



การสังเคราะห์เม็ดสีเทอร์โมโครมิกระดับนาโน
เพื่อใช้เป็นสีสำหรับประหยัดพลังงาน

Synthesis of Thermochromic Nanopigment for Energy Saving Paint

พัชรี เพิ่มพูน

Phatcharee Phoempoon

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the

Degree of Doctor of Engineering in Materials Engineering

Prince of Songkla University

2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์เม็ดสีเทอร์โมโครมิกระดับนาโนเพื่อใช้เป็นสีสำหรับ
 ประหยัดพลังงาน
 ผู้เขียน นางสาวพัชรี เพิ่มพูน
 สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

(ดร.กรกนก อุบลชลเขต)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
 ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวพัชรี เพิ่มพูน)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อนและ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวพัชรี เพิ่มพูน)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์เม็ดสีเทอร์โมโครมิกระดับนาโนเพื่อใช้เป็นสีสำหรับ ประหยัดพลังงาน
ผู้เขียน	นางสาวพัชรี เพิ่มพูน
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

จากการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก โดยการเตรียมเป็นสารละลายอย่างง่าย (Simple solution-based) ใช้แอมโมเนียมเมตาวานาเดต (NH_4VO_3) เป็นสารตั้งต้นและกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นตัวรีดิวซ์ ศึกษาอิทธิพลต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนโมลของแอมโมเนียมเมตาวานาเดตต่อกรดออกซาลิก พลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ และ อุณหภูมิในการเผา จากการทดลองพบว่าการเตรียมแอมโมเนียมเมตาวานาเดตต่อกรดออกซาลิกใน อัตราส่วนโมลเท่ากับ 2:2.8 นำไปอบให้แห้งด้วยพลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ 300 วัตต์ และเผาที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นโมโน คลินิก เกิดอุณหภูมิทรานซิชันที่ประมาณ 68-70 องศาเซลเซียส ต่อมาได้ศึกษาการลดอุณหภูมิทราน ซิชันโดยการเจือโมลิบดีนัม (Mo) ปริมาณ 3-21 เปอร์เซ็นต์อะตอมและทังสเตน (W) ปริมาณ 0.025- 0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม พบว่าการเจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม เผาที่อุณหภูมิ 700 องศา เซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น เวลา 1 ชั่วโมง ทำการเผาซ้ำ 2 ครั้ง (2 steps) สามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันลงมาที่อุณหภูมิ 43.18 องศาเซลเซียส ศึกษา

การทดสอบสมบัติทางความร้อนของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอมโดยการผสมในสีทาอาคารนำไปทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ขนาด 10x10 เซนติเมตรให้ ความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนจากหลอดไฟขนาด 100 วัตต์ ศึกษาปัจจัยที่มีผลได้แก่ จำนวน ชั้นของการทา 1 ชั้น และ 2 ชั้น ความหนาของแผ่นปูน 0.5, 1.0 และ 1.5 เซนติเมตร โทนสีได้แก่ สี ขาว สีครีม และสีเทา ปริมาณของผงวานาเดียมไดออกไซด์ 0.1, 0.5, 1.5 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการทดสอบโดยการวัดอุณหภูมิผิวนอกและผิวในของของแผ่นปูนซีเมนต์พบว่าการผสมเม็ดสี วานาเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในสีขาว นำไปทา 2 ชั้นบนแผ่นปูนซีเมนต์ ที่มีความหนา 1.5 เซนติเมตร ให้ประสิทธิภาพในการสะท้อนความร้อนที่ดีที่สุดโดยช่วยลดอุณหภูมิ ภายในลง 1.6 องศาเซลเซียสจากตัวอย่างควบคุม

Thesis Title	Synthesis of Thermo-chromic Nanopigment for Energy Saving Paint
Author	Miss Phatcharee Phoempoon
Major Program	Materials Engineering
Academic	Year 2015

Abstract

This research aims to synthesis thermo-chromic Vanadium dioxide (VO_2) powder by a simple solution based process using Ammonium metavanadate (NH_4VO_3), the source of vanadium and oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as reducing agent. In this study, we have investigated the effect of several parameters including the influence of the ratio of NH_4VO_3 to $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, microwave power and calcination temperature. It was found that VO_2 (M) was prepared by the molar ratio of NH_4VO_3 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ being kept at 2:2.8. The solution was dried by microwave irradiation at 300 Watt and calcined at 500°C under nitrogen atmosphere for 1 h leading to the formation of monoclinic phase of VO_2 , having the transition temperature of $68\text{-}70^\circ\text{C}$. The transition temperature exhibited a decrease by doping with molybdenum 3-21 at% and tungsten 0.025-0.35 at%. Doping of VO_2 nanoparticles have been produced by two-step calcination process consisting of twice repeat of calcinations and under the same conditions. First calcination was accomplished at 700°C for 1 h followed by repeat of heat at the same temperature for further 1 h. It was found that 12 at% of molybdenum contents could be reduced to transition temperature at 43.18°C .

Thermal properties of 12 at% of molybdenum contents can be investigated by model. Doping of vanadium dioxide nanoparticles were used to pigment in the paints and coating on the cement with a size of $10 \times 10 \text{ cm}$. These were compared with 1 and 2 layered coating, varying thickness of cement like 0.5, 1.0, 1.5 cm, paint colors like white, cream and grey color and pigment contents at 0.01, 0.05, 1.5 and 3.0 % wt. The results show that coating on cement's thickness was 1.5 cm. with 2 layered white color. The use of 1.5% wt can reduce heat gain

better than control samples leading to reducing indoor temperature about 1.6°C with subsequent energy saving when air conditioner was used.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ ข้าพเจ้าต้องขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์ ที่กรุณาแนะนำแนวทางในการทำวิจัยและคอยให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา จนกระทั่งวิทยานิพนธ์มีความถูกต้องและสำเร็จสมบูรณ์ตลอดจนอาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้วิชาความรู้ตั้งแต่เริ่มเรียนรู้จนถึงปัจจุบันนี้

ขอขอบพระคุณ สถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยและค่าครองชีพ บัณฑิตศึกษา วิศวกรรมศาสตร์และบัณฑิตวิทยาลัย สนับสนุนค่าลงทะเบียนเรียนและค่าครองชีพ

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือและสนับสนุนตลอดงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ น้องชาย ครอบครัวเพิ่มพูนและครอบครัวสุกใส ที่เป็นกำลังใจและขอขอบคุณเพื่อนๆ น้องๆ ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุที่คอยเอื้อเฟื้อช่วยเหลือและเป็นกำลังใจที่ดี

ขอบคุณสำหรับพี่น้องในคริสตจักร สำหรับทุกคำอธิษฐานเผื่อ และการสนับสนุนช่วยเหลือในทุกอย่าง

ขอบคุณพระเจ้าที่เป็นความเชื่อ ความหวัง ความรัก จนทำวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์

พัชรี เพิ่มพูน

สารบัญ

รายการ	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
กิตติกรรมประกาศ	(8)
สารบัญ	(9)
รายการตาราง	(11)
รายการรูป	(13)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(18)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ปรากฏการณ์โครมิซึม	5
2.2 สมบัติเทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์	8
2.3 การสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์	11
2.4 อิทธิพลของสารเจือต่อสมบัติเทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์	24
2.5 การพัฒนาและประยุกต์ใช้วัสดุเทอร์โมโครมิก	26
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีวิจัย	35
3.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน	35
3.2 การสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ทาสีลิกาด้วยวิธีการตกตะกอน	36
3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย	37
3.4 กระบวนการสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโพลีบิตนัมและทั้งสแตน	37
3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงวาเนเดียมไดออกไซด์	38
3.6 การทดสอบสมบัติเทอร์โมโครมิก	42

สารบัญ (ต่อ)

รายการ	หน้า
บทที่ 4	47
ผลการทดลองและการอภิปรายผล	47
4.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน	47
4.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็น สารละลาย	55
4.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเม็ดสีเทอร์โมโครมิกวานเนเดียมได ออกไซด์	78
บทที่ 5	94
บทสรุปและข้อเสนอแนะ	94
5.1 สรุปผลการทดลอง	94
5.2 ข้อเสนอแนะ	94
บรรณานุกรม	95
ประวัติผู้เขียน	101

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 การใช้ไฟฟ้ารายสาขา ปี 2554-2557	1
2.1 กลไกที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารเทอร์โมโครมิก	5
2.2 สมบัติของวาเนเดียมไดออกไซด์ในรูปออกไซด์ต่างๆ	9
2.3 สมบัติของวาเนเดียมไดออกไซด์	11
2.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดออกซาลิกต่อรูปร่าง	16
2.5 ระบายผลึกของสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งสอดคล้องกับค่า 2 θ	21
2.6 การให้สีของสารต่างๆ	27
2.7 อุณหภูมิในการเปลี่ยนสีของสารเทอร์โมโครมิก	29
2.8 การเปลี่ยนสีในสารเทอร์โมโครมิกเตตระไฮโดรเมอควิเรต	31
2.9 สมบัติเทอร์โมโครมิกของ (PbO.PbCrO ₄)	33
2.10 สมบัติของสารเทอร์โมโครมิกของของสารประกอบ แคดเมียม ซิลิเนียม ซิงค์ออกไซด์	34
2.11 การเปลี่ยนสีของสารเทอร์โมโครมิกชนิดอินทรีย์	34
3.1 ศึกษาอิทธิพลระหว่างความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์กับการทาสีรองพื้น	42
3.2 ศึกษาอิทธิพลระหว่างความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์ จำนวนชั้นของการทาสีรองพื้นระดับสี และปริมาณผงวาเนเดียมไดออกไซด์	43
3.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ผสมในสี	43
4.1 อิทธิพลของอัตราส่วนโมล (NH ₄ VO ₃):(H ₄ C ₂ O ₅) ต่ออุณหภูมิแปรทอนสีของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่อบไล่ไอน้ำด้วยคลื่น ไมโครเวฟ 900 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	59
4.2 ส่วนประกอบของผงวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า	67
4.3 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม เติมกรดออกซาลิก การในสัดส่วน 2:2.8 เเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส	69
4.4 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม เติมกรดออกซาลิก การในสัดส่วนต่างๆ เเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	69
4.5 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม เติมกรดออกซาลิก ในสัดส่วน 2:2.8 เเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	70
4.6 อุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิกของผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโมลิบดีนัม	72

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.7	ขนาดอนุภาคและแอสติซพารามิเตอร์ (a, c) ของผงวานิลาเดี่ยวไดออกไซด์ที่เติมสารเจือโพลีบดน้ำมันในปริมาณต่างๆ	72
4.8	อุณหภูมิทรานซิชันของผงวานิลาเดี่ยวไดออกไซด์ที่เจือโพลีบดน้ำมันร่วมกับทั้งสแตน	78
4.9	อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 60 นาที หลังจากการให้ความร้อน	92

รายการรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ความร้อนภายนอกที่เข้าสู่ภายในตัวอาคาร	2
2.1	ลักษณะการเกิดโครมิซึม	6
2.2	ปริมาณการใช้วาเนเดียมเป็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์	7
2.3	โครงสร้างผลึกของวาเนเดียมไดออกไซด์	9
2.4	เฟสไดอะแกรมของระบบวาเนเดียม-ออกซิเจน	10
2.5	การเปลี่ยนแปลงเฟสจากกระบวนการสังเคราะห์	12
2.6	ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปฟิล์มและผง	13
2.7	โมเดลการพอร์มของแท่งวาเนเดียมไดออกไซด์	15
2.8	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $VO_2(B)$ และ $VO_2(M)$	16
2.9	การสังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล	18
2.10	กลไกในกระบวนการสังเคราะห์ระหว่างคอลลอยด์วาเนเดียมเพนทอกไซด์กับสารลดแรงตึงผิว	19
2.11	โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์	20
2.12	การสังเคราะห์อนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์	23
2.13	อิทธิพลของปริมาณสารเจือต่ออุณหภูมิแทรนซิชัน	25
3.1	การเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์	36
3.2	การเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารเนื่องจากกระบวนการดูดหรือคายความร้อน	39
3.3	เครื่องมือทดสอบสภาพการนำไฟฟ้า	41
3.4	ชุดทดสอบความร้อน	44
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส	59
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวาเนเดียมออกซาลेटก่อนเผา	48
4.3	ลักษณะผงวาเนเดียมออกซาลेटก่อนเผาจากการวิเคราะห์ด้วย SEM	49
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส	49
4.5	เปรียบเทียบลักษณะผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์และเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไป	50

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	เนื้อหา	หน้า
4.6	การเปลี่ยนสีของผงวานาเดียมที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา	52
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมจากการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศทั่วไป	52
4.8	ภาพถ่าย SEM ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เคลือบผิวด้วยซิลิกาจากการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	53
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	53
4.10	กราฟ DSC ของผงวานาเดียมไดออกไซด์จากการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส	54
4.11	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA เปรียบเทียบการอบไล่ไอน้ำด้วยการใช้เตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและการใช้ไมโครเวฟ	56
4.12	ภาพจาก SEM ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่ผ่านการอบด้วยเตาอบธรรมดา เปรียบเทียบกับการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ	56
4.12	ภาพจาก SEM ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่ผ่านการอบด้วยเตาอบธรรมดา เปรียบเทียบกับการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180, 300, และ 600 วัตต์	56
4.13	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์จากการเตรียมในรูปสารละลาย โดยศึกษาปริมาณอัตราส่วนโมลของ $(\text{NH}_4\text{VO}_3) : (\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ ต่างๆ	57
4.14	ภาพถ่าย SEM ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3) : (\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5) ; 2:2.8$ อบไล่ไอน้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180 วัตต์ เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	58
4.15	เทอร์โมแกรมของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3):(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ เท่ากับ 2:2.8	59
4.16	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยผ่านการอบด้วยไมโครเวฟ 180 - 600 วัตต์	63
4.17	ลักษณะผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วย TEM	64

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าต่ออุณหภูมิของวาเนเดียมไดออกไซด์ วาเนเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศา เซลเซียส	65
4.19	เทอร์โมแกรมของผงวาเนเดียมที่อัตราส่วนโมล (NH_4VO_3) : ($\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$) ; 2:2.8 อบไล่ น้ำด้วยคลื่น ไมโครเวฟ 900 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส 1 ชั่วโมง	66
4.20	เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC ผงวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า	66
4.21	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	67
4.22	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกการในสัดส่วนต่างๆ	68
4.23	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวาเนเดียมไดออกไซด์โดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกในสัดส่วน 2:2.8 เเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส	68
4.24	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกในสัดส่วน 2:2.8 เปรียบเทียบการเผาครั้งเดียวและการเผาซ้ำ 2 ครั้ง	70
4.25	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือโมลิบดีนัมกับอุณหภูมิการเกิดเทอร์ โมโครมิก	71
4.26	การทดสอบทางความร้อนด้วย DSC วาเนเดียมออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม	73
4.27	XPS สเปกตรัมของผงวาเนเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม	74
4.28	SEM ของอนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัมปริมาณต่างๆ	75
4.29	FTIR สเปกตรัมของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม	76
4.30	EDS สเปกตรัมของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม	77
4.31	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ผงวาเนเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยทั้งสแตน	77
4.32	ค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิผิวด้านนอกและผิวด้านในของแผ่นปูนเปลือย	79
4.33	ค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิผิวด้านนอกและผิวด้านในของแผ่นปูนที่ทารองพื้น	79

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.48	อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	88
4.49	อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	88
4.50	อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	89
4.51	อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	89
4.52	อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับแผ่นปูนเปลือย	91
4.53	อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับการไม่ผสมเม็ดสี	91
4.54	อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับการไม่ผสมเม็ดสี	92

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

สัญลักษณ์คำย่อ	ความหมาย
DTA	การวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (Differential thermal analysis)
FTIR	ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy)
DSC	การวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (Differential scanning calorimetry)
LCR Meter	เครื่องวัดปริมาณทางไฟฟ้า (Inductance(L), Capacitance(C), Resistance(R) meter)
Nm	นาโนเมตร (Nanometer)
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope)
Tc	อุณหภูมิแทรนซิชัน (Transition temperature)
EDX	(Energy dispersive x-ray spectroscopy)
XPS	(X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffraction)
M	โมนอคลินิก (Monoclinic)
B	ออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic)
R	รูไทล์ (Rutile)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

จากสภาวะอุณหภูมิที่สูงขึ้นในบรรยากาศส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงไปบนโลก พบว่ามีผู้เสียชีวิตสูงขึ้นเนื่องจากสภาวะอากาศที่ร้อนในปัจจุบัน จากรายงานของ (กพผ.) พบว่าไฟฟ้าถูกใช้ในปริมาณสูงขึ้นอยู่ที่ 27,139 เมกะวัตต์ เมื่อวันที่ 7 เมษายน 2558 จากตารางที่ 1.1 สาขาอุตสาหกรรมและครัวเรือนมีการไฟฟ้าสูงสุด โดยพบว่าปริมาณไฟฟ้าโดยรวมภายในบ้าน 50-80 เปอร์เซ็นต์ มาจากเครื่องปรับอากาศซึ่งการใช้พลังงานในปริมาณ 30-40 เปอร์เซ็นต์ของพลังงานทั้งหมด เนื่องจากอากาศที่ร้อนซึ่งมีอุณหภูมิเฉลี่ยสูงถึง 38.3 องศาเซลเซียสนำไปสู่การใช้ไฟฟ้าในเครื่องปรับอากาศที่สูง

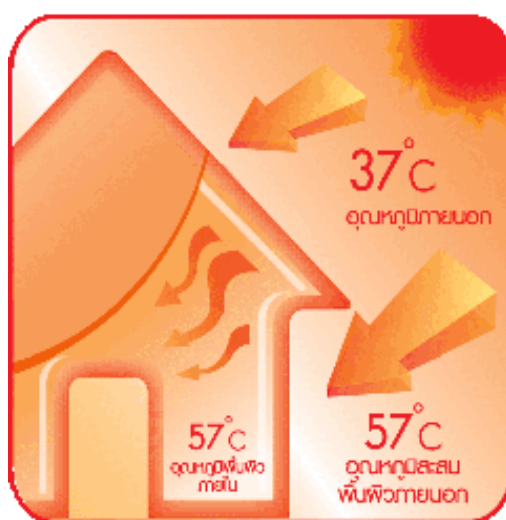
ตารางที่ 1.1 การใช้ไฟฟ้ารายสาขา ปี 2554-2557 (สถานการณ์พลังงานไทยปี 2557)

หน่วย : กิกะวัตต์ชั่วโมง

สาขา	2554	2555	2556	2557		
				ปริมาณ	เปลี่ยนแปลง	สัดส่วน (%)
ครัวเรือน	32,799	36,447	37,657	38,993	3.5	23
กิจการขนาดเล็ก	15,446	17,013	18,374	18,807	2.4	11
ธุรกิจ	23,660	27,088	30,413	31,362	3.1	19
อุตสาหกรรม	67,942	72,336	72,536	73,782	1.7	44
ส่วนราชการและองค์กรที่ไม่แสวงหากำไร	4,888	3,799	149	152	2.0	0.1
เกษตรกรรม	297	377	354	414	17.2	0.2
ไฟฟ้าไม่คิดมูลค่า	2,168	2,191	2,379	2,517	5.8	1.5
อื่นๆ	1,655	2,527	2,479	2,592	4.6	2
รวม	148,855	161,779	164,341	168,620	2.6	100

แนวทางในการลดอุณหภูมิภายในตัวอาคารทำได้หลายวิธี โดยปกติผนังอาคารและหลังคาภายนอกจะถูกแสงแดดตกกระทบพร้อมดูดกลืนและเก็บความร้อนไว้ภายในตลอดเวลา เช่น ในตอนกลางวันที่อากาศภายนอกร้อน 37 องศาเซลเซียส ในขณะที่ผิวผนังอาคารคอนกรีตและหลังคากระเบื้องมีอุณหภูมิ 57 องศาเซลเซียส ส่งผลให้อุณหภูมิสูงขึ้นในตัวอาคาร จากรูปที่ 1.1 แสดงความร้อนภายนอกที่เข้าสู่ในตัวอาคาร ดังนั้นจึงนำไปสู่แนวทางในการลดความร้อนที่ส่งผ่านไปยังผนังและ

หลังคาเพราะเป็นบริเวณที่สัมผัสกับแสงแดดและความร้อนอยู่ตลอดเวลา สีทาภายนอกอาคารมีผลต่อการถ่ายเทความร้อนที่เข้าสู่ภายในอาคาร ผนังสีอ่อนจะดูดความร้อนจากแสงอาทิตย์ไว้น้อยกว่าผนังสีเข้ม สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีจากแสงอาทิตย์ของผนัง (ค่า α) ที่ใช้กันมีค่าในช่วง 0.3-0.8 ปัจจุบันมีการคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ๆ เพื่อพัฒนาสีทาบ้านให้มีสมบัติที่ดี เช่น สะท้อนความร้อนเพื่อลดความร้อนสะสมบริเวณผนังและภายในอาคาร ส่งผลให้ลดการใช้ไฟฟ้าในเครื่องปรับอากาศลดลง ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นที่จะนำวัสดุที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกมาพัฒนาและนำไปประยุกต์ใช้งานด้านประหยัดพลังงาน วัสดุที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่วานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2)



รูปที่ 1.1 ความร้อนภายนอกที่เข้าสู่ภายในตัวอาคาร

(http://www.khaisee.com/product_detail.php?id=259, 5 มีนาคม 2554)

วานเนเดียมไดออกไซด์มีสมบัติเป็นเทอร์โมโครมิก คือ สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่ออุณหภูมิของสารเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงเรียกว่าอุณหภูมิทรานซิชัน (Transition temperature: T_c) วานเนเดียมไดออกไซด์มีสมบัติความเป็นโลหะ (Metal) และเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ทำให้เกิดการสลับระหว่างลักษณะการสะท้อนและการสะสมความร้อน ซึ่งเกิดจากการการจัดเรียงตัวอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงโดยมีกลไกคือ เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิทรานซิชัน พันธะระหว่างวานเนเดียมกับวานเนเดียมจะเสถียรและยึดอิเล็กตรอนไว้จึงไม่มีการนำไฟฟ้าแต่มีค่าการส่องผ่านแสงได้ดี แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิทรานซิชัน พันธะระหว่างวานเนเดียมกับวานเนเดียมจะหลุดออกทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการนำไฟฟ้าและแสดงความเป็นโลหะก่อให้เกิดการสะท้อนแสง จากสมบัติเหล่านี้จึงนำวานเนเดียมไดออกไซด์มาประยุกต์ใช้โดยผสมในสีทาอาคารเพื่อสะท้อนความร้อน ป้องกันความร้อนไม่ให้เข้าสู่อาคาร ลดปริมาณรังสีอินฟราเรดที่จะผ่านเข้าไปในอาคาร ส่งผลให้อุณหภูมิในตัว

อาคารลดลงซึ่งช่วยในการประหยัดไฟฟ้าในเครื่องปรับอากาศ โดยทั่วไปวาเนเดียมไดออกไซด์มีอุณหภูมิแทรกซิ่น 68 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิห้อง การเติมสารเจือ (Dopant) ได้แก่ ทั้งสแตนและโมลิบดีนัมสามารถลดการเกิดอุณหภูมิแทรกซิ่นของวาเนเดียมไดออกไซด์ให้ต่ำลง

การสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์มีหลายวิธี ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคการเตรียมเป็นสารละลาย (Simple base solution) โดยเตรียมสารตั้งต้นในน้ำกลั่น ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายของเหลว หลังจากนั้นระเหยให้แห้งโดยใช้คลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ เพื่อให้เกิดโครงสร้างผลึกระดับนาโน และนำไปเผาในสภาวะแก๊สไนโตรเจน เพื่อให้ได้โครงสร้างผลึกที่เป็นโมโนคลิกซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิก

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์อนุภาคระดับนาโนที่เปลี่ยนสีจากการกระตุ้นด้วยความร้อน
- 1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของสารเจือโมลิบดีนัมและทั้งสแตนเพื่อลดอุณหภูมิแทรกซิ่นให้ต่ำลง
- 1.2.3 ทดสอบสมบัติของเทอร์โมโครมิกและการใช้งานของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์เพื่อใช้เป็นเม็ดสีผสมในสีทาอาคาร

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์อนุภาคผงของวาเนเดียมไดออกไซด์ระดับนาโนโดยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายอย่างง่าย ศึกษาตัวแปรได้แก่
 - ปริมาณความร้อนของไมโครเวฟ (180-900 วัตต์)
 - อุณหภูมิในการเผา (400-700 องศาเซลเซียส)
- 1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของสารเจือโมลิบดีนัมและทั้งสแตนในวาเนเดียมไดออกไซด์ต่อสมบัติต่างๆ
 - เจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 3-21 เปอร์เซ็นต์อะตอม
 - เจือทั้งสแตนในปริมาณ 0.025-0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม
 - เจือโมลิบดีนัม (14-21 เปอร์เซ็นต์อะตอม) ร่วมกับทั้งสแตน (ในปริมาณ 0.025-0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม)
- 1.3.3 วิเคราะห์สมบัติต่างๆของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่ได้
- 1.3.4 นำผงที่สังเคราะห์ได้ผสมกับสีทาอาคารในปริมาณ 0.1, 0.5, 1.5 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบสมบัติทางความร้อนกับสีทาอาคารทั่วไปทดสอบการสะท้อนความร้อนและสะสมความร้อน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์ผงวานิลาเทียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคระดับนาโนของโดยใช้กระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและประหยัดเวลา
- 1.4.2 สังเคราะห์สารเทอร์โมโครมิกที่มีอุณหภูมิแปรผันขึ้นประมาณ 40-45 องศาเซลเซียส
- 1.4.3 นำผงที่ได้จากการสังเคราะห์ไปประยุกต์ใช้เป็นเม็ดสีผสมในสีทาอาคารเพื่อการประหยัดพลังงานได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

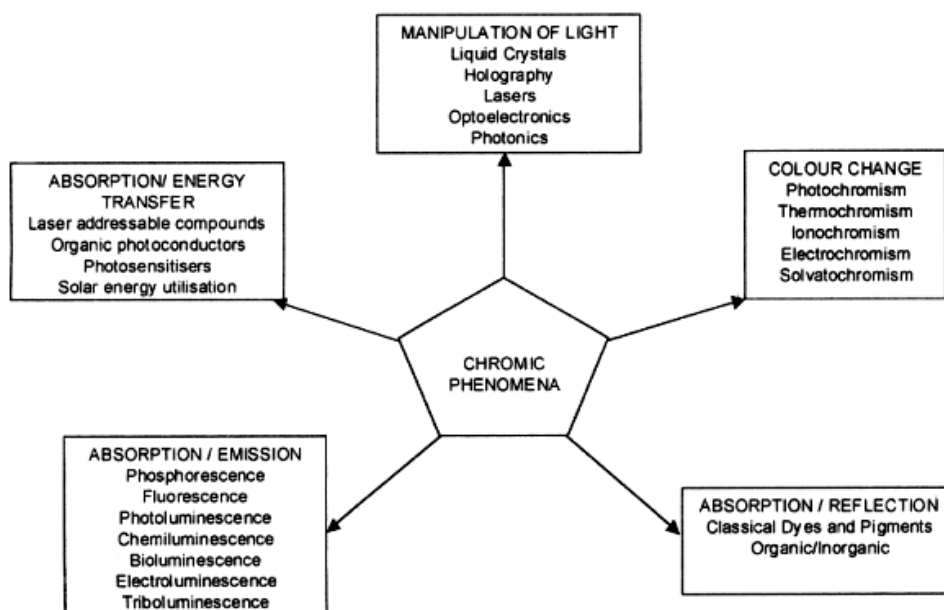
จากงานวิจัยนี้ได้นำหลักการทางเทอร์โมโครมิคมาศึกษาโดยการสังเคราะห์เม็ดสีเทอร์โมโครมิคระดับนาโนซึ่งมีสมบัติเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิและสะท้อนคลื่นความร้อนโดยผสมในสีทาอาคาร โดยใช้วานาเดียมไดออกไซด์ซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิคที่อุณหภูมิ 68 องศาเซลเซียส ใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง ศึกษาการลดอุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิคโดยการเติมสารเจือโมลิบดีนัมและทังสแตน ดังนั้นจึงมีการศึกษากลไกในการเกิดเทอร์โมโครมิค การสังเคราะห์สารเทอร์โมโครมิค ตลอดจนเทคนิคการลดอุณหภูมิแทรนซิชัน เพื่อเข้าใจธรรมชาติของวานาเดียมไดออกไซด์และพัฒนาประสิทธิภาพ

2.1 ปฏิกิริยาโครมิซึม (Chromism)

โครมิซึม (Chromism) เป็นปรากฏการณ์หรือกระบวนการที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้ในสีของสาร เป็นสมบัติการมองเห็นซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนสีได้เมื่อมีสิ่งกระตุ้นเร้าจากภายนอก เช่น การเปลี่ยนสีที่เกิดจากแสง (Photochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากความร้อน (Thermochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากกระแสไฟฟ้า (Electrochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากตัวทำละลาย (Solvatochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากไอออน (Ionochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงใน pH (Halochromism) การเปลี่ยนสีที่เกิดจากแรงเสียดทานทางกล (Tribochromism) และการเปลี่ยนสีที่เกิดจากความดันทางกล (Piezochromism) เป็นต้น กลไกที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีสามารถจำแนกได้เป็น 5 กลุ่มดังแสดงในตารางที่ 2.1 จากกลไกเหล่านี้นำไปสู่การเกิดปรากฏการณ์โครมิซึมในรูปแบบต่างๆ (รูปที่ 2.1) เช่น การเปลี่ยนสีกลับไปกลับมา การดูดซับและการสะท้อนแสง การดูดซับพลังงานและการกระเจิงแสง การดูดซับแสงและการถ่ายโอนพลังงานและแสง เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 กลไกที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารเทอร์โมโครมิค (Bamfiel 2001)

กลุ่ม	กลไก
I	ความร้อนภายนอกหรือการถ่ายโอนพลังงานของรังสีภายในโมเลกุล
II	ผลของสนามลิแกนด์ (ฟอสฟอเรสเซนซ์ เลเซอร์อิเล็กทรอนิกส์ตรอนในไอออน โลหะแทรนซิชันสารเชิงซ้อน)
III	การเปลี่ยนแปลงออร์บิทัลโมเลกุล
IV	การเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงาน
V	ทัศนศาสตร์เชิงเรขาคณิตและทัศนศาสตร์เชิงกายภาพ



รูปที่ 2.1 ลักษณะการเกิดโครมิซึม

(http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page3_2.html, 5 มีนาคม 2554)

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาวัสดุที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจากพลังงานแสงอาทิตย์และเกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นเม็ดสีผสมในสีทาอาคาร

สมบัติเทอร์โมโครมิก คือ สมบัติพิเศษของสารที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่ออุณหภูมิของสารเปลี่ยนไป พลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์เป็นปัจจัยที่กระตุ้นให้เกิดสมบัติเทอร์โมโครมิก สารเทอร์โมโครมิกแบ่งออกได้เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์โดยพลังงานความร้อนจะกระตุ้นทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในโมเลกุลรูปแบบต่างๆ

2.1.1 สารอินทรีย์

1) การจัดเรียงโมเลกุลโดยการทำลายพันธะโควาเลนต์ เช่น Spirooxazines bis-spiropyran ลักษณะมีสีขาว เมื่อได้รับความร้อน 60 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นสีแดงและจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ณ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

2) การแลกเปลี่ยนกันของไอโซเมอร์ที่มีสีแตกต่างกันเช่น Bianthrones bis-spiropyran มีสีขาว เมื่อให้ความร้อน 60 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นสีแดง และจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ณ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

3) ระบบสารโมเลกุลใหญ่ เช่น Polythiophenes, Polysilanes และ

Polydiacetylene

4) ระบบซูปราโมเลคิวลาร์ เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลย่อยๆ ด้วยพันธะระหว่างโมเลกุล ซึ่งไม่ใช่พันธะโคเวเลนต์ (Non-covalent bond) ได้แก่ Cholesteric liquid crystals

2.1.2 สารอินทรีย์ โลหะแทรนซิชันและโลหะอินทรีย์ ความร้อนจะกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ได้แก่

1) โครงสร้างเฟสและสีที่เปลี่ยนไป เช่น ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส Cu_2HgI_4 มีสีแดง และจะเปลี่ยนเป็นสีดำที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

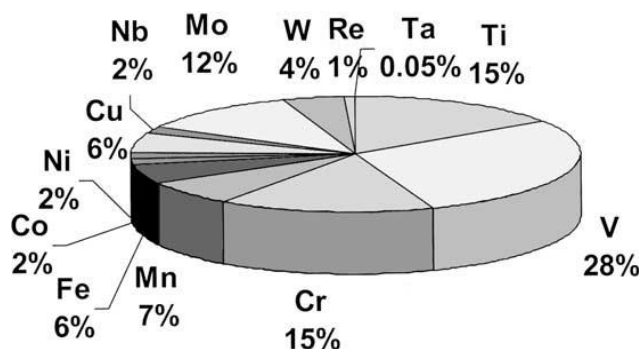
2) อุณหภูมิที่สูงขึ้นในสารกึ่งตัวนำส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ลดลง เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จะเปลี่ยนจากสีขาวไปเป็นสีเหลือง เมื่อได้รับอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

3) การสั่นของสนามผลึก เช่น 1:9 $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ มีสีแดงที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส มีสีเทาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

4) การเปลี่ยนแปลงของลิแกนด์มีรูปร่างทางเรขาคณิต เช่น $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$ มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Square planar) มีสีเขียวใสที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนรูปทรงเป็นปริมาตรฐานสามเหลี่ยม (Tetrahedral) มีสีเหลืองที่อุณหภูมิ 43 องศาเซลเซียส

5) การเปลี่ยนแปลงเลขโคออร์ดิเนชัน (Co-ordination number) เช่น Isopropanolic CoCl_2 ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นสีชมพู มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นรูปทรงแปดหน้า ล้อมรอบด้วยไอออน Co^{2+} และเปลี่ยนเป็นสีฟ้าที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส รูปทรงเป็นปริมาตรฐานสามเหลี่ยม

หนึ่งในวัสดุเทอร์โมโครมิกที่รู้จักกันดีคือ วาเนเดียมไดออกไซด์ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติในช่วงคลื่นแสงอินฟราเรด จากการสับคั่นในช่วงปี 1967-2000 (รูปที่ 2.2) พบว่ามีการใช้วาเนเดียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตภาคอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.2 ปริมาณการใช้วาเนเดียมเป็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์

(Weckhuysen and Keller, 2003)

2.2 สมบัติเทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์ (Thermochromic property)

วาเนเดียมไดออกไซด์มีสมบัติทางไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงระหว่างการเป็นโลหะกับฉนวน (Metal-insulator transition, MIT) เป็นลักษณะเชิงกายภาพของวัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันระหว่างการเป็นโลหะกับ ปรากฏการณ์เทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์ถูกค้นพบในปี 1959 โดย F.J. Morin วาเนเดียมออกไซด์เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนสีได้ตามความร้อนและมีสมบัติเชิงแสงเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป สูตรทั่วไปของวาเนเดียมออกไซด์ ได้แก่ V_nO_{2n-1} และ V_nO_{2n+1} ซึ่งมีสมบัติที่แตกต่างกัน (จากรูปที่ 2.4) ออกไซด์ของวาเนเดียมสามารถเกิดได้หลายรูปซึ่งมีอุณหภูมิทรานซิชันต่างๆ ภายใต้อุณหภูมิทรานซิชันและเหนืออุณหภูมิทรานซิชันวาเนเดียมไดออกไซด์จะมีสมบัติที่แตกต่างกัน จากตารางที่ 2.2 พบว่า VO_2 (M_1) มี อุณหภูมิทรานซิชันที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิในบรรยากาศปกติ ซึ่งสามารถพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้ในงานในด้านต่างๆ เช่น เป็นส่วนผสมในสีทาอาคาร เพื่อช่วยสะท้อนความร้อน ลดการสะสมความร้อนบริเวณผิวอาคารส่งผลให้อุณหภูมิภายในอาคารลดลง และช่วยในการประหยัดพลังงานไฟฟ้าจากเครื่องปรับอากาศ เป็นต้น

วาเนเดียมไดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงความยาวคลื่นอินฟราเรด มีความยาวคลื่นมากกว่า 780 นาโนเมตร มีสมบัติเป็นคลื่นหรือความร้อนซึ่งทำให้อาคารหรือวัตถุร้อนขึ้น กลไกการเกิดเทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเนื่องจากอุณหภูมิสามารถอธิบายได้จากรูปที่ 2.3 ที่อุณหภูมิสูงวาเนเดียมไดออกไซด์มีสภาพเป็นโลหะมีโครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์ ($P42/mnm$) แต่ละอะตอมของวาเนเดียมอยู่กึ่งกลางถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนทรงเหลี่ยมแปดหน้า สามารถอธิบายในรูปของเวกเตอร์ได้ดังแสดงในสมการที่ (2.1)

$$\mathbf{a}_r = a_r \mathbf{i}, \mathbf{b}_r = a_j \mathbf{j}, \mathbf{c}_r = c_r \mathbf{k}, \quad (2.1)$$

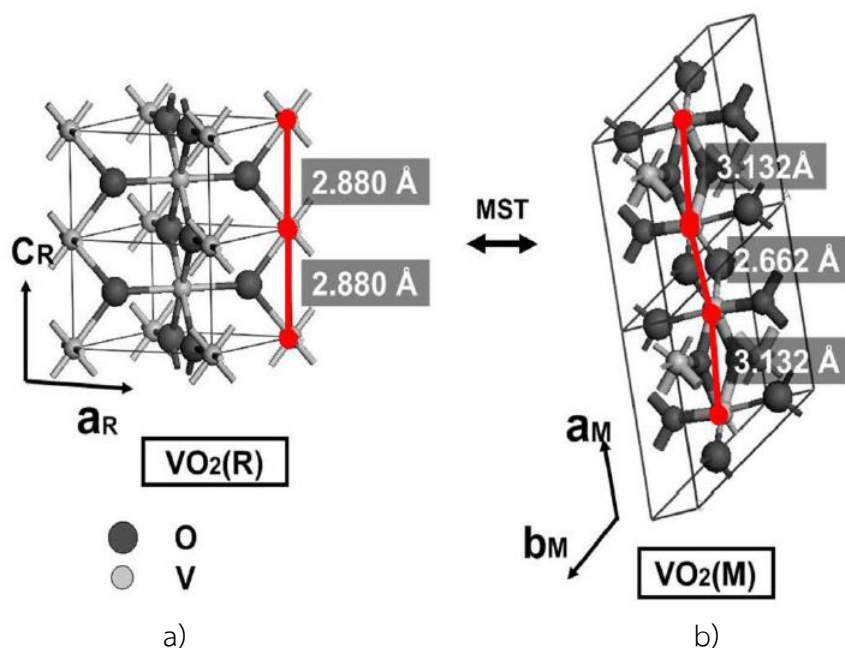
เมื่อ

r คือ โครงสร้างรูไทล์

i, j, k คือ เวกเตอร์หนึ่งหน่วยตามแกนพิกัด

โดยที่ $a_r = 4.55$ อังสตรอม และ $c_r = 2.88$ อังสตรอม แต่ละหน่วยเซลล์ (Unit cell) ประกอบด้วย V^{4+} จำนวน 2 ไอออน และ O^{2-} จำนวน 4 ไอออน

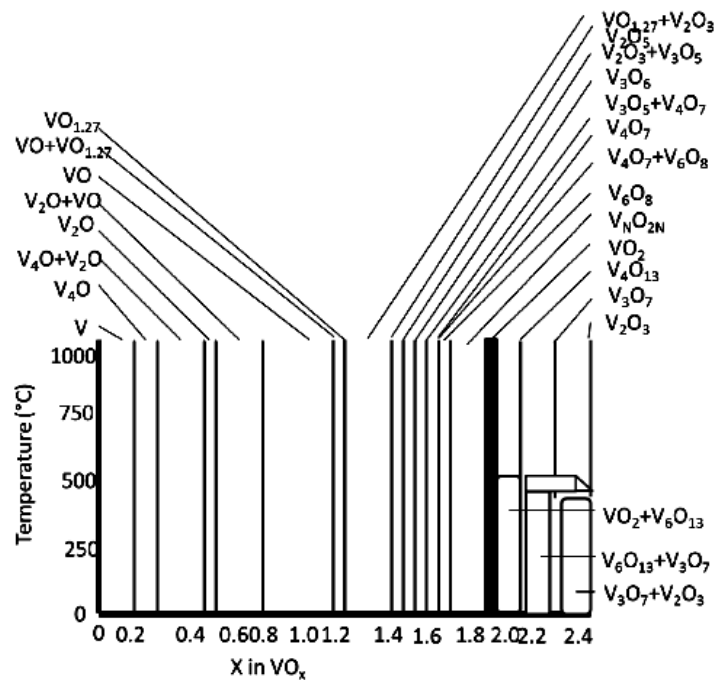
ในทางกลับกันที่อุณหภูมิต่ำวาเนเดียมไดออกไซด์มีสภาพเป็นโลหะมีโครงสร้างผลึกเป็นโมโนคลินิก ($p21/c$) มีแลตทิซพารามิเตอร์ $|a| = 5.75 \text{ \AA}$, $|b| = 4.56 \text{ \AA}$, $|c| = 5.38 \text{ \AA}$ และ $\beta = 122.6^\circ$ โดยที่ a_M , b_M และ c_M เป็นเวกเตอร์ที่ย้ายตำแหน่งของแกนเซลล์ของโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก β คือ มุมระหว่าง a และ c โครงสร้างโมโนคลินิกประกอบด้วย VO_2 จำนวน 4 โมเลกุลใน 1 หนึ่งหน่วยเซลล์ ลักษณะที่โดดเด่นของโครงสร้างโมโนคลินิกคือ คู่ของไอออนบวกตามแนวแกน a สลับกับ $V^{4+} - V^{4+}$ ในแนวเส้นซิกแซก



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของวานเนเดียมไดออกไซด์ (a) รูไทล์ (b) โมโนคลินิก (Mathevula, 2014)

ตารางที่ 2.2 สมบัติของวานเนเดียมไดออกไซด์ในรูปออกไซด์ต่างๆ (Ganhua fu, 2007)

Material	System	T_c (°C)	T_m (°C)	Color
VO ₂ (M ₁)	Monoclinic	67	1967	Dark Blue
V ₂ O ₃	Monoclinic	-105	1970	Black
V ₅ O ₉ (R)	Tetragonal	-138	-	-
V ₆ O ₁₃	Monoclinic	-123	700	-
VO	-	-147	-	Grey
V ₃ O ₇	Monoclinic	-	-	-
V ₂ O ₅	Orthorhombic	375	685	Yellow



รูปที่ 2.4 เฟสไดอะแกรมของระบบวานาเดียม-ออกซิเจน (Fu 2007)

2.2.1 วานาเดียมไดออกไซด์ภายใต้อุณหภูมิแทรนซิชัน

มีโครงสร้างผลึกเป็นโมนอคลินิก (Monoclinic) มีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) 0.6-0.7 อิเล็กตรอนโวลต์ มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ประพฤติตัวเป็นฉนวนเนื่องจากในแถบเวเลนซ์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม ดังนั้นจึงไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) สำหรับนำกระแสไฟฟ้า จึงมีความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) สูงและค่าการสะท้อนแสงต่ำเนื่องจากมีค่าช่องว่างพลังงานต่ำเกิดการส่องผ่านของแสง (Optical transmittance) ได้มากกว่าเนื่องจากมีจำนวนของพาหะอิสระ (Free carrier) ในปริมาณน้อย ได้แก่ อิเล็กตรอนในแถบนำ (Conduction band) และโฮลในแถบเวเลนซ์ (Valence band) อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานเนื่องจากความร้อนที่ผลึกได้รับจะทำให้พันธะโคเวเลนต์บางพันธะของอะตอมแยกออก อิเล็กตรอนที่รวมอยู่ในพันธะจะหนีหลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ไปได้ทั่วผลึก

2.2.2 วานาเดียมไดออกไซด์เหนืออุณหภูมิแทรนซิชัน

โครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) มีสมบัติเป็นโลหะ สามารถส่องผ่านแสงได้น้อยมากในช่วงแสงอินฟราเรด มีค่าการสะท้อนแสงที่สูงและนำไฟฟ้า จากตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติของวานาเดียมไดออกไซด์ในสภาพโลหะและสารกึ่งตัวนำ

ตารางที่ 2.3 สมบัติของวาเนเดียมไดออกไซด์ (Metal-to-semiconductor phase transition in vanadium-dioxide films)

Semiconductor		Metal
Monoclinic		Tetragonal
$a_m = 5.75 \text{ \AA}$		$a_R = b_R = 4.55 \text{ \AA}$
$b_m = 4.52 \text{ \AA}$		$c_R = 2.85 \text{ \AA}$
$c_m = 5.38 \text{ \AA}$	$T_C \approx 68^\circ\text{C}$	-
$(a_m, c_m) = 122.6 \text{ \AA}$		-
V-V along c-Axis		V-V-chain equidistant along c-Axis
distance between the pairs: 2.62 \AA distance between two pairs: 3.16 \AA		distance: 2.85 \AA
Electrical conductivity = $1 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$		Electrical conductivity = $1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2.3 การสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์

การสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท

2.3.1 ปฏิกริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

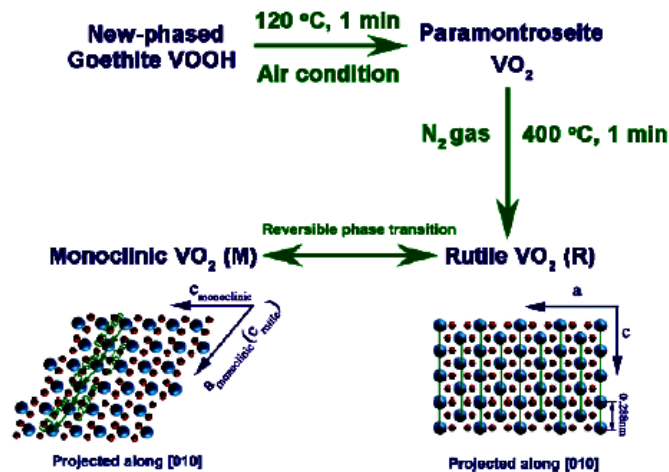
การเตรียมเริ่มจากนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็ง ในสัดส่วนต่าง ๆ นำมาบดผสมให้เข้า แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการ เป็นวิธีการที่ง่ายและค่าใช้จ่ายน้อยแต่มีข้อเสียได้แก่ มีอนุภาคขนาดใหญ่ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง สารตั้งต้นอาจทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ผลผลิตที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและมีสิ่งเจือปน

Wu และคณะ (2011) ได้ศึกษาการเตรียม $\text{VO}_2(\text{R/M})$ โดยวิธี Ultrafast solid-state transformation มี 3 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมให้อยู่ในรูป Goethite VOOH โดยละลาย Sodium orthovanadate ($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) และ Thioacetamide (TAA) ผสมในน้ำกลั่น เติมน้ำ NH_4F เพื่อปรับ pH นำไปบรรจุในเทฟลอน (Teflon-lined autoclave) ให้ความร้อน 210°C เซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงนำผงที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล นำไปอบให้แห้งในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C เซลเซียส จะได้ผงที่มีลักษณะสีดำ

ขั้นตอนที่ 2 เตรียมให้อยู่ในรูป Paramontroseite VO_2 โดยนำผงจากขั้นที่ 1 ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที ภายใต้บรรยากาศทั่วไป

ขั้นตอนที่ 3 เปลี่ยนโครงสร้าง Paramontroseite (VO_2) ให้กลายเป็นโมนอคลินิก โดยนำผงจากกระบวนการที่ 2 ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผงที่ได้จะเปลี่ยนจากสีดำเป็นสีม่วง-ดำ การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกในกระบวนการนี้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.5

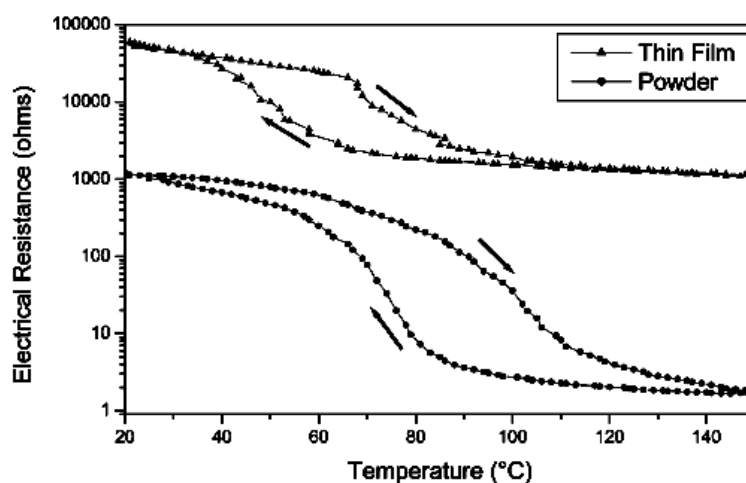


รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงเฟสจากกระบวนการสังเคราะห์

(Wu et al., 2011)

จากการศึกษาของ Billik และคณะ (2011) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์ระดับนาโนโดยการบดผสมเชิงกล (The high-energy planetary mill) ใช้สารตั้งต้น $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{SO}_3$ ในสัดส่วน 1:2 บอลเซรามิกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สัดส่วนของบอลกับเนื้อสาร 20:1 โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการบดอยู่ในช่วง 5-100 นาที จากการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าการบดผสมเชิงกลด้วยวิธีนี้สามารถสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีผลึกระดับนาโน การกำจัดเกลือของโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ที่เกิดขึ้นในการการทดลองนี้ทำได้โดยนำผงที่ได้จากการบดไปล้าง จากการทดลองสรุปได้ว่าเทคนิคการบดผสมเชิงกลเป็นวิธีการที่ง่ายเหมาะสำหรับการผลิตในปริมาณมาก

จากการศึกษาของ Guinneton และคณะ (2001) ได้เปรียบเทียบสมบัติทางไฟฟ้าและแสงในช่วงอินฟราเรดของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีผลึกระดับนาโนในรูปผงและฟิล์ม ผงวาเนเดียมไดออกไซด์เตรียมได้จากการนำผง $\text{VO}_2(\text{B})$ มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอน จะได้ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมนอคลินิกระดับนาโน ส่วนฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์สามารถเตรียมด้วยเทคนิครีแอคทีฟสปัตเตอริง (RF reactive sputtering) จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามากกว่าผง ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่อยู่ในรูปฟิล์มและผง

2.3.2 กระบวนการทางเคมีแบบอ่อน (Soft chemical process)

เตรียมสารตั้งต้นให้อยู่ในรูปสารละลาย ผสมให้เข้ากัน อาจใช้ความร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ในระดับโมเลกุล จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการ วิธีการนี้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก ควบคุมให้มีขนาดใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นเนื้อเดียวกัน

1) กระบวนการตกตะกอน (Precipitation process) เป็นเทคนิคการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารในเฟสของสารละลาย แล้วทำให้กระจายตัวมาอยู่ในเฟสของแข็งซึ่งเรียกว่าตะกอน ความบริสุทธิ์จากการตกตะกอน พิจารณาได้จากการเปรียบเทียบระหว่างผลคูณของไอออน (Ion product) กับค่าคงที่การละลาย K_{sp}

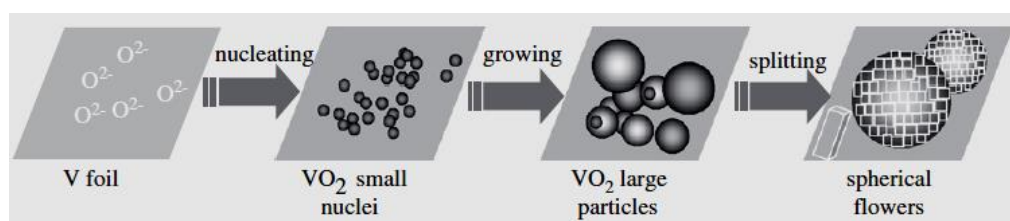
1.1) วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) เทคนิคการตกตะกอนจะอาศัยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลายเพื่อให้เกิดการตกตะกอนขึ้น กระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอนประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โดยทั่วไปถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น pH และอัตราการผสมสารละลาย กระบวนการตกตะกอนได้นำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิกอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมสัดส่วนวิทยาและการแจกแจงของขนาดอนุภาคได้อย่างดี แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของกระบวนการตกตะกอนคือต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนเพื่อทำให้เกิดเป็นผงเซรามิกตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเผาไหม้ทำให้ตะกอนและผงเซรามิกเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

1.2) วิธีการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous precipitation method) เป็นวิธีการตกตะกอนแบบใหม่วิธีหนึ่ง โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างผงอนุภาคของวัสดุฐานกับเกลือของสารละลายได้แก่ ออกซาเลต ไนเตรต ซัลเฟต หรือ คลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH₄OH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) หรือ โซเดียมไบคาร์บอเนต (NaHCO₃) ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำจะเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การเตรียมทำได้โดยการผสมผงวัสดุฐานกับสารละลายเกลือในปริมาณที่เหมาะสมเพื่อทำปฏิกิริยา ไล่อากาศในวัสดุฐานเพื่อป้องกันการเกิดรูพรุน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเบสเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือแยก แล้วล้างกำจัดสารต่างๆได้แก่ สารละลายเบส ซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้นและสารที่จับอยู่บนผิวหน้าที่มากเกินไป ของสารละลายที่ให้ประสิทธิภาพในการทำให้เกิดการตกตะกอนเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น ยูเรีย (Urea) ซึ่งสามารถใช้แทนเบสได้ ยูเรียละลายได้ในน้ำแต่สลายตัวอย่างช้าๆที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ยูเรียในปริมาณที่เหมาะสมเติมลงไปในช่วงของเหลวที่มีส่วนผสมของวัสดุฐานและเกลือของโลหะพร้อมกับการให้ความร้อนแก่ของผสมโดยมีการกวนอย่างต่อเนื่อง ที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียส ยูเรียจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส หมู่ไฮดรอกซิล (OH⁻) จะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งช่องและรูพรุน การตกตะกอนที่ผิวหน้าจะเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากการเกิดไฮโดรไลซิสช้ากว่าการตกตะกอน หมู่ไฮดรอกซิล (OH⁻) ที่เกิดขึ้นจะถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วทำให้ค่า pH ของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง

2) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงในสภาวะภายใต้ความดันเป็นการสังเคราะห์ทางเคมีของผลึกหรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ เช่น โซล-เจล หรือการตกตะกอนร่วมโดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้จะอยู่ในช่วง 100-374 องศาเซลเซียส ความดันสูง 15 เมกะพาสคาล สภาวะที่ใช้ขึ้นกับการรักษาเฟสของสารละลายให้เกิดการเคลื่อนที่มวลเพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส อิทธิพลของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟสที่เสถียร ซึ่งไม่สามารถทำให้เสถียรได้ที่ความดันที่ปกติ กลไกของการเกิดอนุภาคเซรามิกออกไซด์อธิบายได้เป็นกระบวนการการละลายและการตกตะกอนหรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายใน (In-situ) กลไกของการละลายและการตกตะกอนเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์ ไฮดรอกไซด์หรือองค์ประกอบของออกไซด์สามารถละลายเข้าสู่สารละลาย เกิดเป็นสารละลายอิมิตัวเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้นและตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ ความดันที่ 15 เมกะพาสคาล

Jiang และคณะ (2008) ได้สังเคราะห์แท่งวาเนเดียมไดออกไซด์ ที่มีหน้าตัดเป็นสี่เหลี่ยมทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้แผ่นวาเนเดียม (Metal vanadium foil)

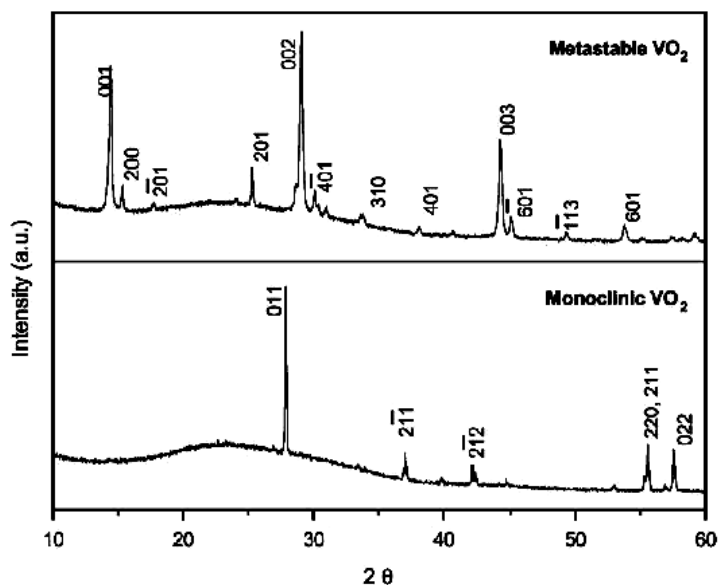
หนา 0.13 ไมครอน ขนาด 0.5 เซนติเมตร x 3 เซนติเมตร ผสมกับน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร หลังจากนั้นนำไปใส่ในเทฟลอน (Teflon lined autoclave) นำไปอบที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 7 วัน หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่นและอบจนแห้ง จากการศึกษาพบว่าสามารถควบคุมสัณฐานวิทยาของโครงสร้างให้มีลักษณะเป็นแท่งที่มีหน้าตัดสี่เหลี่ยมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ลักษณะแท่งของวาเนเดียมไดออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว มีขนาดตั้งแต่นาโนเมตรไปจนถึงไมครอน กระบวนการฟอร์มอนุภาคเป็นแท่งสามารถแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โมเดลการฟอร์มของแท่งวาเนเดียมไดออกไซด์

(Jiang et al., 2008)

Kam และคณะ (2006) ได้ศึกษาการเตรียมแท่งนาโนของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกและวาเนเดียมออกไซด์อื่นๆในโครงสร้างระดับนาโน โดยการเปลี่ยน VO₂(B) ซึ่งเป็นเฟสไม่เสถียร (Metastable phase) ให้กลายเป็น VO₂(M) ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียร (Monoclinic phase) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียมเมตาวาเนเดตและกรดฟอร์มิก ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งระดับนาโนที่มีเฟสไม่เสถียร VO₂(B) จากการศึกษาทดลองพบว่าการเปลี่ยนวาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีเฟสไม่เสถียรไปสู่เฟสที่เสถียร VO₂(M) ทำได้โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถเปรียบเทียบตำแหน่งพีคของ VO₂(B) และ VO₂(M) ได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{VO}_2(\text{B})$ และ $\text{VO}_2(\text{M})$
(Kam et al., 2006)

Yin และคณะ (2011) ได้ศึกษาอนุภาคของวาเนเดียมไดออกไซด์ระดับนาโนซึ่งมีรูปร่างต่างจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการเผาโดยใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียมวานาเดต (NH_4VO_3) และกรดออกซาลิกเป็นตัวรีดิวซ์ จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคพบว่าความเข้มข้นของกรดออกซาลิกส่งผลต่อลักษณะรูปร่างของอนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 อิทธิพลของความเข้มข้นของกรดออกซาลิกต่อรูปร่าง

Morphology	Concentration of oxalic acid (mol/L)
Nanorods, nanoflakes	0.065
Nanoflowers	0.1
Nanospheres	0.125

Son และคณะ (2010) ได้สังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์โครงสร้างโมนอกlinikด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารตั้งต้นวาเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ pH อุณหภูมิและความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งส่งผลต่อการควบคุมขนาดและรูปร่างของผลึก จากรูปร่างดอกจันซึ่งมีขนาดผลึกระดับไมโครกลายเป็น

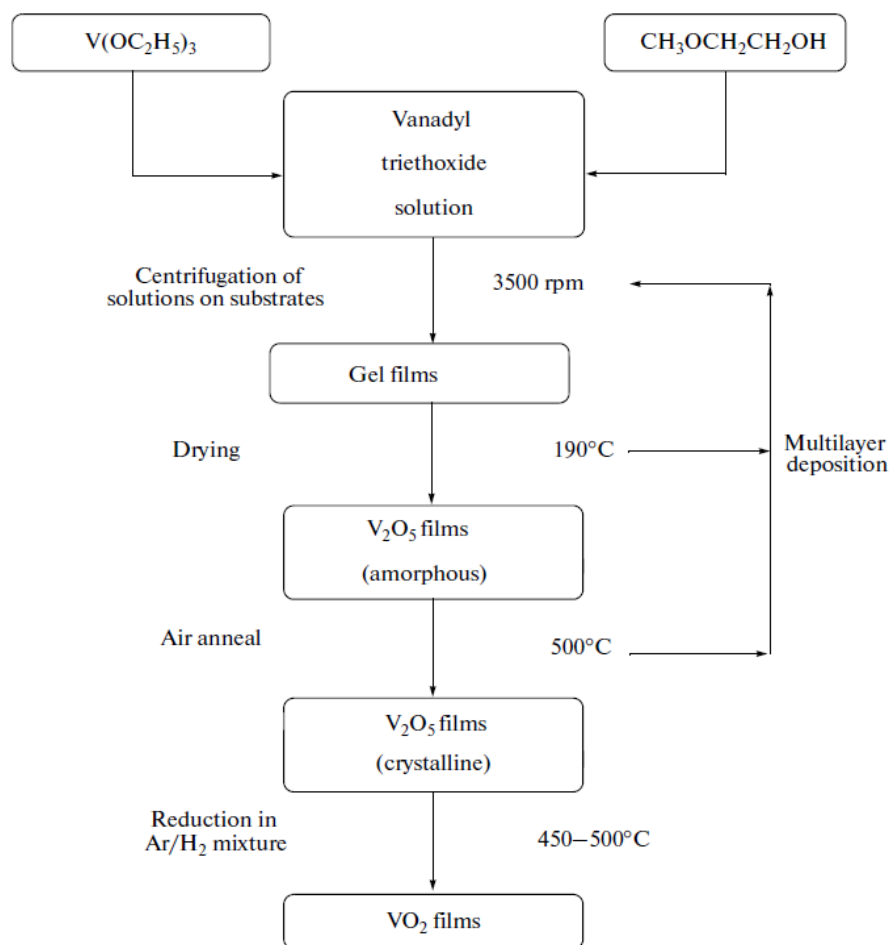
โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ที่มีผลึกระดับนาโนจากการทดลองพบว่าวาเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูป $\text{VO}_2(\text{M})$ และ $\text{VO}_2(\text{B})$

3) กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) เป็นกระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล โดยใช้โลหะแอลคอกไซด์เป็นสารเริ่มต้นละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ โลหะแอลคอกไซด์สามารถสังเคราะห์ให้มีความบริสุทธิ์ได้ด้วยการกลั่น ปฏิกิริยาของแอลคอกไซด์ขึ้นอยู่กับความถี่ระหว่างแอลคอกไซด์กับโลหะและกลุ่มของแอลคอกไซด์ แอลคอกไซด์ลิแกนด์ (-OH) จะรับอิเล็กตรอนส่งผลให้โลหะไอออนมีประจุลดลง พันธะที่จับยึดกันจะแตกออก ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส กลไกการเกิดโซล-เจล โลหะแทรนซิชันออกไซด์มี 2 วิธีเหมือนกับของซิลิกอนแอลคอกไซด์ เพื่อเกิดเป็นซิลิกาโดยที่

1) โลหะแทรนซิชันมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีต่ำ ซึ่งทำให้เป็นนิวคลีโอฟิลิกจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าซิลิกอน

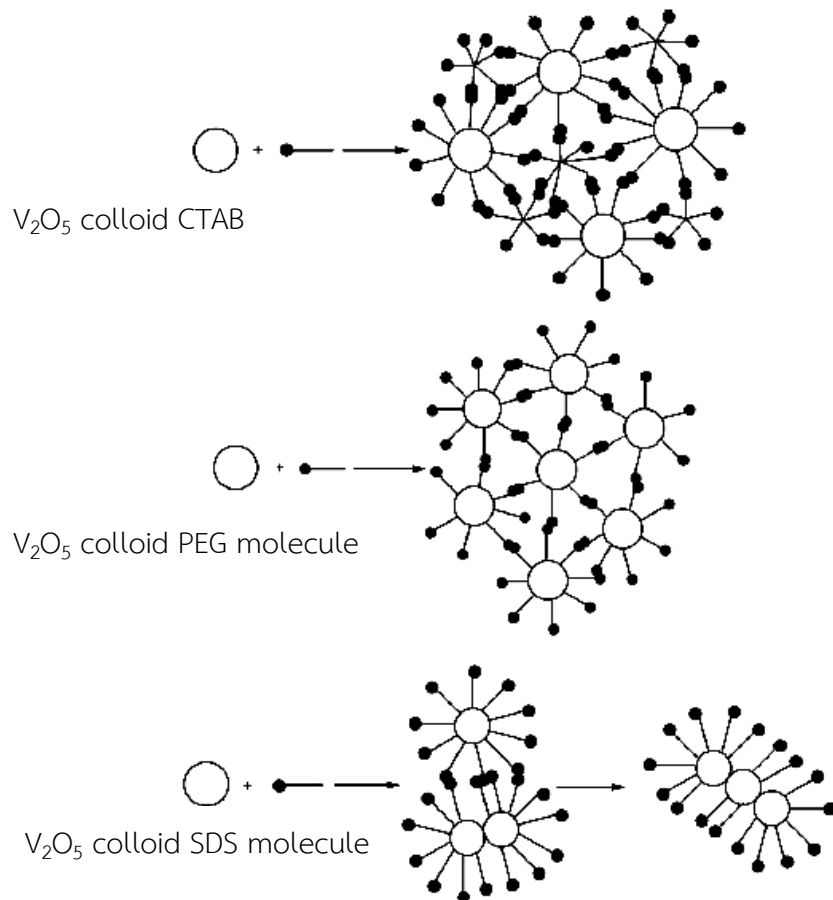
2) ไอออนของโลหะแทรนซิชันจะเปลี่ยนเลขโคออดิเนชัน และจำนวนโคออดิเนตจะขึ้นกับกลไกของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป

Ningyi และคณะ (2002) ได้สังเคราะห์ฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยอาศัยหลักการรีดิวซ์สารตั้งต้นวาเนเดียมเพนทอกไซด์ให้กลายเป็นวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการ โซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้นวาเนเดียมเพนทอกไซด์ไปหลอมที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที นำสารละลายที่ได้ผสมลงไปใต้น้ำกลั่นซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียส สารที่ได้นำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยกระบวนการทาแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) บนวัสดุฐาน SiO_2/Si ที่เตรียมไว้ อบอุ่นงานให้แห้งแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส การรีดิวซ์ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นได้แก่ $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{V}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{VO}_2$ จากการทดลองพบว่าเงื่อนไขในขั้นตอนการเผาส่งผลต่ออุณหภูมิแทรนซิชัน (T_c) ของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้



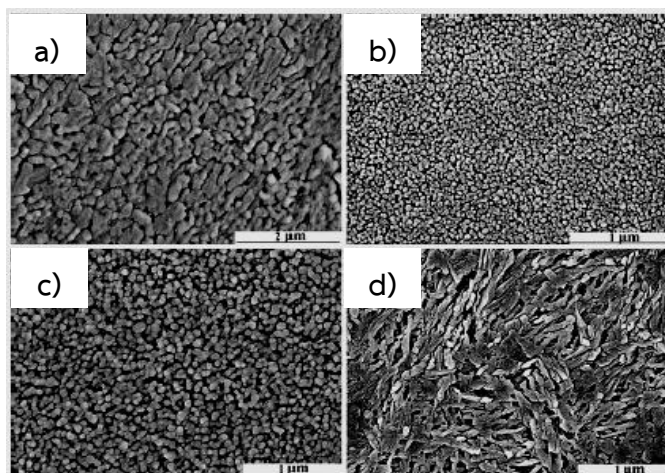
รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์ฟิล์มบางวานาเดียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล
(Ningyi et al., 2002)

Vinichenko และคณะ (2011) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางวานาเดียมไดออกไซด์โดยการปรับปรุงกระบวนการโซล-เจล โดยใช้ไตรเอทอทอกซีวานาเดิล ($\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) เป็นสารตั้งต้น ใช้เมทิลเซลโลโซล์ฟ ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) เป็นตัวทำละลาย จากรูปที่ 2.11 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางวานาเดียมไดออกไซด์ ในการทดลองนี้ขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifugation) ความเร็วรอบ 3,500 รอบต่อนาที จากการทดลองที่อุณหภูมิห้องพบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม นอกจากนี้พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผามีผลต่อการเกิดเฟสต่างๆและลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของฟิล์ม ฟิล์มที่ผ่านการเผาจะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าฟิล์มที่ไม่เผา



รูปที่ 2.10 กลไกในกระบวนการสังเคราะห์ระหว่างคอลลอยด์วาเนเดียมเพนทอกไซด์กับ สารลดแรงตึงผิว (Vinichenko et al., 2011)

Xu และคณะ (2013) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นวาเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) และขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) นำฟิล์มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 505 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 เคลือบชั่วโมงภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ในการทดลองนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ชนิดต่างๆ ได้แก่ซีทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB), โพลีเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS) กลไกระหว่างคอลลอยด์วาเนเดียมเพนทอกไซด์กับสารลดแรงตึงผิว สามารถแสดงรูปที่ 2.10 พบว่าสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อสัณฐานวิทยา (รูปที่ 2.11)



รูปที่ 2.11 โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์ a) ไม่เติมสารลดแรงตึงผิว b) เติม CTAB c) เติม PEG d) เติม SDS (Xu et al., 2013)

จากการศึกษา Livage และคณะ (1997) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมออกไซด์ โดยวิธีการโซล-เจล เตรียมได้จากสารละลายวาเนเดียมหรือวาเนเดียมอัลคอกไซด์ จากการทดลองพบว่า การเตรียมในรูปแบบสารละลายอัลคอกไซด์สามารถตีตัวให้กลายเป็นวาเนเดียมไดออกไซด์ได้ง่าย

จากการสังเคราะห์ Shi และคณะ (2012) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ซึ่งเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจลโดยใช้ CTAB ช่วยในการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างรูพรุนระดับนาโนของฟิล์มบนแผ่นวัสดุฐาน ศึกษาปริมาณของ CTAB ต่อการเกิดอนุภาคนาโนของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่าฟิล์มบางที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเกรน 30 นาโนเมตร

4) การทำให้ระเหยด้วยความร้อน (Evaporation) การสปัตเตอร์ (Sputtering) และอบด้วยแสงเลเซอร์ (Laser) ซึ่งวิธีดังกล่าวเรียกว่า การเคลือบหรือตกตะกอนด้วยไอระเหยทางฟิสิกส์ อนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นจะจับรวมตัวกันอยู่บนวัสดุฐาน (Substrate) ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ในสภาวะสุญญากาศสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสารตั้งต้นซึ่งเป็นแก๊สจะถูกทำให้ระเหยหรือปล่อยไปยังวัสดุฐาน ที่ถูกทำให้ร้อนก่อให้เกิดเป็นฟิล์มบาง ของอนุภาคนาโน แท่งนาโน หรือท่อนาโน ชนิดต่างๆบนวัสดุฐาน นอกจากนี้การอบด้วยความร้อน แสงเลเซอร์ หรือพลาสมา ไอออน ส่งผลให้เกิดการแยกองค์ประกอบของแก๊สตั้งต้นปฏิกิริยา กระบวนการเคลือบหรือตกตะกอนด้วยไอระเหยทางเคมี เป็นเทคนิคที่ประสบผลสำเร็จในการเคลือบหรือตกตะกอนของฟิล์มบางเพราะสามารถนำมาใช้กับเครื่องมือแบบง่ายๆ ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีความสม่ำเสมอและมีความหนาแน่นสูง วิธีการเหล่านี้มาใช้ในการผลิตแผงเซรามิกนาโนชนิด ทำให้ได้อนุภาคเซรามิกนาโนที่มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง

Wang และคณะ (2001) ได้ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และ Raman ของฟิล์มบางวาเนเดียมออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสปีดเตอริงการบนแผ่นฐานซิลิกาบริสุทธิ์ กำหนดเวลาในการทา 90 นาที หลังจากนั้นปล่อยให้ชิ้นงานเย็นตัวลงในระบบสุญญากาศ หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ จากการศึกษพบว่าพบวาเนเดียมจากกระบวนการมีโครงสร้างเป็น $VO_2(B)$ เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจะปรากฏโครงสร้างเป็น $VO_2(B)$ และ V_6O_{13} แสดงให้เห็นว่าการเผาส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์มบางวาเนเดียมออกไซด์

Msomi และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อโครงสร้างจุลภาคโดยการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสปีดเตอริง (R.F-inverted cylindrical magnetron sputtering:ICMS) จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่ม ขนาดของเกรน (Grain size) จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเชื่อมสลายของทิศทางการวางตัวของเกรนและจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าความสูงของพีคจะเพิ่มขึ้นส่งผลให้สมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าลดลงซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าและแสงของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในกระบวนการสังเคราะห์ ตำแหน่งสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวาเนเดียมไดออกไซด์อยู่ในตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ระบุผลของสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งสอดคล้องกับค่า 2θ (Msomi et al., 2010)

2θ (°)	Phase	Plane
27.72	VO_2	(011)
57.63	VO_2	(220)
65.61	VO_2	(022)

Maaza และคณะ (2000) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์โดยวิธีแสงเลเซอร์กำลังสูงระเหิดในสภาวะสุญญากาศ (Pulsed laser ablation) เปรียบเทียบชนิดของวัสดุฐาน 3 ชนิดได้แก่ ซิลิกอน คิวอร์ซและแซฟไฟร์ พบว่าวัสดุฐานไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติเทอร์โมโครมิกของฟิล์ม

Okimura และคณะ (2007) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์บนวัสดุฐานซิลิกอนด้วยวิธีสปีดเตอริง (Inductively coupled plasma (ICP)-assisted sputtering) จากการทดลองพบว่าจะได้ฟิล์มที่มีอุณหภูมิทรานซิชันประมาณ 68 องศาเซลเซียส มีช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนกลับ (Hysteresis width) ประมาณ 2.2 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้สามารถกำจัด

วานเนเดียมออกไซด์ในรูปอื่นๆที่เจือปนอยู่เช่น V_2O_5 และ V_3O_7 ได้ฟิล์มที่มีผลึกเกรน (Crystal grain) ขนาดเล็กซึ่งมีผลต่อช่วงอุณหภูมิของการเปลี่ยนกลับ

Maeng และคณะ (2008) ทำการศึกษาการเตรียมเส้นลวดนาโนวานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการทำไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (PECVD) โดยการก่อรูปเส้นลวดนาโนวานเนเดียมไดออกไซด์บนวัสดุฐาน พบว่าสามารถเตรียมวานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นโมโนคลินิกได้เป็นแห่งสี่เหลี่ยม การเติบโตของผลึกเกิดขึ้นในทิศทาง [100]

Liang และคณะ (2008) ได้สังเคราะห์ฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของวานเนเดียมโดยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Reactive magnetron sputtering) ที่อุณหภูมิ 300-360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกสามารถเปลี่ยนโครงสร้างจากโมโนคลินิกกลายเป็นเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ 54 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคระดับนาโนส่งผลต่อการลดอุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิก

Lee และคณะ (2007) ทำการศึกษาอิทธิพลความเข้มข้นของออกซิเจนต่อสมบัติเทอร์โมโครมิกของฟิล์มบางวานเนเดียมไดออกไซด์โดยการขึ้นรูป ด้วยวิธีการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากการทดลองพบว่าโครงสร้างผลึกของวานเนเดียมจะเปลี่ยนจากวานเนเดียมไดออกไซด์ (V_2O_3) และวานเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) กลายเป็น V_6O_{13} และ V_2O_5 เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้น

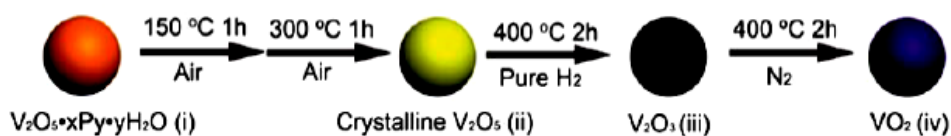
5) การเตรียมเป็นสารละลาย (Solution)

Zhang และคณะ (2010) ได้เตรียมฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของวานเนเดียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงแสงและลดอุณหภูมิทรานซิชัน โดยการเตรียมเป็นสารละลาย ใช้สารตั้งต้นเป็นวานเนเดียมออกไซด์อะซีติลอะซีโตน (Vanadium oxyacetylacetone : $(VO(AcAc)_2)$) ผสมกับเมทานอล ทำการกระบวนการหมุนทา (Spin-coating) บนแผ่นวัสดุฐาน Quartz glass อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นำไปเผาที่อุณหภูมิ 440-600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคพบว่าฟิล์มที่ได้มีความพรุนและได้โครงสร้าง $VO_2(M)$ ที่มีความบริสุทธิ์ ส่งผลต่อการส่องผ่านแสงที่มองเห็นและลดการส่องผ่านแสงในช่วงอินฟราเรด การใช้อุณหภูมิต่ำในกระบวนการสังเคราะห์ก่อให้เกิดการตกค้างของคาร์บอนซึ่งเป็นเหตุให้เกิดปฏิกิริยาการรีดักชันในฟิล์ม เมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา 440 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อุณหภูมิ 530 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าฟิล์มที่เผา 440 องศาเซลเซียส มีระดับเวเลนซ์ (Valence state) คือ V^{3+} (515.4 อิเล็กตรอนโวลต์) พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) มีค่า 285.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งใกล้เคียงกับพันธะ V-O-V ในขณะที่ฟิล์มที่เผา 530 องศาเซลเซียส จะพบ 2 ระดับเวเลนซ์ (Valence state) ได้แก่ V^{5+} (517.2 อิเล็กตรอนโวลต์) และ V^{4+} (516 อิเล็กตรอนโวลต์) ในกระบวนการนี้จากการเผาฟิล์มที่อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ฟิล์ม

วานเนเดียมออกไซด์ ซึ่งมีอุณหภูมิแทรกซันประมาณ 42.7 องศาเซลเซียส สามารถนำประยุกต์ใช้งาน เป็น หน้าต่างฉลาด (Smart window)

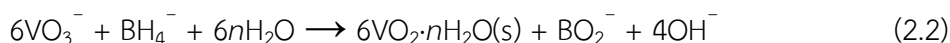
Fo Tsang และคณะ (1998) ได้สังเคราะห์วานเนเดียมออกไซด์ด้วยกระบวนการ สารละลายในน้ำ (Aqueous solutions) โดยให้โพแทสเซียมโบโรไฮไดร (KBH₄) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน กับโซเดียมและโพแทสเซียมวานเนเตต นำผงที่ได้จากกระบวนการไปเผาที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 วัน ในการทดลองนี้ได้ศึกษาตัวแปร ได้แก่ ปริมาตร ความเข้มข้นของโพแทสเซียมโบโรไฮไดร ค่า pH จากการทดลองพบว่าผงที่สังเคราะห์ได้มีผลึกอยู่ในระดับนาโน

Lu และคณะ (2011) ได้สังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Solution-phase hydrolysis) ร่วมกับการเผาโดยใช้สารตั้งต้นเป็น วานเนเดียมไอโซโพรพอกไซด์ (Vanadium isopropoxide ; VO(OiPr)₃) กระบวนการนี้สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคของวานเนเดียม ไดออกไซด์ในส่วนของเตรียมฟิล์มได้นำผงวานเนเดียมไดออกไซด์ไปละลายร่วมกับ โพลี(เอทิลีนไกลคอล)ไดอะคริเลท (Poly (ethylene glycol) diacrylate ; PEGDA) และ 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) แล้วขึ้นรูปเป็นฟิล์ม จากการทดลองพบว่าสามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ในขั้นตอนการเตรียมเป็นอนุภาคคอลลอยด์ ลักษณะการเปลี่ยนโครงสร้างเฟสของวานเนเดียมไดออกไซด์แสดงได้จากรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์อนุภาควานเนเดียมไดออกไซด์ (Lu et al., 2011)

Bai และคณะ (2009) ได้สังเคราะห์ VO₂(M) ด้วยเทคนิคการตกตะกอนใช้ แอมโมเนียมเมตาวานเนเตต (NH₄VO₃) เป็นสารตั้งต้น ตกตะกอนด้วย KBH₄ และกลีเซอรอล นำตะกอนไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาภายใต้บรรยากาศอาร์กอนหรือไนโตรเจน ในการทดลองนี้ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียม VO₂(M) ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียม ปริมาณสัดส่วนของ NH₄VO₃:KBH₄ ค่า pH อุณหภูมิในการเผา จากการทดลองสามารถแสดงปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.2



Zheng และคณะ (2000) ทำการศึกษาการเตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์โดยวิธีทางความร้อน โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ไดอะไมด์ไฮโดรคลอไรด์ ($N_2H_4 \cdot HCl$) และวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) เป็นสารตั้งต้น ให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่า 2 ไมครอน

Manivannan และคณะ (1998) ได้สังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำโดยการเตรียมในรูปของสารละลาย สารตั้งต้นที่ใช้คือ แอมโมเนียมเมตาวานาเตต (NH_4VO_3) ผสมกับไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ ($H_2NOH \cdot HCl$) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 30-600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เทคนิคนี้สามารถเตรียมวานาเดียมไดออกไซด์ในรูปผง

Kang และคณะ (2010) ได้สังเคราะห์ฟิล์มวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายโดยใช้ วานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) เป็นสารตั้งต้น ขึ้นรูปฟิล์มด้วยเทคนิคหมุนเคลือบ (Spin coating) นำฟิล์มไปเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ศึกษาปัจจัยในกระบวนการเผา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ซึ่งส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและอุณหภูมิแทรกนชิชั้นจากการวิจัยพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการเผา ช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนกลับจะลดลง

Bai และคณะ (2007) ได้สังเคราะห์อนุภาควานาเดียมไดออกไซด์ระดับนาโนด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายวานาเตตและทำการตกตะกอน สารตั้งต้นที่ใช้คือแอมโมเนียมเมตาวานาเตต (NH_4VO_3) ผสมกับโพแทสเซียมโบโรไฮไดรด์ (KBH_4) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ อนุภาคผงที่ได้เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 330 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อยจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกเป็นโมนอกลิติก $VO_2(M)$ ซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิก

จากงานวิจัยต่างๆข้างต้นพบว่าการลดอุณหภูมิแทรกนชิชั้นของวานาเดียมไดออกไซด์ให้มีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องโดยการเติมสารเจือปนในรูปของไอออนโลหะลงไปในแลตทิซของวานาเดียมไดออกไซด์

2.4 อิทธิพลของสารเจือต่อสมบัติเทอร์โมโครมิกของวานาเดียมไดออกไซด์

การเติมสารเจือปนจะทำให้สภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเราเรียกการเติมสารเจือลงไปนี้เรียกว่า “การเจือ” (Doping) ปัจจัยของสารเจือที่มีผลต่ออุณหภูมิแทรกนชิชั้นได้แก่

2.4.1 รัศมีอะตอมของสารเจือ

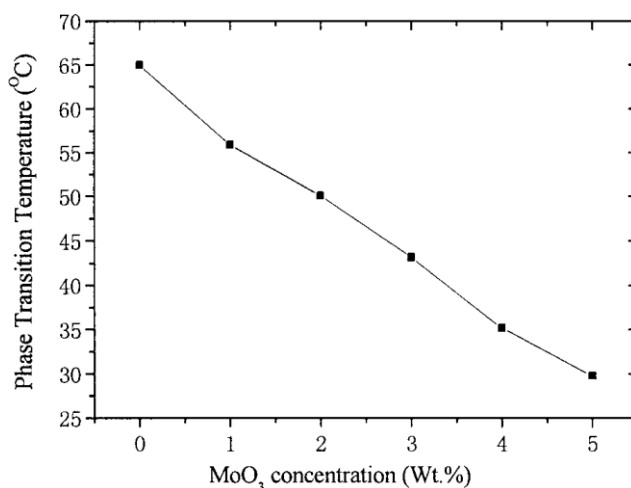
การเติมสารเจือที่มีขนาดไอออนใหญ่กว่าไอออน V^{4+} นำไปสู่การลดอุณหภูมิแทรกนชิชั้น ยกตัวอย่างเมื่อเจือทั้งสแตนซึ่งอยู่ในหมู่ที่ 6 ของตารางธาตุ และไนโอเบียมซึ่งอยู่ในหมู่ที่ 5 ในวานาเดียมไดออกไซด์ อุณหภูมิแทรกนชิชั้นของวานาเดียมไดออกไซด์จะลดลงเพราะ ไอออน W^{6+} จะ

เข้าไปแทนที่ไอออน V^{4+} เนื่องจากเกิดกลไกในการถ่ายโอนประจุของอิเล็กตรอนพิเศษไปสู่ในระดับพลังงานชั้น d ของวาเนเดียม ในขณะที่การเติมสารเจือที่มีรัศมีอะตอมเล็กกว่าวาเนเดียมส่งผลให้อุณหภูมิแทรนซิชันสูงขึ้น (Paone et al., 2015)

2.4.2 เวเลนซ์อิเล็กตรอน

การเติมสารเจือที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าวาเนเดียม (Nb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Ru^{4+}) (Xu, Ma et al. 2004) ลงในวาเนเดียม (V^{4+}) เช่น การเติมไนโอเบียม (Nb^{5+}) ซึ่งมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 5 พบว่าอะตอมของไนโอเบียมสามารถเข้าไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของวาเนเดียมได้ เราเรียกอะตอมที่ใส่เข้าไปนั้นว่าเป็นอะตอมของสารเจือปน (Impurity) ไนโอเบียมซึ่งมีอิเล็กตรอน 5 ตัว จะไปจับกับอะตอมของวาเนเดียมได้เพียง 4 ตัวเท่านั้นดังนั้นจึงมีอิเล็กตรอนของไนโอเบียมเหลืออีก 1 ตัว อิเล็กตรอนตัวนี้จะอยู่รอบอะตอมของไนโอเบียม แต่ไม่ได้เป็นอิสระอย่างสมบูรณ์ภายในอะตอมนี้ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนตัวนี้จะอยู่ที่ขอบล่างของแถบคอนดักชัน (Conduction band) ถ้าอิเล็กตรอนตัวนี้ได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อยจะสามารถขึ้นไปอยู่ที่แถบคอนดักชันได้ การที่อะตอมของสารไนโอเบียมสามารถให้อิเล็กตรอนได้นี้เรียกว่า โดเนอร์อะตอม (Donor atom) และเรียกระดับพลังงานที่อะตอมอยู่ว่าระดับโดเนอร์ (Donor)

Shiqing Xu และคณะ (2004) ได้ศึกษาการเติมสารเจือโมลิบดีนัมในวาเนเดียมไดออกไซด์โดยเตรียมด้วยวิธีการโซล-เจล ใช้วาเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) และ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3) เป็นสารตั้งต้น หลอมที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศทั่วไป เป็นเวลา 20-30 นาที เทสารละลายที่หลอมเหลวลงในน้ำกลั่น ได้สารละลายสีน้ำตาล นำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยกระบวนการหมุนเคลือบ เฝ้าที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ศึกษาปริมาณการเติมสารเจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าอุณหภูมิแทรนซิชันจะลดลงเมื่อปริมาณการเติมสารเจือโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.13 ปริมาณการเจือที่เหมาะสมไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.13 อิทธิพลของปริมาณสารเจือต่ออุณหภูมิแทรนซิชัน (Shiqing Xu et al., 2004)

Jianqiu Shiet และคณะ (2007) ได้เตรียมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือทั้งสแตน ด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส พบว่าการเจือด้วยทั้งสแตนไม่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ แต่ส่งผลให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งพีคที่ระนาบ (100) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์

การเติมสารเจือ (Impurity) ที่มีค่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนต่ำกว่าวานเนเดียม (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{3+}) เช่น เติมโครเมียม (Cr^{3+}) ลงวานเนเดียม (V^{4+}) โดยที่โครเมียมมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 ดังนั้นในการจับยึดกับอะตอมของวานเนเดียมจึงขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัว ตำแหน่งที่ขาดอิเล็กตรอนไปนี้จะเรียกว่า โฮล (Hole) หรือช่องว่างซึ่งมีประจุบวกสามารถรับอิเล็กตรอนจากอะตอมใกล้เคียงได้ ระดับพลังงานของโฮลนี้จะอยู่บนขอบของแถบเวเลนซ์ (Valence band) ซึ่งสามารถรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบเวเลนซ์

2.5 การพัฒนาและประยุกต์ใช้วัสดุเทอร์โมโครมิก

2.5.1 เทอร์โมโครมิกชนิดอินทรีย์ โดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ผลึกเหลว (Liquid crystal) และสารลูโคไดย (Leuco dye) นำไปใช้งานในด้านต่างๆ เช่น เม็ดสี อุปกรณ์วัดอุณหภูมิห้องอุณหภูมิตู้เย็น กระดาษ ผ้า พลาสติก หมึกพิมพ์ พอลิเมอร์ และสิ่งทอ เป็นต้น

2.5.2 เทอร์โมโครมิกชนิดอนินทรีย์ นำไปประยุกต์ใช้งานในด้าน เช่น เม็ดสี (Pigment) เป็นสารที่ทำให้เกิดสีและเปลี่ยนสีในสารเคลือบซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท

1) เม็ดสีที่ให้สีขาว (White pigment) เม็ดสีที่ให้สีขาวซึ่งได้จาก ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) (Rutile grade), ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide : ZnO) เป็นต้น

2) เม็ดสีที่ให้สีอื่นๆ (Color pigment) เม็ดสีอนินทรีย์จะทนความร้อนได้ดีกว่าเม็ดสีอินทรีย์ จึงเหมาะกับการใช้งานกลางแจ้ง มีราคาถูกแต่มีสีสดใสน้อยกว่าเม็ดสีอินทรีย์ ตัวอย่างเม็ดสีอนินทรีย์ เช่น ออกไซด์ของเหล็ก (Iron Oxide) ซึ่งมีตั้งแต่สีเหลือง สีแดงจนถึงสีดำ ตะกั่วโครเมตซึ่งอาจประกอบด้วย ตะกั่วซัลเฟต (Lead sulfate) มีสีตั้งแต่สีเหลืองสดอ่อนอมเขียว จนกระทั่งสีเหลืองเข้มอมแดง โมลิบเดตให้สีส้มประกอบด้วยตะกั่วโมลิบเดต (Lead molybdate) ผสมกับ ตะกั่วโครเมต (Lead chromate) จึงมีสีตั้งแต่แดงสดเข้มจนถึงสีส้มอมแดง $(Bi,R)_2 O_3$ (R: Nd, Sm, Dy) ในรูปของออกไซด์ซึ่งมีสีส้ม เขียว (B. Gonzalvo et al., 2001) สารแต่ละชนิดจะให้สีแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การให้สีของสารต่างๆ (Levinson, et al., 2005)

สี	สารที่ให้สี
สีขาว	Titanium dioxide white
สีดำ/สีน้ำตาล	Carbon black Other non-selective black Chromium iron oxide selective Black Other selective black Iron oxide brown Other brown
สีฟ้า/สีม่วง	Cobalt aluminate blue Cobalt chromite blue Iron blue Ultramarine blue Phthalocyanine blue Dioxazine purple
สีเขียว	Chromium oxide green Modified chromium oxide green Cobalt chromite green Cobalt titanate green Phthalocyanine green
สีแดง/สีส้ม	Iron oxide red Cadmium orange Organic red
สีเหลือง	Iron oxide yellow Cadmium yellow Chrome yellow Chrome titanate yellow Nickel titanate yellow Strontium chromate yellow + Titanium dioxide Hansa yellow Diarylide yellow
สีไข่มุก	Mica + titanium dioxide Mica + Titanium dioxide + Iron oxide

ปัจจุบันมีงานวิจัยมากมายที่พยายามคิดค้นเม็ดสีเทอร์โมโครมิกที่สามารถเปลี่ยนสี ณ อุณหภูมิต่ำและทนต่ออุณหภูมิสูงได้โดยไม่สลายตัว เช่น สารเชิงประกอบอินทรีย์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกได้แก่เกลือของโลหะ (Metal salts) และโลหะออกไซด์ (Metal oxides) ลักษณะสีที่ปรากฏของเม็ดสีเทอร์โมโครมิกเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก เช่น $\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$ เปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำตาลเกิดจากโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบถูกทำลายไป เนื่องจากสีที่ใช้ทาบ้านมักมีสารพิษที่เป็นอันตรายต่อร่างกายเจือปนอยู่เช่นปรอทและตะกั่ว ในปัจจุบันจึงมีการผลิตสีด้วยเทคโนโลยีที่ทันสมัย และได้มาตรฐานมากขึ้น เช่น CaTaO_2N , LaTaON_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 (Broll et al., 1977) ผลิตเม็ดสีอินทรีย์โดยใช้เคลย์และเหล็กซึ่งเป็นของเสียจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมซูปสั๊งกะสี (Hradil et al., 2003) นอกจากนี้มีการพัฒนาสีสำหรับทาอาคารให้มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสีโดยมีความเข้มเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงและสามารถเปลี่ยนกลับสีให้จางลงเมื่ออุณหภูมิลดลง เพิ่มประสิทธิภาพในการสะท้อนของรังสีอินฟราเรดทำให้อุณหภูมิภายในอาคารลดลง โดยสารเทอร์โมโครมิกจะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

1.1) วัสดุเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิต่ำ (<100 องศาเซลเซียส) จากงานวิจัยพบว่ามีการใช้สารเทอร์โมโครมิกในระบบต่างๆ ได้แก่

1.1.1) ธาตุกลุ่มโลหะออกไซด์ เช่น วาเนเดียมและไทเทเนียม (V_2O_3 , V_2O_5 , VO_2 , V_6O_{13} , TiO_{2n+1}) VO_2 เป็นกลุ่มธาตุทรานซิชันที่นำไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 68 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างในผลึก (Morin FJ, 1959) นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงและไฟฟ้า (Dillon, Le et al. 2001) แต่ยังเป็นอุณหภูมิที่สูงเกินไปสำหรับการใช้งานเป็นหน้าต่างอัจฉริยะ เทคนิคในการลดอุณหภูมิมีหลายวิธี เช่น การแทนที่อะตอมของ V ด้วย W, Mo, Nb, Re หรือแทนที่ O ด้วย F เป็นต้น (Granqvist 1987)

จากงานวิจัยของ Suzuki และคณะ (2007) ได้สังเคราะห์อนุภาค $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ ระดับนาโนเพื่อผสมใน Poly lactose acid (PLA) ให้มีสมบัติเทอร์โมโครมิก การสังเคราะห์อนุภาคนาโนใช้วิธีการทางสารละลายเคมี (Chemical solution deposition) โดยการทาวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) มีความหนา 6 นาโนเมตรบนผิวอนุภาคซิลิกอน (SiO_2) ด้วยวิธีการ อนุภาค $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดประมาณ 57 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์พบว่าค่าการส่งผ่านคลื่นอินฟราเรด ของวัสดุผสม ($\text{VO}_2/\text{SiO}_2/\text{PLA}$) ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Kam และคณะ (2006) ได้สังเคราะห์ท่อนาโนวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยการให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนเฟส จากการวิเคราะห์พบว่าสมบัติเทอร์โมโครมิกเกิดในช่วงอุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าวาเนเดียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคที่มีลักษณะเป็นก้อน Guinneton และคณะ (2004) ได้ทำการศึกษาเพื่อหาแนวทางในการพัฒนาการควบคุมสมบัติเทอร์โมโครมิกจากการกระตุ้นด้วยรังสีอินฟราเรด โดยทาฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์ บนพื้นผิวซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะมอร์ฟัส ด้วย

วิธีการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) โดยเลือกภาวะที่ดีที่สุดในแต่ละตัวแปร ได้แก่ ความหนาของฟิล์ม อัตราส่วนของแก๊ส อุณหภูมิของพื้นผิว ทิศทางกระแสลม สเปกตรัมของแสงอินฟราเรดโดยปล่อยคลื่นแสงในช่วงกลางอินฟราเรด (Mid-IR) วัดค่าการส่งผ่าน การสะท้อน และการปลดปล่อยคลื่นแสงที่อุณหภูมิ 68 องศาเซลเซียส จากสมบัติที่ได้นำไปใช้ในการผลิตกระจกเปลี่ยนสี

Mlyuka และคณะ (2009) ศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกของฟิล์มหลายชั้นระหว่าง $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ โดยขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง ทดสอบการส่งผ่านแสงและการสะท้อนแสงที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียสและ 120 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ได้รับแสงที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส ส่วนการสะท้อนแสงจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การทำฟิล์มบางหลายชั้นด้วย $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ เพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมโครมิกให้กับฟิล์ม

Manning และคณะ (2005) ศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกของฟิล์มวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตน ด้วยใช้เทคนิคการผลิตฟิล์มความดันบรรยากาศไอสารเคมีสะสม (Atmospheric pressure chemical deposition : APCVD) อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา 550-650 องศาเซลเซียส เพื่อประยุกต์ใช้ในงานทากระจกหน้าต่างป้องกันรังสีอินฟราเรดและชั้นส่วนสำหรับจัดเก็บข้อมูล ศึกษาการเตรียมสารตั้งต้น 2 แบบ ได้แก่ VCl_4 , $[\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$, H_2O และ VOCl_3 , H_2O , WCl_3 จากการวิจัยพบว่าอุณหภูมิในการเกิดสมบัติเทอร์โมโครมิกลดลง 25 องศาเซลเซียสต่อ 1 เปอร์เซ็นต์ของทังสเตน การเจือทังสเตน 1.2 เปอร์เซ็นต์มีประสิทธิภาพในการลดการผ่านของรังสีอินฟราเรด 30 เปอร์เซ็นต์

จากงานวิจัยของ Jesse (1968) พบว่าโคบอลต์ พรอท และทองแดง มีสมบัติเทอร์โมโครมิกเกิดอุณหภูมิแทรนซิชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 อุณหภูมิในการเปลี่ยนสีของสารเทอร์โมโครมิก (Jesse et al., 1968)

Compound	Color change on heating	Transition Temperature (°C)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pink to blue	35
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Light green to yellow	155
Hgl	Yellow to orange red	54-82
Cul	Gray-tan to orange	60-62

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์ เมื่อเจือด้วยธาตุเหล็ก (Fe) จะมีสีเหลืองจาง แต่เมื่อกระตุ้นด้วยรังสียูวีจะเปลี่ยนสีชมพูน้ำตาลและจะกลับเป็นสีเดิมเมื่ออยู่ในที่มืด สำหรับสตรอนเทียมไททาเนต (SrTiO_3) เมื่อเจือด้วยธาตุเหล็ก จะเกิดการเปลี่ยนสีเนื่องจากมีเลเซอร์

สีที่เปลี่ยนไปจาก $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{5+}$ ส่วนแคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) จะเปลี่ยนเป็นสีแดงอ่อนจากสีขาวเมื่อได้รับแสง โดยเกิดจากการรีดักชันของ $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ (สีแดงอ่อน) การเจือโคบอลต์ออกไซด์ (Co_2O_3) ในผลึก $LiNbO_3:Fe$ พบว่าสามารถเพิ่มปรากฏการณ์โฟโตโครมิกของระบบ $LiNbO_3:Fe$ ได้ โดยเกิดจากอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะเคลื่อนย้ายจาก O^{2-} ไปที่ Fe^{3+} โดยตรงในขณะที่หลุมอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจาก O^- เข้าไปในแถบเวเลนซ์ และบางส่วนถูกกักไว้โดย Co^{2+} ซึ่งทำให้ผลึกทึบแสงในกระบวนการเปลี่ยนกลับ (Bleaching process) อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจาก Fe^{2+} ไปที่แถบนำไฟฟ้าโดยแสงสีเขียวและจับตัวกับหลุมอิเล็กตรอนที่ระดับ Co^{2+} (Yan et al., 2007)

Sai และคณะ (2007) ได้สังเคราะห์ฟิล์ม 2 ชั้นที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิกจากวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) และซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยการทาวานาเดียมไดออกไซด์ให้มีความหนา 120 นาโนเมตร บนวัสดุฐานซิลิกาที่เป็นอะมอร์ฟัสด้วยเทคนิคสปัตเตอริง (Reactive sputtering) หลังจากนั้นทาศีเรียมออกไซด์ (CeO_2) ในชั้นที่ 2 ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF radio-sputtering) งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการพัฒนากระบวนการฟิล์ม 2 ชั้นของ VO_2-CeO_2 ให้มีสมบัติทางด้านแสง จากสมบัติของวานาเดียมไดออกไซด์ การเกิดสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิ 68 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงระหว่างสมบัติการเป็นโลหะกับฉนวน (Metal-insulator transition) เมื่อถูกกระตุ้นในช่วงความยาวคลื่นของรังสีอินฟราเรด วิเคราะห์ฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ด้วย XRD, AFM และ FTIR ในช่วงรังสีอินฟราเรดมีความยาวคลื่นมากกว่า 10 ไมครอน จากการวิจัยพบว่าสมบัติทางแสง เช่น การสะท้อน และการแผ่รังสี ขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์มไม่เกิน 160 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบการส่องผ่านของแสงที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และ 100 องศาเซลเซียส พบว่าการส่องผ่านของแสงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

1.1.2) สารเทอร์โมโครมิกชนิดอื่นๆ Kuroda และคณะ (1992) ได้ศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกของ $SrMnO_3$ พบว่าสามารถเปลี่ยนสีจากสีเทาหรือสีเขียวเป็นสีแดง ณ อุณหภูมิ -130 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับสารเทอร์โมโครมิกโดยทั่วไป งานวิจัยของ Navinson (1991) พบว่า ซิลเวอร์เตตระไอโอดอเมอร์คิวเรต (Silver tetraiodomercurate, TIM) ซึ่งผสมกันระหว่างซิลเวอร์ไอโอดอไซด์ (Silver iodide) และเมอร์คิวริกไอโอดอไซด์ (Mercuric iodide) มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองที่อุณหภูมิห้อง เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส ขึ้นไปจะเปลี่ยนเป็นสีแดงและสีส้ม เมื่อลดอุณหภูมิลง ณ อุณหภูมิห้อง TIM จะเปลี่ยนสีกลับมาเป็นสีเหลืองดั้งเดิม คอปเปอร์เตตระไอโอดอเมอร์คิวเรต (Copper tetraiodomercurate, TIM) มีลักษณะเป็นผงสีแดง ณ อุณหภูมิห้องและเริ่มเปลี่ยนสีเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกของสารชนิดอื่นๆ ได้แก่ ทองคำ, ทาลเลียม, อินเดียม, ลิเทียม, แคดเมียม และตะกั่ว ดังแสดงในตารางที่ 2.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ทองแดง, เงินและแทลเลียม มีสมบัติเป็นสารเทอร์โมโครมิก

ตารางที่ 2.8 การเปลี่ยนสีในสารเทอร์โมโครมิกเตตระไอโอโดเมอร์คิวเรต (Tetra iodomercurates, TIMS) (Novinson, 1991)

Number	Compound Name	Color change	
		Low Temperature	High Temperature
1	silver mercury iodide	yellow (25°C)	red-orange (50°C)
2	copper mercury iodide	orange (25°C)	red (70°C)
3	Thallium mercury iodide	yellow (25°C)	orange (140°C)
4	Cadmium mercury iodide	orange (25°C)	red (120°C)
5	Lead mercury iodide	orange (25°C)	red (150°C)

1.1.2) **วัสดุเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิปานกลาง-สูง (>100 องศาเซลเซียส)** วัสดุที่เกิดสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิสูงมีหลายชนิด เช่น โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ (MoO_3) จากการศึกษาของ He และ YaO (2003) พบว่า โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เป็นสารตัวกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap energy; E_g) ที่กว้าง โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาวหรือสีเทา เปลี่ยนเป็นสีฟ้าเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้น โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) อยู่ในรูปออร์โธโรมบิก (Orthorhombic structure, α -phase) หรือ โมโนคลินิก (β -phase) ฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เป็นอะมอร์ฟัสซึ่งมีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกมีสมบัติการเปลี่ยนสีได้ดีกว่าฟิล์มที่เป็นผลึกหรือผลึกเดี่ยว

Quevedo และคณะ (2000) ได้ศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกและโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ในรูปอะมอร์ฟัสซึ่งเตรียมด้วยวิธีการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน (Thermal evaporation) โดยการทาผงโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ บน glass และ glass/CdS ใช้แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นตัวพาประจุไปกระตุ้นปฏิกิริยาทำให้เกิดการเปลี่ยนสี จากการศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า การใช้แคดเมียมซัลไฟด์ในโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ มีผลต่อสมบัติโฟโตโครมิกมากกว่าเทอร์โมโครมิก

Tomás และคณะ (2009) ได้ศึกษาสมบัติโฟโตโครมิกและเทอร์โมโครมิกของฟิล์มโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ที่เจือด้วยซิงก์เซเลไนด์ (ZnSe) โดยการทาฟิล์มบนแผ่นกระจก ด้วยวิธีการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน (Thermal evaporation) จากผงผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ และซิงก์เซเลไนด์ ทดสอบสมบัติเทอร์โมโครมิกด้วยการนำไปอบด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 23-225 องศาเซลเซียส จากการศึกษาทดลองพบว่าการเจือซิงก์เซเลไนด์ 5 โมลเปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดสมบัติเทอร์

โมโครมิกที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วง 23-125 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ที่ปราศจากการเจือด้วยซิงก์เฮไลด์ ซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิกในช่วงอุณหภูมิ 125-225 องศาเซลเซียส

บิสมัทวานาเดต (BiVO_4) จากการศึกษาของ Liu และคณะ (2003) พบว่าบิสมัทวานาเดต (BiVO_4) เป็นเม็ดสีที่ให้สีเหลือง ใช้ผลิตเป็นสีแทนตะกั่วและแคดเมียม เนื่องจากไม่เป็นพิษ ระบบผลึกของบิสมัทวานาเดต ที่ได้จากการสังเคราะห์มี 3 รูปแบบ ได้แก่ โมโนคลินิกแบบเฟอร์กูโซนิต (Monoclinic fergusonite), เตตระโกนอลชนิดชีไลต์ (Tetragonal scheelite-type) และเตตระโกนอลชนิดเซอร์คอน (Tetragonal zircon) ที่อุณหภูมิ 255 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกระหว่างโมโนคลินิก (Monoclinic) และเตตระโกนอลชนิดชีไลต์ (Tetragonal scheelite) กลับไปกลับมา การเปลี่ยนแปลงเฟสนี้นำไปสู่พฤติกรรมเทอร์โมโครมิก

Long และคณะ (2006) ได้ศึกษาการเตรียมบิสมัทวานาเดต โดยวิธีการเปียกชุ่ม (Impregnation methods) ผลิตสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N) และพี (P) พบว่ามีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อเผาที่ 300 องศาเซลเซียส โดยมีปริมาณ 0.8 เปอร์เซ็นต์โมล มี 2 แนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง (Photocatalysts) ได้แก่ การปรับปรุงผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ เลือกใช้วัสดุที่มีสมบัติเป็นเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (Photocatalysts) ที่ดี บิสมัทวานาเดตที่มีโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก (Monoclinic scheelite) จะมีสมบัติเป็นโฟโตคะตะไลติกที่ดี การสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต มีหลายวิธี เช่น กระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง (Solid-state reaction) กระบวนการตกตะกอนจากสารละลาย (Solution precipitation processes), กระบวนการสลายโลหะอินทรีย์ (Metal organic decomposition), ไฮโดรเทอร์มอล (Surfactant-assisted hydrothermal treatment), โซโนเคมี (Sonochemical method)

นอกจากนี้ มีสารเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส เช่น Karl Osterried และคณะ (1997) ศึกษาวัสดุผสมระหว่างพอลิเมอร์และสารอนินทรีย์ ได้แก่ อลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3), แคสซิเทอไรต์ (SnO_3), เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), แคลเซียมออกไซด์ (CaO), ซิลิกา (SiO_2), ซิงก์ออกไซด์ (ZnO), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO), แบเรียมออกไซด์ (BaSO_4) เพื่อผลิตเป็นสารเทอร์โมโครมิกที่ใช้ทำเป็นสีทาแก้ว ส่วนผสมในเครื่องสำอาง หมึกพิมพ์ สี ย้อมผม เป็นต้น

จากการศึกษาสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุผสมได้แก่ พอลิยูรีเทน (Polyurethane), พอลิโพรพิลีนไกลคอล (Polypropylene glycol) และ พอลิโพรพิลีน (Polypropylene glycol) เติมสารเจือ PANI, ไอออน(III)ออกไซด์ (Fe_2O_3) และ (Pb_2O_3) พบว่าไปการนำความร้อนโดยทั่วเกิดที่อุณหภูมิ 50-120 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Fe_2O_3 และ Pb_2O_3 มีสมบัติการสะท้อนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-2500 นาโนเมตร

Pongkrapan และคณะ (2011) ได้เตรียมแก้วโซดาไลม์ (Soda-based glass) จากควอทซ์ (Quartz sands) ซึ่งได้จากกระบวนการลอยแร่เฟลด์สปาร์ (Feldspar floatation) โดยการเติมสารเจือ Fe_2O_3 ในปริมาณ 0.1-10.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าประสิทธิภาพในการสะท้อนรังสีเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Fe_2O_3 นอกจากนี้แก้วจะเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีน้ำตาลแดง

Ritzer และคณะ (1997) ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาต่อเสถียรภาพของซิลเวอร์ (Ag) ในแก้วซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 40-170 องศาเซลเซียส เป็นการทำให้แก้วเปลี่ยนเป็นทึบแสงเร็ว แต่เมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียส จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น และพบว่าโซเดียมซิลิเกตที่เติมลงไปจะไปหน่วงการเปลี่ยนเป็นสีเข้ม เช่นเดียวกับแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งหน่วงมากกว่า ในขณะที่ลิเทียมออกไซด์ (Li_2O) ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีใดๆ ได้ศึกษาถึงระบบที่คล้ายๆ กันโดยการเตรียมที่คล้ายกันเพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ด้านเคมี (SERS chemical sensor)

สำหรับระบบอื่นๆ ที่มีการศึกษากันได้แก่ อนุภาค Cu-halide (Krititz et al., 1998) ในแก้วโซเดียมอะลูมิโบโรซิลิเกตที่เจือด้วยโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) พบว่าปริมาณโพแทสเซียมโบรไมด์ มีผลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของระบบ

จาก U.S. Pat. No. 3,781,522 ศึกษาสมบัติเทอร์โมโครมิกของ (PbO.PbCrO_4) ในปริมาณ 1-10% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสีอยู่ในช่วง 20-532 องศาเซลเซียส เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลแดง (Balderson, 1991) ดังแสดงในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 สมบัติเทอร์โมโครมิกของ (PbO.PbCrO_4)

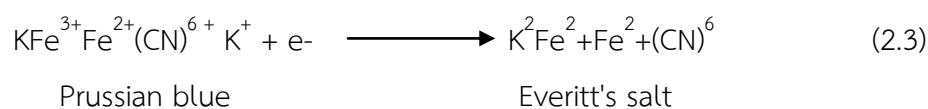
Temperature	20°C	194°C	284°C	373°C	450°C	532°C
Colour	Pale Yellow	Mustard Yellow	Yellow Orange	Reddish Yellow	Reddish Orange	Reddish Brown

จาก U.S. Pat. No. 3,781,522 ศึกษาสมบัติของสารเทอร์โมโครมิกของซึ่งประกอบด้วยโพแทสเซียมโบรไมด์ (Cd) 0.5-2 เปอร์เซ็นต์ ซีลีเนียม (Se) 0.5-2 เปอร์เซ็นต์ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) 0-7 เปอร์เซ็นต์เกิดการเปลี่ยนสีในช่วงอุณหภูมิ 20-450 องศาเซลเซียส เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีแดงส้ม (Balderson, 1991) ดังแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 สมบัติของสารเทอร์โมโครมิกของของสารประกอบ แคดเมียม ซีลีเนียม ซิงค์ออกไซด์ (Cd-Se-ZnO) (Balderson, 1991)

Temperature	20°C	130°C	230°C	450°C
Colour	bright yellow	mustard yellow	bright orange	red-orange

นอกจากนี้มีการใช้สารตัวเจืออื่นๆ เพื่อลดอุณหภูมิของการเกิดเทอร์โมโครมิก เช่น โลหะออกไซด์ใช้เจือในปริมาณน้อย ตัวอย่างกลไกทางปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีรูปสารประกอบเชิงซ้อน เหล็ก (Fe), โพแทสเซียม (K), ไซยาไนด์ (CN)



จากปฏิกิริยา สีน้ำเงิน (Prussian blue) ถูกออกซิไดซ์ Fe^{2+} เปลี่ยนเป็น Fe^{3+} ซึ่งมีสี Everitt's salt การเกิดออกซิเดชันทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับมาเป็นน้ำตาล-ทอง (Golden-brown) สารที่ให้สีน้ำเงิน (Prussian blue) ตัวอื่นๆ ได้แก่ รูทีเนียม (Ruthenium), ออสเมียม (Osmium), นิกเกิล (Nickel) และ คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Copper hexacyanoferrate) สารเทอร์โมโครมิกในรูปสารประกอบเชิงซ้อนตัวอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 การเปลี่ยนสีของสารเทอร์โมโครมิกชนิดอินทรีย์

(<http://www.globalspec.com/reference/51422/203279/3-2-inorganic-pigments>, 5 มีนาคม 2554)

Inorganic pigment	Colour change	Temperature (°C)
Ni(NH ₄) ₂ PO ₄ ·6H ₂ O	light green ----> grey	~120
Cu(CNS) ₂ ·2-pyridine	green ----> yellow	~135

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิกโดยการเติมสารเจือเพื่อลดอุณหภูมิทรานซิชันและนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นเม็ดสีผสมในสีทาอาคารเพิ่มประสิทธิภาพในการสะท้อนความร้อน ลดปริมาณรังสีอินฟราเรดที่จะเข้าไปในอาคารส่งผลให้อุณหภูมิภายในอาคารลดลงเป็นแนวทางในการประหยัดพลังงานไฟฟ้าจากเครื่องปรับอากาศ

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีวิจัย

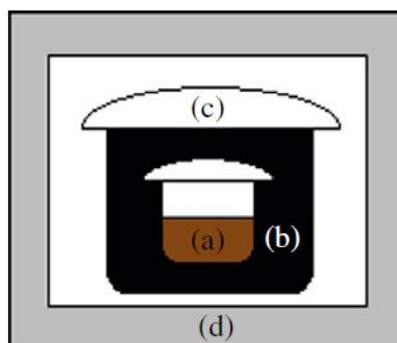
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิก แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ การสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือ การทดสอบความร้อนจากการผสมผงวานาเดียมในสีทาบ้าน เริ่มต้นด้วยการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน เปรียบเทียบการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปและบรรยากาศรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อนำฟิล์มไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะพบวานาเดียมปรากฏอยู่ในรูปวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) แทนที่จะเกิดเฟส (VO_2) โมโนคลินิก เนื่องจากถูกรีดิวซ์ได้ง่ายจึงได้มีการปรับปรุงโดยการเคลือบผิวด้วยซิลิกาเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน เมื่อนำผงไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะพบวานาเดียมไดออกไซด์อยู่ในเฟสอื่นเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงมีการปรับเปลี่ยนมาใช้กระบวนการเตรียมเป็นสารละลายในการสังเคราะห์ แล้วนำไปอบให้แห้งด้วยเตาไมโครเวฟที่มีกำลัง 180-900 วัตต์ หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน จากกระบวนการนี้สามารถสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่มีสมบัติเทอร์โมโครมิก มีอุณหภูมิทรานซิชันประมาณ 68 องศาเซลเซียส ทำการลดอุณหภูมิทรานซิชันโดยการเติมสารเจือโมลิบดีนัมและทังสแตน นำไปอบให้แห้งด้วยเตาไมโครเวฟที่มีกำลัง 300 วัตต์และนำผงวานาเดียมไดออกไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในสภาวะแก๊สไนโตรเจน โดยการเผาซ้ำ 2 ครั้ง จากการทดลองพบว่าผงวานาเดียมที่สังเคราะห์ได้มีอุณหภูมิทรานซิชันประมาณ 40-45 องศาเซลเซียส นำผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือไปผสมในสีทาอาคารทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยการทาสีบนแผ่นปูนซีเมนต์ให้ความร้อนที่แผ่นปูนซีเมนต์วัดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิโดยการวัดอุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของแผ่นปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องทดลอง

3.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน

เตรียมโดยใช้ไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ (Hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (99% Sigma-Aldrich) 0.25 โมลาร์ จำนวน 1.737 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้ 10 ด้วยไฮดรอกซิลามีน (Hydroxylamine, NH_2OH) 1 โมลาร์ จำนวน 40-45 มิลลิลิตร นำแอมโมเนียมเมตาวานาเดต (Ammonium metavanadate, NH_4VO_3) (99.5 % Ajax) 0.25 โมลาร์ จำนวน 2.925 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้ 4 ด้วยกรด

ไฮโดรคลอริก (HCl) 1 โมลาร์ จำนวน 14-15 มิลลิลิตร หยดสารละลายไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ในสารละลาย แอมโมเนียมเมตาเวเนเดต โดยปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 4 ± 0.2 สารละลายจะกลายเป็นเหลือง-ดำ หยดสารละลายไฮดรอกซิลามีน 1 โมลาร์ เพื่อให้ตกตะกอนทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง นำไปกรองด้วยกระดาษกรอง ล้างผงตะกอนด้วยเอทานอล นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำผงที่ได้ไปเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเปรียบเทียบการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปและบรรยากาศรีดิวซ์

การเผาในบรรยากาศรีดิวซ์ จากรูปที่ 3.1 แสดงการเผาในบรรยากาศรีดิวซ์ โดยนำผงตัวอย่าง (a) ใส่ในถ้วยครุชเชิลพร้อมปิดฝา นำไปใส่ในเตา (c) ซึ่งภายในบรรจุผงรีดิวซ์ปกคลุมถ้วยครุชเชิลที่ใส่สาร ในการทดลองนี้ใช้ผงเขม่าดำ (Carbon black) ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (b) หลังจากนั้นนำเตาพร้อมฝาปิดไปเผาในเตาเผา (d) ที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.1 การเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ (Chand et al., 2011)
(a) ผงตัวอย่างที่ต้องการเผา (b) ตัวรีดิวซ์ (c) เตาใส่ตัวอย่าง (d) เตาเผา

3.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ทาทาลิกด้วยวิธีการตกตะกอน

ส่วนที่ 1 เตรียมโดยใช้ไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ 0.25 โมลาร์ จำนวน 1.737 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้ 10 ด้วยไฮดรอกซิลามีน 1 โมลาร์ จำนวน 40-45 มิลลิลิตร นำแอมโมเนียมเมตาเวเนเดต 0.25 โมลาร์ จำนวน 2.925 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ปรับ pH ให้ได้ 4 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ จำนวน 14-15 มิลลิลิตร หยดสารละลายไฮดรอกซิลามีนไฮโดรคลอไรด์ในสารละลายแอมโมเนียมเมตาเวเนเดต โดยปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 4 ± 0.2 สารละลายจะกลายเป็นเหลือง-ดำ หยดสารละลายไฮดรอกซิลามีน 1 โมลาร์ เพื่อให้ตกตะกอน

ส่วนที่ 2 ผสมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, TEOS) กับเอทานอลในสัดส่วน 3:40 มิลลิลิตร ผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) กับน้ำกลั่นในสัดส่วน 2:1 มิลลิลิตร นำสารละลายจากส่วนที่ 1 และ ส่วนที่ 2 มาผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำสารละลายที่เตรียมได้มากรอง และนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปทดสอบการเปลี่ยนสีโดยนำไปอบที่อุณหภูมิ 80-180 องศาเซลเซียส นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย

เตรียมสารละลายกรดออกซาลิก (99.5 %, Ajax) และแอมโมเนียมเมตาวานาเดต (NH_4VO_3) ในอัตราส่วนต่างๆ โดยละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีฟ้า นำสารละลายที่ได้ไปอบให้แห้ง โดยใช้ตู้อบธรรมดา (Oven) ที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับการใช้คลื่นความร้อนจากไมโครเวฟ 180-900 วัตต์ ผงที่ได้จากการอบให้แห้งนำไปเผาที่อุณหภูมิ 300-700 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไนโตรเจน โดยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที

3.4 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยสารเจือ โมลิบดีนัมและทังสเตน

ชั่งน้ำหนักแอมโมเนียมเมตาวานาเดต ปริมาณ 0.5 กรัม ผสมใน น้ำกลั่นปริมาตร 50 มิลลิลิตร นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งแอมโมเนียมเมตาวานาเดตละลายหมด หลังจากนั้นเติมสารเจือแอมโมเนียมโมลิบเดต (Ammonium molybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมพาราทังสเตต (Ammonium paratungstate, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6\cdot x\text{H}_2\text{O}$) ในปริมาณต่างๆ กวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที เมื่อสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นเติมกรดออกซาลิกที่ปริมาณต่างๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีฟ้า-เขียว นำสารละลายที่ได้ไปอบให้แห้งโดยใช้พลังงานความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟที่พลังงาน 600 วัตต์ นำผงที่ได้จากการอบไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที

3.5 การตรวจสอบคุณลักษณะของผงวานาเดียมไดออกไซด์

3.5.1 การวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometry, XRD) ใช้วิเคราะห์ชนิดของสารประกอบ โครงสร้างผลึกของเฟสและหาขนาดผลึกของตัวอย่างด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังสมการที่ (3.1)

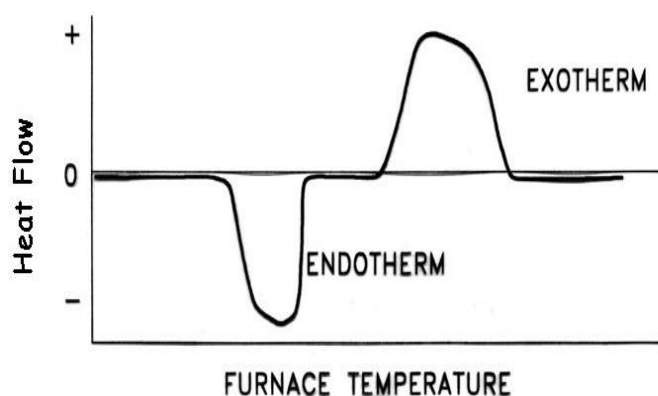
$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ	t	คือ	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ นาโนเมตร)
	β	คือ	ความกว้างของสเปกตรัมตรงจุดที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูง สูงสุด (เรเดียน)
	θ	คือ	มุมสะท้อน (องศา)

จากการวิเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์พบว่าข้อมูลที่ได้ สามารถนำมาใช้ในการหาปริมาณและขนาดของผลึก ซึ่งการเลี้ยวเบนมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีมาตกกระทบภายในอะตอมของของธาตุ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวาเนเดียมในรูปออกไซด์แต่ละชนิดจะมีลักษณะที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงวาเนเดียมไดออกไซด์ ความเข้มของพีคสูงสุดที่เกิดในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถนำมาเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน JCPDS (Joint committee on powder diffraction standard) เพื่อเปรียบเทียบเฟสที่เกิดขึ้น

3.5.2 การทดสอบทางความร้อนโดยวิธี (Differential scanning calorimeter, DSC)

เครื่องมือ DSC ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของพลังงานความร้อน เนื่องจากการดูดหรือคายพลังงาน เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น (Endothermic or exothermic processes) จากรูปที่ 3.2 กลไกนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ค่าต่างๆได้ เช่น การเปลี่ยนเฟสและโครงสร้างผลึก กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน และปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของความร้อนและน้ำหนักกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปโดยเปรียบเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน จากการทดลองสามารถวิเคราะห์หาอุณหภูมิแทรนซิชันของวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปถึงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เมื่อวาเนเดียมไดออกไซด์ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิแทรนซิชันจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโมนอกลิคกลายเป็นเฟสเตตระโกนอลและเมื่อลดอุณหภูมิลงมาพบว่าวาเนเดียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนเฟสกลับมาเป็นเฟสโมนอกลิคดังเดิม



รูปที่ 3.2 การเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารเนื่องจากกระบวนการดูดหรือคายความร้อน

(<http://glass.dss.go.th/publication/country/ArtC-5.pdf>)

3.5.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนด้วย (Differential thermal analysis, DTA)

DTA ใช้ในการวิเคราะห์ความร้อนของวัสดุ ตรวจสอบมวลของตัวอย่างเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ หลักการทำงานโดยเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยควบคุมให้ตัวอย่างและสารอ้างอิงอยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน การเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (Endothermic) เกิดขึ้นเมื่อตัวอย่างมีอุณหภูมิต่ำกว่าสารอ้างอิง ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (Exothermic) จะเกิดขึ้นเมื่อตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิง ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงเฟส (Phase transition) หรือ การเกิดปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical reaction) DSC สามารถใช้หาชนิดของวัสดุ ความบริสุทธิ์ของสาร การเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิต่างๆ นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์สามารถบอกได้ว่าในแต่ละช่วงอุณหภูมิเกิดปรากฏการณ์ใดขึ้น จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปวิเคราะห์อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเวเนเดียมไดออกไซด์เพื่อให้เกิดโครงสร้างผลึกโมนอกลิติก

3.5.4 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้อธิบายหรือวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัตถุ เนื่องจากให้ภาพที่มีความละเอียดสูง กำลังขยาย 100,000 เท่า สามารถเห็นวัตถุที่มีขนาดละเอียด 2-5 นาโนเมตร ภาพที่ได้จะมีความคมชัด มีมิติ จากการทดลองนี้ใช้ในการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคของเวเนเดียมไดออกไซด์โดยเปรียบเทียบอนุภาคที่ได้จากคำนวณด้วยสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation)

3.5.5 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านใช้ศึกษาตัวอย่างที่บาง เพื่อให้ลำแสงอิเล็กตรอนทะลุผ่านไปได้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน มีความละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ โดยมีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร จากการทดลองนี้สามารถวิเคราะห์หาขนาดและระนาบผลึกของวาเนเดียมไดออกไซด์ในระดับนาโนเมตร

3.5.6 การวิเคราะห์โดยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectrometer (EDX)

เป็นเครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้านเอกซ์เรย์สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ ธาตุคาร์บอนถึงธาตุยูเรเนียม นำไปทดสอบได้ทั้งของแข็ง ของเหลวหรือเป็นผง สามารถวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณได้ตั้งแต่ธาตุโซเดียมจนถึงธาตุยูเรเนียม หลักการของเทคนิคนี้คือให้รังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่างส่งผลให้อิเล็กตรอนชั้นในสุดหลุดออกไป โดยอิเล็กตรอนในชั้นถัดมาจะเข้ามาแทนที่และปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ โดยสามารถวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ออกมาได้ 2 แบบ เปอร์เซ็นต์ธาตุของแต่ละตัวและเปอร์เซ็นต์ธาตุที่อยู่ในรูปออกไซด์ ในการทดลองนี้ใช้เทคนิค EDX เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณสารเจือในวาเนเดียมไดออกไซด์

3.5.7 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transforms infrared spectroscopy, FTIR)

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการในระดับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลวหรือแก๊ส โดยศึกษาการสั่นและการหมุนของโมเลกุลอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ $12,800-10$ เซนติเมตร⁻¹ หรือ ความยาวคลื่น 0.78-1000 ไมครอน การสั่นและหมุนของโมเลกุลจะเกิดขึ้นเมื่อรังสีอินฟราเรดกระตุ้นทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน เกิดการดูดกลืนแสงทำให้โมเลกุลถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นไปสู่สถานะเร้า แต่ละหมู่ฟังก์ชันจะมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นแตกต่างกันทำให้สามารถหาหมู่ฟังก์ชันของสารได้ จากงานวิจัยนี้ได้ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของวาเนเดียมไดออกไซด์เพื่อตรวจสอบในเชิงคุณภาพและยืนยันสูตรโครงสร้างของวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยการเปรียบเทียบสเปกตรัมของสารมาตรฐานกับตัวอย่างที่วัดในสถานะเดียวกันและศึกษาสมบัติทางแสงในช่วงรังสีอินฟราเรด

3.5.8 การวิเคราะห์โดยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

เทคนิค XPS ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณของตัวอย่าง โดยให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ ได้แก่ ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงทางเคมี ชนิดของพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้หลายชนิด ได้แก่ สารประกอบอินทรีย์ อนินทรีย์ โลหะผสม พอลิเมอร์ เซรามิก และสารทาสี สำหรับการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของฟิล์มสังเคราะห์ โดยวิเคราะห์จากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจากสารตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ได้นำมาวิเคราะห์เพื่อศึกษาชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีของ ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือ

3.5.9 การทดสอบค่าสภาพการนำไฟฟ้า (Conductivity)

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาพการนำไฟฟ้าของผงวานาเดียมไดออกไซด์ โดยอัดผงตัวอย่างเป็นแผ่นกลม ความหนา 1 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร นำมาดำเนินการวัดด้วยเครื่อง LCR Meter ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยใช้ความถี่ในการวัดเท่ากับ 1 กิโลเฮิรตซ์ 1000 มิลลิโวลต์ หลังจากนั้นก็นำมาคำนวณหาค่าสภาพการนำไฟฟ้าตามสมการที่ (3.3)

$$\sigma = \frac{Gl}{A} \quad (3.3)$$

เมื่อ	σ	คือ	สภาพการนำไฟฟ้า	(ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)
	G	คือ	ความนำไฟฟ้า	(ไมโครซีเมนส์)
	l	คือ	ความหนาของชิ้นงาน	(เซนติเมตร)
	A	คือ	พื้นที่ของชิ้นงาน	(ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.3 เครื่องมือทดสอบสภาพการนำไฟฟ้า

3.6 การทดสอบสมบัติเทอร์โมโครมิก

การศึกษาการลดความร้อนของอาคารโดยการผสมสารเทอร์โมโครมิกในสีทาอาคารเพื่อเปรียบเทียบกับสีทาอาคารทั่วไป จากการทดลองนี้ได้นำผงวาเนเดียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ที่ปริมาณต่างๆมาผสมกับสีทาอาคาร เพื่อทดสอบสมบัติการสะท้อนความร้อน หลังจากนั้นนำไปทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ซึ่งมีขนาด 10x10 เซนติเมตรและมีความหนา 0.5, 1 และ 1.5 เซนติเมตร โดยทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้น ให้พลังงานความร้อน 100 วัตต์ที่แผ่นปูนซีเมนต์ วัดอุณหภูมิผิวด้านนอก-ในของแผ่นปูนซีเมนต์โดยสร้างกล่องจำลองซึ่งเป็นชุดทดสอบทางความร้อนกล่องจำลองมีขนาด 40x60x40 เซนติเมตรมีช่องสำหรับใส่ตัวอย่างขนาด 10x10 เซนติเมตรและทำการวัดอุณหภูมิบริเวณผิวด้านนอก-ในของแผ่นปูนซีเมนต์และภายในกล่อง ในการทดสอบสมบัติเทอร์โมโครมิกสามารถแบ่งการทดลองออกได้เป็น 2 ส่วนได้แก่

ส่วนที่ 1 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่

- (1) อิทธิพลของโทนสี (สีขาว สีครีมและสีเทา)
- (2) จำนวนชั้นของการทาสี 1 ชั้น และ 2 ชั้น
- (3) ความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์ 0.5, 1.0 และ 1.5 เซนติเมตร
- (4) ปริมาณของการผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0, 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากตัวแปรต่าง สามารถออกแบบชุดการทดลองได้ดังตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 4.1 ศึกษาอิทธิพลระหว่างความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์กับการทาสีรองพื้น

	Thickness (cm)		
	0.5	1.0	1.5
No primer	✓	✓	✓
Primer	✓	✓	✓

ตารางที่ 4.2 ศึกษาอิทธิพลระหว่างความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์ จำนวนชั้นของการทาสีรองพื้น ระดับสี และปริมาณผงวาเนเดียมไดออกไซด์

Colour	VO ₂ (% wt)	1 Layer			2 Layers		
		Thickness (cm)			Thickness (cm)		
		0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
White	0	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cream	0	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.5	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Grey	0	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0.5	✓	✓	✓	✓	✓	✓

ส่วนที่ 2 ศึกษาการผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณที่สูงขึ้น 0.5, 1.5 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการควบคุมภาวะคงที่ ได้แก่ ใช้แผ่นปูนซีเมนต์ขนาด 10x10 เซนติเมตร หนา 1.5 เซนติเมตร ทาสีรองพื้น 1 ชั้น โดยผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ในสีขาว ทาสีจำนวน 2 ชั้น การทดลองสามารถออกแบบได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 4.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ผสมในสี

Colour	VO ₂ (% wt)	2 Layer
		Thickness 1.5 (cm)
Uncoated		✓
White	0	✓
	0.5	✓
	1.5	✓
	3	✓

3.6.1 ขั้นตอนการทดสอบ

- 1) เตรียมแผ่นปูนซีเมนต์รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส กว้าง 10 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตรหนา 0.5, 1.0 และ 1.5 เซนติเมตร
- 2) ผสมน้ำ 2 มิลลิลิตร สีทาบ้าน 10 กรัม และผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.01, 0.05, 0.15 และ 0.3 กรัม กวนด้วยใบพัดโดยใช้ความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที
- 3) ทาพื้นปูนซีเมนต์ด้วยสีรองพื้น 1 รอบ ผึ่งให้แห้ง
- 4) ทาสีบนแผ่นปูนซีเมนต์โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ปริมาณผงวาเนเดียมไดออกไซด์ โทนสี (สีขาว สีไข่ไก่ สีเทา) จำนวนชั้นของการทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้น ความหนาของแผ่นปูนซีเมนต์
- 5) นำไปทดสอบด้วยชุดทดสอบความร้อน ดังในรูปที่ 3.4 (b) แสดงลักษณะภายนอกและภายในของกล่องชุดทดสอบซึ่งประกอบด้วย

หมายเลข (1) ใช้หลอดไฟ 100 วัตต์ เป็นแหล่งให้ความร้อน

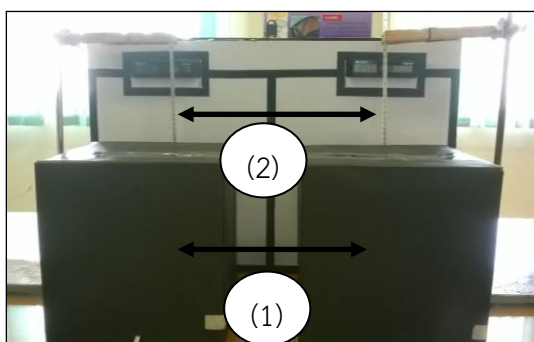
หมายเลข (2) เทอร์มอมิเตอร์วัดผิวด้านนอกของชิ้นงาน

หมายเลข (3) เทอร์มอมิเตอร์วัดผิวด้านในของชิ้นงาน

หลอดไฟวางห่างจากปูนซีเมนต์เป็นระยะ 10 เซนติเมตร ให้ความร้อนเป็นเวลา 60 นาที บันทึกอุณหภูมิทุก 5 นาที หลังจากนั้นปิดแหล่งให้ความร้อนบันทึกอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทุก 5 นาที เป็นเวลา 60 นาที ปิดหลอดไฟแหล่งให้ความร้อน บันทึกอุณหภูมิที่ลดลงทุก 5 นาที เป็นเวลา 60 นาที อุณหภูมิที่ต้องบันทึก ได้แก่ อุณหภูมิที่ผิวด้านนอก ผิวด้านในของแผ่นปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในกล่องทดลอง แต่ละตัวอย่างทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง



(a)กล่องขนาด 0.40 × 0.60 × 0.40 เมตร



(b)ภาพด้านนอก



(c)ภาพด้านใน
รูปที่ 3.4 ชุดทดสอบความร้อน

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในการทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือให้มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกซึ่งมีสมบัติเทอร์โมโครมิก สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงและสะท้อนความร้อน กระบวนการในการศึกษาแบ่งได้ 3 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลายและกระบวนการทดสอบประสิทธิภาพของเม็ดสีเทอร์โมโครมิกวานาเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนเริ่มด้วยการเตรียมเป็นสารละลาย ปรับ pH จนสารละลายตกตะกอน นำผงไปเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปเปรียบเทียบกับ การเผาในบรรยากาศรีดิวซ์พบว่าวานาเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) เพื่อป้องกันการเกิดรีดิวซ์จึงทำการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ท่าซิเลียและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศทั่วไปเปรียบเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปจะปรากฏเป็นวานาเดียมไดออกไซด์ (Paramontroseite) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นออโทรมบิกซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีส้มเมื่อได้รับอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ส่วนวานาเดียมไดออกไซด์ที่เผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจะปรากฏเป็นโครงสร้างของ V_6O_{13} เนื่องจากการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการนี้ไม่ปรากฏโครงสร้างโมโนคลินิกดังนั้นจึงมีการปรับเปลี่ยนมาใช้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน

กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย ใช้แอมโมเนียมเมตาวานาเดตเป็นสารตั้งต้น กรดออกซาลิกทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ศึกษาปริมาณสัดส่วนแอมโมเนียมเมตาวานาเดตและกรดออกซาลิก หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเปรียบเทียบกับการใช้พลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ 180-900 วัตต์ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากกระบวนการนี้พบว่าการใช้อัตราส่วนโมลของแอมโมเนียมเมตาวานาเดตและกรดออกซาลิกเท่ากับ 2:2.8 อบไอน้ำด้วยพลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ 300 วัตต์ เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นโมโนคลินิกที่มีอุณหภูมิทรานซิชัน 68-70 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงเลือกกระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย สำหรับการศึกษาดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

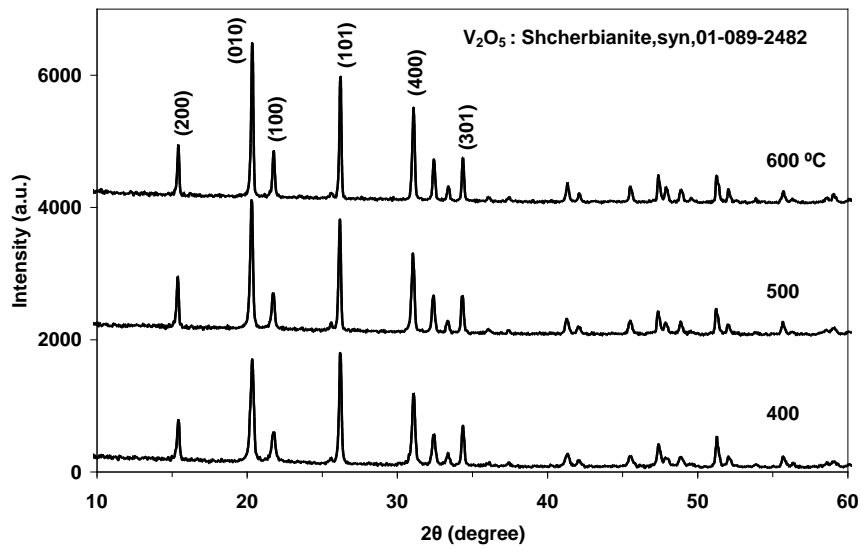
ต่อมาได้ศึกษาการลดอุณหภูมิแทรนซิชันของวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยการเจือโมลิบดีนัมและทังสเทน โดยศึกษาการเจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 3-21 เปอร์เซ็นต์อะตอม และทังสเทนในปริมาณ 0.025, 0.05, 0.10, 0.30, 0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม พบว่าการเจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม โดยใช้ แอมโมเนียมเมตาวาเนเดตและกรดออกซาลิกในอัตราส่วนโมล 2:2.8 อบให้แห้งด้วยพลังงานความร้อนจากไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยใช้ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการเผาซ้ำ 2 ครั้ง (2 steps) สามารถลดอุณหภูมิแทรนซิชันลงมาที่อุณหภูมิ 43.18 องศาเซลเซียส นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ในสีทาอาคารแล้วนำไปทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ให้ความร้อนที่ผิว วัดอุณหภูมิผิวนอกและผิวในของแผ่นปูนซีเมนต์

4.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน

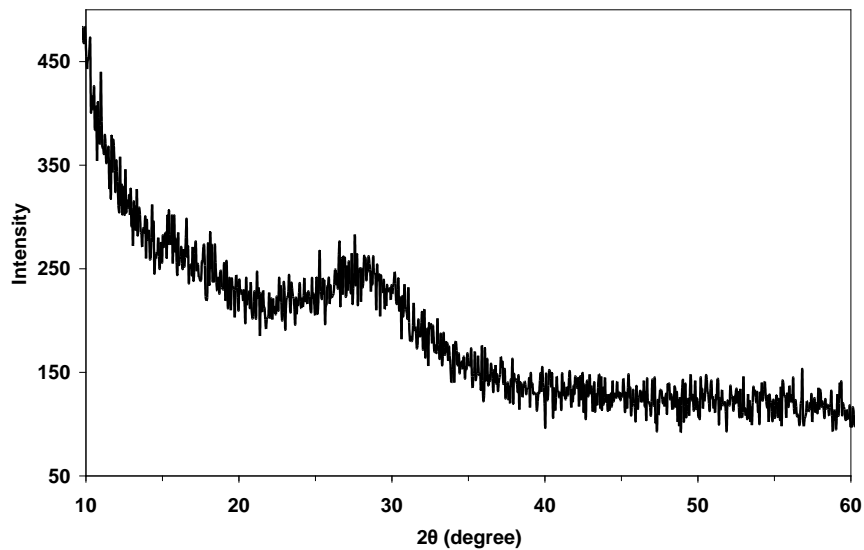
สิ่งที่ศึกษาในการทดลอง :

บรรยากาศทั่วไป			บรรยากาศรีดิวซ์		
อุณหภูมิในการเผา (°C)			อุณหภูมิในการเผา (°C)		
400	500	600	500	600	700

เปรียบเทียบการเผาในบรรยากาศทั่วไปและบรรยากาศรีดิวซ์ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และการวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer : XRD) พบว่าผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 องศาเซลเซียส เกิดพีคที่ระนาบตำแหน่ง (200), (010), (100), (101), (400) และ (301) ซึ่งสอดคล้องกับวาเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) (JCPDS 41-1426) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ในขณะที่โครงสร้างผลึกของผงก่อนเผาเป็นอะมอร์ฟัส (รูปที่ 4.2) จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคพบว่าผงมีลักษณะกลม ผิวเรียบ อนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 ไมครอน (รูปที่ 4.3)

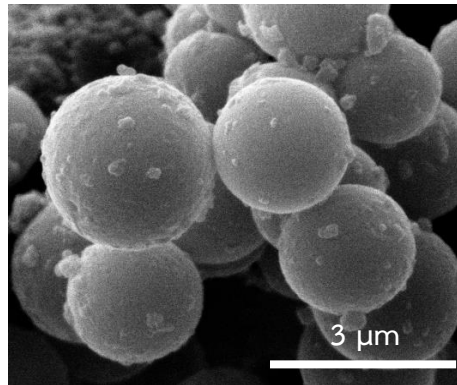


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส



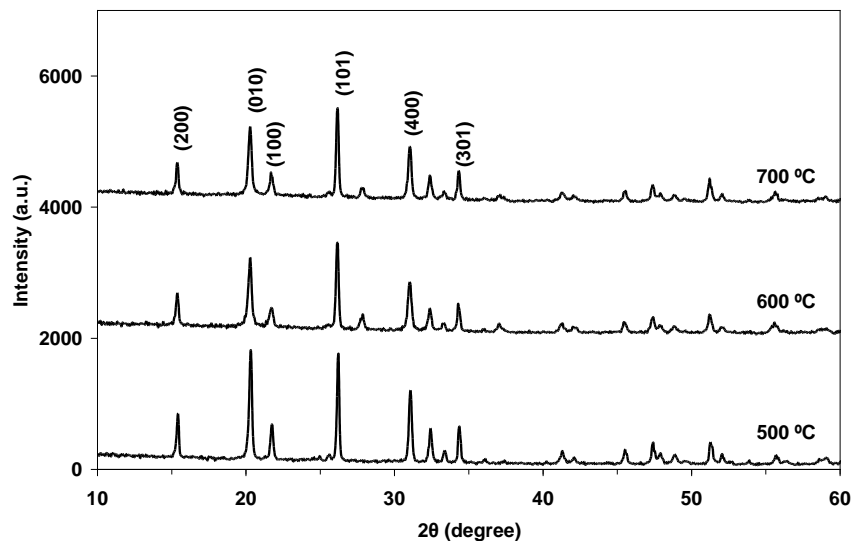
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมออกซาลดก่อนเผา

จากผลการศึกษาสรุปว่า การเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปในช่วงอุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกเป็นวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) การเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไป จึงไม่เหมาะสำหรับการเตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศในการเผาต่อการเกิดโครงสร้างโมโนคลินิกของวานาเดียมไดออกไซด์ โดยศึกษาการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์



รูปที่ 4.3 ลักษณะผงวานเนเดียมออกซาลดก่อนเผาจากการวิเคราะห์ด้วย SEM

การเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ในการทดลองนี้ใช้ผงเขม่าดำเป็นตัวรีดิวซ์จากงานวิจัยของ Rumi Chandet และคณะ (2011) โดยโครงสร้างคาร์บอนที่เกิดจากการเผาไหม้ของกราไฟต์จะจับกับออกซิเจนกลายเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งช่วยป้องกันไม่ให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับผงวานเนเดียมไดออกไซด์กลายเป็นวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) โดยเผาที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4)

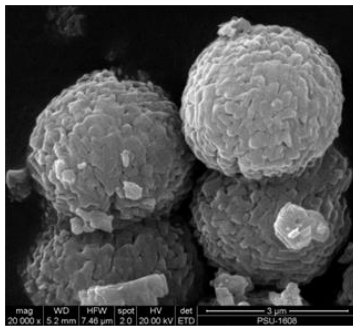


รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส

จากการทดลองเมื่อนำผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่เผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏอยู่ในรูปวานเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) โดยเกิดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส ลักษณะสัณฐานวิทยา (รูปที่ 4.5) ของอนุภาคผงวานเนเดียมไดออก

มีลักษณะเป็นแผ่นเล็กๆจับตัวรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ มีขนาดประมาณ 1 ไมครอน เมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคของวาเนเดียมที่เผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์และเผาภายใต้บรรยากาศปกติ พบว่ามีอนุภาคจับตัวเป็นก้อนขนาดประมาณ 1 ไมครอน ซึ่งใกล้เคียงกับการเผาในบรรยากาศรีดิวซ์

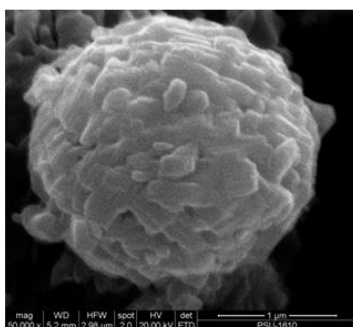
Reducing calcination atmosphere



(a-1)

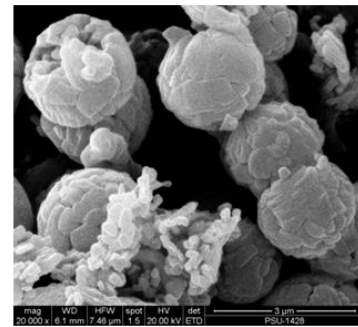


(b-1)

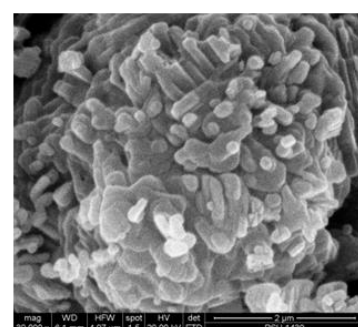


(c-1)

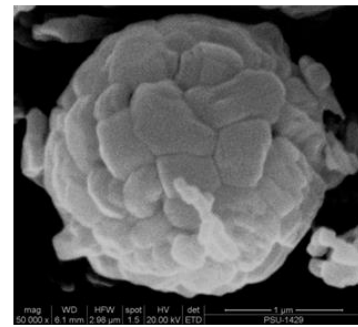
Air calcination atmosphere



(a-2)



(b-2)



(c-2)

รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบลักษณะผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์ (a-1), (b-1), (c-1) และเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไป (a-2), (b-2), (c-2) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a:กำลังขยาย 20,000 เท่า, b:กำลังขยาย 30,000 เท่า, c:กำลังขยาย 50,000 เท่า)

ผงที่ได้จากการเผาภายใต้บรรยากาศรีดิวซ์และบรรยากาศปกติอยู่ในรูปของวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ซึ่งจะแสดงสมบัติเทอร์โมโครมิกที่อุณหภูมิ 257 องศาเซลเซียส โดยจะเปลี่ยนสีจาก สีน้ำเงินไปเป็นสีเขียวและสีเหลืองตามลำดับ ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิทรานซิชันวานาเดียมเพนทอกไซด์ จะมีสถานะเป็นสารกึ่งตัวนำมีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 2.24 อิเล็กตรอนโวลต์ มีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก วานาเดียมเพนทอกไซด์นำไปใช้งานเป็นสแนมแม่เหล็กในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เช่น เซอร์ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่ใช้ในปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ และสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วานาเดียมอื่นๆในรูปเกลือ

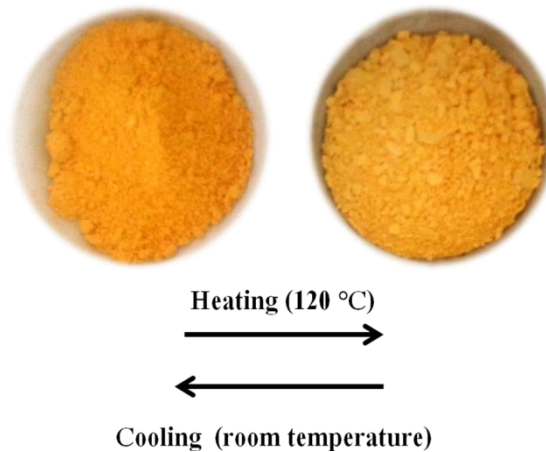
4.1.1 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ทาสีลิกาด้วยวิธีการตกตะกอน

จากการทดลองพบว่าวานาเดียมไดออกไซด์ที่เผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปและบรรยากาศรีดิวซ์ ยังมีโครงสร้างเป็นวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ดังนั้นจึงทำการศึกษาการทำวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยซิลิกาเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ผิวโดยเตรียมในรูปสารละลายแล้วตกตะกอน เปรียบเทียบการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปและภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

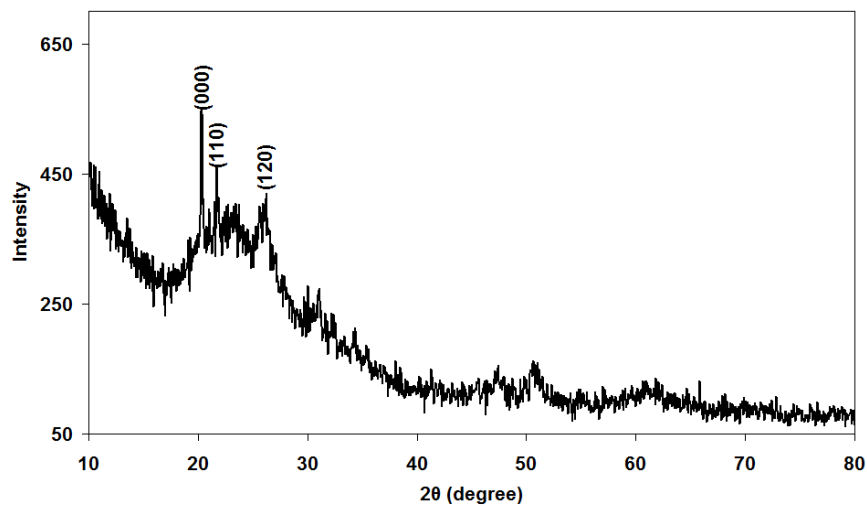
สิ่งที่ศึกษาในการทดลอง :

บรรยากาศทั่วไป อุณหภูมิในการเผา (°C)	บรรยากาศไนโตรเจน อุณหภูมิในการเผา (°C)
400	400

ผงวานาเดียมที่ได้จากกระบวนการทำผิวด้วยซิลิกาเมื่อนำไปเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปจะมีลักษณะสีเหลือง-ส้มเข้ม เมื่อนำไปทดสอบการเปลี่ยนสีโดยอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าผงจะมีสีจางลง (เหลืองอ่อน) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 เมื่อบวไว้ที่อุณหภูมิห้อง ผงสีเหลืองอ่อนจะเปลี่ยนกลับเป็นสีส้มภายในเวลา 30 นาที

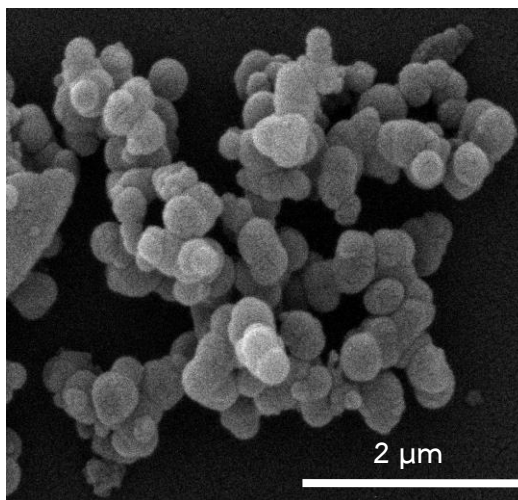


รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนสีของผงวานเนเดียมที่เคลือบผิวด้วยซิลิกา



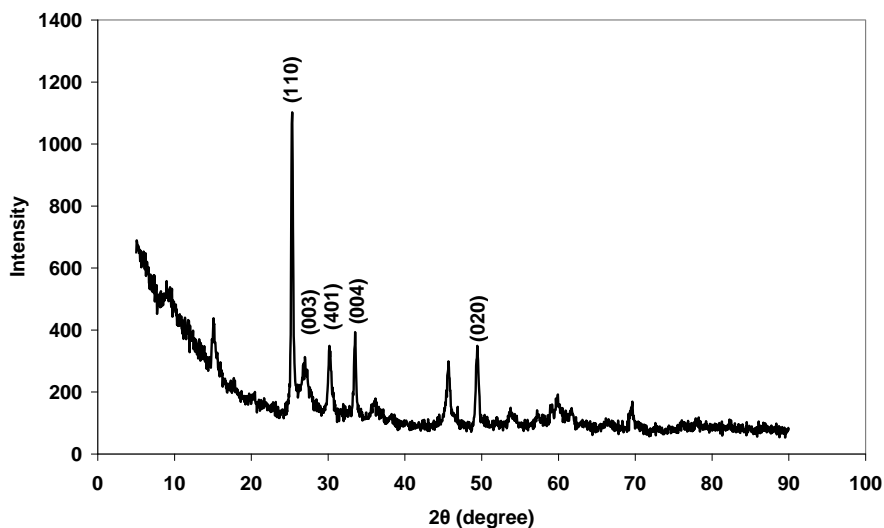
รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานเนเดียมไดออกไซด์จากการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศทั่วไป

จากการวิเคราะห์ผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าตำแหน่งพีคที่ปรากฏอยู่ในระนาบผลึก (000) (110) และ (120) ซึ่งสอดคล้องกับวานเนเดียมไดออกไซด์ (Paramontroseite) มีโครงสร้างเป็นออร์ทอโรมบิก เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Changzheng Wu และคณะ (2011) ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์วานเนเดียมไดออกไซด์ (Paramontroseite) จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาควานเนเดียมที่ทาผิวด้วยซิลิกาพบว่ามีความยาว 0.20 - 0.25 ไมครอนซึ่งมีความยาวเล็กกว่าวานเนเดียมที่ไม่ได้ทาผิวด้วยซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่ทาผิวด้วยซิลิกาจากการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เมื่อเปรียบเทียบการเผาในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าผงที่ได้วานาเดียมไดออกไซด์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นสีดำนมวง เมื่อนำผงไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าตำแหน่งพิกที่ปรากฏอยู่ในระนาบผลึก (110) (003) (401) (004) และ (020) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของ V_6O_{13} (JCPDS cards 43-1050) ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

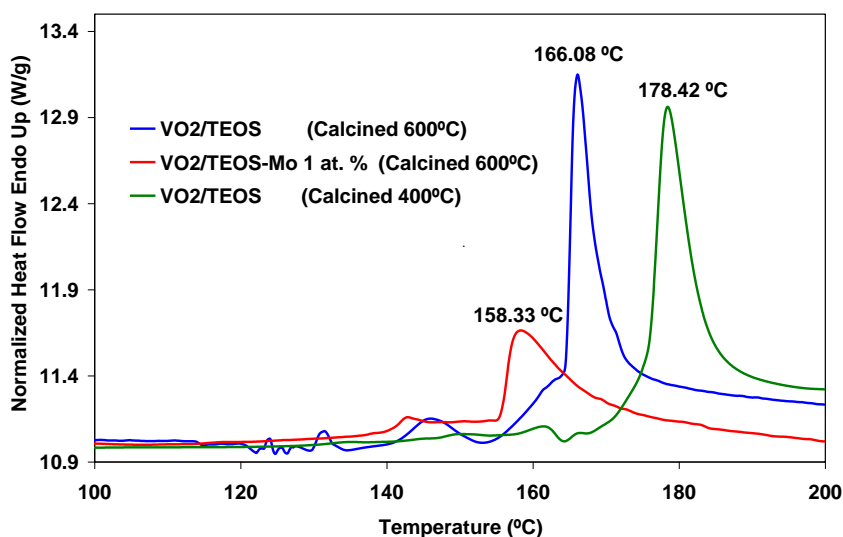
จากการศึกษาวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เคลือบผิวด้วยซิลิกาซึ่งเผาในบรรยากาศทั่วไปโดยเปรียบเทียบกับการเผาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนพบว่าสภาวะบรรยากาศในการเผาส่งผลต่อการเกิดเฟสของวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยการเผาภายใต้บรรยากาศทั่วไปก่อให้เกิดโครงสร้างเฟสของวาเนเดียมไดออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นออร์ทอโรมบิกมีสมบัติเทอร์โมโครมิก เกิดการเปลี่ยนกลับสีที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส จึงได้มีการศึกษาต่อโดยการเจือโมลิบดีนัม (Mo) ในวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เคลือบผิวด้วยซิลิกาและนำไปเผาในบรรยากาศทั่วไป

1) อิทธิพลของการเติมสารเจือ (โมลิบดีนัม)

ในการทดลองนี้ได้เติมสารเจือในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์อะตอม นำไปเผาในบรรยากาศทั่วไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

สิ่งที่ศึกษาในการทดลอง :

บรรยากาศทั่วไป	
อุณหภูมิในการเผา (°C)	
400	600



รูปที่ 4.10 กราฟ DSC ของผงวาเนเดียมไดออกไซด์จากการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส

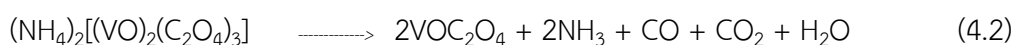
พิจารณาจากรูปที่ 4.10 พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส โดยปราศจากการเติมสารเจือเกิดอุณหภูมิทรานซิชัน 178.42 และ 166.08 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

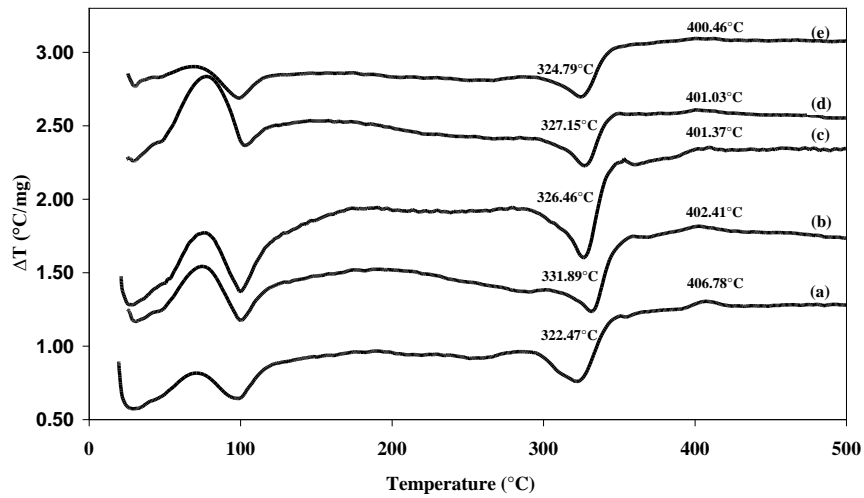
เมื่อเติมสารเจือโพลีบด้น้ำ 1 เปอร์เซ็นต์อะตอม และเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดอุณหภูมิทรานซิชันที่ 158.33 องศาเซลเซียส จากการทดลองสรุปได้ว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงและการเติมสารเจือโพลีบด้น้ำส่งผลต่อการลดอุณหภูมิทรานซิชันของวานาเดียมไดออกไซด์ แต่เนื่องจากการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนสามารถสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์ที่มีอุณหภูมิทรานซิชันที่อุณหภูมิสูง เกิดโครงสร้างเฟสออร์โทโรมบิกและกระบวนการที่ใช้มีความยุ่งยากซับซ้อน จึงไม่เหมาะสำหรับการเตรียมผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิกดังนั้นจึงมีการมีการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์วานาเดียมไดออกไซด์โดยใช้กระบวนการเตรียมเป็นสารละลาย

4.2 กระบวนการสังเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการเตรียมเป็นสารละลาย

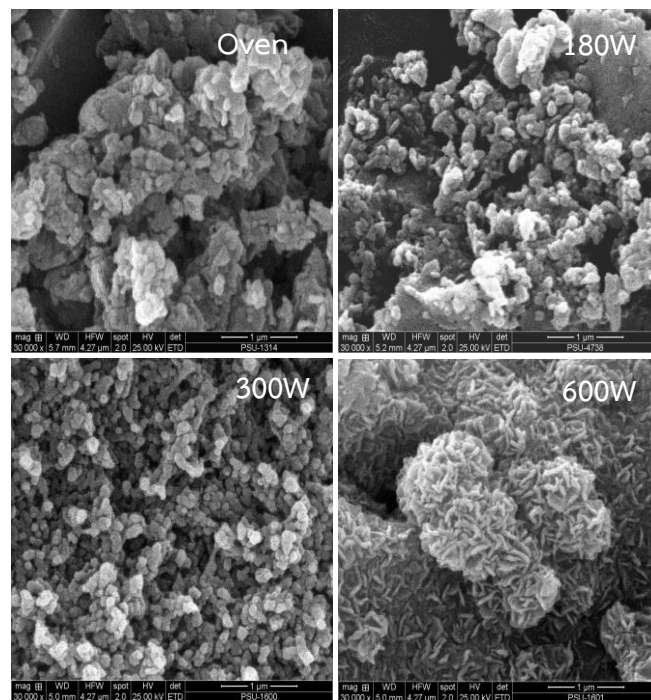
สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการนี้ได้แก่กรดออกซาลิก ($H_4C_2O_5$) และแอมโมเนียมเมตตาวานาเดต (NH_4VO_3) เตรียมเป็นรูปสารละลายอย่างง่าย เปรียบเทียบปริมาณสัดส่วนแอมโมเนียมเมตตาวานาเดต (NH_4VO_3) และกรดออกซาลิก ($H_4C_2O_5$) หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งโดยการใช้ความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟในช่วง 180, 300, 600 และ 900 วัตต์ แทนการใช้ความร้อนจากเตาอบธรรมดา ส่งผลให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้นลง นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 - 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการศึกษาปริมาณอัตราส่วนโมลของ (NH_4VO_3) : ($H_4C_2O_5$) ที่อัตราส่วน 2:2.7, 2:2.8, 2:2.9, 2:3.0 ตามลำดับ

จากการตรวจวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 27 องศาเซลเซียส) ไปจนถึงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิ 322 - 332 องศาเซลเซียส แสดงกระบวนการดูดความร้อน (Endothermic) เนื่องจากความชื้นระเหยออกไปและสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึก จากการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสของผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.15) พบว่าผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อบไล่ไอน้ำด้วยไมโครเวฟที่ยังไม่ได้ผ่านการเผาจะปรากฏพีคอะมอร์ฟัสของวานาเดียมออกซาลेट ($2VOC_2O_4$) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการเตรียมในรูปสารละลาย (Lihua et al., 2012) สามารถอธิบายได้จากสมการที่ (4.1) - (4.3)



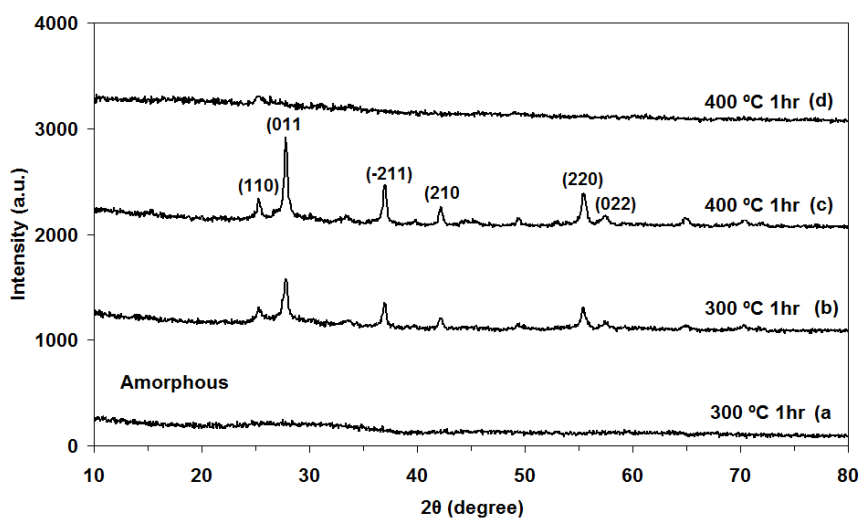


ที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA เปรียบเทียบการอบไล่น้ำด้วยการใช้ (a) เตอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและการใช้ไมโครเวฟ (b) 180 วัตต์ (c) 300 วัตต์ (d) 600 วัตต์ (e) 900 วัตต์ โดยยังไม่ผ่านการเผา



รูปที่ 4.12 ภาพจาก SEM ของผงวานเดียมไดออกไซด์ที่ผ่านการอบด้วยเตาอบธรรมดาเปรียบเทียบกับการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180, 300, และ 600 วัตต์ และทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM (รูปที่ 4.12) ของผงวานาเดียมไดออกไซด์พบว่า โดยเปรียบเทียบการอบด้วยเตาอบธรรมดาและการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟที่พลังงานต่างๆพบว่า อนุภาคผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยเตาอบธรรมดามีลักษณะจับตัวเป็นก้อนขนาดประมาณ 0.1 ไมครอน เมื่อนำไปอบด้วยคลื่นไมโครเวฟลักษณะอนุภาคเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงมีขนาดเล็กลงและมีลักษณะแผ่นจับตัวรวมกันส่งผลต่อพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคผงที่ได้จากกำลังไมโครเวฟ 300 วัตต์ จะมีลักษณะเกาะกันเป็นก้อน มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 30-100 นาโนเมตร ซึ่ง สอดคล้องกับจากภาพถ่าย TEM (รูปที่ 4.17) ขนาดของอนุภาคเล็กลงตามกำลังไมโครเวฟที่เพิ่มขึ้น



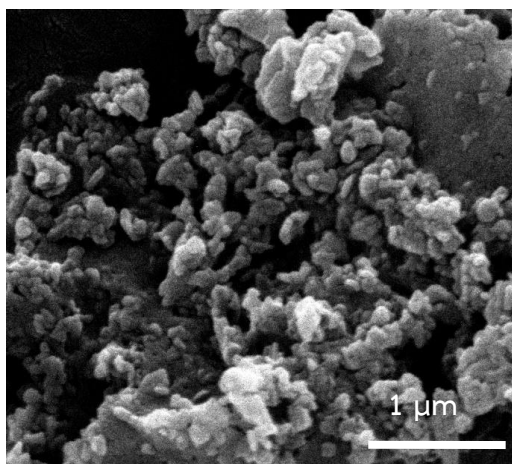
รูปที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์จากการเตรียมในรูปสารละลาย

โดยศึกษาปริมาณอัตราส่วนโมลของ $(\text{NH}_4\text{VO}_3) : (\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ ต่างๆดังนี้

- อัตราส่วน 2:2.8 อบไอน้ำด้วยไมโครเวฟ 900 วัตต์
- อัตราส่วน 2:2.8 อบไอน้ำด้วยไมโครเวฟ 180 วัตต์
- อัตราส่วน 2:2.8 อบไอน้ำด้วยไมโครเวฟ 180 วัตต์
- อัตราส่วน 2:2.9 อบไอน้ำด้วยไมโครเวฟ 180 วัตต์

จากรูปที่ 4.13 เปรียบเทียบการอบไอน้ำด้วยความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ 180 และ 900 วัตต์ จากเส้นกราฟ (a) และ (b) ตามลำดับ นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียส พบว่าความเป็นผลึกของผงวานาเดียมไดออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อใช้คลื่นไมโครเวฟ 180 วัตต์ และเผาที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนโมลของ $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$ ในสัดส่วน 2:2.8 เมื่อ เปรียบเทียบปริมาณ $\text{NH}_4\text{VO}_3 : \text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$ ในอัตราส่วนโมล 2:2.8 และ 2:2.9 จากเส้นกราฟ (c) และ (d) พบว่าความเป็นผลึกของผงวานาเดียมจะเกิดขึ้นเมื่อใช้ $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$ ในอัตราส่วน 2:2.8 เมื่อ พิจารณาลักษณะพีกที่ปรากฏในเส้นกราฟ (b) และ (c) เป็นตำแหน่งของวานาเดียมไดออกไซด์ที่มี

โครงสร้างผลึกที่เป็นเฟสผสมโมโนคลินิก VO_2 (M) และ VO_2 (B) (JCPDS 81-2392) โดยตำแหน่งระนาบผลึกของ VO_2 (M) ได้แก่ (011) (-211) (210) (220) และ (022) (JCPDS 01-082) ส่วนตำแหน่งระนาบผลึกของ VO_2 (B) ได้แก่ (110) (JCPDS 31-1438)

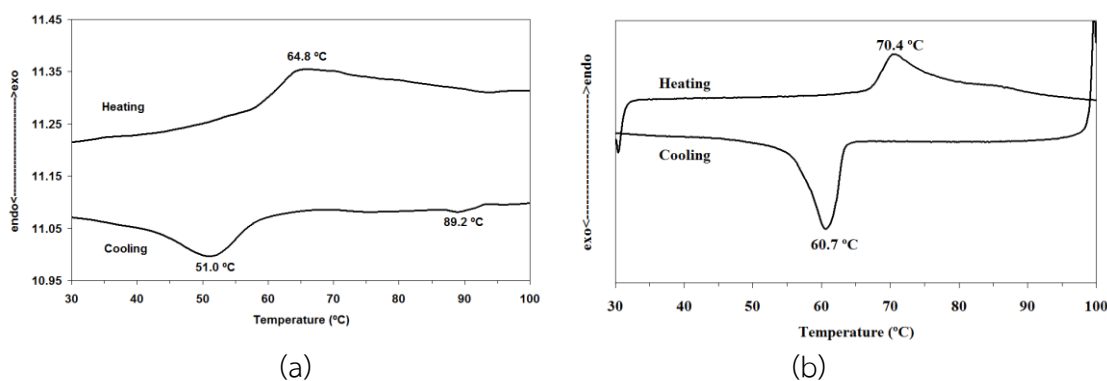


รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3) : (\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5) ; 2:2.8$ อบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย SEM (รูปที่ 4.14) พบว่าลักษณะของผงที่อบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนจะมีลักษณะเป็นผงสีดำจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ผงที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างอิสระมีขนาดระดับไมครอน จากการคำนวณขนาดของผลึกโดยใช้สมการเชียร์เรอร์ (Scherrer equation) พบว่าอนุภาคมีขนาดประมาณ 33.3 นาโนเมตร ต่อมาทำการศึกษาการเพิ่มความเป็นผลึกของผงวานาเดียมไดออกไซด์โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.15 (a) แสดงจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค DSC โดยศึกษาในช่วงการให้ความร้อน (Heating) และช่วงการเย็นตัว (Cooling) พบว่ามีกราฟแสดงพีคแบบคายความร้อนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 64.8 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่โครงสร้างผลึกของวานาเดียมไดออกไซด์เปลี่ยนเฟสจากโมโนคลินิกกลายเป็นเตตระโกนอล ในช่วงการเย็นตัว มีกราฟแสดงพีคแบบดูดความร้อนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 89.2 องศาเซลเซียส และ 51.0 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่โครงสร้างผลึกของวานาเดียมไดออกไซด์เฟสเตตระโกนอลเปลี่ยนกลับไปเป็นเฟสโมโนคลินิก เนื่องจากผงวานาเดียมไดออกไซด์จากการวิเคราะห์นี้เป็นเฟสผสมระหว่าง VO_2 (M) และ VO_2 (B) ซึ่งมีผลต่อการเกิดอุณหภูมิแทรนซิชัน จากรูปที่ 4.15 (b) เมื่อเพิ่มพลังงานความร้อนจากไมโครเวฟเป็น 900 วัตต์ เเผาที่

อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่ามีกราฟแสดงพีคแบบคายความร้อนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 70.4 องศาเซลเซียสและพีคแบบดูดความร้อนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 60.7 องศาเซลเซียส จากการศึกษาในตอนนี้สรุปได้ว่าการอบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 900 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ส่งผลให้วานเนเดียมไดออกไซด์เกิดโครงสร้างโมโนคลินิกที่สมบูรณ์กว่า



รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรมของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3):(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ เท่ากับ 2:2.8 (a) อบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 180 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (b) อบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 900 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ตารางที่ 4.1 อิทธิพลของอัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3):(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ ต่ออุณหภูมิแทรนซิชันของวานเนเดียมไดออกไซด์อบไล่น้ำด้วยคลื่น ไมโครเวฟ 900 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

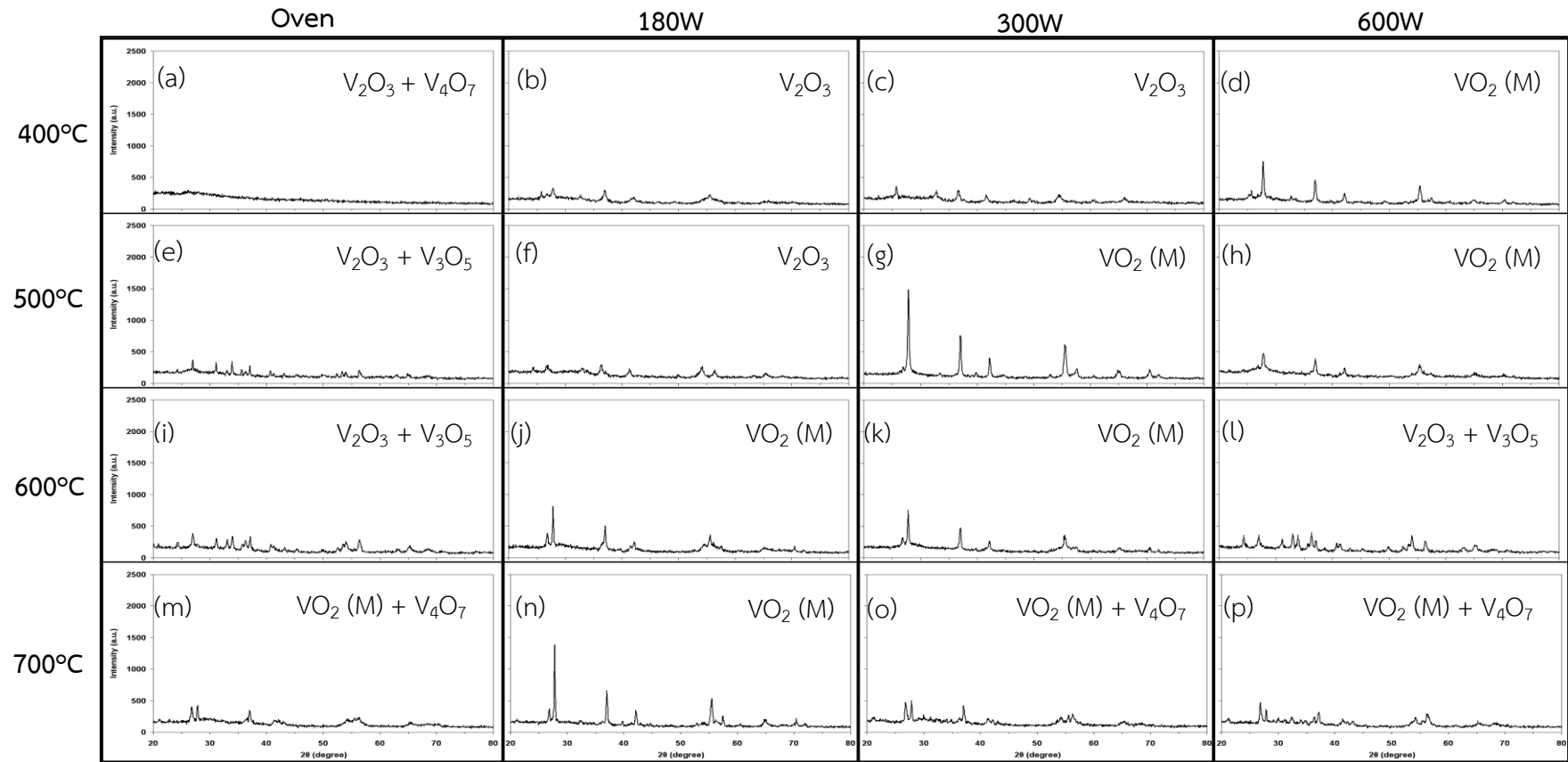
Ratio $(\text{NH}_4\text{VO}_3):(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$	Transition temperatures (°C)	
	Heating	Cooling
2:2.7	69.9	60.5
2:2.8	70.4	60.7
2:2.9	70.9	60.2
2:3.0	69.6	61.7

จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค DSC สามารถแสดงค่าอุณหภูมิแทรนซิชันได้ดังตารางที่ 4.1 โดยศึกษาอัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3) : (\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ 2:2.7, 2:2.8, 2:2.9 และ 2:3.0 ตามลำดับ พบว่า ในช่วงการให้ความร้อน (Heating) เกิดอุณหภูมิแทรนซิชันที่อุณหภูมิ 69.9, 70.4, 70.9 และ 69.6 องศาเซลเซียส ช่วงการเย็นตัว (Cooling) เกิดอุณหภูมิแทรนซิชันที่อุณหภูมิ 60.5, 60.7, 60.2 และ 61.7 องศาเซลเซียส จากกราฟพีคแบบคายความร้อนและดูดความร้อนเกิดขึ้นที่ตำแหน่งอุณหภูมิใกล้เคียง

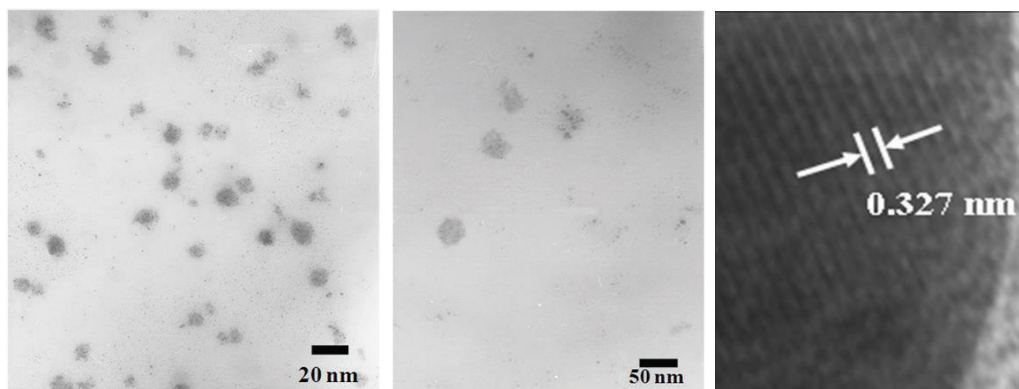
กัน แสดงว่าสัดส่วนโมลของกรดออกซาลิกในช่วงปริมาณ 2.7-3 ส่งผลต่อการรีดิวซ์เพื่อฟอร์มตัวเป็น วานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิก

ผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมเป็นสารละลายจะอยู่ในรูปวานเนเดียมออกซาลेट เมื่อนำไปเผาภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อยในเวลาที่เหมาะสม วานเนเดียมออกซาลेटจะถูกออก ออกซิไดซ์เป็นวานเนเดียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Serena และคณะ (2008) ได้ศึกษา โครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ โดยควบคุมเวลาและอุณหภูมิใน กระบวนการเผา พบว่า การเผาภายใต้บรรยากาศผสม 5 เปอร์เซ็นต์ของไฮโดรเจนและ 95 เปอร์เซ็นต์ของไนโตรเจน เป็นเวลา 1-6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ 1-3 ชั่วโมง ที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสจะปรากฏวานเนเดียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นโมโนคลินิก เมื่อ เพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการเผา ผงวานเนเดียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นวานเนเดียมไตร ออกไซด์ (V_2O_5) จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กซึ่งส่งผล ให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานเนเดียมไดออกไซด์จากการเตรียม ในรูปสารละลาย โดยศึกษาปริมาณอัตราส่วนโมลของ $(NH_4VO_3) : (H_4C_2O_5)$ เท่ากับ 2:2.8 เมื่ออบผง วานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ด้วยไมโครเวฟ 180, 300 และ 600 วัตต์ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า เฟสของ $VO_2 (M)$ ซึ่งสอดคล้องกับเฟสของ $VO_2 (M)$ ในฐานข้อมูล มาตรฐานหมายเลข (JCPDS 01-082-0661) เริ่มปรากฏที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และยังพบ เฟส V_4O_7 มาด้วยซึ่งยืนยันว่าการเกิดเฟส $VO_2 (M)$ เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ คลื่นไมโครเวฟในการกระตุ้นตั้งแต่ 180 วัตต์ ในกระบวนการอบให้แห้ง จากผลการทดลองพบว่าการ อบให้แห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟกระตุ้นให้เกิดเฟส $VO_2 (M)$ ที่อุณหภูมิในการเผาตั้งแต่ 400 องศา เซลเซียสซึ่งเกิดที่อุณหภูมิต่ำ เฟสของ $VO_2 (M)$ จะปรากฏเมื่อผ่านการอบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นพบว่า ปริมาณเฟสของ $VO_2 (M)$ จะ ลดลง ที่กำลังไมโครเวฟ 180 วัตต์ จะปรากฏเฟสของ $VO_2 (M)$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะมีความเป็นผลึกที่สูงกว่าอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



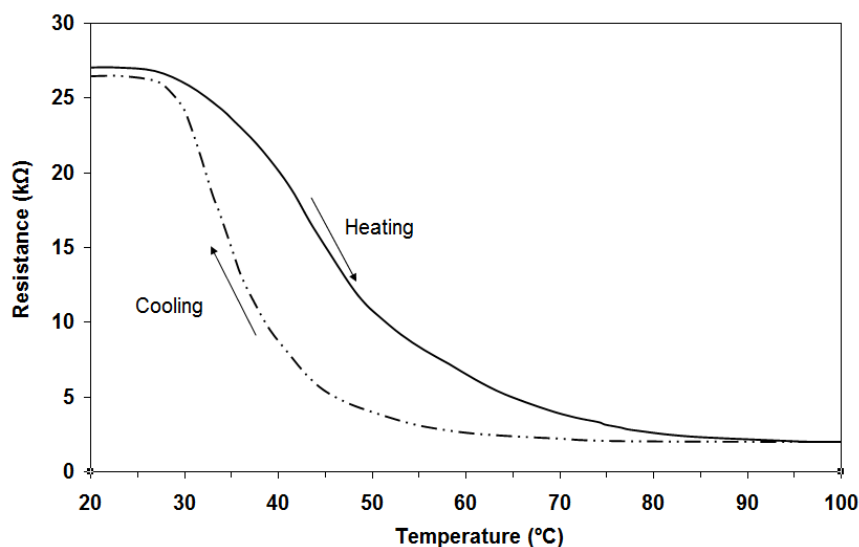
รูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานเดียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยผ่านการอบด้วยไมโครเวฟ 180 - 600 วัตต์



รูปที่ 4.17 ลักษณะผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วย TEM

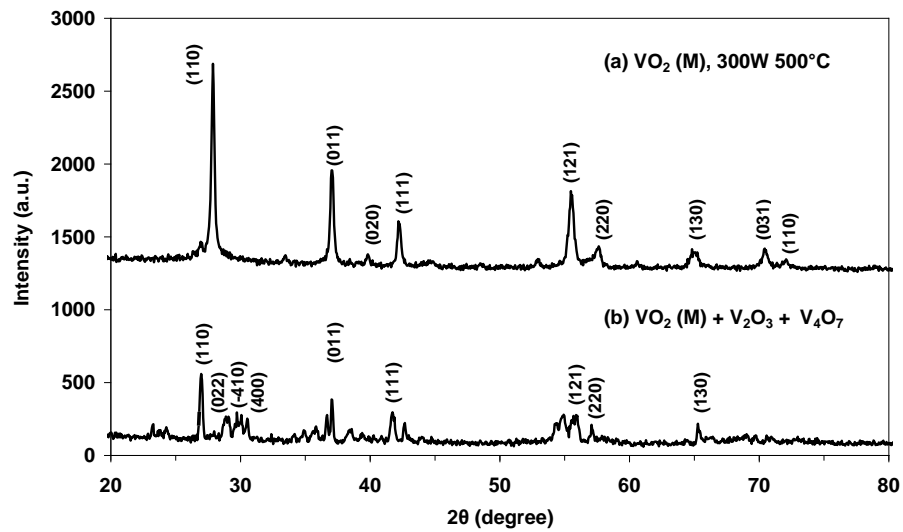
จากการวิเคราะห์ด้วย TEM (รูปที่ 4.17) พบว่าผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างกลม ขนาด 5-50 นาโนเมตร จากภาพแสดงการเลี้ยวเบนของผลึกแลตทิซ (fringe spacing) ประมาณ 0.327 นาโนเมตร

ทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าของผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโมล $(\text{NH}_4\text{VO}_3):(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5)$ เท่ากับ 2:28 อบไล่น้ำด้วยคลื่นไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากรูปที่ 4.18 วัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเมื่อให้ความร้อนแก่ผงตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 20-100 องศาเซลเซียส ผงวานาเดียมไดออกไซด์จะถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่าค่าความต้านทานจะแปรผกผันกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องวานาเดียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นโมนอคลินิกซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ นำไฟฟ้าได้น้อย เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิแทรนซิชัน (70.4 องศาเซลเซียส) วานาเดียมไดออกไซด์จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอลซึ่งมีสมบัติเป็นโลหะ นำไฟฟ้า

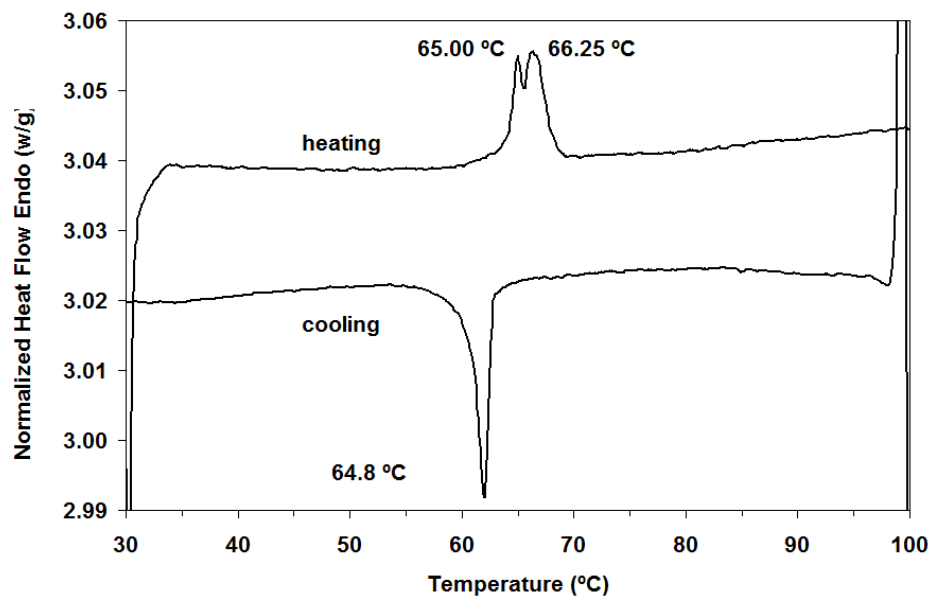


รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าต่ออุณหภูมิของวาเนเดียมไดออกไซด์วาเนเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เปรียบเทียบผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสกับผงวาเนเดียมเกรดทางการค้าดังแสดงในรูปที่ 4.19 จากการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า ผงวาเนเดียมไดออกไซด์จากการสังเคราะห์ในการทดลองนี้ประกอบด้วยเฟสของ VO_2 (M) เพียงอย่างเดียว มีอุณหภูมิแทรนซิชัน 65 องศาเซลเซียส ในขณะที่ผงวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า (Standard No. YG120912, Changsha Asian Light Economic Trade Co., Ltd.) เป็นเฟสผสมของ VO_2 (M), V_2O_3 และ V_4O_7 มีอุณหภูมิแทรนซิชัน 65 องศาเซลเซียส และ 66.25 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ด้วย DSC (รูปที่ 4.20) การเกิดอุณหภูมิแทรนซิชัน 2 ช่วงอุณหภูมิของวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้าเนื่องจากลักษณะที่เป็นเฟสผสมส่งผลให้มีขนาดผลึกที่ต่างกัน



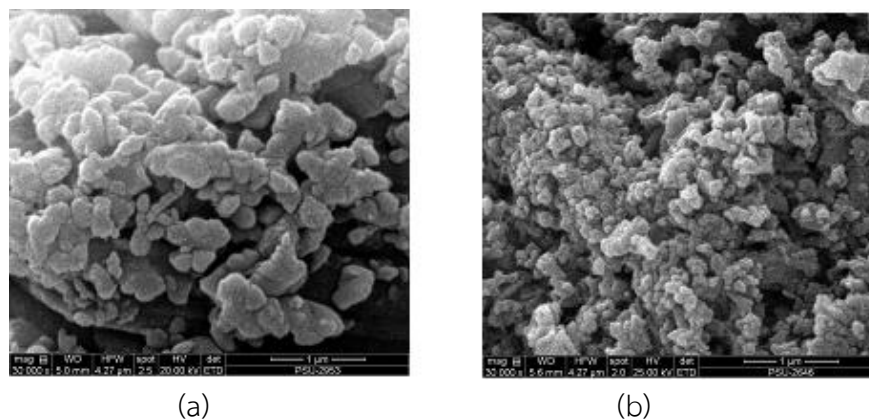
รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (a) ผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เฝ้าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กับ (b) ผงวานาเดียมเกรดทางการค้า



รูปที่ 4.20 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC ผงวานาเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า

จากรูปที่ 4.21 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคของผงวานาเดียมเกรดทางการค้าและผงที่สังเคราะห์พบว่าผงวานาเดียมเกรดทางการค้ามีขนาดอนุภาคประมาณ 0.2 - 0.5 ไมครอนซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าผงวานาเดียมที่ได้จากการสังเคราะห์ซึ่งมีขนาดประมาณ 30 - 50 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาส่วนประกอบของผงวานาเดียมเกรดทางการค้าจากรายที่ 4.1 พบว่ามีปริมาณสารปนเปื้อนจากกระบวนการผลิต

เช่น ซิลิกา (Si) สารหนู (As) โซเดียม (Na) แมกนีเซียม (Mg) เหล็ก (Fe) และ สังกะสี (Zn) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารหนูซึ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อมได้



รูปที่ 4.21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (a) ผงวาเนเดียมเกรดทางการค้า (b) ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่อบด้วยไมโครเวฟ 300 วัตต์ เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

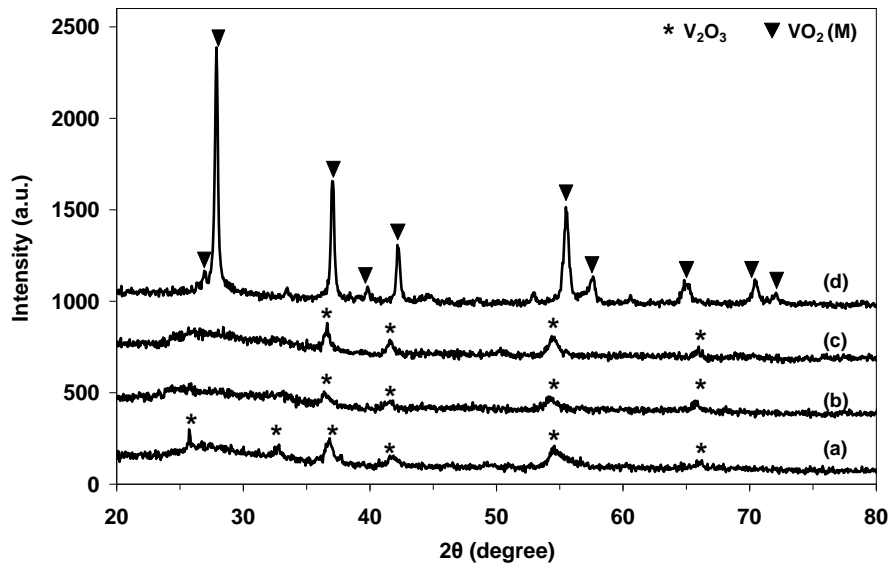
ตารางที่ 4.2 ส่วนประกอบของผงวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า

Element	Contents (%)
VO_2 (M), V_2O_3 , V_4O_7	98
Si	0.06
As	0.03
Na	0.01
Mg	0.01
Fe	0.01
Zn	0.01
Cu	0.001
Ag	0.0001

4.2.1 อิทธิพลของสารเจือโม่ลิปตินัมและปริมาณกรดออกซาลิกในการสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์

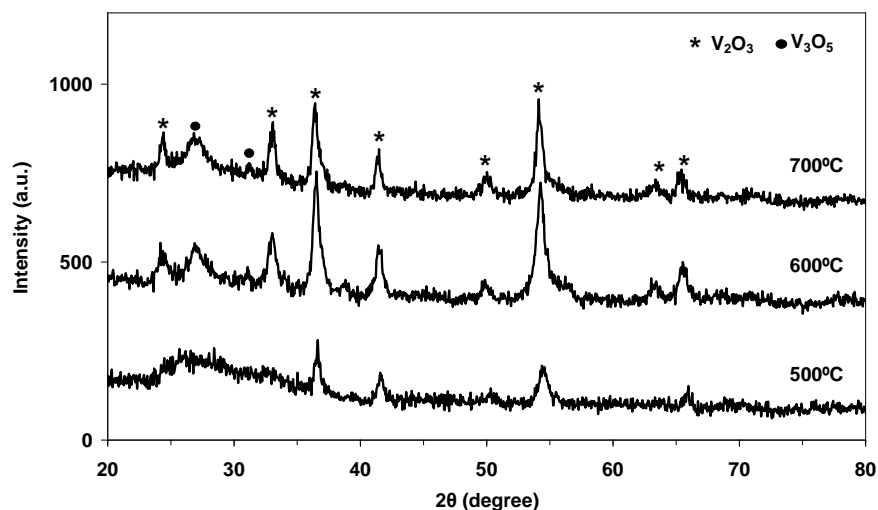
ศึกษาการเจือโม่ลิปตินัมในวาเนเดียมไดออกไซด์โดยเจือโม่ลิปตินัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำการศึกษาปริมาณอัตราส่วนโมลของ

(NH_4VO_3): ($\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$) ในอัตราส่วน 2:2.5, 2:2.7, 2:2.8 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าวานาเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะปรากฏอยู่ในรูปของ V_2O_3



รูปที่ 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกการในสัดส่วนต่างๆ (a) 2:2.5 (b) 2:2.7 (c) 2:2.8 (d) 2:2.8 (ไม่เติมสารเจือ) เเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2.2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผา



รูปที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงวานาเดียมไดออกไซด์โดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม อัตราส่วนโมล (NH_4VO_3):($\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5$) เท่ากับ 2:2.8 เเผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเผา 500-700 องศาเซลเซียส เติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม จากรูปที่ 4.23 พบว่าวาเนเดียมที่เผา ณ อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD อยู่ในรูปของ V_2O_3 และ V_3O_5 จากการวิเคราะห์ปริมาณสัดส่วนของ V_2O_3 และ V_3O_5 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ปริมาณ V_2O_3 จะแปรผกผัน V_3O_5 เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาให้สูงขึ้นส่งผลให้ V_3O_5 ถูกรีดิวซ์กลายเป็น V_2O_3

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม อัตราส่วนโมล $(NH_4VO_3):(H_4C_2O_5)$ เท่ากับ 2:2.8 เผาที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

T (°C)	Percentage of phase	
	V_2O_3	V_3O_5
500	100	-
600	56	44
700	51	49

4.2.3 อิทธิพลของปริมาณกรดออกซาลิกต่อการสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า การลดปริมาณของกรดออกซาลิกส่งผลให้มีปริมาณเฟสของ V_3O_5 เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกการในสัดส่วนต่างๆ เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

$NH_4VO_3:H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Percentage of phase	
	V_2O_3	V_3O_5
2:2.4	8	92
2:2.5	13	87
2:2.6	34	66
2:2.8	51	49
2:3.0	-	-

4.2.4 อิทธิพลของพลังงานจากไมโครเวฟ

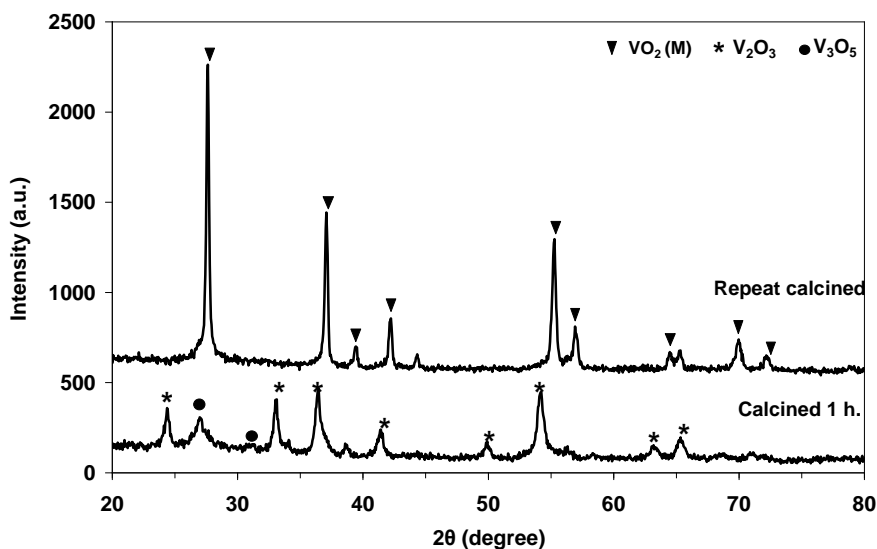
จากการศึกษาอิทธิพลของพลังงานจากไมโครเวฟต่อการเกิดเฟสของผงวานาเดียมไดออกไซด์ จากตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณเฟส V_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น เมื่ออบแห้งผงวานาเดียมไดออกไซด์ด้วยคลื่นไมโครเวฟที่กำลังวัตต์สูงขึ้นในขณะที่ปริมาณเฟส V_3O_5 ลดลง

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอม เติมกรดออกซาลิกในสัดส่วน 2:2.8 เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

Microwave power	Percentage of phase	
	V_2O_3	V_3O_5
300W	51	49
600W	60	40
800W	62	38

4.2.5 อิทธิพลของการเผาซ้ำ 2 ครั้ง

จากรูปที่ 4.24 เปรียบเทียบการเกิดเฟสของผงวานาเดียมไดออกไซด์ซึ่งผ่านการเผาครั้งเดียว และการเผาซ้ำ 2 ครั้ง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า เฟสของ VO_2 (M) จะปรากฏหลังจากผ่านการเผาซ้ำ 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในขณะที่เดียวกันผงวานาเดียมไดออกไซด์ซึ่งผ่านการเผาครั้งเดียว จะพบเฟสของ V_2O_3 และ V_3O_5

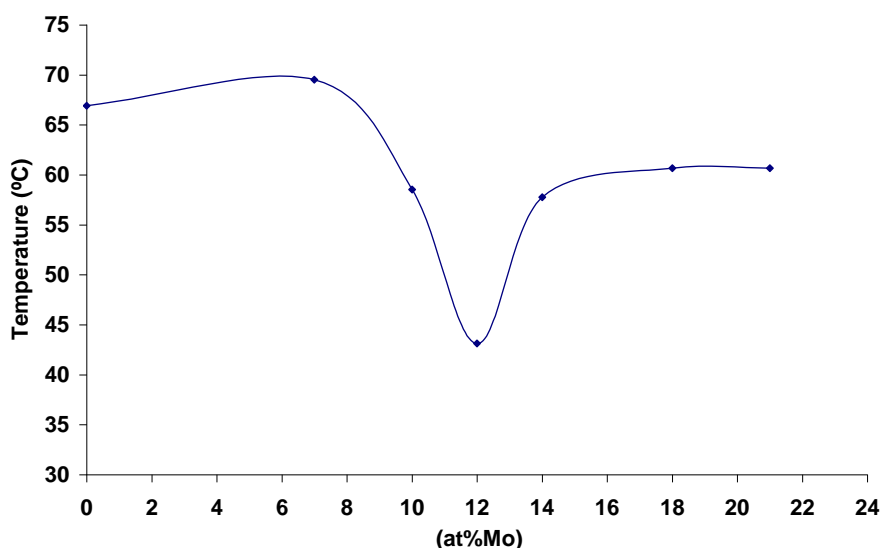


รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงโดยเติมสารเจือโมลิบดีนัม 7 เปอร์เซนต์อะตอมเติมกรดออกซาลิกในสัดส่วน 2:2.8 เปรียบเทียบการเผาครั้งเดียวและการเผาซ้ำ 2 ครั้ง

4.2.6 อิทธิพลของการปริมาณการเติมสารเจือ

1) การเจือด้วยโมลิบดีนัม (Mo)

เปรียบเทียบปริมาณการเจือโมลิบดีนัม 0, 7, 10, 12, 14, 18, 21 เปอร์เซ็นต์อะตอม จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่า การเติมโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม สามารถลดอุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิกลงมาที่อุณหภูมิ 43.14 องศาเซลเซียส ของผงวานาเดียมไดออกไซด์ซึ่งผ่านการเผาซ้ำ 2 ครั้ง การเพิ่มปริมาณสารเจือโมลิบดีนัมช่วยลดอุณหภูมิทรานซิชันให้ต่ำลง ในขณะเดียวกันการเติมสารเจือในปริมาณที่มากเกินไปส่งผลให้อุณหภูมิทรานซิชันสูงขึ้น จากการทดลองสามารถแสดงแนวโน้มของปริมาณการเติมสารเจือโมลิบดีนัมต่อลดอุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิก ดังรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือโมลิบดีนัมกับอุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิก

จากตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างของอุณหภูมิไป-กลับ (Hysteresis width) พบว่าเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นค่าความแตกต่างของอุณหภูมิไป-กลับจะลดลง การเติมสารเจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์อะตอมจะมีค่าความแตกต่างของอุณหภูมิไป-กลับ (Hysteresis width) ที่น้อยที่สุด การเติมสารเจือส่งผลต่อการลดอุณหภูมิทรานซิชันเนื่องจากอะตอมของวานาเดียมถูกแทนที่ด้วยอะตอมของโมลิบดีนัมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า พันธะระหว่าง V-V ถูกยึดออก ส่งผลให้ค่าแลตทิซของวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัมมีค่าสูงขึ้น การขยายออกของแลตทิซก่อให้เกิดการความเค้นสะสมเกิดขึ้นนำไปสู่การลดอุณหภูมิทรานซิชันจากการเติมสารเจือในวานาเดียมไดออกไซด์ ส่งผลให้ค่าแลตทิซ (c/a) และค่า d เพิ่มขึ้น จากตารางที่ 4.7 แสดงค่าแลต

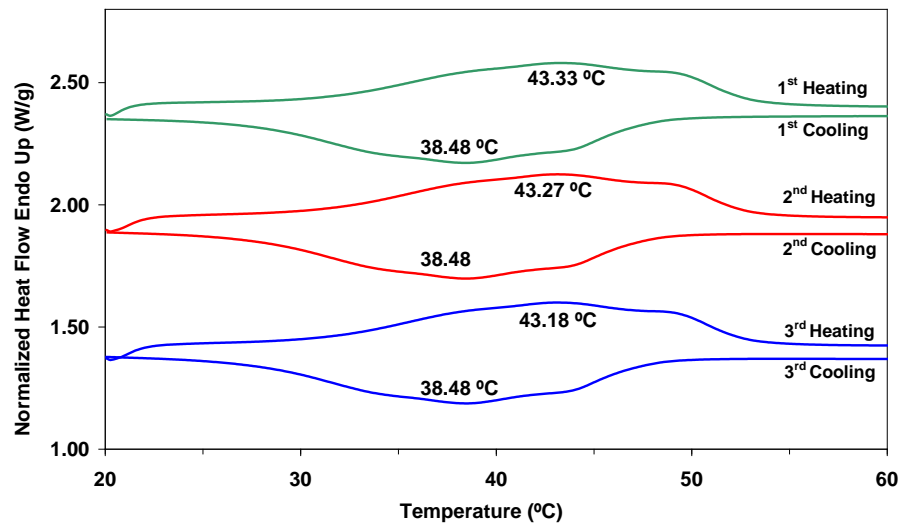
ทิศทางการพารามิเตอร์จากการคำนวณของวงแหวนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัมในปริมาณต่างๆจากการทดลองพบว่าเมื่อเจือโมลิบดีนัมในปริมาณสูงขึ้นขนาดอนุภาคจะเล็กลงเนื่องจากสารเจือจะขัดขวางการเกิดเติบโตของอนุภาคโดยการเจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 20.8 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือสูงขึ้น ขนาดอนุภาคจะเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้น จากการทดลองแสดงว่าการเติมสารเจือในปริมาณที่เหมาะสมจะส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิการเกิดเทอร์โมโครมิกของผงวงแหวนเดียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโมลิบดีนัม

at%Mo	Heating peak (°C)	Cooling peak (°C)	Hysteresis width (°C)
7	69.52	59.48	10.04
10	58.52	53.07	5.43
12	43.18	38.48	4.70
14	57.77	52.73	5.04
18	60.68	54.15	6.53
21	60.68	54.73	5.95

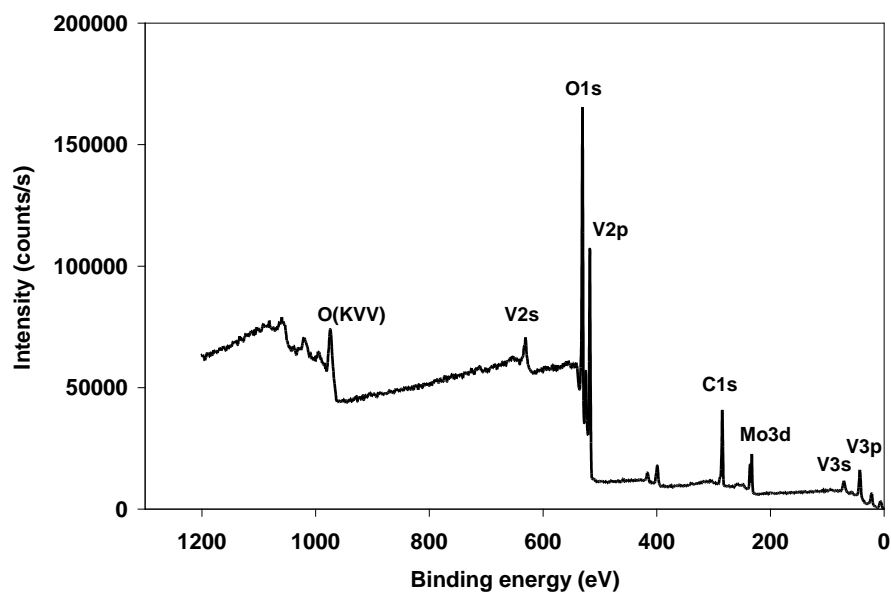
ตารางที่ 4.7 ขนาดอนุภาคและแลตทิซพารามิเตอร์ (a , c) (นาโนเมตร) ของผงวงแหวนเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือโมลิบดีนัมในปริมาณต่างๆ

Lattice parameters/materials	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	2θ (°)	d (Å)	Grain size (nm)
Undoped (JCPDS 01-082)	5.75290	4.52630	5.38250	0.9356	27.80	3.21	-
3% at	5.75874	4.54437	5.38884	0.9357	27.78	3.21	33.3
7% at	5.75477	4.57200	5.41605	0.9411	27.62	3.23	41.6
12% at	5.77724	4.65236	5.63046	0.9745	27.62	3.23	20.8
14% at	5.75212	4.56879	5.41471	0.9413	27.63	3.23	41.6
21% at	5.77061	4.37115	5.63847	0.9771	27.74	3.22	55.4

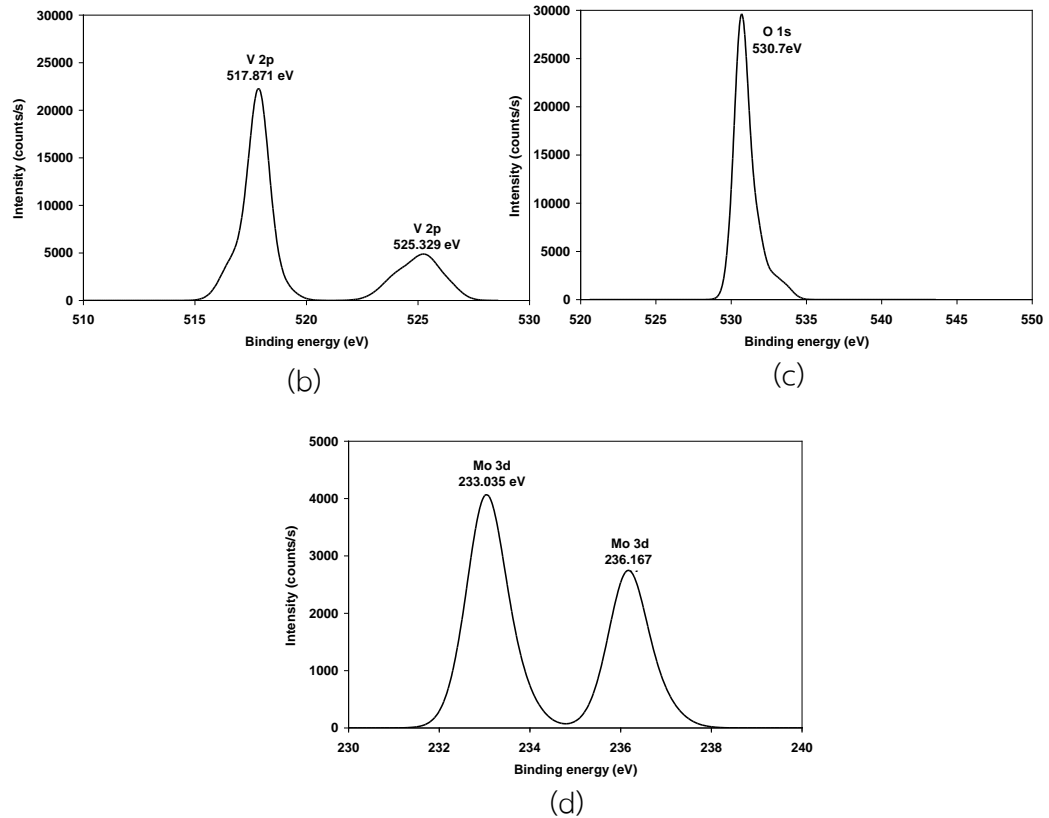


รูปที่ 4.26 การทดสอบทางความร้อนด้วย DSC วานเดียมออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์
อะตอม

จากรูปที่ 4.26 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC ในการทดสอบช่วงการให้ความร้อน (Heating) และช่วงการเย็นตัว (Cooling) ซ้ำ 3 รอบ พบว่าอุณหภูมิในช่วงการให้ความร้อนและการเย็นตัว (Heating-Cooling) มีค่าใกล้เคียงกันแสดงถึงความเสถียรของอุณหภูมิแทรนซิชันที่เกิดขึ้น

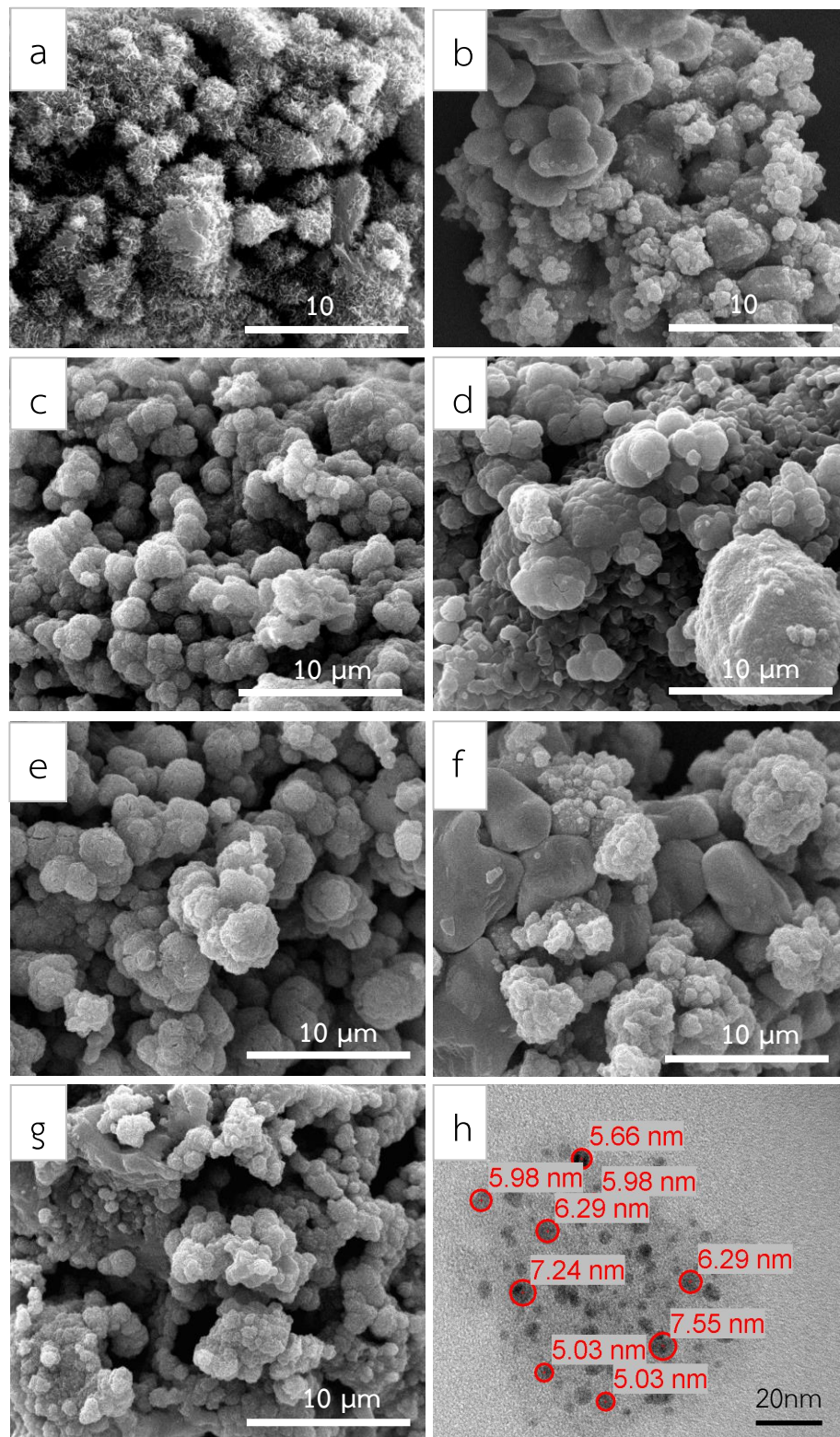


(a)



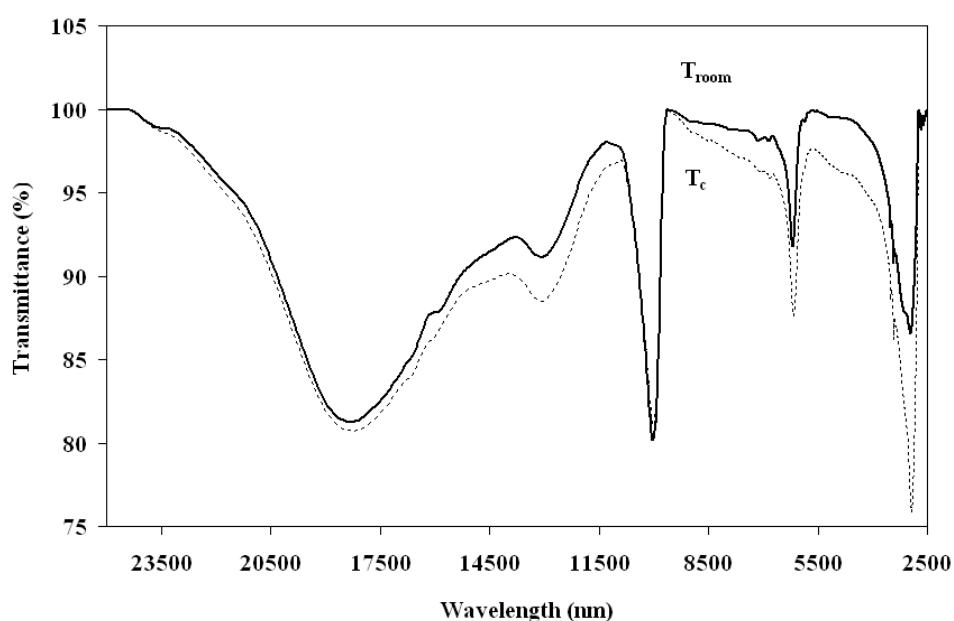
รูปที่ 4.27 XPS สเปกตรัมของผงวานาเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม

จากการวิเคราะห์ผงวานาเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอมด้วยเทคนิค XPS สามารถวิเคราะห์ได้ถึงระดับเวเลนซ์ (Valence state) เส้นกราฟได้แสดงธาตุ 4 ชนิด ประกอบด้วย วานาเดียม โมลิบดีนัม ออกซิเจน คาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่พีค V2p ซึ่งมีค่า 517.871 และ 525.329 eV, พีค O1s ซึ่งมีค่า 530.7 eV, พีค Mo3d ซึ่งมีค่า 233.035 eV และ 236.167 eV โมลิบดีนัมและวานาเดียมจะอยู่ในรูป Mo^{6+} และ V^{4+} ตามลำดับ เนื่องจากขนาดอะตอมของ Mo^{6+} จะมีขนาดใหญ่กว่า V^{4+} ดังนั้นโมลิบดีนัมจึงเข้าไปแทนที่อะตอมของวานาเดียมดังแสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.28 SEM ของอนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัมปริมาณต่างๆ (a) 0 (b) 3 (c) 10 (d) 12 (e) 14 (f) 18 (g) 21 เปอร์เซ็นต์อะตอม และ TEM (h) 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม

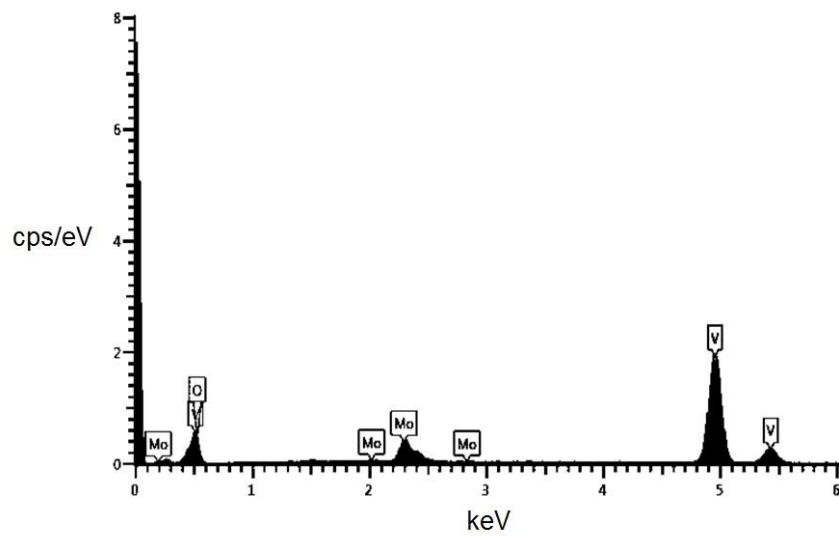
รูปที่ 4.28 (a-g) แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัม 0, 3, 10, 12, 14, 18 และ 21 เปอร์เซ็นต์อะตอม ตามลำดับ และรูปที่ 2 (h) แสดงภาพถ่าย TEM ของวาเนเดียมไดออกไซด์เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม พบว่าอนุภาคเกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่ซึ่งเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กๆมารวมตัวกัน เมื่อเจือโมลิบดีนัมในปริมาณเพิ่มขึ้นผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มสารเจือแต่ในขณะเดียวกันการเจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม ผลึกจะมีขนาดเล็กที่สุดประมาณ 5-10 นาโนเมตร ขนาดผลึกส่งผลต่อการลดอุณหภูมิทรานซิชัน



รูปที่ 4.29 FTIR สเปกตรัมของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม FTIR (รูปที่ 4.29) ของวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของผงวาเนเดียมที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิประมาณ 43 องศาเซลเซียส พบว่า เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านจะลดลงเมื่ออนุภาคผงได้รับพลังงานความร้อนที่ความยาวคลื่นประมาณ 2500 นาโนเมตร

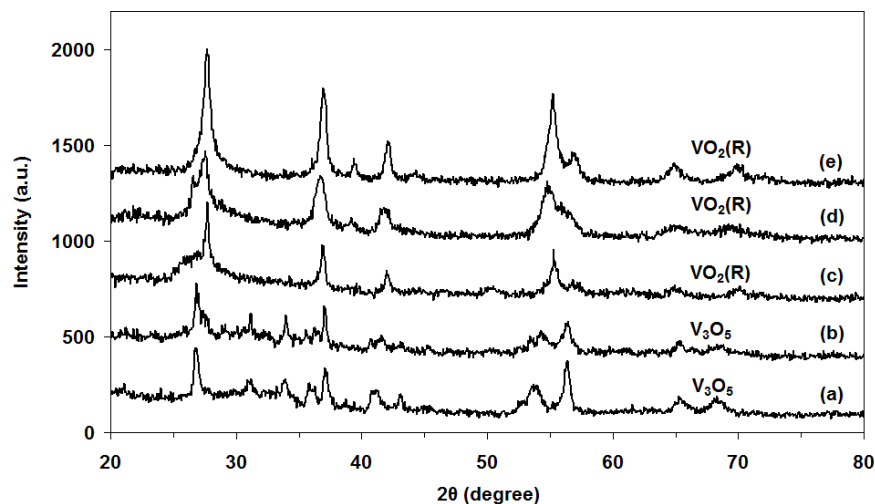
จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS (รูปที่ 4.30) พบว่า อนุภาควาเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม ประกอบด้วยธาตุต่างๆซึ่งประกอบด้วยธาตุวาเนเดียม โมลิบดีนัม และออกซิเจน ปริมาณของวาเนเดียมที่พบมีค่าประมาณ 11.6 เปอร์เซ็นต์อะตอม



รูปที่ 4.30 EDS สเปกตรัมของวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม

2) การเจือด้วยทังสเทน (W)

เปรียบเทียบปริมาณการเจือทังสเทน 0.025, 0.05, 0.10, 0.30, 0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.31) พบว่าผงวานาเดียมไดออกไซด์ที่เจือทังสเทน 0.025 และ 0.05 จะอยู่ในรูป V_3O_5 เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือทังสเทน 0.10, 0.30, 0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอมได้ผงวานาเดียมไดออกไซด์ $VO_2(R)$ ในรูปผลึกเตตระโกนอล



รูปที่ 4.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ผงวานาเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเทน (a) 0.025 (b) 0.05 (c) 0.10 (d) 0.30 (e) 0.35 เปอร์เซ็นต์อะตอม

3) การเจือวานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยโมลิบดีนัม (Mo) ร่วมกับทังสเตน (W)

การเจือวานเนเดียมไดออกไซด์ด้วยโมลิบดีนัม (Mo) และทังสเตน (W) โดยเจือโมลิบดีนัม 14 เปอร์เซ็นต์อะตอม ร่วมกับทังสเตน 0.05 และ 0.10 เปอร์เซ็นต์อะตอม โดยใช้ $\text{NH}_4\text{VO}_3 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_5$ ในสัดส่วน 2:2.3 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือทังสเตนเป็น 2 เท่า ส่งผลให้อุณหภูมิแทรนซิชันลดลงประมาณ 10 องศาเซลเซียส จากอุณหภูมิ 60.2 องศาเซลเซียส ไปสู่อุณหภูมิ 49.60 องศาเซลเซียส ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.8

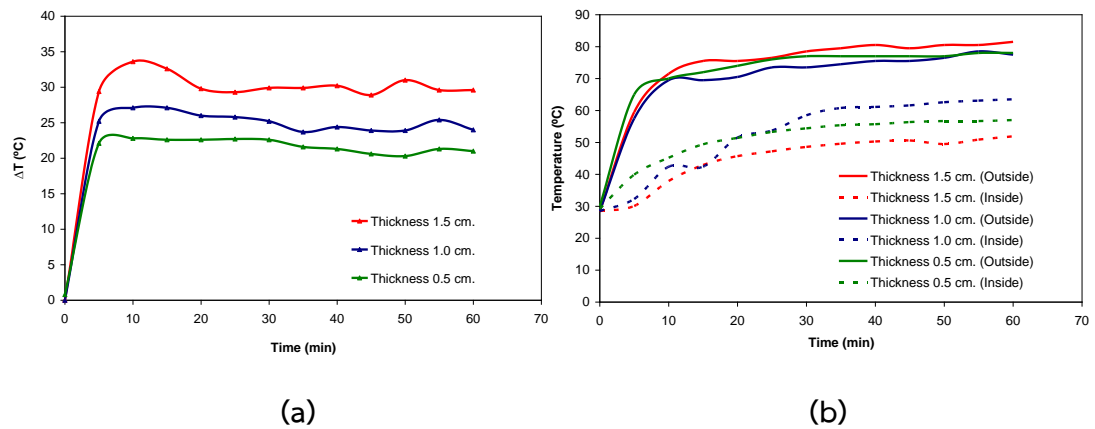
ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิแทรนซิชันของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่เจือโมลิบดีนัมร่วมกับทังสเตน

at%Mo	at%W	Heating peak (°C)	Cooling peak (°C)	Hysteresis Width (°C)
14	0.025	$\text{VO}_2(\text{R})$	$\text{VO}_2(\text{R})$	$\text{VO}_2(\text{R})$
14	0.05	60.02	54.23	5.79
14	0.10	49.60	40.73	8.87
14	0.15	-	-	-

4.3 การทดสอบประสิทธิภาพของเม็ดสีเทอร์โมโครมิกวานเนเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

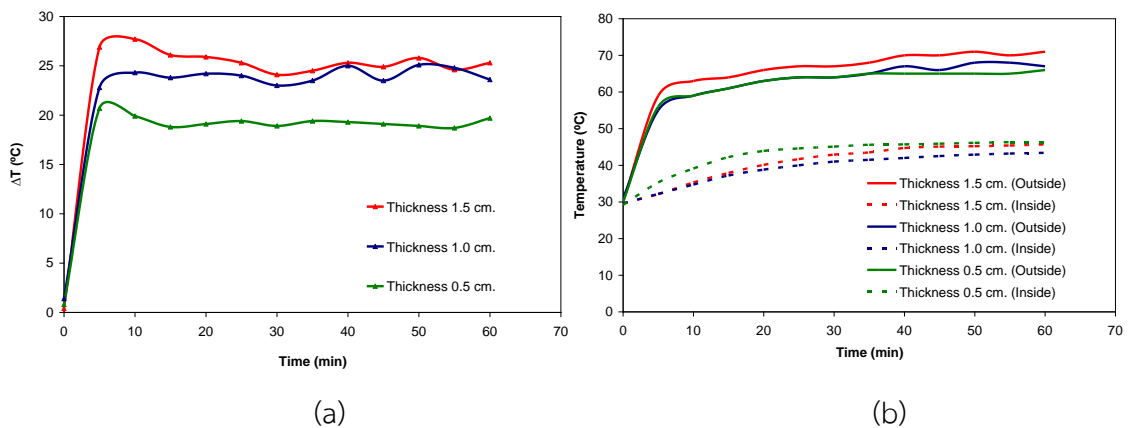
ประสิทธิภาพของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือทำการทดสอบโดยนำผงวานเนเดียมที่เติมสารเจือโมลิบดีนัม 12 เปอร์เซ็นต์อะตอม มาผสมเป็นเม็ดสีในสีทาบ้าน แล้วทาลงบนแผ่นปูนที่ทาสีรองพื้น นำมาทดสอบกับห้องชุดจำลองอุณหภูมิโดยวัดอุณหภูมิผิวนอก-ผิวในแผ่นปูนและอุณหภูมิภายในห้องชุดจำลอง ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน ได้แก่ ปริมาณของผงวานเนเดียมไดออกไซด์ ความหนาของแผ่นปูน จำนวนชั้นของการทาสี และโทนสี

จากรูปที่ 4.32 (a) ค่าผลต่างของอุณหภูมิผิวนอกและผิวใน (ΔT) ของแผ่นปูนเปลือยหนา 1.5, 1.0 และ 0.5 เซนติเมตร มีค่าประมาณ 30, 25 และ 22 องศาเซลเซียสตามลำดับ พบว่าแผ่นปูนที่มีความหนา 1.5 เซนติเมตร จะมีค่าผลต่างอุณหภูมิที่สูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าค่าผลต่างอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นตามความหนาของแผ่นปูน จากรูปที่ 4.32 (b) อุณหภูมิภายในของแผ่นปูนที่มีความหนา 1.5 เซนติเมตร จะมีค่าต่ำกว่าแผ่นปูนที่มีความหนา 0.5 และ 1.0 เซนติเมตร เนื่องจากเมื่อความหนาของแผ่นปูนเพิ่มขึ้นการส่งผ่านความร้อนจากบริเวณผิวด้านนอกไปสู่ผิวด้านในข้างล่างส่งผลให้อุณหภูมิภายในของแผ่นปูนมีค่าต่ำ



รูปที่ 4.32 อุณหภูมิผิวนอกและผิวด้านในของแผ่นปูนเปลือย (a) ผลต่างอุณหภูมิผิวนอกและผิวใน (b) อุณหภูมิผิวนอกและผิวใน

จากรูปที่ 4.33 แสดงค่าผลต่างของอุณหภูมิผิวนอกและผิวใน (ΔT) ของแผ่นปูนที่ทำด้วยสี่ร่องพื้นจะเพิ่มขึ้นตามความหนาของแผ่นปูนเช่นเดียวกับในแผ่นปูนเปลือย เมื่อเปรียบเทียบค่าผลต่างอุณหภูมิของแผ่นปูนเปลือยกับแผ่นปูนที่ทำสี่ร่องพื้น พบว่าการทำผิวแผ่นปูนเปลือยด้วยสี่ร่องพื้นจะช่วยลดอุณหภูมิสะสมที่ผิวภายนอกส่งผลให้ค่าผลต่างอุณหภูมิลดลง

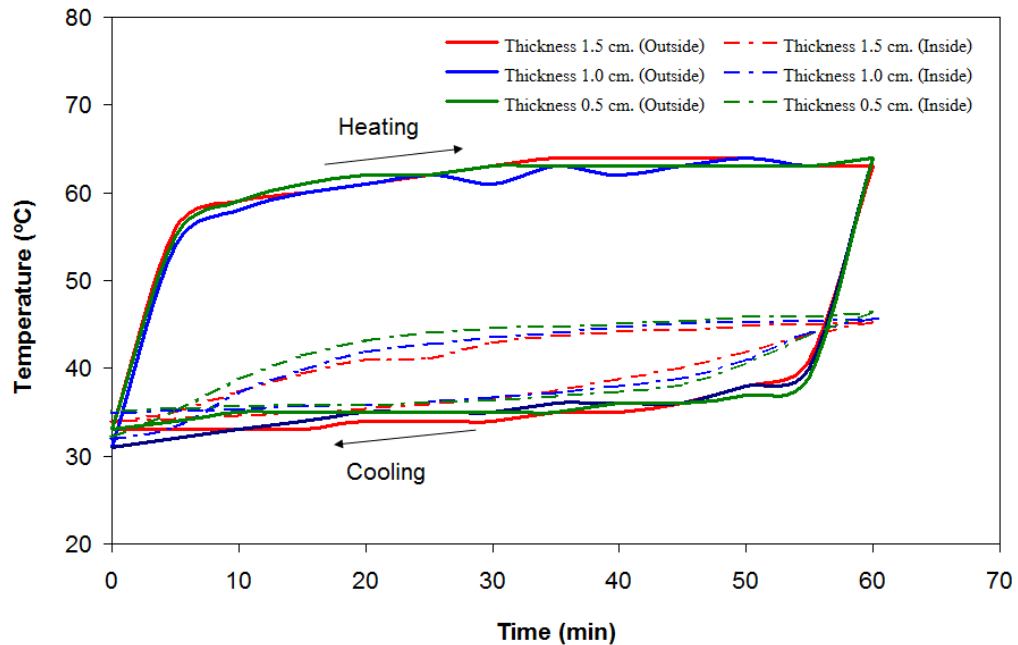


รูปที่ 4.33 อุณหภูมิผิวนอกและผิวด้านในของแผ่นปูนทาสี่ร่องพื้น (a) ผลต่างอุณหภูมิผิวนอกและผิวใน (b) อุณหภูมิผิวนอกและผิวใน

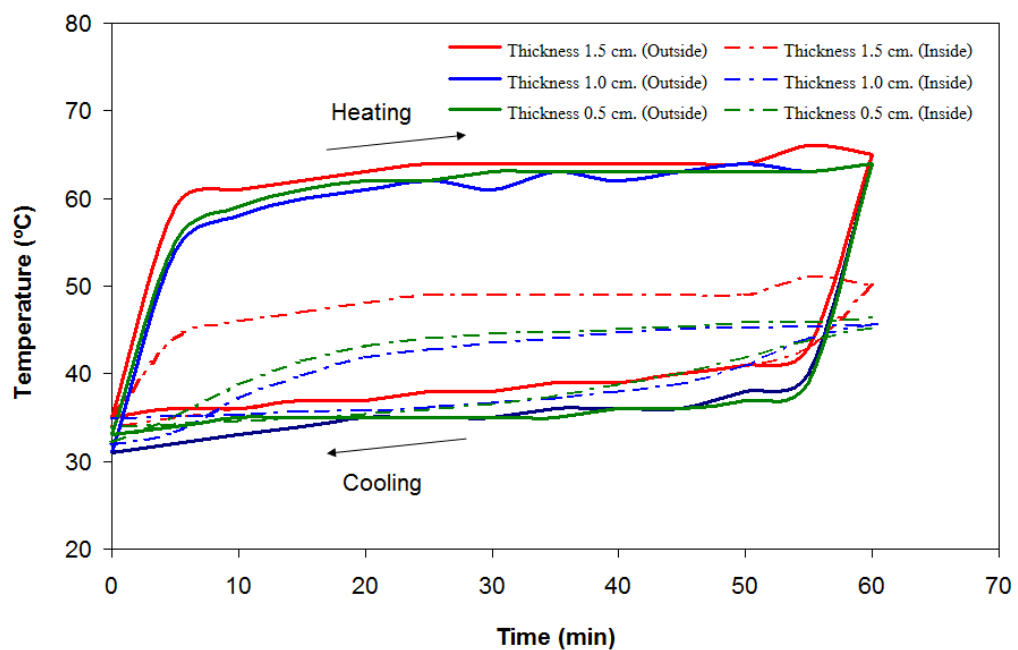
จากการวัดอุณหภูมิผิวนอก (Outside) และผิวด้านใน (Inside) ของแผ่นปูนเปลือยและแผ่นปูนทาสี่ร่องพื้นพบว่าแผ่นปูนที่ทาสี่ร่องพื้นจะสะท้อนความร้อน ทำให้อุณหภูมิผิวนอกมีค่าต่ำกว่า ต่อมาได้ทำการศึกษาอิทธิพลของความหนาแผ่นปูน จำนวนชั้นของการทาสี จากการผสมผ

วานเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในสีขาว สีสครีม และสีเทา เปรียบเทียบกับสีที่ปราศจากการเติมผงวานเนเดียมไดออกไซด์

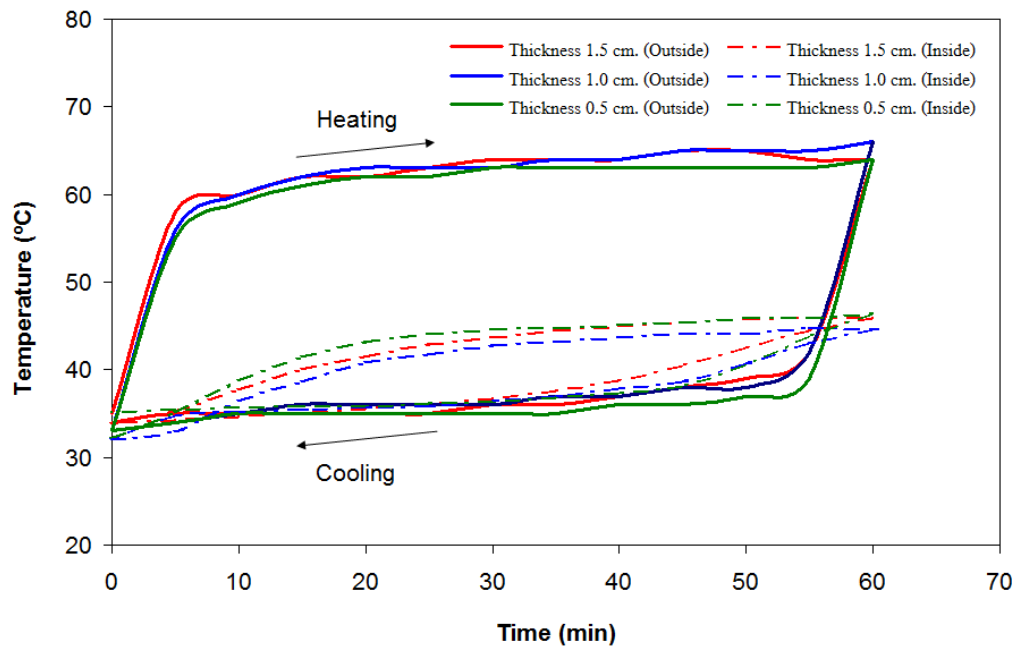
4.3.1 สีขาว



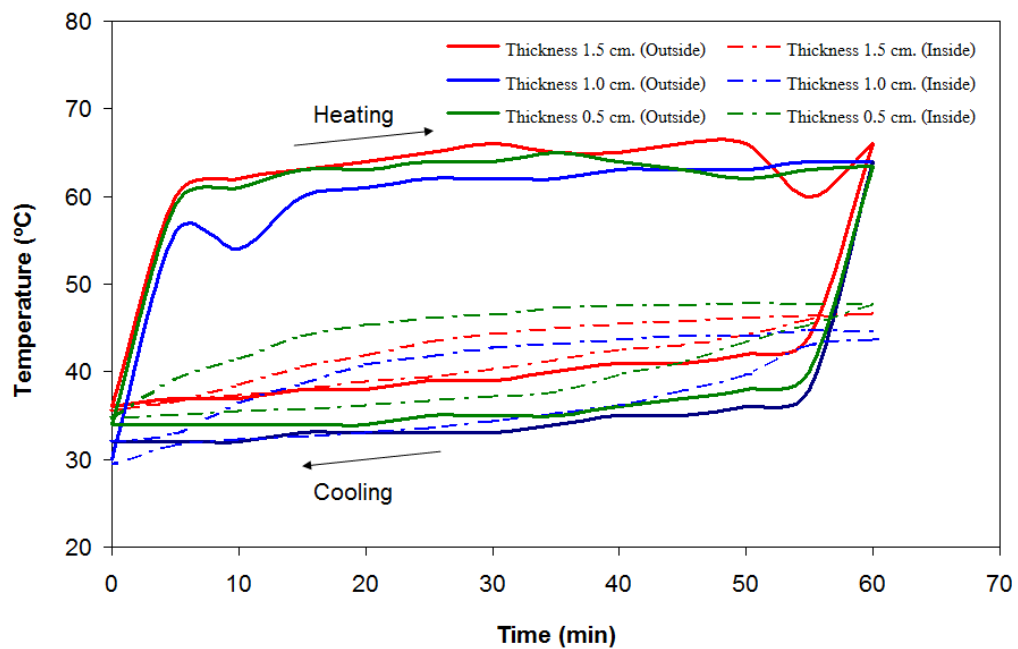
รูปที่ 4.34 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



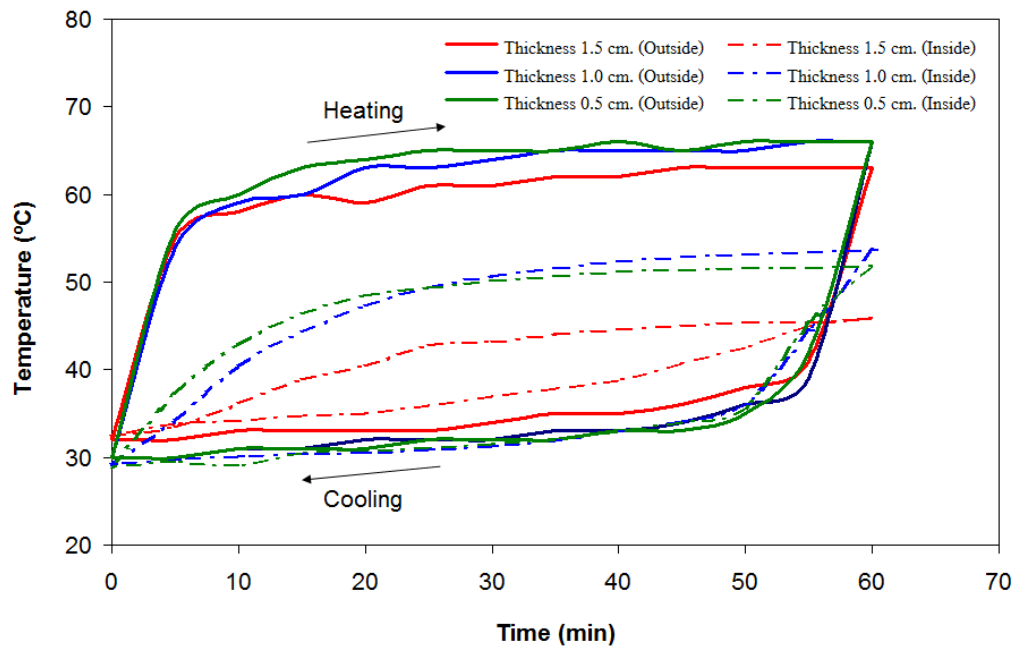
รูปที่ 4.35 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



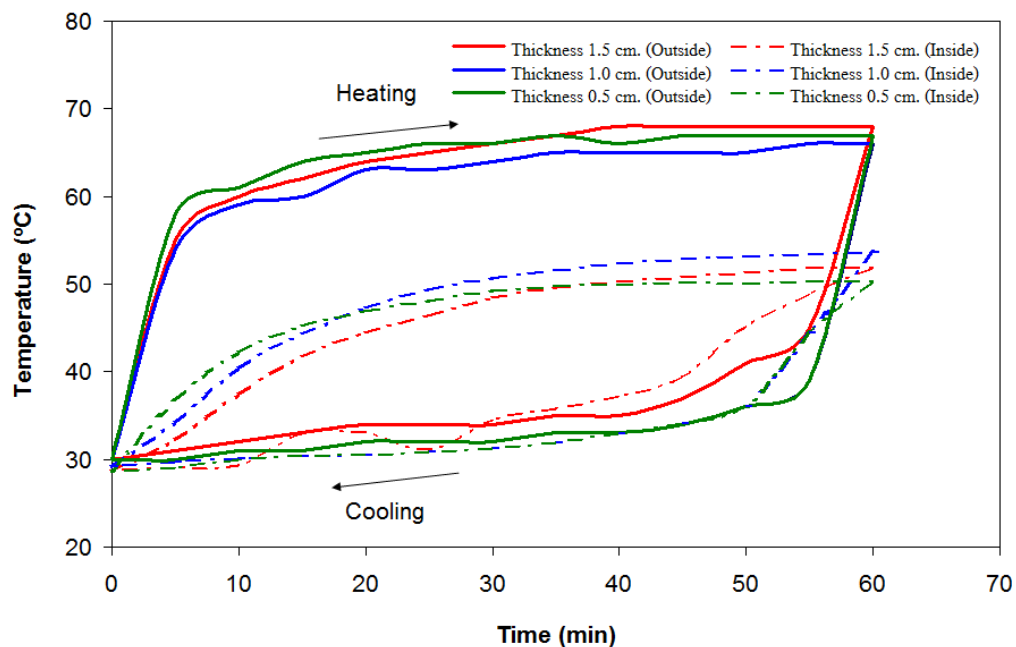
รูปที่ 4.36 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทำ 1 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.37 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทำ 2 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



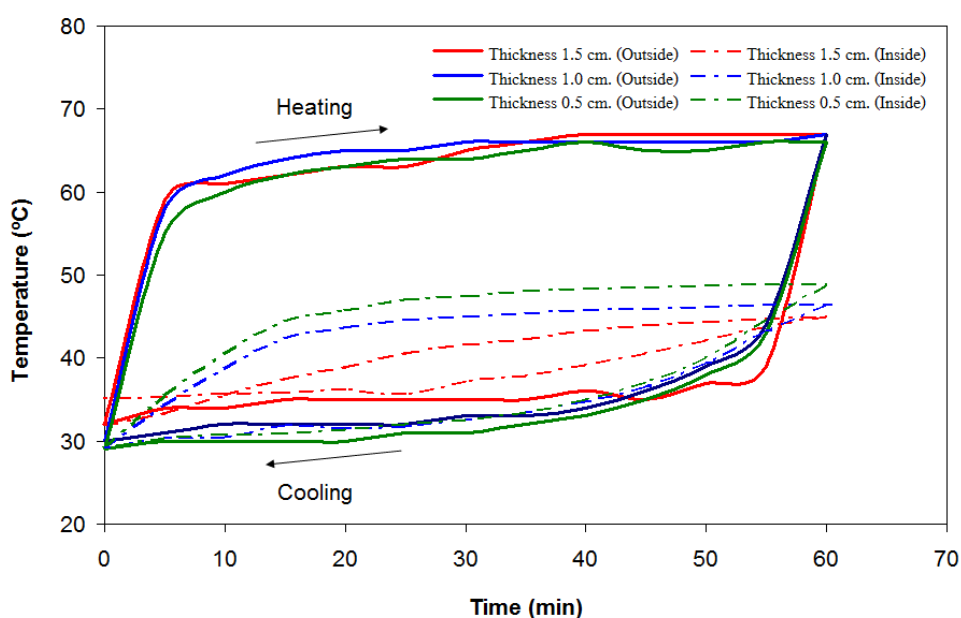
รูปที่ 4.38 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทำ 1 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



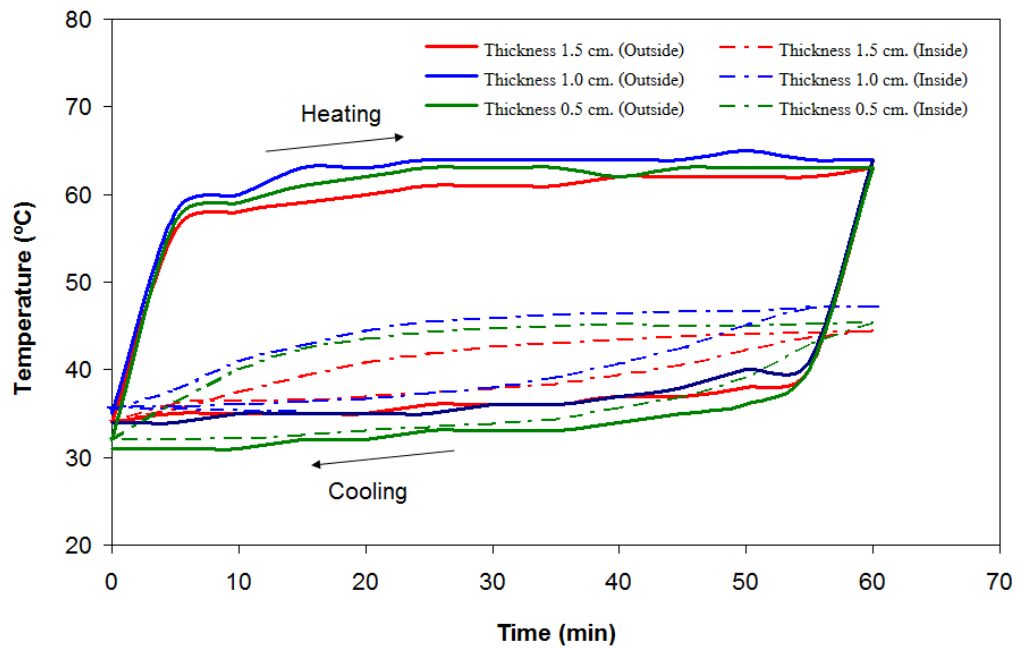
รูปที่ 4.39 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทำ 2 ชั้นด้วยสีขาวผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4.34-4.39 ศึกษาอิทธิพลของการผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0, 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ที่มีความหนา 1.0, 0.5 และ 1.5 เซนติเมตร เปรียบเทียบความหนาของการทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้น ด้วยสีขาวผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์จากการทดลองเมื่อทำการวัดอุณหภูมิแผ่นปูนซีเมนต์พบว่า ในช่วงการให้ความร้อน (Heating) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 60-65 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส ในช่วงการเย็นตัว (Cooling) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 30-35 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 30-35 องศาเซลเซียส

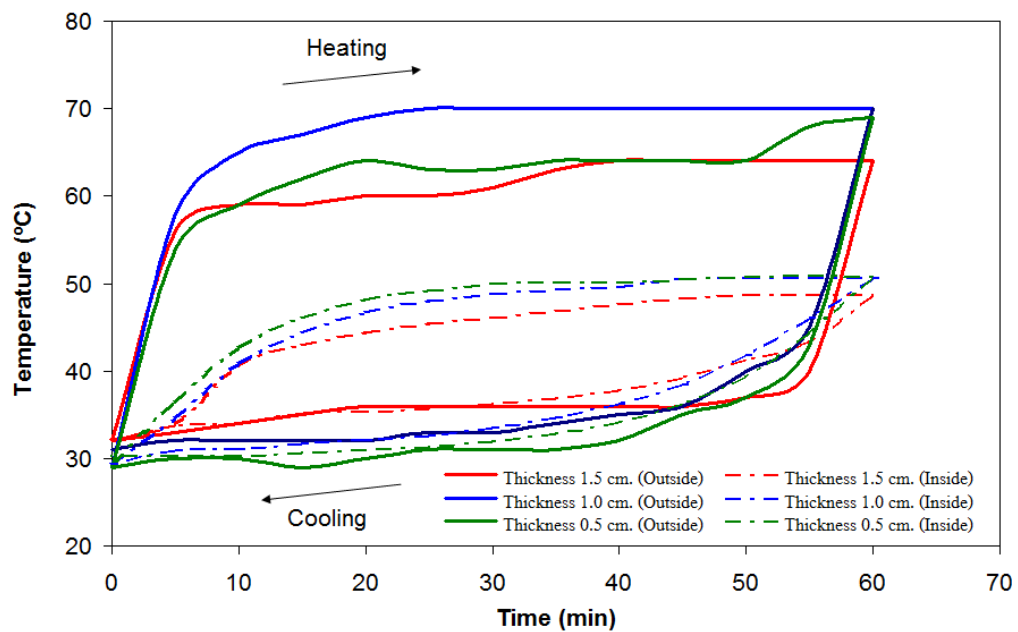
4.3.2 สีครีม



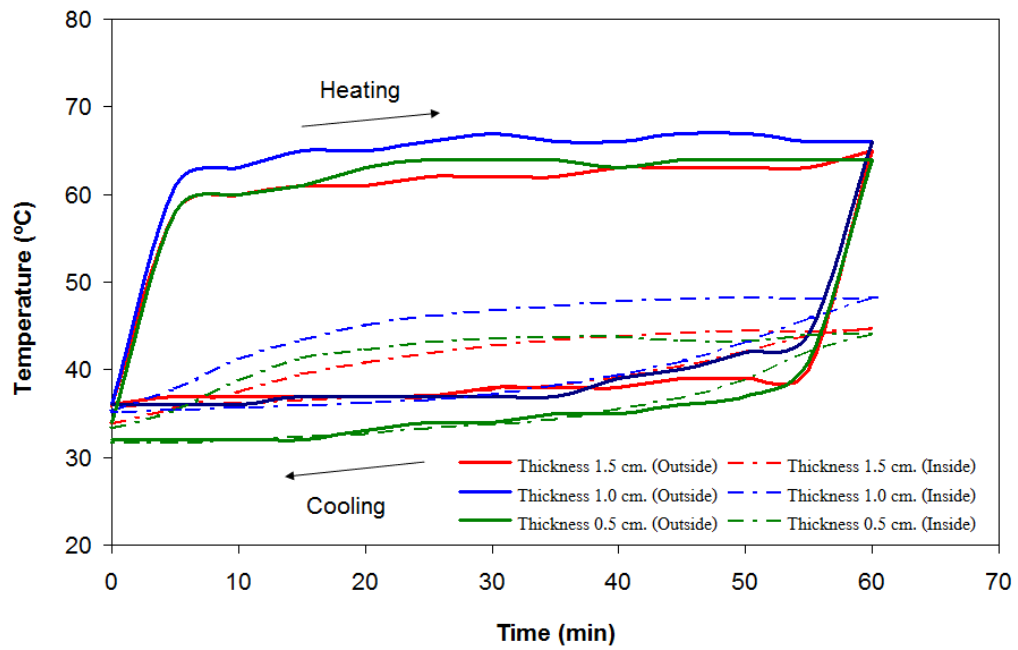
รูปที่ 4.40 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีครีมผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



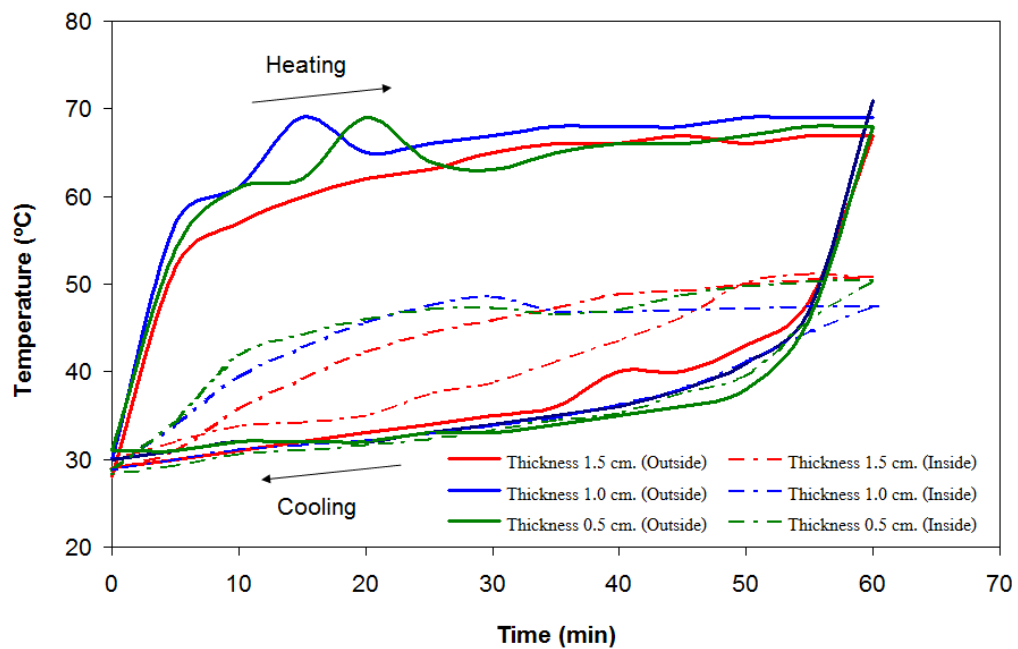
รูปที่ 4.41 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีครีมผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



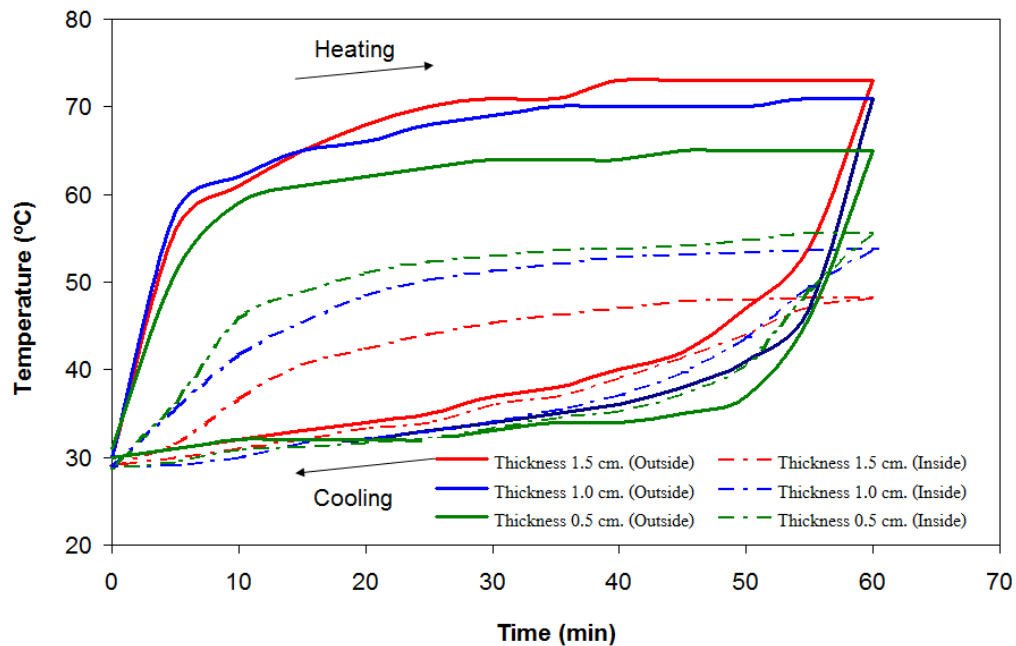
รูปที่ 4.42 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีครีมผสมผงวาเนเดียม 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.43 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีครีမ်ผสมผงวาเนเดียม 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



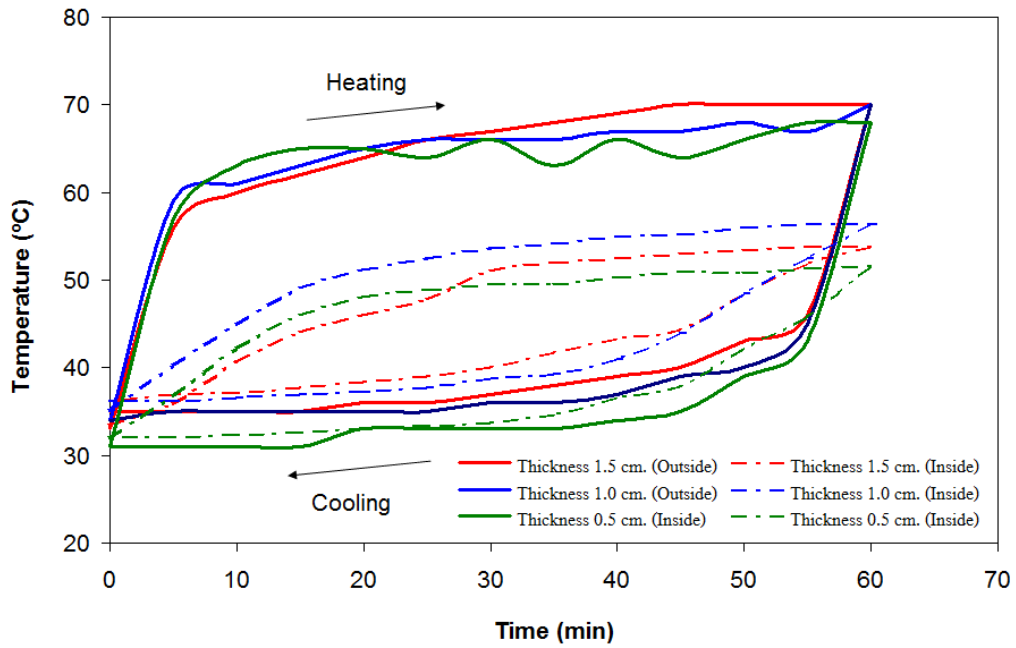
รูปที่ 4.44 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีครีမ်ผสมผงวาเนเดียม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



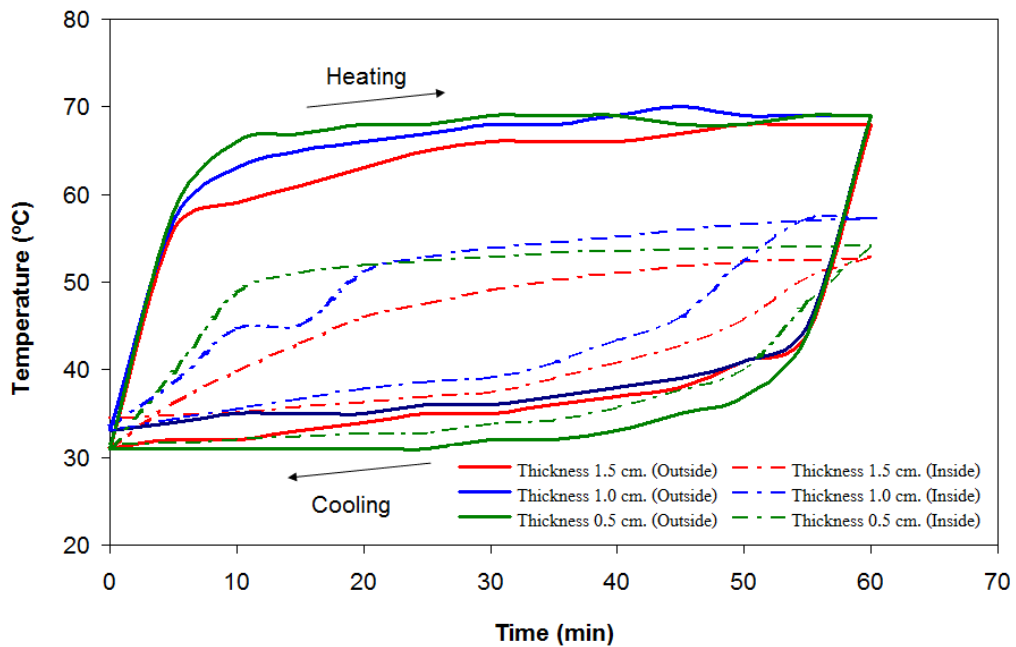
รูปที่ 4.45 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีครีမ်ผสมผงวาเนเดียม 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4.40-4.45 ศึกษาอิทธิพลของการผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0, 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ที่มีความหนา 1.0, 0.5 และ 1.5 เซนติเมตร เปรียบเทียบความหนาของการทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้น ด้วยสีครีမ်ผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์จากการทดลองเมื่อทำการวัดอุณหภูมิแผ่นปูนซีเมนต์พบว่า ในช่วงการให้ความร้อน (Heating) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส ในช่วงการเย็นตัว (Cooling) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 30-35 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 30-35 องศาเซลเซียส

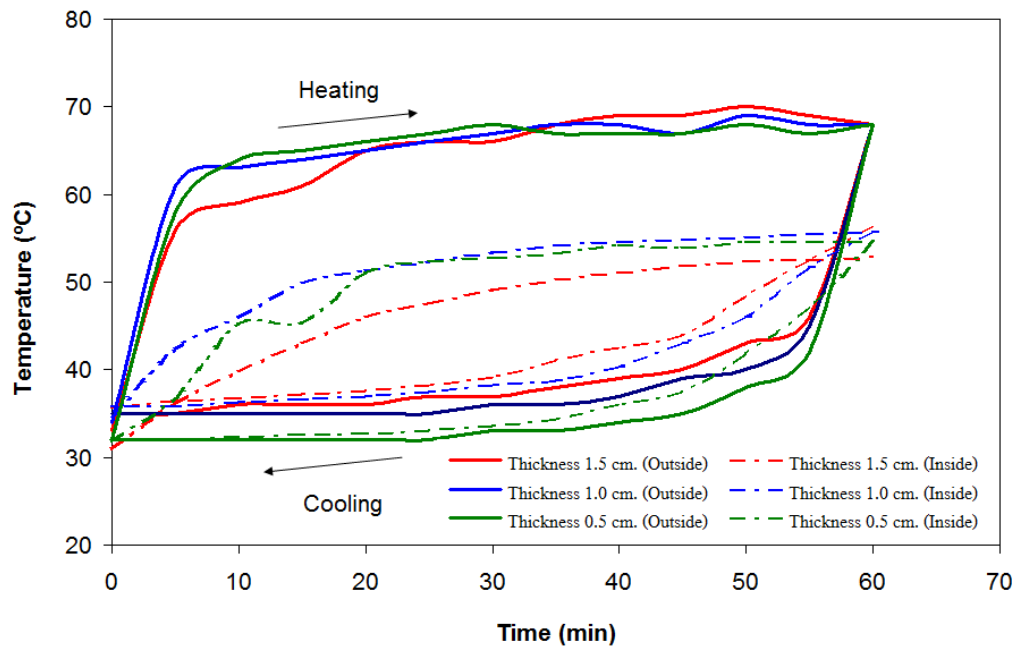
4.3.3 สีเทา



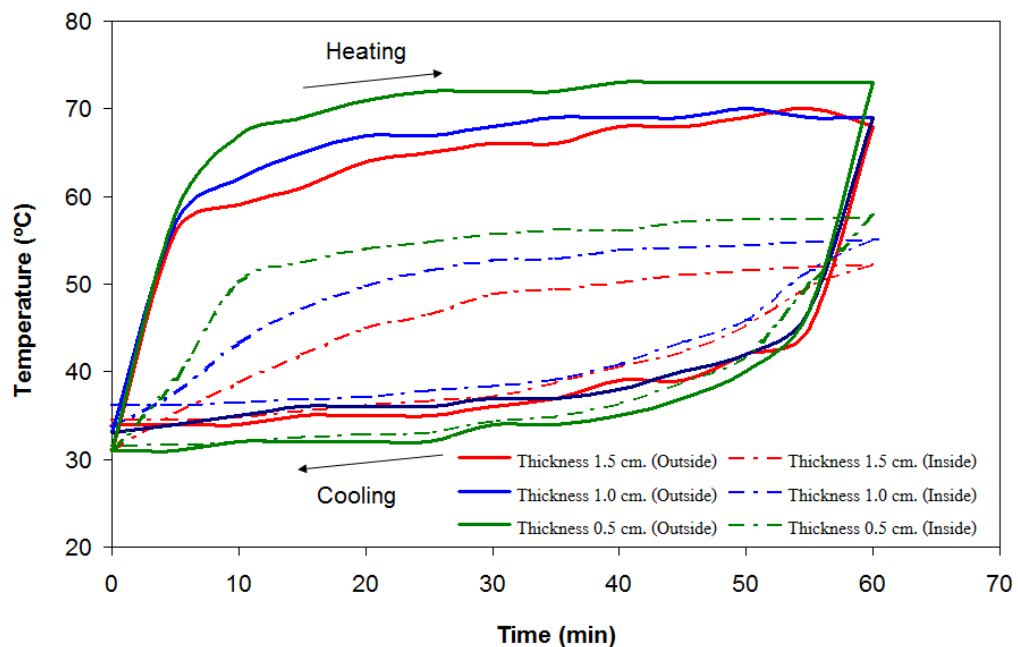
รูปที่ 4.46 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



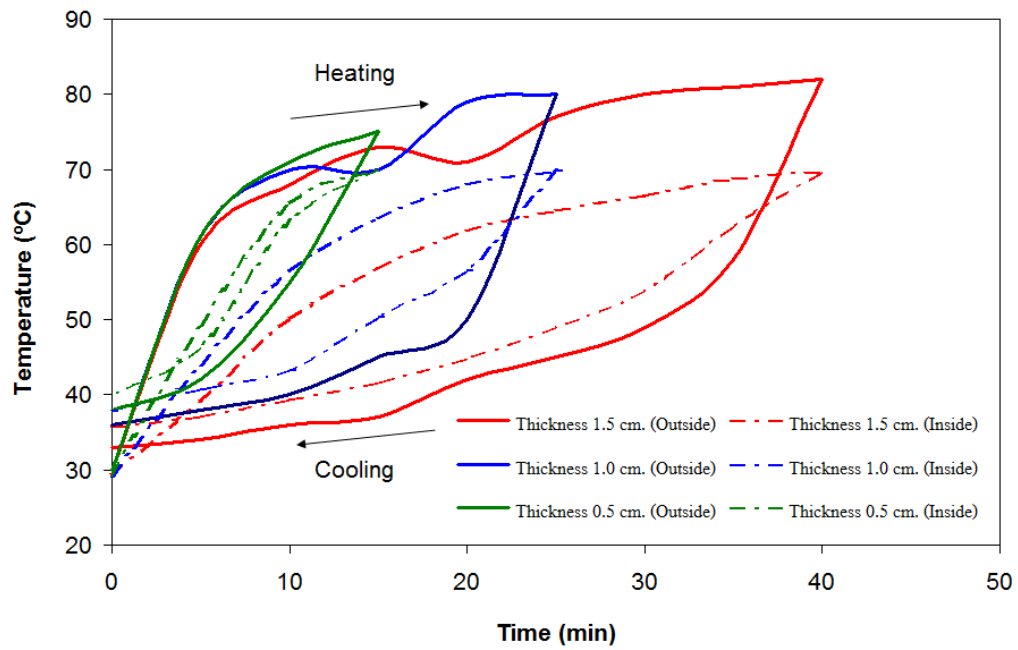
รูปที่ 4.47 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



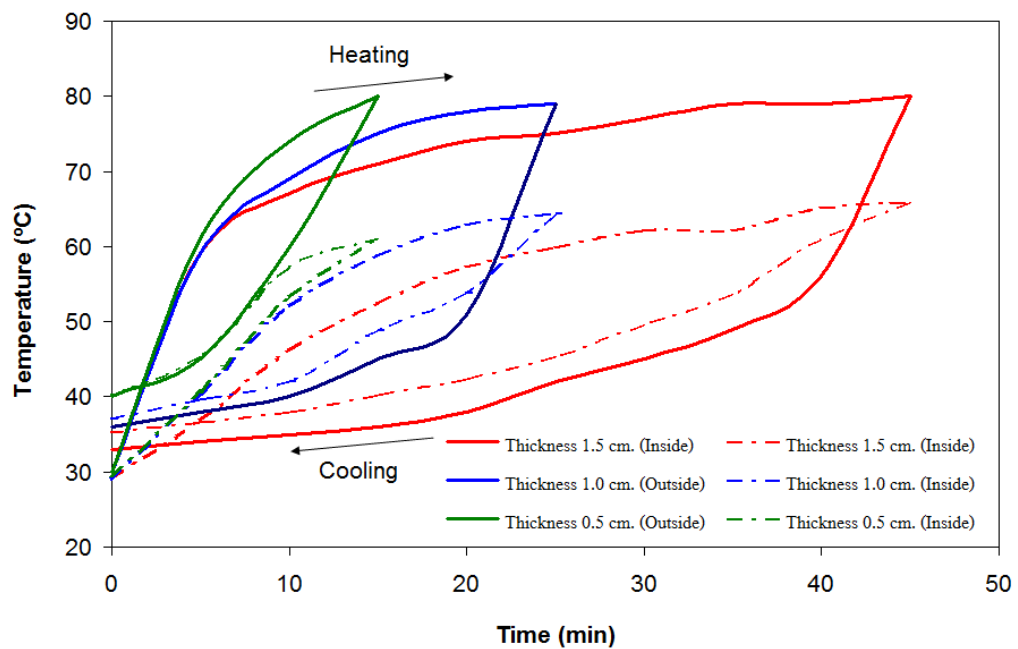
รูปที่ 4.48 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.49 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.50 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 1 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

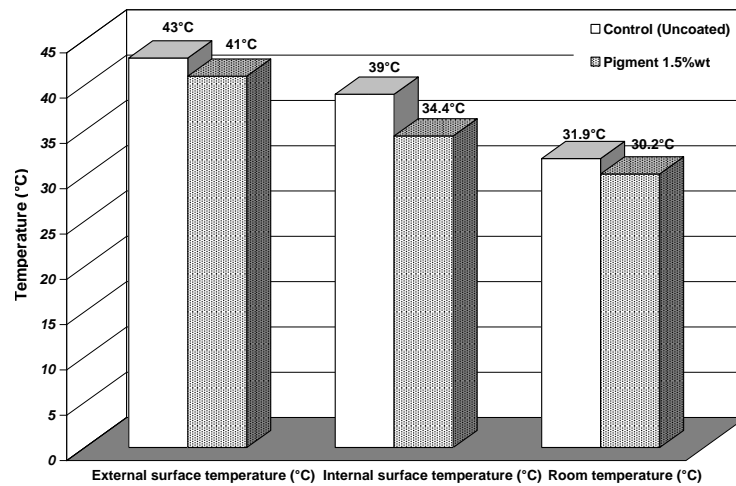


รูปที่ 4.51 อุณหภูมิผิวนอก-ผิวในของแผ่นปูนจากการทา 2 ชั้นด้วยสีเทาผสมผงวานเนเดียมไดออกไซด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

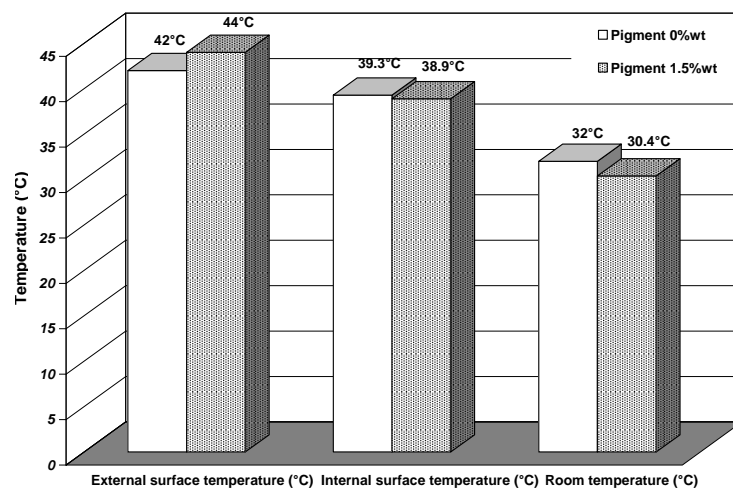
จากรูปที่ 4.46-4.51 ศึกษาอิทธิพลของการผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0, 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทาบนแผ่นปูนซีเมนต์ที่มีความหนา 1.0, 0.5 และ 1.5 เซนติเมตร เปรียบเทียบความหนาของการทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้น ด้วยสีเทาผสมผงวาเนเดียมไดออกไซด์จากการทดลองเมื่อทำการวัดอุณหภูมิแผ่นปูนซีเมนต์พบว่า ในช่วงการให้ความร้อน (Heating) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 60-80 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 40-50 องศาเซลเซียส ในช่วงการเย็นตัว (Cooling) วัดอุณหภูมิผิวนอกมีค่าประมาณ 30-40 องศาเซลเซียส อุณหภูมิผิวในมีค่าประมาณ 30-40 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาอิทธิพลความหนาของการทาสี 1 ชั้นและ 2 ชั้นพบว่าความหนาของสีมีผลต่ออุณหภูมิผิวนอกและผิวในของแผ่นปูนซีเมนต์โดยการทาสี 2 ชั้นจะลดอุณหภูมิที่ผิวภายในได้มากกว่า จากงานทดลองพบว่าโทนสีมีผลต่ออุณหภูมิและการสะท้อนความร้อนโดยการใช้สีอ่อน (สีขาว) ทำให้อุณหภูมิผิวภายในลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสีโทนมเข้ม (สีเทา) ความต่างจะยิ่งเพิ่มขึ้นเมื่อผนังได้รับอิทธิพลจากการแผ่รังสีความร้อนของดวงอาทิตย์ อุณหภูมิผิวภายในของแผ่นปูนที่มีความหนา 1.5 เซนติเมตร ทาสีขาว 2 ชั้น จะมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เนื่องจากวัสดุที่มีสีเข้มจะดูดกลืนรังสีอาทิตย์ได้มาก จึงทำให้เกิดสะสมความร้อนและถ่ายเทความร้อนเข้าสู่ภายในอาคารได้มากกว่าสีอ่อน

การเติมเม็ดสีวาเนเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในสีต่างๆ พบว่า ไม่ส่งผลต่อการลดอุณหภูมิพิจารณาจากอุณหภูมิที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากปริมาณของผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปมีปริมาณที่น้อย ดังนั้นจึงเพิ่มปริมาณเม็ดสีวาเนเดียมไดออกไซด์โดยศึกษาที่ปริมาณ 1.5 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมในสีขาว ความหนาของแผ่นปูน 1.5 เซนติเมตรและทำการทาสี 2 ชั้น จากผลการทดลองแสดงดังในรูปที่ 4.52 เปรียบเทียบอุณหภูมิที่เวลา 30 นาที พบว่าอุณหภูมิผิวนอกแผ่นปูนที่ผสมเม็ดสีเกิดการสะสมความร้อนที่ผิวน้อยกว่าแผ่นปูนเปลือยประมาณ 2 องศาเซลเซียส ส่งผลให้อุณหภูมิผิวภายในแผ่นปูนซีเมนต์มีค่าต่ำกว่าประมาณ 4.6 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิภายในกล่องทดลองแตกต่างกันประมาณ 1 องศาเซลเซียส เนื่องจากแผ่นปูนเปลือยซึ่งปราศจากสีทาใดๆเมื่อได้รับความร้อนจะมีการสะสมความร้อนไว้ที่บริเวณผิวได้รวดเร็วและส่งผ่านความร้อนไปยังผิวภายในและอุณหภูมิในกล่องทดลอง เมื่อเปรียบเทียบการผสมเม็ดสี 1.5 เปอร์เซ็นต์ต่อตอมกับแผ่นปูนซีเมนต์ที่ทาสีโดยปราศจากการเติมเม็ดสี จากรูปที่ 4.52 พบว่าแผ่นปูนที่ผสมเม็ดสีจะเกิดการสะสมอุณหภูมิบริเวณผิวสูงกว่าประมาณ 2 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิผิวภายในของแผ่นปูนมีผสมเม็ดสีจะมีค่าที่ต่ำกว่าผิวภายในของแผ่นปูนที่ไม่เติมเม็ดสี เนื่องจากเม็ดสีวาเนเดียมไดออกไซด์มีสมบัติสะท้อนความร้อนจึงส่งผลให้อุณหภูมิภายในกล่องทดลองมีค่าต่ำกว่าประมาณ 1.6 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับแผ่นปูนที่ทาสีขาวโดยไม่เติมเม็ดสี

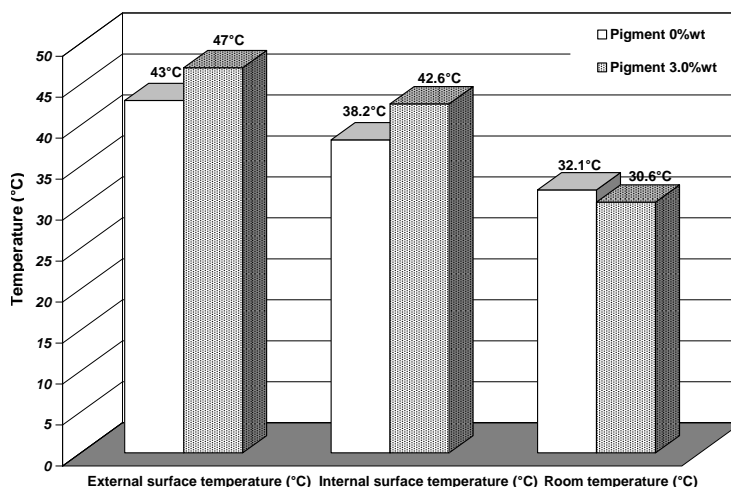


รูปที่ 4.52 อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับแผ่นปูนเปลือย



รูปที่ 4.53 อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับการไม่ผสมเม็ดสี

จากศึกษาการผสมเม็ดสีในปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเปรียบเทียบกับกรณีไม่ผสมเม็ดสี ดังแสดงในรูปที่ 4.54 พบว่าอุณหภูมิผิวนอกและผิวในของแผ่นปูนที่ทาสีผสมเม็ดสีจะมีอุณหภูมิที่สูงกว่า เนื่องจากปริมาณที่เพิ่มขึ้นของการเติมเม็ดสีของวาเนอเดียมไดออกไซด์ส่งผลให้เกิดโทษสีเข้มขึ้นเมื่อผสมในสีขาว โดยทั่วไปวัสดุสีเข้มจะดูดกลืนความร้อนได้มากจึงทำให้เกิดสะสมความร้อน แต่คุณสมบัติของเม็ดสีช่วยในการสะท้อนความร้อน ดังนั้นจึงส่งผลให้อุณหภูมิภายในกล่องมีค่าที่ต่ำกว่า



รูปที่ 4.54 อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 30 นาที ผสมเม็ดสี 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับการไม่ผสมเม็ดสี

ตารางที่ 4.9 อุณหภูมิที่ผิวภายนอก ภายในของปูนซีเมนต์และอุณหภูมิภายในห้องจำลองที่เวลา 60 นาที หลังจากการให้ความร้อน

Pigment dosage (%wt)	Temperature (°C)		
	External surface	Internal surface	Room
No paint	44	41.5	32.9
0	44	40.9	33.1
0.5	46	41.8	33
1.5	48	43.3	31.5
3	51	46.1	32

จากตารางที่ 4.9 เปรียบเทียบปริมาณผงวานิลาเดียมไดออกไซด์ที่ผสมลงในสีขาว โดยการทา 2 ชั้นบนแผ่นปูนซีเมนต์ พบว่าความร้อนที่ผิวภายนอกของแผ่นปูนซีเมนต์จะสูงขึ้นตามปริมาณของผงวานิลาเดียมไดออกไซด์เนื่องจากสีมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิของผิวภายในและอุณหภูมิภายในชุดทดลองมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาการผสมผงวานิลาเดียมไดออกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่าอุณหภูมิภายในชุดทดลองมีค่าลดลงประมาณ 1.6 องศาเซลเซียสเมื่อเปรียบเทียบกับการไม่เติมเม็ดสีวานิลาเดียมไดออกไซด์ เนื่องจากสมบัติของผงวานิลาเดียมไดออกไซด์ที่ผสมในสีมีสมบัติในการสะท้อนความร้อนในขณะเดียวกันจะมีการสะสมความร้อนไว้ที่บริเวณผิวภายนอกและภายในแต่ไม่ความร้อนไม่ได้ถ่ายเทเข้าสู่ภายในชุดทดลอง จึงส่งผลให้อุณหภูมิภายในมีค่า

ต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเทอร์โมโครมิกของวาเดียมไดออกไซด์ที่เติมสารเจือโมลิบดีนัมเกิด
อุณหภูมิแทรนซิชันที่ 43 องศาเซลเซียส เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแทรนซิชันจะมี
โครงสร้างผลึกเป็นรูไทล์ มีสมบัติความเป็นโลหะ ส่องผ่านแสงได้น้อยและสะท้อนรังสีอินฟราเรดเมื่อ
นำมาผสมในสีทาอาคารจึงสามารถลดอุณหภูมิภายในห้องได้ อุณหภูมิที่ลดลง 1 องศาเซลเซียส จะ
สามารถประหยัดพลังงานไฟฟ้าจากเครื่องปรับอากาศได้ประมาณ 9 เปอร์เซ็นต์

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 กระบวนการสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์

ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ซึ่งมีอุณหภูมิทรานซิชัน 68-70 องศาเซลเซียส ได้จากเตรียมเป็นสารละลายโดยใช้สารตั้งต้นแอมโมเนียมเมตาวาเนเดตและกรดออกซาลิกในอัตราส่วนโมลเท่ากับ 2:2.8 ใช้ไมโครเวฟ 300 วัตต์ ในการอบและเผาที่สภาวะแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 1 ชั่วโมง โดยสรุปได้ว่าสัดส่วนสารตั้งต้น อุณหภูมิและบรรยากาศในการเผา ส่งผลต่อการเกิดเฟสโมโนคลินิกของวาเนเดียมไดออกไซด์โดย ความร้อนจากไมโครเวฟส่งผลต่อลักษณะเฟสและผลึก ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีขนาดในระดับนาโนและเกิดเฟสโมโนคลินิกที่สมบูรณ์มากกว่าผงวาเนเดียมไดออกไซด์เกรดทางการค้า

5.1.2 การเจือโมลิบดีนัมและทังสเทนในวาเนเดียมไดออกไซด์

เมื่อศึกษาการเจือโมลิบดีนัมและทังสเทนในวาเนเดียมไดออกไซด์ พบว่าการเจือโมลิบดีนัมในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์อะตอมโดยเผาซ้ำ 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เกิดอุณหภูมิทรานซิชันที่ 43 องศาเซลเซียส

5.1.3 การทดสอบสมบัติเทอร์โมโครมิก

การผสมเม็ดสีวาเนเดียมไดออกไซด์ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักใน สีขาว ทาสี 2 ชั้นบนปูนซีเมนต์ซึ่งมีความหนา 1.5 เซนติเมตร เกิดการสะท้อนความร้อนที่ดีที่สุดโดยช่วยลดอุณหภูมิในห้องชุดลงได้ 1.6 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 จากการทดลองควรตรวจสอบการกระจายตัวของผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ผสมในสี

5.2.2 วิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของสีที่ผสมเม็ดสีวาเนเดียมไดออกไซด์

5.2.3 ควรมีการระบายอากาศในชุดทดสอบความร้อนเพื่อจำลองสภาพให้มีความใกล้เคียงกับสภาพทั่วไปภายในตัวอาคาร

บรรณานุกรม

- Chand, R., E. Obuchi, K. Katoh, H. N. Luitel and K. Nakano (2011). "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ by the influence of Cu-doping under reducing calcination atmosphere." *Catalysis Communications* **13**: 49-53.
- Bai, H., Berkahn, M. and Cortie, M. B. (2007). "Characterization of nanometer-sized VO₂ nanoparticles prepared by an aqueous route." *Proceedings - 31st annual condensed matter and materials meeting*.
- Bai, H., Cortie, M. B., Maarroof, A. I., Dowd, A., Kealley, C. and Smith, G. B. (2009). "The preparation of a plasmonically resonant VO₂ thermochromic pigment." *Nanotechnology* **20**(8): 1-9.
- Balderson, S. N. (1991). Heating unit with thermochromic region. United States, Google Patents.
- Bamfield, P. and Hutchings, M. G. (2001). "Chromic phenomena the technological applications of colour chemistry." *Royal society of chemistry*.
- Billik, P., Čaplovičová, M., Maňka, J., Čaplovič, L., Cigáň, A., Koňakovský, A., Bystrický, R. and Dvurečenskij, A. (2011). Synthesis and transport properties of nanostructured VO₂ by mechanochemical processing. *Measurement science review*. **11**: 29.
- Broll, A., Beyer, H. H. and Kleinschmit, P. (1977). "Inclusion pigments, pigments according to a new principle." *Chemiker-zeitung* **101**(7-8): 319-323.
- Dillon, R. O., Le, K. and Ianno, N. (2001). "Thermochromic VO₂ sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio." *Thin solid films* **398-399**: 10-16.
- Fu, G. (2007). "Metal-semiconductor transition materials: FeS and VO₂ thin films by rf reactive sputtering." *Justus-Liebig-Universität Gießen*.
- Gonzalvo, B., Romero, J., Fernández, F. and Torralvo, M. J. (2001). "(Bi,R)₂O₃ (R: Nd, Sm and Dy) oxides as potential pigments." *Journal of alloys and compounds* **323-324**: 372-375.
- Granqvist, C. G. (1987). Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications. *Physics and technology of solar energy: Volume 2: Photovoltaic*

- and solar energy materials proceedings of the international workshop on physics of solar energy, New Delhi, India, november 24 – December 6, 1986. Dordrecht, Springer Netherlands: 191-276.
- Guinneton, F.,Sauques, L.,Valmalette, J. C.,Cros, F. and Gavarri, J. R. (2001). "Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties." *Journal of physics and chemistry of solids* 62(7): 1229-1238.
- Guinneton, F.,Sauques, L.,Valmalette, J. C.,Cros, F. and Gavarri, J. R. (2004). "Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure." *Thin solid films* 446(2): 287-295.
- He, T. and Yao, J. (2003). "Photochromism of molybdenum oxide." *Journal of photochemistry and photobiology c: photochemistry reviews* 4(2): 125-143.
- Hradil, D.,Grygar, T.,Hradilová, J. and Bezdička, P. (2003). "Clay and iron oxide pigments in the history of painting." *Applied clay science* 22(5): 223-236.
- Jansen, M. and Letschert, H. P. (2000). "Inorganic yellow-red pigments without toxic metals." *Letters to nature* 404(6781): 980-982.
- Jiang, L.,Wei, M.,Ye, B. and Wei, K. (2008). "VO₂ rods with a rectangular cross-section." *Journal of crystal growth* 310(19): 4301-4304.
- Kam, K. C. and Cheetham, A. K. (2006). "Thermochromic VO₂ nanorods and other vanadium oxides nanostructures." *Materials research bulletin* 41(5): 1015-1021.
- Kang, L.,Gao, Y.,Zhang, Z.,Du, J.,Cao, C.,Chen, Z. and Luo, H. (2010). "Effects of annealing parameters on optical properties of thermochromic vo₂ films prepared in aqueous solution." *The journal of physical chemistry c* 114(4): 1901-1911.
- Kriltz, A.,Fachet, R.,Müller, M. and Bürger, H. (1998). "Cuprous halide microcrystals containing photochromic sol-gel glass." *Journal of sol-gel science and technology* 11(2): 197-201.
- Kuroda, M. and Araki, M. (1992). Thermochromic composite oxide and method for detecting temperature therewith. United States, Google patents.

- Lee, J. W., Min, S. R., Cho, H. N. and Chung, C. W. (2007). "Effect of O₂ concentration on metal-insulator transition properties of vanadium oxide thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering." *Thin solid films* 515(20-21): 7740-7743.
- Liang, J., Hu, M. and Liu, Z. (2008). "Effects of quick thermal oxidation annealing on structure of vanadium oxide thin films by direct current facing targets reactive magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 516(11): 7127-7129.
- Liu, J., Wang, H., Wang, S. and Yan, H. (2003). "Hydrothermal preparation of BiVO₄ powders." *Materials science and engineering: b* 104(1): 36-39.
- Livage, J., Guzman, G., Beteille, F. and Davidson, P. (1997). "Optical properties of sol-gel derived vanadium oxide films." *Journal of sol-gel science and technology* 8(1): 857-865.
- Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X. and Wu, Y. (2006). "Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation." *The journal of physical chemistry b* 110(41): 20211-20216.
- Lu, Z., Li, C. and Yin, Y. (2011). "Synthesis and thermochromic properties of vanadium dioxide colloidal particles." *Journal of materials chemistry* 21(38): 14776-14782.
- Maaza, M., Bouziane, K., Maritz, J., McLachlan, D. S., Swanepool, R., Frigerio, J. M. and Every, M. (2000). "Direct production of thermochromic VO₂ thin film coatings by pulsed laser ablation." *Optical materials* 15(1): 41-45.
- Maeng, J., Kim, T. W., Jo, G. and Lee, T. (2008). "Fabrication, structural and electrical characterization of VO₂ nanowires." *Materials research bulletin* 43(7): 1649-1656.
- Manivannan, V. and Goodenough, J. B. (1998). "Low-temperature synthesis of rutile VO₂ in aqueous solution using NH₂OH·HCl as reducing agent." *Materials research bulletin* 33(9): 1353-1357.
- Manning, T. D., Parkin, I. P., Blackman, C. and Qureshi, U. (2005). "APCVD of thermochromic vanadium dioxide thin films-solid solutions V_{2-x}M_xO₂ (M = Mo, Nb) or composites VO₂ SnO₂." *Journal of materials chemistry* 15(42): 4560-4566.

- Mathevula, L. E. (2014). "Deep space radiations-like effects on VO₂ smart nanocoatings for heat management in small satellites " Master, University of south africa.
- Mlyuka, N. R., Niklasson, G. A. and Granqvist, C. G. (2009). "Thermochromic multilayer films of VO₂ and TiO₂ with enhanced transmittance." *Solar energy materials and solar cells* 93(9): 1685-1687.
- Msomji, V. and Nemraoui, O. (2010). "The influence of deposition temperature on vanadium dioxide thin films microstructure and physical properties." *South African Journal of Science* 106: 1-4.
- Ningyi, Y., Jinhua, L. and Chenglu, L. (2002). "Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films." *Applied surface science* 191(1-4): 176-180.
- Novinson, T. (1991). Energy conserving coating-pigment research, DTIC Document.
- Okimura, K. and Kubo, N. (2007). "Growth of VO₂ films with metal-insulator transition on silicon substrates in inductively coupled plasma-assisted sputtering." *Thin solid films* 515(12): 4992-4995.
- Paone, A., Sanjines, R., Jeanneret, P., Whitlow, H., Guibert, G., Bussy, F., Scartezzini, J. L. and Schueler, A. (2015). "Influence of doping in thermochromic V_{1-x}W_xO₂ and V_{1-x}Al_xO₂ thin films: Twice improved doping efficiency in V_{1-x}W_xO₂." *Journal of alloys and compounds* 621: 206-211.
- Pongkrapan, S., Yamban, S., Won-In, K., Dararutana, P. and Sirikulrat, N. (2011). Optical, dielectric and X-ray absorption properties of soda-based glass fabricated from Thai quartz sands doped with iron oxide. *Materials science forum, Trans tech.*
- Quevedo-Lopez, M. A., Reidy, R. F., Orozco-Teran, R. A., Mendoza-Gonzalez, O. and Ramirez-Bon, R. (2000). "Enhancement of the photochromic and thermochromic properties of molybdenum oxide thin films by a cadmium sulfide underlayer." *Journal of materials science: Materials in electronics* 11(2): 151-155.
- Ritzer, B., Villegas, M. A. and Navarro, J. M. F. (1997). "Influence of temperature and time on the stability of silver in silica sol-gel glasses." *Journal of sol-gel science and technology* 8(1- 3): 917-921.

- Saitzek, S., Guinneton, F., Sauques, L., Aguir, K. and Gavarri, J. R. (2007). "Thermochromic CeO₂-VO₂ bilayers: Role of ceria coating in optical switching properties." *Optical materials* 30(3): 407-415.
- Shi, J., Zhou, S., You, B. and Wu, L. (2007). "Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles." *Solar energy materials and solar cells* 91(19): 1856-1862.
- Shi, Q. W., Huang, W. X., Xu, Y. J., Zhang, Y. X., Yue, F., Qiao, S., Zheng, S. P. and Yan, J. Z. (2012). "Synthesis and terahertz transmission properties of nano-porous vanadium dioxide films." *Journal of physics d: applied physics* 45(38): 385302.
- Son, J. H., Wei, J., Cobden, D., Cao, G. and Xia, Y. (2010). "Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals." *Chemistry of materials* 22(10): 3043-3050.
- Suzuki, H., Yamaguchi, K. and Miyazaki, H. (2007). "Fabrication of thermochromic composite using monodispersed VO₂ coated SiO₂ nanoparticles prepared by modified chemical solution deposition." *Composites science and technology* 67(15-16): 3487-3490.
- Tsang, C., Kim, J. and Manthiram, A. (1998). "Synthesis of reduced vanadium oxides in aqueous solutions." *Journal of materials chemistry* 8(2): 425-428.
- Vinichenko, D. A., Zlomanov, V. P., Vasil'ev, V. A., Seregin, D. S. and Berezina, O. Y. (2011). "Synthesis of vanadium dioxide films by a modified sol-gel process." *Inorganic materials* 47(3): 279-284.
- Wang, X. J., Li, H. D., Fei, Y. J., Wang, X., Xiong, Y. Y., Nie, Y. X. and Feng, K. A. (2001). "XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering." *Applied surface science* 177(1-2): 8-14.
- Wu, C., Feng, F., Feng, J., Dai, J., Yang, J. and Xie, Y. (2011). "Ultrafast solid-state transformation pathway from new-phased goethite VOOH to paramontroseite VO₂ to rutile VO₂(R)." *The journal of physical chemistry c* 115(3): 791-799.

- Xu, Y.,Huang, W.,Shi, Q.,Zhang, Y.,Wu, J. and Song, L. (2013). "Porous nano-structured VO₂ films with different surfactants: synthesis mechanisms, characterization, and applications." *Journal of materials science: materials in electronics* 24(10): 3823-3829.
- Yan, W.,Li, Y.,Shi, L.,Chen, H.,Liu, S.,Zhang, L.,Huang, Z.,Chen, S. and Kong, Y. (2007). "Photochromic effect in LiNbO₃: Fe :Co." *Opt. Express* 15(25): 17010-17018.
- Yin, H.,Ni, J.,Jiang, W.,Zhang, Z. and Yu, K. (2011). "Synthesis, field emission and humidity sensing characteristics of monoclinic VO₂ nanostructures." *Physica E* 43(9): 1720-1725.
- Zhang, Z.,Gao, Y.,Chen, Z.,Du, J.,Cao, C.,Kang, L. and Luo, H. (2010). "Thermochromic VO₂ thin films: solution-based processing, improved optical properties, and lowered phase transformation temperature." *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26(13): 10738-10744.
- Zheng, C.,Zhang, J.,Luo, G.,Ye, J. and Wu, M. (2000). "Preparation of vanadium dioxide powders by thermolysis of a precursor at low temperature." *Journal of materials science* 35(13): 3425-3429.
- http://www.khaisee.com/product_detail.php?id=259, 5 มีนาคม 2554
- <http://www.2e-building.com/sub.php?cid=9>, 5 มีนาคม 2554
- <http://www.pantipmarket.com/items/11175007>, 5 มีนาคม 2554
- Peter Bamfield และ Michael G. Hutchings, 2010
- <http://www.leonics.co.th/html/th/aboutpower/greenway03.php>, 5 มีนาคม 2554
- http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page3_2.html, 5 มีนาคม 2554
- <http://www.skoolbuz.com/library/content/175>, 5 มีนาคม 2554
- <http://glass.dss.go.th/publication/country/ArtC-5.pdf>, 7 เมษายน /2559

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวพัชรี เพิ่มพูน	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5310130018	
วุฒิการศึกษา		
	วุฒิ	ชื่อสถาบัน
	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมวัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
		ปีที่สำเร็จการศึกษา
		2546
	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมวัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
		2552

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการการศึกษา)

- ทุนบัณฑิตศึกษาสงขลานครินทร์ ประจำปีการศึกษา 2553
- ทุนบัณฑิตศึกษาวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีการศึกษา 2554
- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีการศึกษา 2555
- ทุนสนับสนุนผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาบัณฑิตศึกษา ระดับปริญญาเอกสถานวิจัยความเป็นเลิศ
ด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ประจำปีการศึกษา 2555-2558

-

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Phatcharee Phoempoon and Lek Sikong (2014). "Phase Transformation of VO₂ Nanoparticles Assisted by Microwave Heating" *Scientific World Journal*, 2014, 1-8.
- Phatcharee Phoempoon and Lek Sikong (2016). "Synthesis of Thermo-chromic Mo-Doped VO₂ Particles" *Materials Science*, 867, 88-92.
- รศ.ดร.เล็ก สีคง และ นางสาวพัชรี เพิ่มพูน "กรรมวิธีการสังเคราะห์ผงวาเนเดียมไดออกไซด์ที่สามารถเปลี่ยนสีได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง" เลขที่อนุสิทธิบัตร 9724 (2558)