป็นฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช้เทมเพลตและมีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุด (ดังรูปที่ 3.160 และตารางที่ 3.21) แต่ส่งผลให้เวลาในการเปลี่ยนสี ( Respond time) น้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัด อันเนื่องมาจากฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ใช้เทมเพลตมีลักษณะเป็นรูพรุนของฟิล์ม (ดังรูปที่ 3.154 (b)) เวลาในการเปลี่ยนสี ( Respond time) ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 อย่างคือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออน ( Ion diffusion coefficient) และระยะทางการแพร่ของไอออน (Length of diffusion path) ซึ่งปัจจัยดังกล่าวขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมี จากการทดลองนี้ ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่มีรูพรุนจากการใช้ Pluronic® P-123 และฟิล์มไฮบริดออกไซด์แบบแน่น ( Dense films) ซึ่งไม่ใช้ Pluronic® P-123 ต่างเตรียมด้วยกระบวนการและสภาวะการเตรียมที่เหมือนกัน ดังนั้นโครงสร้างทางเคมีจึงไม่ใช่ปัจจัยที่ส่งผลต่อเวลาในการเปลี่ยนสี แต่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างรูพรุนที่มีผนังเชื่อมต่อกันและการมีพื้นที่ผิวมากของฟิล์มไฮบริดออกไซด์จากการใช้ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต ทำให้ระยะทางการแพร่ของไอออนลดลง และส่งผลให้เวลาในการเปลี่ยนสีของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์แบบแน่นที่ไม่ใช้ Pluronic® P-123 (Yang et al., 2012; Wojcik et al., 2015)

### 3.5 ผลของการเจือลิเทียมโมลิบเดต ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) ในฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์

การเตรียมฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ไม่เจือสาร จะเตรียมโดย ละลายผงโลหะทังสเตน 6.5 กรัม ใน สารละลายผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 40 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร ปั่นทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้สารละลายกรดเปอร์รอกโซทังสติก ( Peroxotungstic acid, PTA) เติมน้ำกลั่น ปริมาตร 44 มิลลิลิตร ปั่นทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงจากนั้นนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้โซลมีการ เกิดปฏิกิริยาภายในเวลา 24 ชั่วโมงก่อนที่จะนำมาทำการจุ่มเคลือบ ด้วยกระจกนำไฟฟ้า ( FTO glass) สำหรับการ เจือลิเทียมโมลิบเดต ( 1 , 5 , 10 , 15 เปอร์เซ็นต์โมล) จะเตรียมลิเทียมโมลิบเดต ด้วยการผสมผงลิเทียมโม ลิบเดตกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนนำมาผสมในโซลของ  $\text{WO}_3$  ที่เตรียมไว้ และ กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นปั่นทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมงก็จะได้ฟิล์มทังสเตนที่เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต ก่อนที่จะนำมาทำการจุ่มเคลือบ ด้วยกระจกนำไฟฟ้า (FTO glass)

#### 3.5.1 การศึกษาผิวและความขรุขระของฟิล์มทังสเตนที่เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต

ผลการนำฟิล์ม ทังสเตนและฟิล์มทังสเตน ที่เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โมลที่ เคลือบบนกระจก FTO ไปถ่ายภาพเพื่อดูสภาพพื้นผิวของฟิล์ม ด้วยเทคนิค AFM (รูปที่ 3.165) พบว่าเมื่อมีการ เจือลิเทียมโมลิบเดตเพิ่มขึ้น จะทำให้ฟิล์มมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นซึ่งทำให้บริเวณพื้นผิวของฟิล์มมีพื้นที่ผิว เพิ่มมากขึ้นด้วย และพบว่าฟิล์มมีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตร

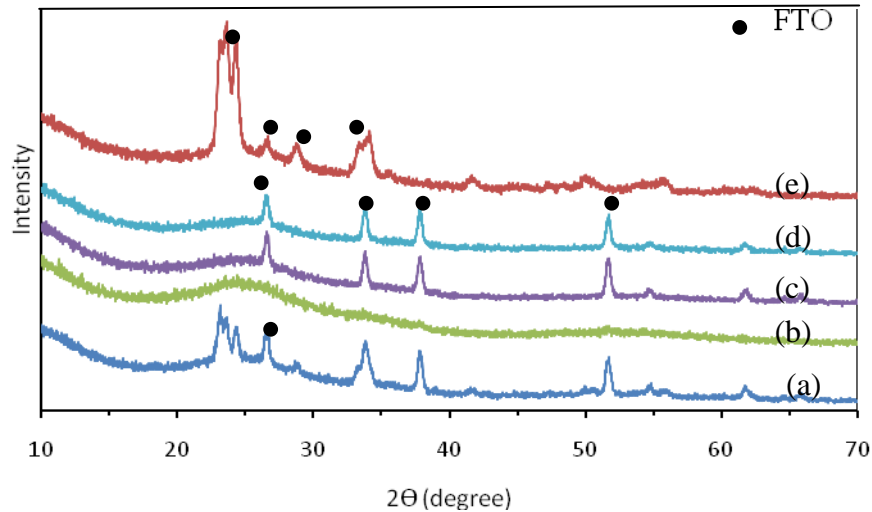


รูปที่ 3.165 ภาพ AFM ของฟิล์มทังสเตนและฟิล์มทังสเตนเจือลิเทียมโมลิบเดต 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โมล

#### 3.5.2 การศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD และ XPS ของฟิล์มทังสเตนที่เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต

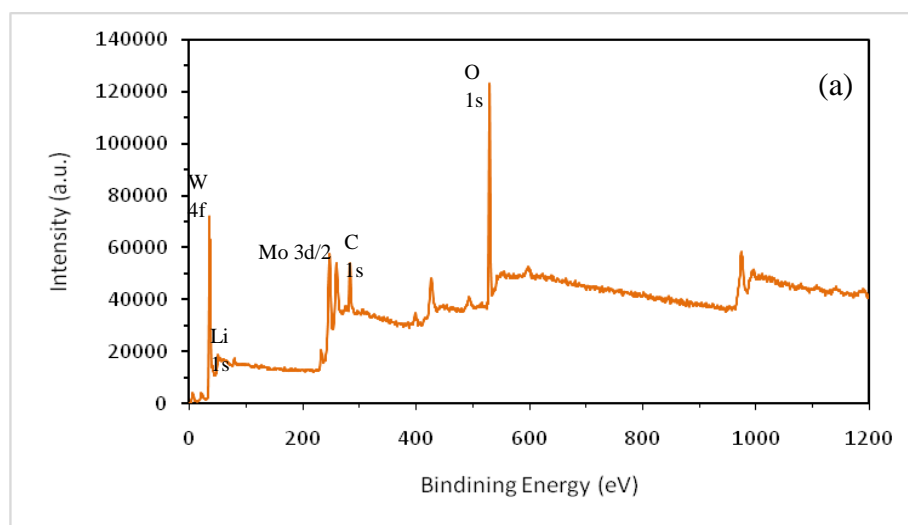
ไม่พบเฟสของลิเทียมโมลิบเดต จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3.166) ปรากฏเฉพาะเฟส ของ  $\text{WO}_3$  และ  $\text{SnO}_2$  เท่านั้น เนื่องจากเจือลิเทียมโมลิบเดตไปในปริมาณที่น้อยมากจึงไม่ปรากฏในกราฟ และ ที่พบเฟส  $\text{SnO}_2$  ฟิล์มมีความบางมากคือประมาณ 100 นาโนเมตรจึงทำให้ปรากฏเฟส องค์ประกอบที่สำคัญ

ของกระจก FTO จึงได้ใช้เทคนิค XPS ในการตรวจสอบเพื่อหาเฟสของลิเทียมโมลิบเดตที่ปรากฏในฟิล์ม ทั้งสแตนไดรออกไซด์

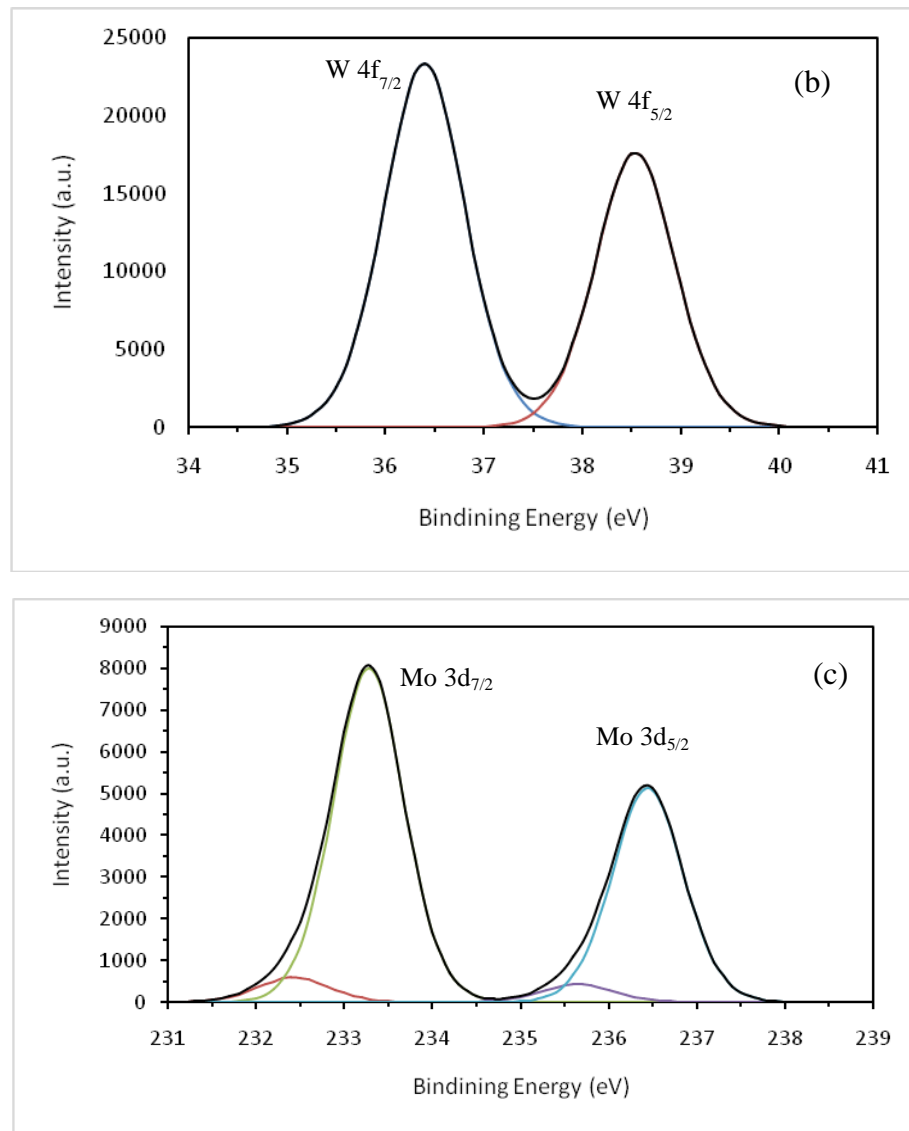


**รูปที่ 3.166** XRD ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% (d) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 15 wt% และ (e) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 1 wt%

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XPS พบว่าฟิล์ม  $\text{WO}_3$  เจือ  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  บนกระจก FTO ที่นำไปทดสอบปรากฏจุดยอดที่ตำแหน่ง 36.1 ซึ่งเป็น  $\text{W}^{6+}$  ใน  $\text{WO}_3$  พบว่า ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดตบนกระจก FTO ที่นำไปทดสอบปรากฏจุดยอดที่ตำแหน่ง 233.1 ซึ่งเป็น  $\text{Mo}^{6+}$  (รูปที่ 3.167)





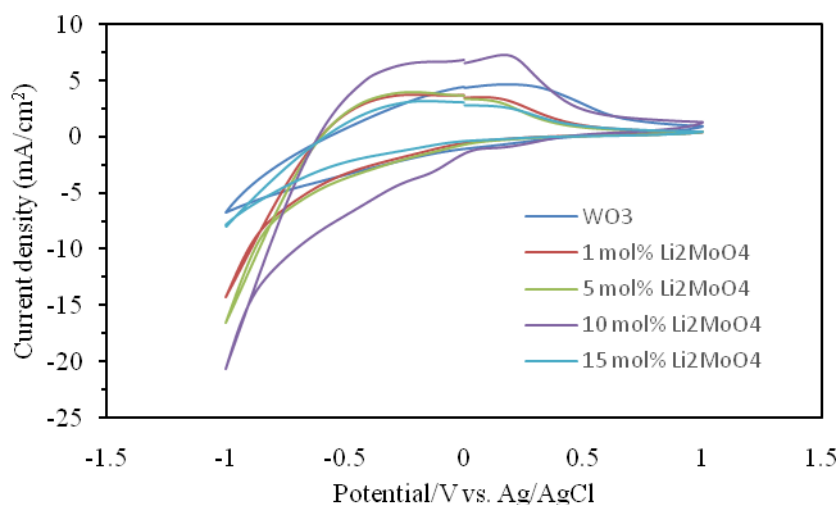


รูปที่ 3.167 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต รูปบนเป็นพีคของทังสเตนไดรอกไซด์และพีคล่างเป็นพีคของลิเทียมโมลิบเดต

### 3.5.3 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต

จากการทดสอบสมบัติของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดต ด้วยเทคนิค CV จากรูปที่ 3.168 พบว่าลิเทียมโมลิบเดต (1-15 เปอร์เซ็นต์โมล) มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดต จากผลการทดสอบการเปลี่ยนสีของฟิล์มด้วยเครื่อง Cyclic voltammetry พบว่า ฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดตที่ 10%mol มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด เนื่องจากมีสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนสูงสุด (ตารางที่ 3.24) ซึ่งมีค่า  $3.98 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาทีซึ่งมากกว่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่ไม่เจือสาร ( $1.07 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และมีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีฟ้าและเปลี่ยนกลับเป็นสีใส ( $\Delta T$ ) สูงสุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 55.93 % เมื่อเทียบกับฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่ไม่

เจือสารมีค่า 47.8 % ตลอดจนลิเทียมโมลิบเดตที่เจือลงไปในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์มีผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวของฟิล์มซึ่งทำให้ฟิล์มไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น



**รูปที่ 3.168** การทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

**ตารางที่ 3.24** ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนสีไปและกลับและค่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่อิเล็กตรอนบนฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดต

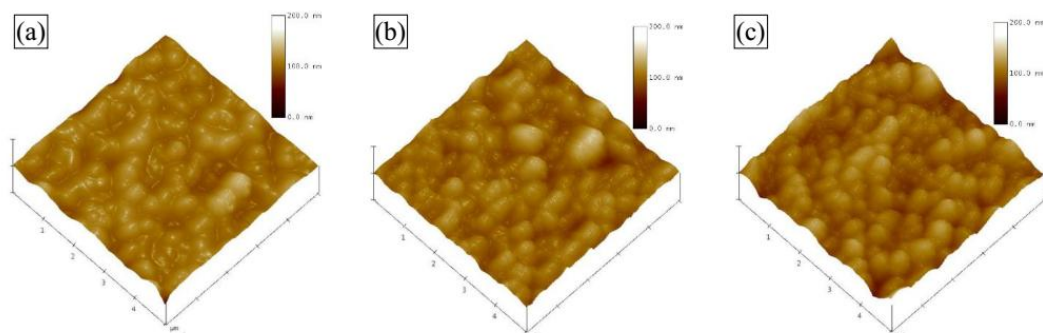
Sample	$T_b$ (%)	$T_c$ (%)	$\Delta T$	$D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$\text{WO}_3$	92.16	44.36	47.8	$1.07 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 1 mol%	97.03	67.43	29.6	$1.14 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 5 mol%	97.48	58.66	38.82	$1.33 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 10 mol%	98.12	42.19	55.93	$3.98 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 15 mol%	99.17	75.67	23.5	$0.636 \times 10^{-9}$

### 3.6 ผลการเตรียมฟิล์มของทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือด้วยลิเทียมวานาเดต

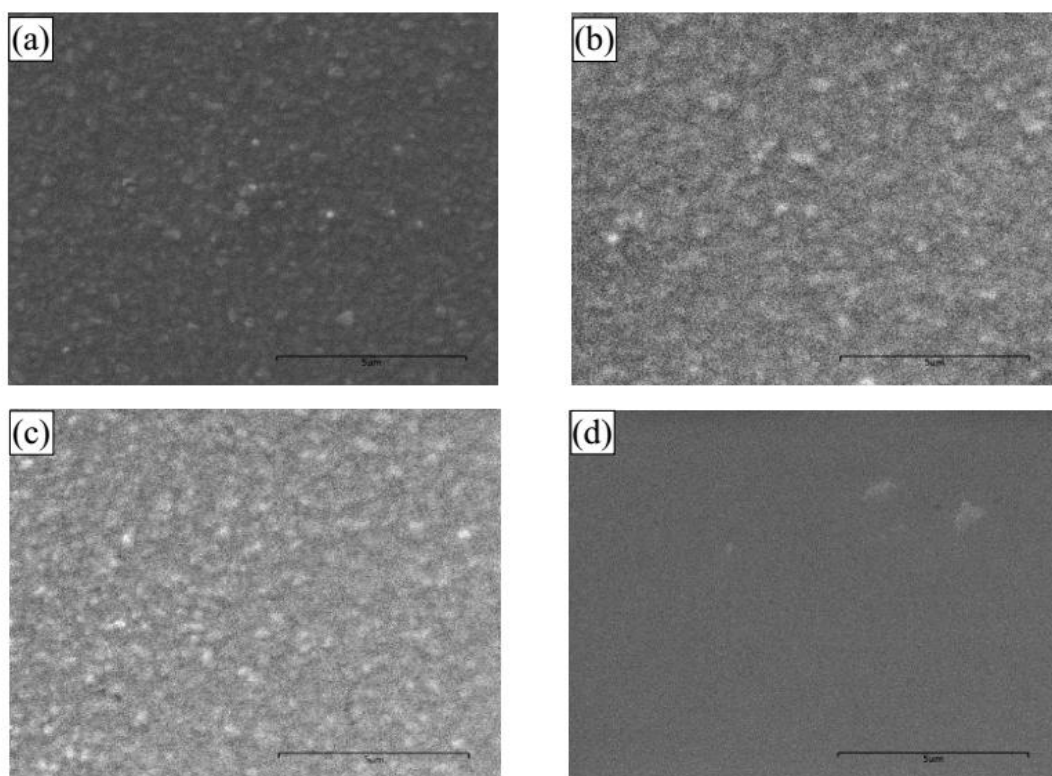
#### 3.6.1 การศึกษาผิวและความขรุขระของฟิล์มทั้งสแตนที่เจือด้วยลิเทียมวานาเดต

จากการทดสอบลักษณะพื้นผิว ด้วย AFM ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดตดังรูปที่ 3.169 พบว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดตมีลักษณะขรุขระเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับผิวของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีลักษณะไม่ขรุขระ โดยความขรุขระของผิวฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือ ลิเทียมวานาเดต 5 และ 10 wt% มีค่า 8.7 และ 12.1 นาโนเมตรเมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนที่ไม่เจือสารซึ่งมีความขรุขระผิวเท่ากับ 6.7 นาโนเมตรดังนั้น ลิเทียมวานาเดต ทำให้ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์ม จะเห็นว่าผลการวิเคราะห์ผิวด้วย AFM จะสอดคล้องกับภาพถ่ายจาก

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือ SEM ดังรูปที่ 3.170 ความหนาของฟิล์มประมาณ 100 นาโนเมตร



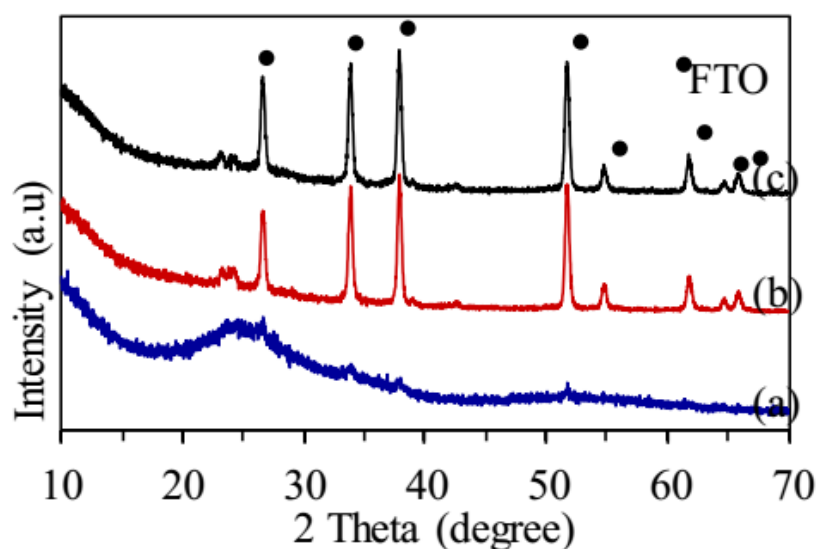
รูปที่ 3.169 ลักษณะผิวของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM (a) ฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ (b) ฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมมาเนต 5 wt% และ (c) ฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมมาเนต 10 wt%



รูปที่ 3.170 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะผิวของฟิล์ม (a) ทังสเตนไตรออกไซด์ (b) ทังสเตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมมาเนต 5 wt% (c) ทังสเตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมมาเนต 10 wt% และ (d) ทังสเตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมมาเนต 15 wt%

### 3.6.2 การศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD และ XPS ของฟิล์มทั้งสแตนที่เจือด้วยลิเทียมวานาเดต

ไม่พบเฟสของลิเทียมโมลิบเดต จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3.171) ปรากฏเฉพาะเฟสของ  $\text{WO}_3$  และ  $\text{SnO}_2$  เท่านั้น เนื่องจากเจือลิเทียมวานาเดตไปในปริมาณที่น้อยมากจึงไม่ปรากฏในกราฟ และที่พบเฟส  $\text{SnO}_2$  ฟิล์มมีความบางมากคือประมาณ 100 นาโนเมตรจึงทำให้ปรากฏเฟสองค์ประกอบที่สำคัญของกระจก FTO จึงได้ใช้เทคนิค XPS ในการตรวจสอบเพื่อหาเฟสของลิเทียมโมลิบเดตที่ปรากฏในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์



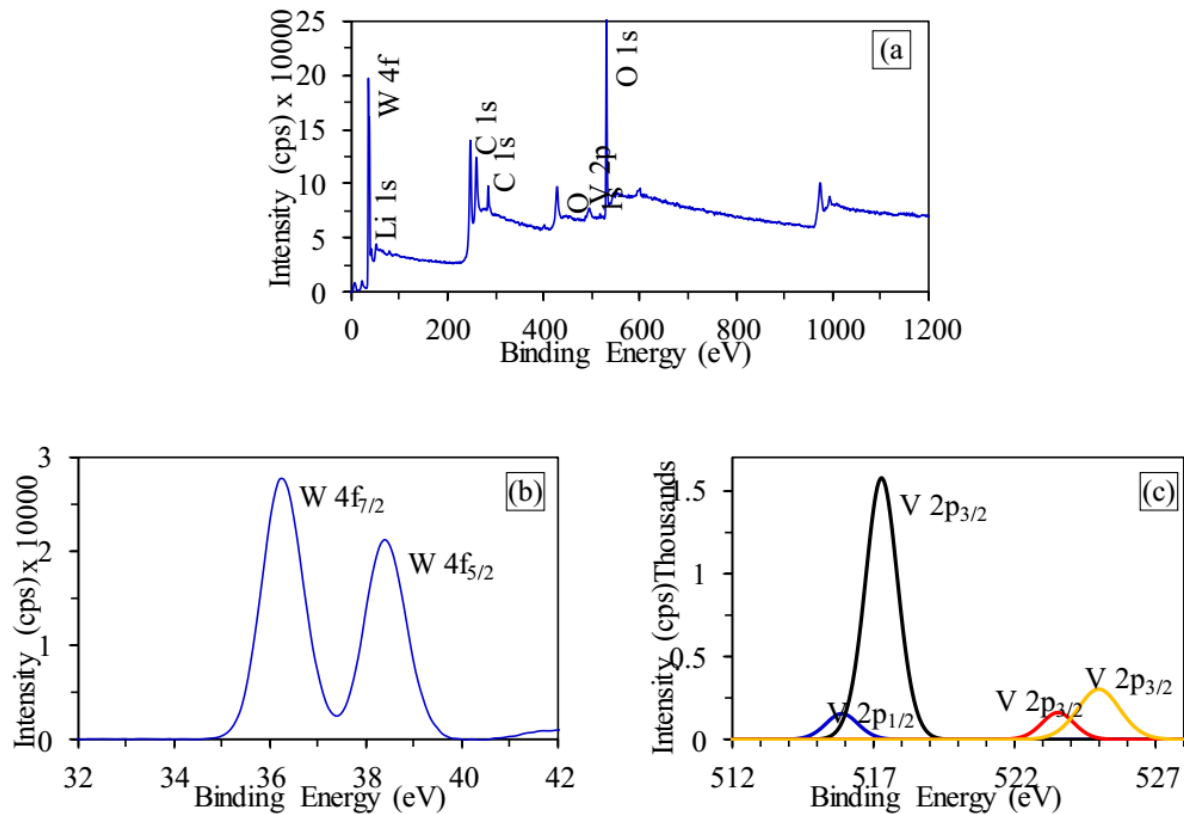
รูปที่ 3.171 XRD ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือด้วยลิเทียมวานาเดต (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt%

การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วย XPS ที่ช่วง 0-1200 eV ประกอบด้วยทั้งสแตน และวานาเดียม จากรูปที่ 3.172 (a) และ (b) ในระดับชั้น  $W4f$  พบที่ตำแหน่ง 35.60 มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสัมพันธ์กับวงโคจรในระดับชั้น  $W4f_{7/2}$  และ  $W4f_{5/2}$  ซึ่งบ่งบอกถึง  $W^{6+}$  ใน  $\text{WO}_3$  ส่วนในระดับชั้น  $V2p$  พบที่ตำแหน่ง 516.50 มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวสัมพันธ์กับวงโคจรในระดับชั้น  $V2p_{1/2}$  และ  $V2p_{3/2}$  ซึ่งบ่งบอกถึง  $V^{2+}$  ใน  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  แสดงในรูปที่ 3.172 (c)

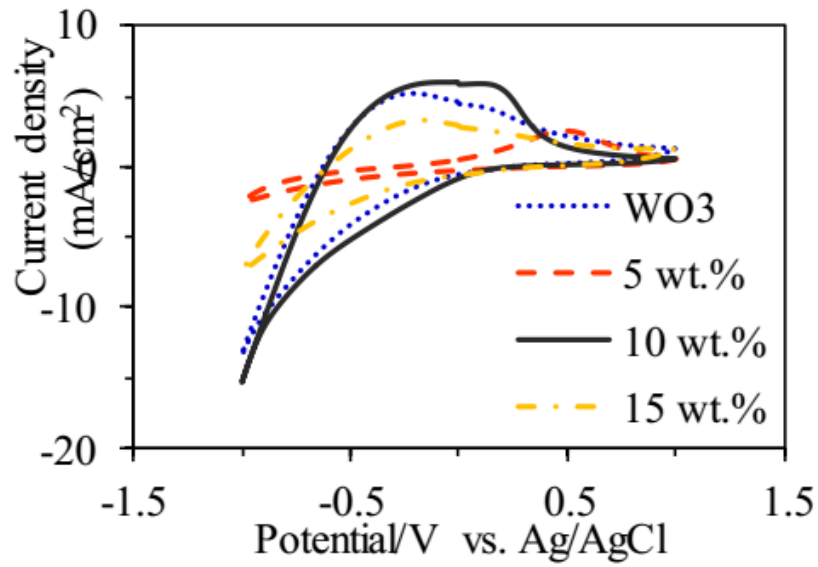
### 3.6.3 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือด้วยลิเทียมวานาเดต

จากการทดสอบสมบัติของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือด้วยลิเทียมโมลิบเดต ด้วยเทคนิค CV จากรูปที่ 3.173 พบว่าลิเทียมวานาเดต (5-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ จากผลการทดสอบการเปลี่ยนสีของฟิล์มด้วยเครื่อง Cyclic voltammetry พบว่า ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือด้วยลิเทียมวานาเดตที่ 10 wt% มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด เนื่องจากมีสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนสูงสุด (ตารางที่ 3.25) ซึ่งมีค่า  $2.60 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาทีซึ่งมากกว่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนของฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่

ไม่เจือสาร ( $1.60 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และมีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีฟ้าและเปลี่ยนกลับเป็นสีใส ( $\Delta T$ ) สูงสุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 54.0 % เมื่อเทียบกับฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่ไม่เจือสารมีค่า 41.7 % (รูปที่ 3.174) ตลอดจนลิเทียมวานาเดตที่เจือลงไปในฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์มีผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวของฟิล์มซึ่งทำให้ฟิล์มไวต่อปฏิกิริยามากขึ้น



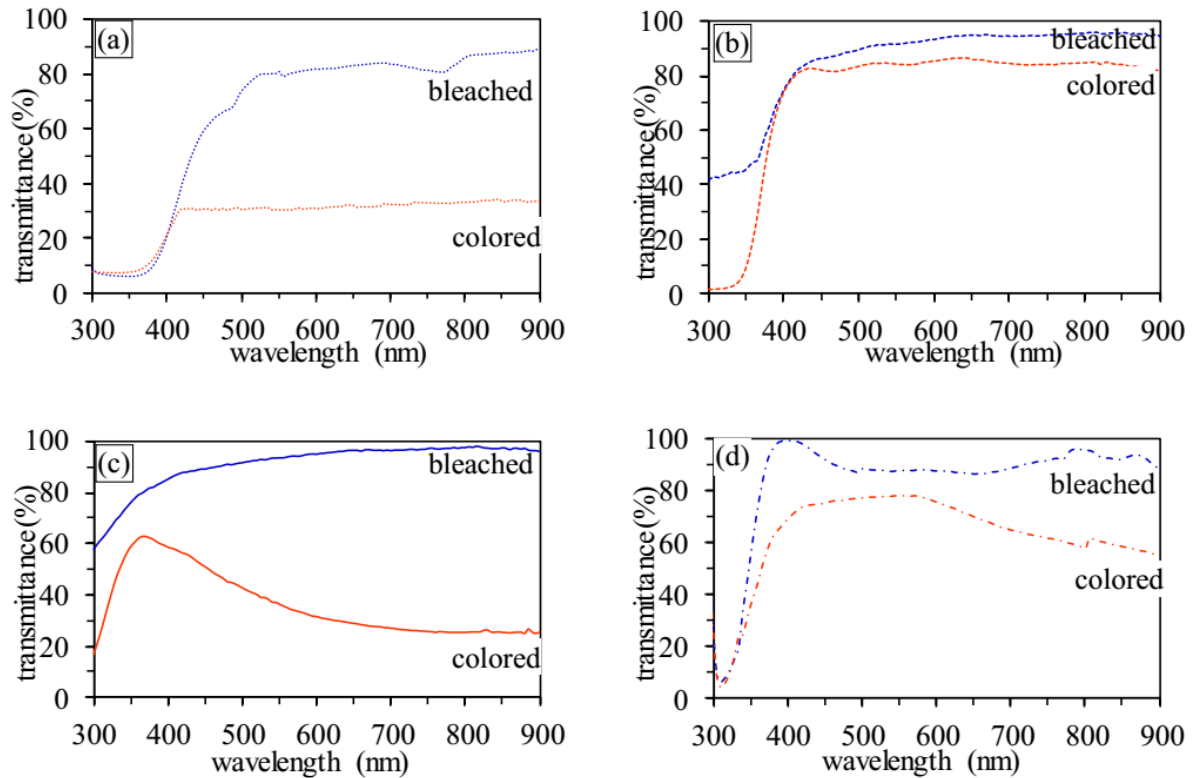
รูปที่ 1.172 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% (a) สเปกตรัมรวมของธาตุที่พบ (b) สเปกตรัมของทังสเตน และ (c) สเปกตรัมของวาเนเดียม



รูปที่ 1.173 การทดสอบสมบัติอิเล็กโทรโครมิกของฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดตด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ตารางที่ 3.25 ค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนสีไปและกลับและค่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่อิเล็กตรอนบนฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต

Sample	$T_b$ (%)	$T_c$ (%)	$\Delta T$	$D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$\text{WO}_3$	72.10	30.40	41.7	$1.60 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{LiV}_2\text{O}_5$ 5 mol%	90.50	84.10	6.5	$0.23 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{LiV}_2\text{O}_5$ 10 mol%	92.90	38.90	54.0	$2.60 \times 10^{-9}$
$\text{WO}_3/\text{LiV}_2\text{O}_5$ 15 mol%	89.70	73.70	15.8	$0.46 \times 10^{-9}$



รูปที่ 3.174 ค่าการส่องผ่านของฟิล์ม (a) ทั้งสแตนต์รอกไซด์ (b) ทั้งสแตนต์รอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 5 wt% (c) ทั้งสแตนต์รอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% และ (d) ทั้งสแตนต์รอกไซด์เจือลิเทียมวานาเดต 15 wt%

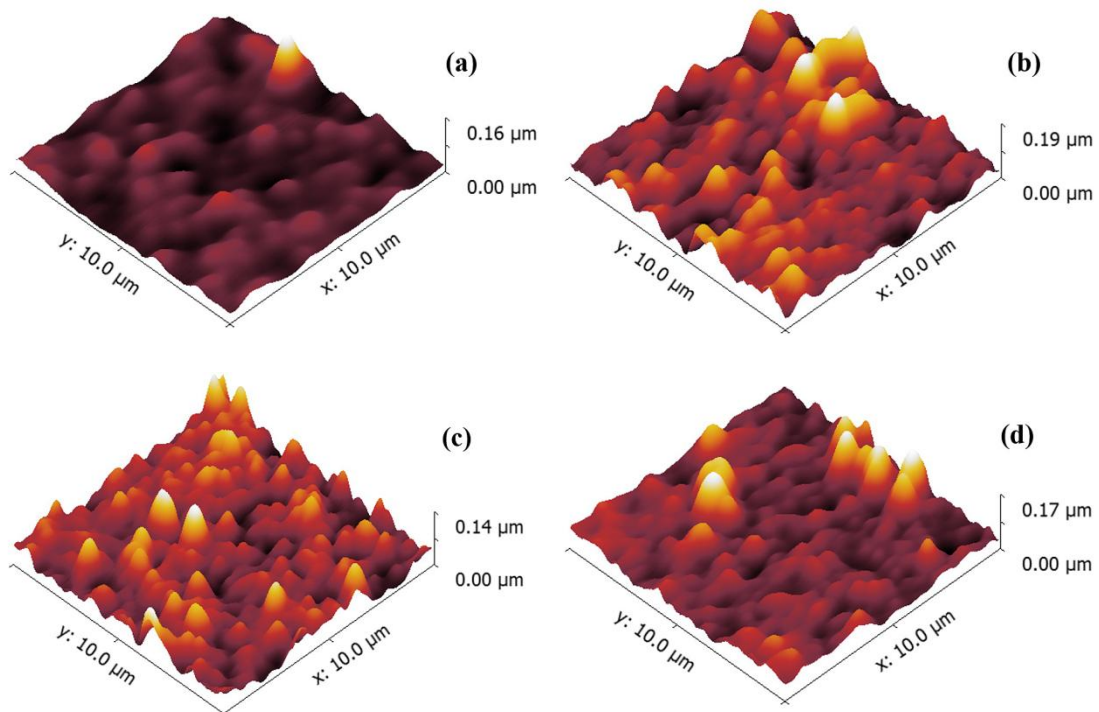
### 3.7 การศึกษาอิทธิพลของดิสโพรเซียมต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนต์รอกไซด์

จะใช้ผงทั้งสแตนต์เป็นสารตั้งต้น โดย ละลายผงโลหะทั้งสแตนต์ 6.5 กรัม ในสารละลายผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) 30 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น 4 มิลลิลิตร ปั่นทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้สารละลายกรดเปอร์รอกโซทั้งสติก (Peroxtungstic acid, PTA) จากนั้นนำ PTA ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ผสมกับเอทานอล 30 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติมดิสโพรเซียมไนเตรต ( $Dy(NO_3)_3$ ) โดยแปรปริมาณ Dy เป็น 0, 0.25, 0.5 และ 0.75 เปอร์เซ็นต์ต่อตอม นำโซลที่เหลื่อมมาเคลือบบนกระจก FTO (Fluorine tin oxide glass) เพื่อการยึดเกาะระหว่างเนื้อฟิล์มและผิวกระจกและศึกษาสมบัติการส่องผ่านแสงและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

#### 3.7.1 การศึกษาผิวและความขรุขระของฟิล์มทั้งสแตนต์ที่เจือด้วยดิสโพรเซียม

จากการทดสอบลักษณะพื้นผิว ด้วย AFM ของฟิล์มทั้งสแตนต์รอกไซด์ที่เจือ ดิสโพรเซียม ดังรูปที่ 3.175 พบว่าฟิล์มทั้งสแตนต์รอกไซด์ที่เจือ ดิสโพรเซียม มีลักษณะขรุขระเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับผิวของฟิล์มทั้งสแตนต์รอกไซด์มีลักษณะไม่ขรุขระ โดยความขรุขระของผิวฟิล์มทั้งสแตนต์รอกไซด์ที่เจือดิสโพรเซียม 0.25, 0.5 และ 0.75 at% มีค่า 28.35, 20.58 และ 23.57 นาโนเมตรเมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนต์ที่ไม่เจือสาร

ซึ่งมีค่าความขรุขระผิวเท่ากับ 13.24 นาโนเมตรดังนั้นดิสโพรเซียมทำให้ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์มีพื้นที่ผิวมากขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์ม



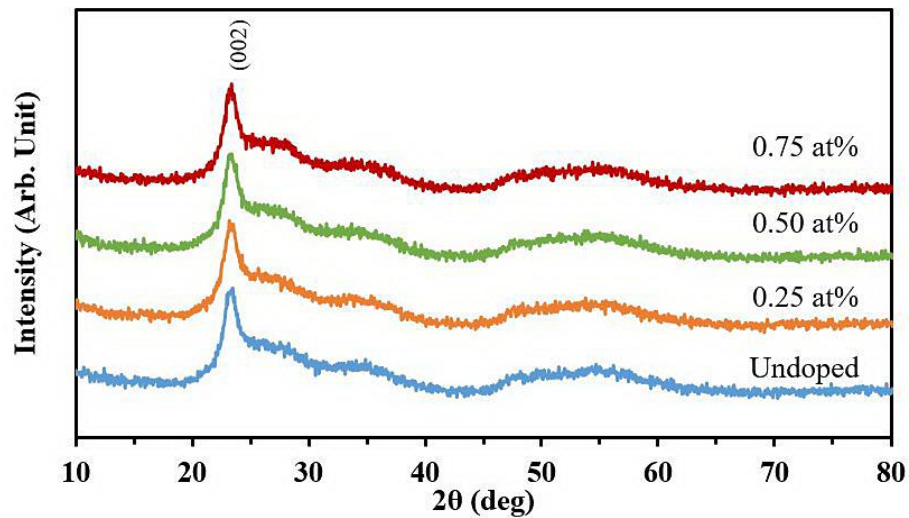
รูปที่ 3.175 ลักษณะผิวของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.25 at% (c) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.50 at% และ (d) ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.75 at%

### 3.7.2 การศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD และ EDX ของฟิล์มทั้งสแตนที่เจือด้วยดิสโพรเซียม

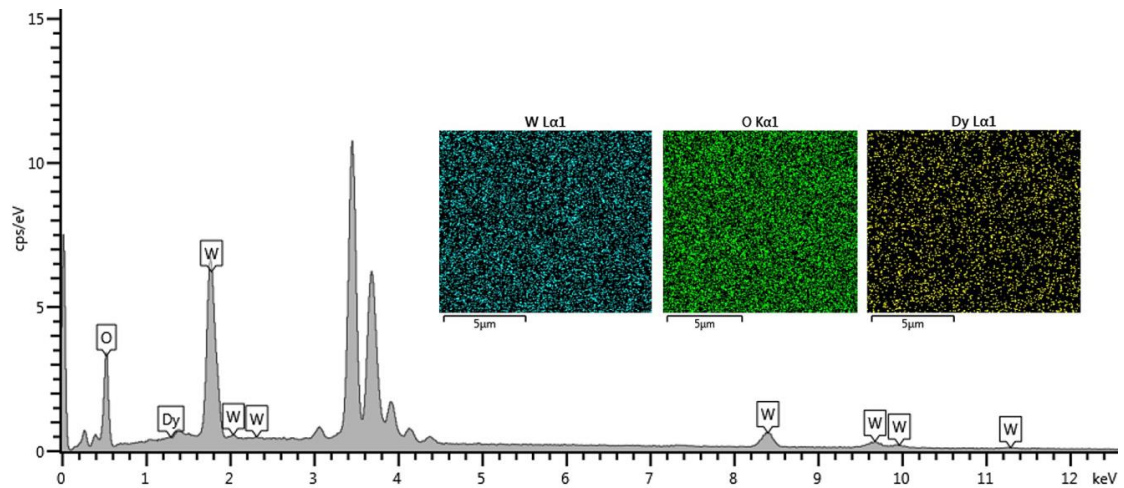
จากพีค XRD ในรูปที่ 3.176 พบว่าจะมีพีคเด่นพีคเดียวที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ 23.17 องศา เช่นเดียวกับที่มีผู้ศึกษาไว้ พีคที่มุม 23.17 องศาสอดคล้องกับระนาบ (002) ของทั้งสแตนไดรออกไซด์เฟสโมโนคลินิก (JCPDS Card No.43-1035) และแสดงถึงผลึกระดับนาโนที่มีทั้งสแตนไดรออกไซด์โครงสร้างออสถุณกรกระจายตัวอยู่ อย่างไรก็ตามจะไม่เห็นข้อแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เจือและไม่เจือดิสโพรเซียม แสดงให้เห็นว่าดิสโพรเซียมไม่มีผลต่อโครงสร้างของทั้งสแตนไดรออกไซด์มากนัก

จากผลของการวิเคราะห์ด้วย EDX ของตัวอย่างฟิล์มที่เจือดิสโพรเซียม 0.5 at% ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.177 เพื่อตรวจสอบการคงอยู่และกระจายตัวของธาตุที่เกี่ยวข้องของพบว่า ในตัวอย่างมีดิสโพรเซียมประกอบอยู่ด้วย และดิสโพรเซียมมีการกระจายตัวสม่ำเสมอในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ เช่นเดียวกับตัวอย่างฟิล์มสูตรอื่นๆที่ไม่ได้แสดงไว้ในที่นี้ แตกต่างกันเพียงความเข้มข้นของดิสโพรเซียมที่กระจายตัวอยู่เท่านั้น





รูปที่ 3.176 XRD ของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่ไม่เจือและเจือดีสโพรเซียม 0.25, 0.5 และ 0.75 at%



รูปที่ 3.177 ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของตัวอย่างฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่เจือดีสโพรเซียม 0.5 at%

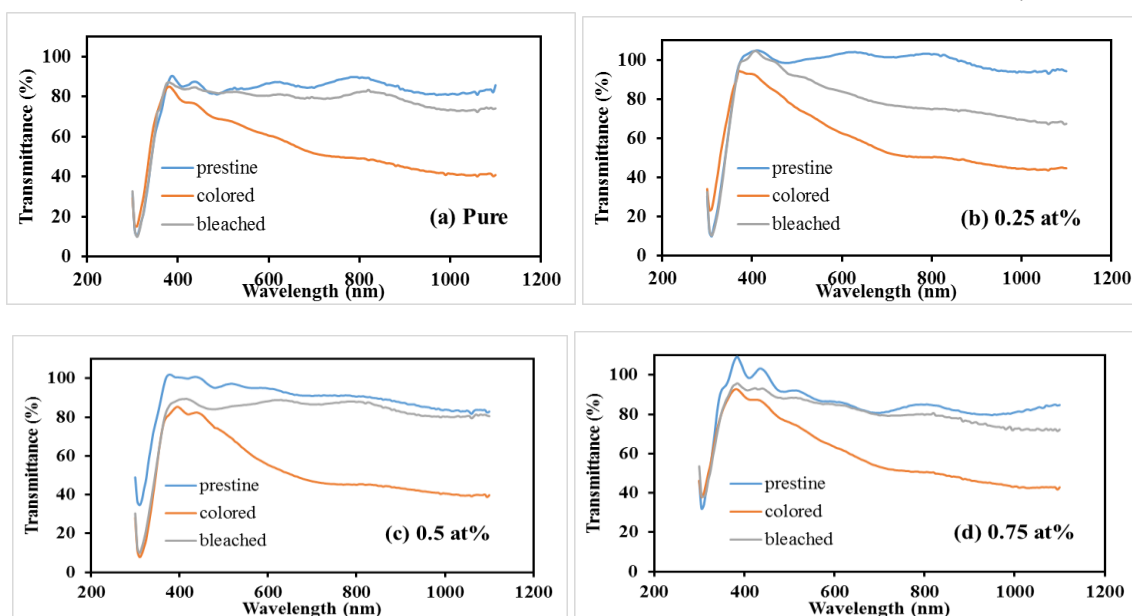
### 3.7.3 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่เจือดีสโพรเซียม

เนื่องจากเมื่อเจือดีสโพรเซียมเท่ากับหรือมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์อะตอมจะปลดสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์ม แต่การเจือดีสโพรเซียมในปริมาณที่น้อยกว่ากลับทำให้สมบัติดีขึ้นกว่าฟิล์มที่ไม่เจือ การทดสอบสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammograms) หรือเทคนิค CV แสดงดังรูปที่ 3.178 ซึ่งจากผลการทดสอบสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของซาร์จ ( $H^+$ ) แสดงดังตารางที่ 3.26 พบว่าฟิล์มที่เจือดีสโพรเซียม 0.75 เปอร์เซ็นต์อะตอมให้ค่ากระแสที่แอโนด และสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุดเท่ากับ 0.89 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ  $0.44 \times 10^{-10}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ตามลำดับ

ตารางที่ 3.26 ค่าการส่องผ่านแสงที่ภาวะจางสีและมีสีและความแตกต่างของการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 635 นาโนเมตร

Doping (at% Dy)	$T_{b, 635nm}$ (%)	$T_{c, 635nm}$ (%)	$\Delta T_{635nm}$ (%)	$j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$D$ (10 <sup>-9</sup> cm <sup>2</sup> /s)
Pure	80.7	57.7	23	0.78	0.33
0.25	81.1	59.3	21.8	0.88	0.43
0.50	88.9	32.5	36.4	0.87	0.42
0.75	83.5	59.8	23.7	0.89	0.44

การทดสอบการส่องผ่านแสงของฟิล์มจะทดสอบในภาวะที่ไม่มีการกระตุ้น สภาวะที่เปลี่ยนสี และสภาวะการจางสี จากการที่ H<sup>+</sup> แทรกเข้าไปในฟิล์มทำให้สีของฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มและเมื่อ H<sup>+</sup> ถูกนำออกจะเกิดการจางสี เนื่องจากการเปลี่ยนไป-กลับของ W<sup>6+</sup> เป็น W<sup>5+</sup> และเปลี่ยนกลับเป็น W<sup>5+</sup> อีกครั้งหนึ่ง ในการทดสอบนี้จะใช้เครื่อง UV-Vis ที่ช่วงความยาวคลื่น 300-1100 นาโนเมตร ค่าผลต่างของการส่องผ่านแสงที่ภาวะไม่มีสีและมีสี ( $\Delta T$ ) ที่ความยาวคลื่น 635 นาโนเมตร จะแสดงถึงประสิทธิภาพของฟิล์มและพบว่าฟิล์มที่เจือดิสโพรเซียม 0.5 เปอร์เซ็นต์ต่ออะตอมให้ค่า  $\Delta T$  สูงสุดเท่ากับ 36.4% (ตารางที่ 3.26 และรูปที่ 3.178) ซึ่งเพิ่มขึ้น 13.4% เมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ไม่มีสารเจือ เมื่อเทียบกับสารเจือชนิดอื่นจะดีกว่าการเจือสังกะสี ไทเทเนียมและไนโอเบียม แต่ยังคงดีกว่าการเจือลิเทียมของงานวิจัยของท่านอื่นๆ



รูปที่ 3.178 ค่าการส่องผ่านของฟิล์ม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.25 at% (c) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.50 at% และ (d) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือดิสโพรเซียม 0.75 at%

จะเห็นว่าการเพิ่มประสิทธิภาพอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์สามารถทำได้โดยการควบคุมโครงสร้างของทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์ให้เป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลหรือโครงสร้างผสมระหว่างเฮกซะโกนอลกับออสตราโนน นอกจากนั้นการใช้สารช่วยเพิ่มความเสถียร เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล ไตรเอทานอลามีน และไทโอยูเรีย รวมทั้งเอทานอลซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโตโครมิกแก่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้อีกด้วย การเจือสาร เช่น โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 5-10 mol% จะเพิ่มสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครมิกในแง่ของความไวในการเกิดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีกลับไป-มา และความเสถียรของฟิล์ม การเจือลิเทียมโมลิเบเดต และลิเทียมวานาเดต ให้ผลในการเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครมิกและสมบัติทางแสงที่ดีกว่าฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์ที่ไม่เจือสาร การเจือดีสโพรเซียมในฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์ให้ผลในทำนองเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาของสาร 2 ชนิดนี้กับการเจือโมลิบดีนัมไดรอกไซด์จะให้ผลที่ด้อยกว่า แต่จะดีกว่าเมื่อเทียบกับการเจือดีสโพรเซียม การเจือสารต่างๆในฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์มีผลต่อแถบช่องว่างพลังงาน โครงสร้างของทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์ ขนาดและรูปร่างของอนุภาค ส่วนการใช้สารเพิ่มความเสถียรจะควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาค ตลอดจนเพิ่มความขรุขระของฟิล์ม ส่วนการใช้เทมเพลตอ่อน เช่น Pluronic® P-123 Triblock copolymer ส่งผลให้ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี (Modulation) ค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency, CE) ความสามารถในการเปลี่ยนกลับ (Reversibility) และเวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ที่ดีกว่าฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่ขรุขระเมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว

### เอกสารอ้างอิงบทที่ 3

ปฎิวัติ อ่อนพุทธา , ณีภูฏ์ กาศยปนนันท์ และ พัฒนะ รักความสุข , "ผลของลักษณะหลังคาที่มีต่อการถ่ายเทความร้อนโดยใช้การคำนวณพลศาสตร์ของไหล," การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 3, 2550

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. ความรู้เบื้องต้นเรื่อง ความร้อนจากแสงอาทิตย์. Available: <http://www.green.kmutt.ac.th>

ส. สุวรรณบุญ , การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน: โรงพิมพ์ดิจิทัล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 2555

A. A. Ayi, C. A. Anyama, and V. Khare, "On the Synthesis of Molybdenum Nanoparticles under Reducing Conditions in Ionic Liquids," *Journal of Materials*, vol. 2015, p. 7, 2015.

A. Aimable, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, and P. Bowen, "Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 591-598, 2010.

A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, and R. Desfeux, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 97, pp. 5-8, 2003.

A. Chithambararaj and A. C. Bose, "Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO<sub>3</sub> nanocrystals of one dimensional structure," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 2, pp. 585-592, 2011.

A. Chithambararaj and A. C. Bose, "Role of synthesis variables on controlled nucleation and growth of hexagonal molybdenum oxide nanocrystals: investigation on thermal and optical properties," *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 6175-6186, 2014.

A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, and A. C. Bose, "Hydrothermally Synthesized h-MoO<sub>3</sub> and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanocrystals: New Findings on Crystal-Structure-Dependent Charge Transport," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, pp. 1984-1995, 2016.

A. Gaber, M. Abdel-Rahim, A. Abdel-Latif, and M. N. Abdel-Salam, "Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> synthesized by a conventional precipitation method," *Int J Electrochem Sci*, vol. 9, pp. 81-95, 2014.

A. I. Gavriluk, "Photochromism in WO<sub>3</sub> thin films," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 3027-3037, 1999

- A. Klinbumrung, T. Thongtem, and S. Thongtem, "Characterization of Orthorhombic  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  Microplates Produced by a Microwave Plasma Process," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 5, 2012.
- A. K. Singh, V. Viswanath, and V. C. Janu, "Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles," *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 874-878, 2009.
- A. Kuruvila, P. R. Kidambi, J. Kling, J. B. Wagner, J. Robertson, S. Hofmann, and J. Meyer, "Organic light emitting diodes with environmentally and thermally stable doped graphene electrodes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, pp. 6940-6945, 2014.
- A. Ouf, A. Ibrahim, and A. El-Shafei, "Reactivity of the Pt/ $\text{WO}_3$ /GC Electrode Towards Ethylene Glycol Oxidation in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 1998-2006, 2011.
- A. P. Giaquinto, "Synthesis, Modification, and Characterization of Spherical SBA-15 Ordered Mesoporous Silica and Evaluation in High Performance Liquid Chromatography," 2012.
- A. Phuruangrat, U. Cheed-Im, T. Thongtem, and S. Thongtem, "High visible light photocatalytic activity of Eu-doped  $\text{MoO}_3$  nanobelts synthesized by hydrothermal method," *Materials Letters*, vol. 172, pp. 166-170, 2016.
- A. Takase and K. Miyakawa, "Raman study on sol-gel derived tungsten oxides from tungsten ethoxide," *Japanese journal of applied physics*, vol. 30, p. L1508, 1991.
- B. Ingham, S. V. Chong, and J. L. Tallon, "Layered tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid materials: An infrared and Raman study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 4936-4940, 2005.
- B. Wang, Q. Wei, and S. Qu, "Synthesis and characterization of uniform and crystalline magnetite nanoparticles via oxidation-precipitation and modified co-precipitation methods," *Int J Electrochem Sci*, vol. 8, pp. 3786-3793, 2013.
- B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, "Poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites: effects of graphene nanoplatelets," *Polymers*, vol. 6, pp. 93-104, 2013.
- C. Julien, A. Khelifa, O. M. Hussain, and G. A. Nazri, "Synthesis and characterization of flash-evaporated  $\text{MoO}_3$  thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 156, pp. 235-244, 1995.
- C. Pirez, K. Wilson, and A. F. Lee, "An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal," *Green Chemistry*, vol. 16, pp. 197-202, 2014.

Department of physic and astronomy and The University of Tennessee. *The electromagnetic spectrum*. Available: <http://csep10.phys.utk.edu>

- D. Hunyadi, I. Sajó, and I. M. Szilágyi, "Structure and thermal decomposition of ammonium metatungstate," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 116, pp. 329-337, 2014.
- D. Parviz, M. Kazemeini, A. Rashidi, and K. J. Jozani, "Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1509-1521, 2010.
- D. Ramimoghadam, M. Z. B. Hussein, and Y. H. Taufiq-Yap, "The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method," *International journal of molecular sciences*, vol. 13, pp. 13275-13293, 2012.
- D. T. Gillaspie, R. C. Tenent, and A. C. Dillon, "Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 9585-9592, 2010.
- E. Bica, M. Stefan, I. Popescu, L. Muresan, M. Trif, E. Iindrea, *et al.*, "Nanostructured tungsten trioxide thin films," *J. Optoelectron. Adv. M*, vol. 2, pp. 107-110, 2010.
- G. Buono-Core, G. Cabello, A. Klahn, A. Lucero, M. Nuñez, B. Torrejón, *et al.*, "Growth and characterization of molybdenum oxide thin films prepared by photochemical metal-organic deposition (PMOD)," *Polyhedron*, vol. 29, pp. 1551-1554, 2010.
- H. Elhendawi, R. M. Felfel, B. M. Abd El-Hady, and F. M. Reicha, "Effect of Synthesis Temperature on the Crystallization and Growth of In Situ Prepared Nanohydroxyapatite in Chitosan Matrix," *ISRN Biomaterials*, vol. 2014, p. 8, 2014.
- H. Takeda, J. Sato, H. Morikoshi, T. Kato, K. Shimamura, and T. Fukuda, "Synthesis and structure of La<sub>3</sub>(M<sub>1/3</sub>Ga<sub>2/3</sub>)Ga<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (M=Mo<sup>6+</sup> and W<sup>6+</sup>) crystals," *Materials Letters*, vol. 41, pp. 104-111, 1999
- H. Zhang, G. Duan, G. Liu, Y. Li, X. Xu, Z. Dai, *et al.*, "Layer-controlled synthesis of WO<sub>3</sub> ordered nanoporous films for optimum electrochromic application," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 2460-2468, 2013.
- H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, "Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 2175-2196, 2011

- I. M. Szilágyi, L. Wang, P. I. Gouma, C. Balázs, J. Madarász, and G. Pokol, "Preparation of hexagonal  $\text{WO}_3$  from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing  $\text{NH}_3$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 505-508, 2009.
- I. V. Lightcap and P. V. Kamat, "Fortification of CdSe quantum dots with graphene oxide. Excited state interactions and light energy conversion," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 7109-7116, 2012.
- I. Navas, R. Vinodkumar, and V. M. Pillai, "Self-assembly and photoluminescence of molybdenum oxide nanoparticles," *Applied Physics A*, vol. 103, pp. 373-380, 2011.
- J. J. V. C. Companies. *UV damage*. Available: <https://www.jnjvisioncare.co.uk>
- J. Li, X. Liu, J. Cui, and J. Sun, "Hydrothermal synthesis of self-assembled hierarchical tungsten oxides hollow spheres and their gas sensing properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 10108-10114, 2015
- J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5408-5427, 2012.
- J. Song, X. Ni, L. Gao, and H. Zheng, "Synthesis of metastable h- $\text{MoO}_3$  by simple chemical precipitation," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 102, pp. 245-248, 2007.
- J. Swiatowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, *et al.*, "Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of  $\text{MoO}_3$  as studied by XPS, RBS, and NRA," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 11050-11058, 2008.
- J. T. J. Prakash and L. R. Nirmala, "Synthesis, spectral and thermal properties of bis thiourea zinc acetate (BTZA) single crystals," *Synthesis*, vol. 6, 2010.
- K. A. Gesheva and T. Ivanova, "A low-temperature atmospheric pressure CVD process for growing thin films of  $\text{MoO}_3$  and  $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$  for electrochromic device applications," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, pp. 231-238, 2006.
- K. Gesheva, A. Szekeres, and T. Ivanova, "Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 76, pp. 563-576, 2003.
- K. Manukyan, D. Davtyan, J. Bossert, and S. Kharatyan, "Direct reduction of ammonium molybdate to elemental molybdenum by combustion reaction," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, pp. 925-930, 2011.

- K. Paipitak, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat, and W. Pecharapa, "Influence of Ti and Zn dopants on structural properties and electrochromic performance of sol-gel derived WO<sub>3</sub> thin films," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 689-696, 2013.
- L. Bertus, C. Faure, A. Danine, C. Labrugère, G. Campet, A. Rougier, *et al.*, "Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> thin films by surfactant assisted spray pyrolysis for electrochromic applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 140, pp. 49-59, 2013.
- L. Yang, D. Ge, J. Zhao, Y. Ding, X. Kong, and Y. Li, "Improved electrochromic performance of ordered macroporous tungsten oxide films for IR electrochromic device," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 251-257, 2012
- L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, and Y. Xie, "Novel Metastable Hexagonal MoO<sub>3</sub> Nanobelts: Synthesis, Photochromic, and Electrochromic Properties," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 5681-5690, 2009.
- M. Anik and T. Cansizoglu, "Dissolution kinetics of WO<sub>3</sub> in acidic solutions," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 36, pp. 603-608, 2006.
- M. Deepa, R. Sharma, A. Basu, and S. Agnihotry, "Effect of oxalic acid dihydrate on optical and electrochemical properties of sol-gel derived amorphous electrochromic WO<sub>3</sub> films," *Electrochimica acta*, vol. 50, pp. 3545-3555, 2005
- M. Dhanasankar, K. Purushothaman, and G. Muralidharan, "Effect of temperature of annealing on optical, structural and electrochromic properties of sol-gel dip coated molybdenum oxide films," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2074-2079, 2011.
- M. Dhanasankar, K. Purushothaman, and G. Muralidharan, "Effect of tungsten on the electrochromic behaviour of sol-gel dip coated molybdenum oxide thin films," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 542-545, 2010.
- M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, and K. Schierbaum, "The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO<sub>3</sub> thin films," *Thin Solid Films*, vol. 467, pp. 239-246, 2004
- M. Hein and S. Arena, *Foundations of college chemistry, alternate*: John Wiley & Sons, 2010
- M. K. Naskar, A. Patra, and M. Chatterjee, "Understanding the role of surfactants on the preparation of ZnS nanocrystals," *Journal of colloid and interface science*, vol. 297, pp. 271-275, 2006.
- M. Yahaya, M. M. Salleh, and I. A. Talib, "Optical properties of MoO<sub>3</sub> thin films for electrochromic windows," *Solid State Ionics*, vol. 113-115, pp. 421-423, 1998.



- N. Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Lu, Y. Song, Z. Huang, Y. Li, and J. Zhao, "Aqueous synthesis and visible-light photochromism of metastable  $h$ - $\text{WO}_3$  hierarchical nanostructures," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, pp. 2804-2812, 2015.
- N. Prabhu, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, and C. Senthilkumaran, "Effect of temperature on the structural and optical properties of  $\text{WO}_3$  nanoparticles prepared by solvothermal method," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 8, 2013.
- N. Puvvada, P. K. Panigrahi, H. Kalita, K. R. Chakraborty, and A. Pathak, "Effect of temperature on morphology of triethanolamine-assisted synthesized hydroxyapatite nanoparticles," *Applied Nanoscience*, vol. 3, pp. 203-209, 2013.
- N. Samaele, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "Effect of pH on the morphology and optical properties of modified ZnO particles by SDS via a precipitation method," *Powder Technology*, vol. 203, pp. 243-247, 2010.
- O. Marin-Flores, L. Scudiero, and S. Ha, "X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy studies of  $\text{MoO}_2$  as catalyst for the partial oxidation of isooctane," *Surface Science*, vol. 603, pp. 2327-2332, 2009.
- O. Mougin, J.-L. Dubois, F. Mathieu, and A. Rousset, "Metastable hexagonal vanadium molybdate study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 152, pp. 353-360, 2000.
- O. Nimittrakoolchai and S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 270-274, 2008.
- O.-u. Nimittrakoolchai and S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 270-274, 2008.
- P. Bamfield and M. G. Hutchings, *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*: Royal Society of Chemistry, 2010.
- P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, and W. Taweepreda, "Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of  $h$ - $\text{MoO}_3$ ," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 13487-13495, 2014.
- P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, P. Chooto, and M. Khangkhamano, "Synthesis of  $h$ - $\text{MoO}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  Using Precipitation Method at Various pH Values and their Photochromic Properties," in *Applied Mechanics and Materials*, 2016, pp. 34-41.

- P. Jitti-a-porn, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and O. Patarapaiboolchai, "Defects and the optical band gap of ZnO nanoparticles prepared by a grinding method," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, pp. 85-89, 2011.
- P. Judeinstein and J. Livage, "Sol-gel synthesis of WO<sub>3</sub> thin films," *J. Mater. Chem.*, vol. 1, pp. 621-627, 1991.
- P. J. Wojcik, L. Santos, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, "Tailoring nanoscale properties of tungsten oxide for inkjet printed electrochromic devices," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 1696-1708, 2015
- P. Patil and P. Patil, "Preparation of mixed oxide MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation," *Thin Solid Films*, vol. 382, pp. 13-22, 2001.
- P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, *et al.*, "Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 686-696, 2000.
- P. Wongkrua, T. Thongtem, and S. Thongtem, "Synthesis of h-and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by refluxing and calcination combination: phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, p. 79, 2013.
- Q. Drmosh, M. Gondal, Z. Yamani, and T. Saleh, "Spectroscopic characterization approach to study surfactants effect on ZnO nanoparticles synthesis by laser ablation process," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 4661-4666, 2010.
- Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 782-796, 2012.
- R. Benchrifa, M. Leblanc, and R. De Pape, "Synthesis and crystal structure of two polymorphs of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, orthorhombic (o) and triclinic (t)," *European journal of solid state and inorganic chemistry*, vol. 26, pp. 593-601, 1989
- R. F. de Farias, "Molybdenum oxide-organosilane hybrids through sol-gel process," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1241-1246, 2003.
- R. Irmawati and M. Shafizah, "The production of high purity hexagonal MoO<sub>3</sub> through the acid washing of as-prepared solids," *Int J Basic Appl Sci*, vol. 9, pp. 241-4, 2009.
- R. J. D. Tilley, "The crystal chemistry of the higher tungsten oxides," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 13, pp. 93-109, 1995.
- R. Kelsall, I. W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*: Wiley, 2005.

- R. L. Penn and J. F. Banfield, "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania," *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 63, pp. 1549-1557, 1999.
- R. Mann and K. Khulbe, "ESR study of MoO<sub>3</sub> obtained from thermal decomposition of ammonium molybdate," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 48, pp. 1021-1023, 1975.
- R. Priya, M. S. Raman, N. Senthilkumar, and R. Balan, "Synthesis and Characterization of Tungsten Oxide Sponge like Sub-Microstructures in the Presence of Novel Surfactants." *International Journal of Science and Research*, vol. 2014, pp. 28-31, 2014.
- R. R. Kharade, S. Mali, S. Mohite, V. Kondalkar, P. Patil, and P. Bhosale, "Hybrid Physicochemical Synthesis and Electrochromic Performance of WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> Thin Films," *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 2388-2397, 2014.
- R. Sonawane, B. Kale, and M. Dongare, "Preparation and photo-catalytic activity of Fe TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, pp. 52-57, 2004.
- R. Vijayalakshmi, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Structural, electrochromic and FT-IR studies on electrodeposited tungsten trioxide films," *Current Applied Physics*, vol. 3, pp. 171-175, 2003.
- S. Bai, S. Chen, L. Chen, K. Zhang, R. Luo, D. Li, *et al.*, "Ultrasonic synthesis of MoO<sub>3</sub> nanorods and their gas sensing properties," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 174, pp. 51-58, 2012.
- S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, and K. Deivam, "Effect of poly ethylene glycol (PEG) as surfactant on cerium doped ZnS nanoparticles," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 3, pp. 222-227, 2014.
- S. Gunasekaran, G. Anand, R. A. Balaji, J. Dhanalakshmi, S. Kumaresan, and G. Anbalagan, "Crystal growth, thermal, optical studies of urea thiourea magnesium sulphate (UTMS)," *Int. J. of Chemtech Research*, vol. 1, pp. 649-653, 2009.
- S. H. Lee, H. M. Cheong, J.-G. Zhang, A. Mascarenhas, D. K. Benson, and S. K. Deb, "Electrochromic mechanism in  $\alpha$ -WO<sub>3-y</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 242-244, 1999.
- S. Lee, D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I. Y. Park, *et al.*, "Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS:Cu nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 342-346, 2004.

- S. Mahajan, S. Mujawar, P. Shinde, A. Inamdar, and P. Patil, "Concentration dependent structural, optical and electrochromic properties of MoO<sub>3</sub> thin films," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 953-960, 2008
- S. Sallard, T. Brezesinski, and B. M. Smarsly, "Electrochromic Stability of WO<sub>3</sub> Thin Films with Nanometer-Scale Periodicity and Varying Degrees of Crystallinity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 7200-7206, 2007.
- S. Songara, V. Gupta, P. M. Kumar, J. Singh, L. Saini, G. G. Siddaramana, V. S. Raj, and N. Kumar, "Tuning of crystal phase structure in hydrated WO<sub>3</sub> nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, pp. 851-857, 2012.
- S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, and M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 931-936, 2007.
- S. Suwanboon and P. Amornpitoksuk, "Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 3515-3521, 2011.
- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and P. Bangrak, "Synthesis, characterization and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 333-340, 2011
- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and A. Sukolrat, "Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M = Al, Mg, Ti)," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1359-1365, 2011.
- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, and J. C. Tedenac, "Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 462, pp. 335-339, 2008.
- S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, and N. Muensit, "Optical, photocatalytic and bactericidal properties of Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O and Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nanostructures prepared by a sol-gel method," *Ceramics International*, vol. 5, pp. 5597-5608, 2013.
- S. Thangavel, M. Elayaperumal, and G. Venugopal, "Synthesis and properties of tungsten oxide and reduced graphene oxide nanocomposites," *Materials Express*, vol. 2, pp. 327-334, 2012

- S. Wang, Q.-h. Wang, X.-l. Yang, L.-y. Wang, and H.-s. Zhu, "Properties of silk fibroin/poly(ethylene glycol) 400 blend films," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 21, pp. 87-91, 2003
- T. H. Chiang and H. C. Yeh, "A novel synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts and the characterization," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 585, pp. 535-541, 2014.
- T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 125-143, 2003.
- T. He and J. Yao, "Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 810-879, 2006
- T. He and J. Yao, "Photochromic materials based on tungsten oxide," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 4547-4557, 2007.
- T. Ivanova, K. Gesheva, F. Hamelmann, G. Popkirov, M. Abrashev, M. Ganchev, *et al.*, "Optical and electrochromic properties of CVD mixed MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> thin films," *Vacuum*, vol. 76, pp. 195-198, 2004.
- T. Ivanova, K. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, and E. Tzvetkova, "Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> films and their application in electrochromic devices," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 119, pp. 232-239, 2005.
- T. Ivanova, K. Gesheva, M. Kalitzova, F. Hamelmann, F. Luekermann, and U. Heinzmann, "Electrochromic mixed films based on WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>, obtained by an APCVD method," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 11, pp. 1513-1516, 2009.
- T. Ratana, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 470, pp. 408-412, 2009.
- T. Yoshimura, "Oscillator strength of small-polaron absorption in WO<sub>x</sub> (x $\leq$ 3) electrochromic thin films," *Journal of applied physics*, vol. 57, pp. 911-919, 1985
- V. A. Doss, A. Chithambararaj, and A. C. Bose, "Effect of reaction atmosphere on structural and optical properties of hexagonal molybdenum oxide (h-MoO<sub>3</sub>)," in *DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2015*, 2016, p. 050049.

- V. Hariharan, S. Radhakrishnan, M. Parthibavarman, R. Dhilipkumar, and C. Sekar, "Synthesis of polyethylene glycol (PEG) assisted tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) nanoparticles for l-dopa bio-sensing applications," *Talanta*, vol. 85, pp. 2166-2174, 2011.
- V. K. Sabhapathi, O. M. Hussain, S. Uthanna, B. S. Naidu, P. J. Reddy, C. Julien, *et al.*, "A.C. conductivity studies on Al/MoO<sub>3</sub>/Al sandwich structures," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 32, pp. 93-97, 1995.
- V. M. Mohan, H. Bin, and W. Chen, "Enhancement of electrochemical properties of MoO<sub>3</sub> nanobelts electrode using PEG as surfactant for lithium battery," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, pp. 1769-1775, 2010.
- W. Luo, X. K. Fu, and L. H. Ma, "The research on the high quality TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>-doped WO<sub>3</sub> electrochromic film," *Chinese Chemical Letters*, vol. 18, pp. 883-886, 2007.
- W. S. Sarsam, A. Amiri, M. N. M. Zubir, H. Yarmand, S. Kazi, and A. Badarudin, "Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 500, pp. 17-31, 2016.
- W. Sun, M. T. Yeung, A. T. Lech, C. W. Lin, C. Lee, T. Li, X. Duan, J. Zhou, and R. B. Kaner, "High surface area tunnels in hexagonal WO<sub>3</sub>," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 4834-4838, 2015.
- X. F. Lei, X. X. Xue, H. Yang, C. Chen, X. Li, J. X. Pei, *et al.*, "Visible light-responded C, N and S co-doped anatase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic reduction of Cr(VI)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 541-549, 2015.
- Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, and J.-J. Zhu, "Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties," *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 3740-3747, 2010.
- Y. An, Z. Li, D. Wang, and J. Shen, "Origin of the visible light absorption of Co<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> co-doped hydrogen titanate nanotube thin films," *physica status solidi (b)*, vol. 250, pp. 1592-1598, 2013.
- Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, and R. Zheng, "Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions," *Powder technology*, vol. 227, pp. 35-42, 2012.
- Y. H. Ng, A. Iwase, N. J. Bell, A. Kudo, and R. Amal, "Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions," *Catalysis today*, vol. 164, pp. 353-357, 2011.

- Y. Li, Z. Liu, X. Liang, J. Ya, T. Cui, and Z. Liu, "Synthesis and electrochromic properties of PEG doped  $\text{WO}_3$  film," *Materials Technology*, vol. 29, pp. 341-349, 2014.
- Y. Shen, Y. Yang, F. Hu, Y. Xiao, P. Yan, and Z. Li, "Novel coral-like hexagonal  $\text{MoO}_3$  thin films: Synthesis and photochromic properties," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 29, pp. 250-255, 2015.
- Y. Yang, Y. Shen, and Z. Li, "The dual-wavelength excitation photochromic behavior of organic induced  $\text{MoO}_3$  powders synthesized via a hydrothermal route," *Powder Technology*, vol. 279, pp. 233-239, 2015.
- Y. Zheng, G. Chen, Y. Yu, J. Sun, Y. Zhou, and J. Pei, "Template and surfactant free synthesis of hierarchical  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  via a facile solvothermal route for photocatalytic RhB degradation," *Crystal engineering communications*, vol. 16, pp. 6107-6113, 2014
- Z. Li, L. Gao, and S. Zheng, "SEM, XPS, and FTIR studies of  $\text{MoO}_3$  dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcination," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 4605-4610, 2003.

## บทที่ 4

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 4.1 สรุปผล

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ที่มีทั้งสแตนไดรอกไซด์เป็นองค์ประกอบ ในการนี้ได้แบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีทั้งสแตนไดรอกไซด์เจืออยู่ 0-10 mol% ส่วนที่ 2 การสังเคราะห์วัสดุผสมโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ - ทั้งสแตนไดรอกไซด์ (0-50 %WO<sub>3</sub>) และทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (0-10% MoO<sub>3</sub>) ส่วนที่ 3 การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือสารต่างๆ เช่น ลิเทียมโมลิเบต ลิเทียมวานาเดต หรือ ดิสโพรเซียม

#### 4.1.1 ส่วนที่ 1: การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีทั้งสแตนเจืออยู่ (0-10 mol%)

มีการศึกษา การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการตกตะกอน (55-85 องศาเซลเซียส) พบว่า ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ 85°C ส่งผลให้โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตโครมิก หรือสมบัติการเปลี่ยนสี ดีที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำกว่า เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่มาก ปริมาณตำหนิในผลึกที่มาก และช่องว่างพลังงานที่ต่ำ นอกจากนั้นอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่างกัน (200-500 องศาเซลเซียส) ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เช่นกัน กล่าวคือ ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 200 - 300°C โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลให้ประสิทธิภาพสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีกว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-500°C ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบปิดมากกว่าโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล

ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ด้วยกระบวนการตกตะกอน ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มความเสถียร ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่า pH ของสารละลาย และชนิดของตัวทำละลาย กล่าวคือ สารเพิ่มความเสถียรแต่ละชนิดและความเข้มข้นแตกต่างกัน รวมทั้งชนิดของตัวทำละลายแตกต่างกัน สามารถควบคุมขนาดอนุภาคและรูปร่างอนุภาคของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้แตกต่างกัน นอกจากนั้นสารเพิ่มความเสถียรชนิดพอลิเอทิลีนไกลคอล ไตรเอทานอลามีน และไทโอยูเรีย รวมทั้งเอทานอล ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโตโครมิกแก่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ได้อีกด้วย เนื่องจากสามารถเป็นตัวให้โปรตอน (Proton donor) แก่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์และเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรเจนโมลิบดีนัมบรอนซ์หรือเปลี่ยนเป็นสีฟ้าได้เร็วขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้สารละลายที่มี pH แตกต่างส่งผลต่อโครงสร้างผลึก รูปร่างอนุภาคและขนาดอนุภาคอย่างเห็นได้ชัด คือ ที่ pH 1.0 - pH 1.5 ส่งผลให้สังเคราะห์ได้โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล และมีรูปร่างอนุภาคแบบแท่งระดับไมโครเมตร ซึ่งมีสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับแอมโมเนียมโมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นแผ่นขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายที่ pH 2.0 - pH 5.0 ในขณะที่สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น



ต่างกัน ส่งผลต่อขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาคและสมบัติโฟโตโครมิกของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นกัน กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมาก ( 0.2 - 0.3 M) ส่งผลให้โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอนุภาคแท่งหน้าตัดหกเหลี่ยมขนาดใหญ่ แต่มีสมบัติโฟโตโครมิกที่ดีกว่าโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ (0.1 M) ที่มีขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ขนาดเล็ก ที่มีรูปร่างแท่งและรูปร่างที่ไม่แน่นอน เนื่องจากช่องว่างพลังงานที่แคบและปริมาณตำหนิในผลึกที่มากกว่า

การเจือโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยทั้งสแตนไดรอกไซด์ ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก รูปร่างอนุภาค ขนาดอนุภาค และสมบัติโฟโตโครมิกอย่างเห็นได้ชัด โดยเมื่อเจือด้วยทั้งสแตน ไดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ที่ความเข้มข้นของทั้งสแตน 10 mol% ส่งผลให้โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์เปลี่ยนสีเป็นสีน้ำเงินเข้มได้เร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการแทนที่ของอะตอมทั้งสแตนในผลึกของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ และส่งผลให้ความเป็นผลึกของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของสมบัติโฟโตโครมิกของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์เพิ่มขึ้น

จากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแสงที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือ แสงยูวี แสงฟลูออเรสเซน และแสงอาทิตย์ พบว่า โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถเปลี่ยนสีได้ดีภายใต้แสงอาทิตย์ แสงยูวี และแสงฟลูออเรสเซน ตามลำดับ นอกจากนี้จากการเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีกลับของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์หลังจากฉายแสงที่แตกต่างกันทั้ง 3 ชนิดที่เวลา 360 นาที พบว่า หลังจากการเก็บตัวอย่างโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ในที่มีดเป็นเวลา 1 - 7 วัน โพลีเมอร์ที่สังเคราะห์เปลี่ยนสีกลับเป็นสีเดิมได้น้อยมาก เนื่องมาจากความสามารถในการกักเก็บประจุที่ดีของโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้กระแสไฟฟ้าหรืออุณหภูมิกระตุ้นซึ่งจะกล่าวต่อไป

#### 4.1.2 ส่วนที่ 2: การสังเคราะห์วัสดุผสมโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแสง - ทั้งสแตนไดรอกไซด์ (0-50 %WO<sub>3</sub>) และทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแสง (0-10% MoO<sub>3</sub>)

จากการศึกษาการพัฒนาการเปลี่ยนสีกลับของวัสดุผสมโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแสง - ทั้งสแตนไดรอกไซด์ (0-50% WO<sub>3</sub>) เจือริตริลกรีนออกไซด์ พบว่า ทั้งสแตนไดรอกไซด์น้อยกว่า 10% จะให้โครงสร้างเฮกซะโกนอลในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณทั้งสแตนไดรอกไซด์เป็น 50% ทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างโครงสร้างออสถุฐานและเฮกซะโกนอลซึ่งมีสัดส่วนเล็กน้อยและเมื่อนำสูตรนี้เจือริตริลกรีนออกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสม (20 ppm) ถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้เปลี่ยนสีได้เร็วโดยเปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีน้ำเงินเข้มภายในเวลา 20 นาที และสามารถเปลี่ยนสีกลับเองในที่มีดเป็นเวลา 360 นาที และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับ 92% อย่างไรก็ตามเมื่อนำสูตรนี้พัฒนาเป็นฟิล์มโดยให้ผงกระจายตัวในฟิล์มพีวีซี ปรากฏว่ามีการเปลี่ยนสีรวดเร็วและเปลี่ยนกลับได้เองในที่มีดหรือใช้อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส แต่การเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาจะเปลี่ยนยากขึ้นเรื่อยๆ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีลดลงเมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น ฟิล์มมีเสถียรภาพต่ำเนื่องจากมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นออสถุฐาน จึงได้เตรียมฟิล์มใหม่ด้วยวิธีโซล - เจล เคลือบบนกระจกนำไฟฟ้า ITO ด้วยวิธีจุ่มเคลือบและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มวัสดุผสมโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยแสง - ทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีทั้งสแตนไดรอกไซด์ 10% ให้ประสิทธิภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

ที่สุด เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของอิเล็กตรอนในฟิล์มมีค่าสูงสุด แต่อย่างไรก็ตามสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มชนิดนี้ไม่เสถียรและมีค่าความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงองสภาวะการจางสีและสภาวะมีสีน้อย เนื่องจากฟิล์มที่มีโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มากจะมีสีฟ้าแทนที่จะเป็นสีใสเช่นเดียวกับฟิล์มที่มีโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่ำๆ จึงได้พัฒนาฟิล์มต่อโดยกำหนดให้มีโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ผสมอยู่ในฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์น้อย (0-10% MoO<sub>3</sub>)

จากการศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มไฮบริดทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 5 และ 10 % ด้วยกระบวนการโซล-เจลพบว่า ปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และอุณหภูมิในการอบอ่อน ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช่ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตอย่างเห็นได้ชัด คือ ฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>-95% WO<sub>3</sub> และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 200°C ส่งผลให้ค่าความแตกต่างของการส่องผ่านของแสงที่สภาวะจางสีและสภาวะสี (Modulation) ค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี (Coloration efficiency, CE) ความสามารถในการเปลี่ยนกลับ (Reversibility) และเวลาในการเปลี่ยนสี (Respond time) ที่ดีกว่าฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่ขรุขระเมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียว ในขณะที่การใช้ Pluronic® P-123 Triblock copolymer เป็นเทมเพลตที่ความเข้มข้น 2% w/v ลงในฟิล์มไฮบริดฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่อัตราส่วน 5% MoO<sub>3</sub>-95% WO<sub>3</sub> อบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C สามารถเพิ่มประสิทธิภาพอิเล็กทรอนิกส์ได้ดีกว่าฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช่ Pluronic® P-123 เป็นเทมเพลต เนื่องจากการใช้ Pluronic® P-123 ช่วยให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไฮบริดออกไซด์มีความขรุขระและเป็นรูพรุนเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งช่วยลดเวลาในการเปลี่ยนสีอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับฟิล์มไฮบริดออกไซด์ที่ไม่ใช่ Pluronic® P-123 จะเห็นว่าฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่มีโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ผสมอยู่ 5% และเตรียมโดยใช้เทมเพลตมีประสิทธิภาพและเสถียรภาพของสมบัติอิเล็กทรอนิกส์มากเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่มีทั้งสแตนไตรออกไซด์ผสมอยู่ 10% และฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือลิเทียมโมลิบเดต ลิเทียมวานาเดต หรือดิสโพรเซียม

#### 4.1.3 ส่วนที่ 3: การสังเคราะห์ทั้งสแตนไตรออกไซด์เจือสารต่างๆ เช่น ลิเทียมโมลิบเดต ลิเทียมวานาเดต หรือ ดิสโพรเซียม

จากผลการทดสอบการเปลี่ยนสีของฟิล์มด้วยเครื่อง Cyclic voltammetry พบว่า ฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่เจือลิเทียมโมลิบเดตที่ 10%mol มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด เนื่องจากมีสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนสูงสุด ซึ่งมีค่า  $3.98 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาทีซึ่งมากกว่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนของฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ไม่เจือสาร ( $1.07 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และมีความการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนจากสีเป็นสีฟ้าและเปลี่ยนกลับเป็นสีใส ( $\Delta T$ ) สูงสุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 55.93 % เมื่อเทียบกับฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่ไม่เจือสารมีค่า 47.8 % ตลอดจนลิเทียมโมลิบเดตที่เจือลงไปในฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์มีผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวของฟิล์มซึ่งทำให้ฟิล์มไวต่อปฏิกิริยามากขึ้นเช่นเดียวกับฟิล์มทั้งสแตนไตรออกไซด์ที่เจือลิเทียมวานาเดต 10 wt% พบว่า มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงสุด เนื่องจากมี

สัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนสูงสุด ซึ่งมีค่า  $2.60 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาทีซึ่งมากกว่าสัมประสิทธิ์อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนของฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่ไม่เจือสาร ( $1.60 \times 10^{-9}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที) และมีค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มเมื่อเปลี่ยนจากสีใสเป็นสีฟ้าและเปลี่ยนกลับเป็นสีใส ( $\Delta T$ ) สูงสุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 54.0 % เมื่อเทียบกับฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่ไม่เจือสารมีค่า 41.7 % ในขณะที่ดิสโพลีเซียมมีผลทำนองเดียวกันกับสารเจือทั้งสองดังกล่าวแล้ว การเจือดิสโพลีเซียม 0.5 เปอร์เซ็นต์อะตอมให้ค่า  $\Delta T$  สูงสุดเท่ากับ 36.4% ซึ่งเพิ่มขึ้น 13.4% เมื่อเทียบกับฟิล์มทังสเตนไตรออกไซด์ที่ไม่มีสารเจือ เมื่อเทียบกับสารเจือชนิดอื่นจะดีกว่าการเจือสังกะสี ไทเทเนียมและไนโอเบียม แต่ยังด้อยกว่าการเจือลิเทียมโมลิบดีตและลิเทียมวานาเดต

#### 4.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาความคงทนของฟิล์มต่อสภาพการใช้งานจริง
2. ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไปผลิตในชั้นอุตสาหกรรม

## ภาคผนวก

## ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่

1. Phuriwat Jittiarporn, Lek Sikong, Kalayanee Kooptarnond, WirachTaweepreda, Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO<sub>3</sub>, *Ceramic International*, Vol.40, 2014, pp.13487-13495 (ISI, IF=2.60)
2. Phuriwat Jittiarporn, Lek Sikong, Kalayanee Kooptarnond, Wirach Taweepreda, Influence of calcination temperature on the structural of photochromic properties of nanocrystalline MoO<sub>3</sub>, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.10, No.4, 2015, pp.1237-1248. (ISI, IF=0.76)
3. Phuriwat Jittiarporn, Lek Sikong, Kalayanee Kooptarnond, Wirach Taweepreda, Pipat Chooto, Matthana Khangkhamano, Synthesis of h-MoO<sub>3</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> using precipitation method at various pH values and their photochromic properties, *Applied Mechanics and Materials*, Vol.835, 2016, pp.34-41. (Scopus)
4. Lek Sikong, Parnumart Choopool, Kalayanee Kooptarnond, The photochromic properties of reduced graphene oxide doped tungsten/molybdenum trioxide nano-composites, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.11, No.3, 2016, pp.821-831. (ISI, IF=0.76)
5. Parnumart Choopool, Lek Sikong, Kalayanee Kooptarnond, Oxalic acid assisted synthesis of the photochromic tungsten trioxide nanostructure, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 17, No. 12, 2016, pp. 1230~1235. (ISI, IF=0.32)
6. Vo-Van Truong, Phuriwat Jittiarporn, Lek Sikong, Simona Badilescu, Mohammed N. Al Sawafta, Electrochromic properties of sol-gel prepared hybrid transition metal oxides, A short review, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* (submitted)
7. Lek Sikong, Podchara Rattanakawin, Parnumart Choopool, The effect of dysprosium doping on WO<sub>3</sub> electrochromic film, *Journal of Nanomaterials and Biostructures* (submitted).
8. Phuriwat Jittiarporn' Lek Sikong' Kalayanee Kooptarnond, Wirach Taweepreda, Stafan Stoenescu, Simona Badilescu, Vo-Van Truong, Electrochromic properties of the hybrid MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> thin films using Pluronic P123 template prepared by sol-gel method, *Surface & Coatings Technology* (submitted).