



การสังเคราะห์อนุภาคโฟโต-เทอร์โมโครมิก ทั้งสแตนต์ไดรอกไซด์และ
โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร
Synthesis of Photo-Thermochromic WO_3/MoO_3 Nanoparticles

ภาณุมาศ ชูพูล
Parnumart Choopool

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering
Prince of Songkla University

2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การสังเคราะห์อนุภาคโฟโต-เทอร์โมโครมิก ทั้งสแตนด์เอโลนไดรอกไซด์และ
โมลิบดินัมไดรอกไซด์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร
Synthesis of Photo-Thermochromic WO_3/MoO_3 Nanoparticles

ภาณุมาศ ชูพูล
Parnumart Choopool

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering
Prince of Songkla University

2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์อนุภาคโฟโต-เทอร์โมโครมิก ทังสแตนไดรออกไซด์และ
 โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร

ผู้เขียน นายภาณุมาศ ชูพล

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
 (รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

.....ประธานกรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีระชัย แสงฉาย)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
 (รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

.....
 (รองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์)

.....กรรมการ
 (รองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์)

.....กรรมการ
 (ดร.มัทนา ช้างคะมโน)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
 ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....
 (รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(รองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ.....

(นายภาณุมาศ ชูพูล)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายภาณุมาศ ชูพูล)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคโฟโต-เทอร์โมโครมิก ทังสแตนไดรออกไซด์และ โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร
ผู้เขียน	นายภาณุมาศ ชูพล
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อพัฒนาวัสดุผสมทังสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์หรืออุณหภูมิทำให้เปลี่ยนสีและเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ วัสดุผสมทังสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ เพื่อให้สมบัติทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในวัสดุผสมทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงสมบัติด้านโฟโต-เทอร์โมโครมิกและสมบัติทางไฟฟ้าได้ดี เมื่อทดสอบการเปลี่ยนสีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตของวัสดุผสมทังสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มหลังจากฉายแสงไปแล้ว 50 นาที และเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นเมื่อเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที เมื่อเตรียมฟิล์มวัสดุผสมที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในเนื้อพอลิไวนิลคลอไรด์และทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าฟิล์มวัสดุผสมยังคงแสดงสมบัติโฟโตโครมิกที่ดี โดยเปลี่ยนสีหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต แต่การเปลี่ยนสีด้วยการเก็บไว้ในที่มืดใช้เวลานาน และเมื่อทดสอบซ้ำๆ ฟิล์มวัสดุผสมมีประสิทธิภาพลดลง ในขณะที่การทดสอบเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมสูตรนี้ด้วยการกระตุ้นโดยอุณหภูมิ พบว่าฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับรวดเร็วกว่าการเก็บไว้ในที่มืดและใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับเพียง 10 นาที ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แต่ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับด้วยการฉายแสงแล้วให้ความร้อนซ้ำๆ ยังคงลดลง ซึ่งการทดลองฉายแสงรอบที่ 5 อัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเหลือ 88.9 เปอร์เซ็นต์ หลังจากให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การทดสอบการเปลี่ยนสีภายใต้แสงอาทิตย์ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มหลังจากทิ้งไว้ 20 นาที และสามารถเปลี่ยนสีกลับได้เมื่อให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงที่สุดคือ 85.4 เปอร์เซ็นต์

Thesis Title	Synthesis of Photo-Thermochromic WO ₃ /MoO ₃ Nanoparticles
Author	Mr. Parnumart Choopool
Major Program	Materials Engineering
Academic Year	2015

Abstract

The objective of this study was to develop the photo-thermochromic material WO₃/MoO₃ which show a color change by the sunlight or applied temperature. The WO₃/MoO₃ nanoparticles were successfully fabricated by using the co-precipitate method with HNO₃ at 85°C for 1 h and these nanoparticles were doped using RGO for improving their properties. RGO was synthesized by Hummers method for about 24h and reduced by 4 mM ascorbic acid to get best conductivity. The effect of the doping agent increased the *h*-WO₃ structure, exhibited the best photo-thermochromic and conductivity properties. The WO₃/MoO₃ doped 20 ppm RGO powder was irradiated under UV light showing the color changes from white-gray to dark-blue after 50 min of the irradiation with an improvement in the bleaching process that turned to original color after 360 min in the dark condition. The composite film was prepared by dispersing the powder in the PVC solution followed by casting on the petri dish. After the film was dried, the coloration was characterized under UV light. The film displayed the color change after the irradiation by keeping the bleaching property after being kept in the dark condition but taking a long time. After repeating the procedure, the bleaching performance of film after storing in the dark condition was found to decrease in the 3rd test. On the other hand, the bleaching process excited by the temperature was found to rapidly turn back to the original color in 10 min after heating at 80°C but after repeating the procedure, the bleaching performance was found to decrease with 88.9% reversibility at 80°C of the 5th test. The study results of the composite film under the sunlight showed the color change from white-gray to dark-blue after 20 min. This was evident in 5 min of the irradiated time and this can be turned to original color after heating at 80°C with 85.4% reversibility at 90 min of the heating time.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนใคร่ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก สีคง ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ กัลยาณี คุปตานนท์ ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม เป็นอย่างยิ่ง ที่ได้เสียสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการให้คำแนะนำที่ดีเสมอมา ตลอดจนช่วยตรวจสอบวิทยานิพนธ์และให้ข้อเสนอแนะที่เอื้อประโยชน์ต่องานวิจัยในครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วีระชัย แสงฉาย ประธานกรรมการและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ดร.มัทนา ช้างคะมโณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำเพิ่มเติม ในการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์เพื่อความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณตลอดการทำวิจัยและบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณบางส่วนในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาตลอดจนเป็นแบบอย่างในการนำวิชาความรู้ไปใช้ในการดำเนินชีวิต และขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาต่างๆ เป็นอย่างดี ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเพื่ออุปกรณ์และเครื่องมือทดสอบ

ขอขอบคุณนักศึกษาปริญญาโทและเอก เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ รวมทั้งบุคคลอื่นๆ ที่มีได้เอ่ยนามไว้ ณ ที่นี้ได้ทั้งหมด ที่เสียสละเวลา กำลังกายและเป็นกำลังใจ ช่วยเหลือ แนะนำและให้คำปรึกษาที่ดีเสมอมา

คุณค่าและคุณประโยชน์อันพึงจะมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบอุทิศแด่ บพพการี และผู้มีพระคุณ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อประเทศ และผู้ที่สนใจบ้างไม่มากก็น้อย

ภาณุมาศ ชูพูล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
Abstract.....	(6)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
รายการตาราง	(12)
รายการรูป.....	(13)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(19)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 วัสดุโครมิก (Chromic materials).....	4
2.1.1 วัสดุโฟโตโครมิก.....	4
2.1.2 วัสดุเทอร์โมโครมิก.....	6
2.1.3 สมบัติทางแสง.....	7
2.2 วัสดุโฟโตโครมิกและสมบัติของวัสดุโฟโตโครมิก	8
2.2.1 วัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor).....	8
2.2.2 ทังสเทนไตรออกไซด์	13
2.2.3 โมลิบดีนัมไตรออกไซด์.....	14
2.2.4 กระบวนการสังเคราะห์ทังสเทนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์	15
2.3 สมบัติโฟโตโครมิกของทังสเทนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์	17
2.3.1 กลไกของกระบวนการโฟโตโครมิกของทังสเทนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตร ออกไซด์.....	17
2.4 การเพิ่มประสิทธิภาพของปรากฏการณ์โฟโตโครมิก	19
2.5 กราฟีน (Graphene).....	20
2.5.1 สมบัติของกราฟีนออกไซด์และกราฟีน	20
2.5.2 การสังเคราะห์กราฟีน	21

2.5.3 กระบวนการทางเคมีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยการทำให้แผ่นกราฟไฟต์ ลอกหลุดออกเป็นแผ่น(Chemical exfoliation).....	22
2.5.4 การรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
2.6.1 การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	26
2.6.2 การเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของทั้งสแตนไดรออกไซด์และ โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	28
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีวิจัย.....	32
3.1 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
3.2 วัสดุและอุปกรณ์.....	32
3.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	33
3.3.1. การสังเคราะห์กราฟีนและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	33
3.3.2 การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธี ตกตะกอนร่วมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	33
3.3.3 การเตรียมวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์- กราฟีนออกไซด์กระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์.....	34
3.4 เครื่องมือในการวิจัย.....	39
3.4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของวัสดุ.....	39
3.4.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties).....	42
3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสง (Optical properties).....	43
3.4.4 การศึกษาสมบัติโฟโตโครมิก (Photochromic properties).....	44
บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผล.....	46
4.1 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	46
4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการตกตะกอนต่อการสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดร ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	46
4.1.2 อิทธิพลของปริมาณโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ในส่วนผสมต่อโครงสร้าง และ สมบัติต่างๆ ของสารที่สังเคราะห์ได้.....	49
4.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์.....	53
4.2.1 อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างกราฟีนออก- ไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	53
4.2.2 อิทธิพลของปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตต่อโครงสร้างกราฟีนออก- ไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	54
4.3 การรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก.....	57
4.3.1 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกในการรีดิวซ์ต่อโครงสร้างรีดิวซ์กราฟีน ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	57

4.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการรีดิวซ์ด้วย XPS.....	60
4.3.3 การศึกษาโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	64
4.3.4 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกในการรีดิวซ์ต่อค่าการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	66
4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เจือวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	68
4.4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	68
4.4.2 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางแสงของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	72
4.4.3 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	77
4.4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์.....	80
4.5 การทดสอบฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	88
4.5.1 อิทธิพลของปริมาณวัสดุผสมที่กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสม.....	88
4.5.2 สมบัติการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสม ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บไว้ในที่มืด.....	90
4.5.3 การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มืดซ้ำๆ.....	91
4.5.4 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม.....	94
4.5.5 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วอบที่ 80 องศาเซลเซียส.....	100
4.5.6 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์.....	101
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	104
5.1 สรุป.....	104

5.2 ข้อเสนอแนะ	105
บรรณานุกรม.....	107
ประวัติผู้เขียน.....	116

รายการตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนสีของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โครมิกที่เป็นออกไซด์ของโลหะ.....	4
ตารางที่ 2.2 ปริมาณรังสีต่างๆ ที่มีอยู่ในแสงอาทิตย์เทียบกับแสงจากสปอร์ตไลท์	8
ตารางที่ 2.3 โครงสร้างทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เกิด ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	14
ตารางที่ 2.4 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนที่มีความหนาเพียง 1 อะตอมคาร์บอน.....	21
ตารางที่ 2.5 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน.....	23
ตารางที่ 2.6 สมบัติการนำไฟฟ้าของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน.....	25
ตารางที่ 4.1 สมบัติของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิตินัมไดรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส	47
ตารางที่ 4.2 ปริมาณโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาที่แตกต่างกัน	54
ตารางที่ 4.3 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์โครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ พิจารณาที่ความเข้มกราฟที่ตำแหน่ง D, G และ 2D	56
ตารางที่ 4.4 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลังจากรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก	58
ตารางที่ 4.5 ข้อมูล XPS ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	61
ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึก แถบช่องว่างพลังงาน ช่องว่างผลึก และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม	76
ตารางที่ 4.7 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมต่างๆ ด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส.....	96

รายการรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 (a) ส่วนประกอบของกระจกฉนวนที่เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ (b) การติดตั้งกระจก- ฉนวน	2
รูปที่ 2.1 ความยาวคลื่นช่วงต่างๆ ของดวงอาทิตย์	8
รูปที่ 2.2 แถบช่องว่างพลังงานของ (a) วัสดุฉนวนไฟฟ้า (b) วัสดุกึ่งตัวนำ และ (c) โลหะ	9
รูปที่ 2.3 โครงสร้างวัสดุกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (a) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (c) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี และ (b) วัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์	10
รูปที่ 2.4 แถบช่องว่างพลังงานของ (a) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ (b) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี	11
รูปที่ 2.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นอิเล็กตรอนภายในวัสดุเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปของสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ซิลิกอนเจือฟอสฟอรัส $N_d = 10^{15}$ ต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร (เส้นทึบ) และสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (เส้นประ)	13
รูปที่ 2.6 แบบจำลอง (a) โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) และ (b) โครงสร้างเฮกซะโก- นอลของทั้งสแตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์	14
รูปที่ 2.7 แถบช่องว่างพลังงานของทั้งสแตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ โดย กำหนดให้ V_B , C_B , E_F และ E_{VL} คือ แถบเวเลนซ์ แถบการนำ ระดับพลังงานชั้น เฟอร์มิและระดับพลังงานชั้นสุญญากาศ (Vacuum level) ตามลำดับ	19
รูปที่ 2.8 โครงสร้างกราฟีน	20
รูปที่ 2.9 กระบวนการรีดักชันกราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก	24
รูปที่ 2.10 (a) กราฟ XPS ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ตำแหน่ง Mo3d ก่อนและหลังเกิด การแทรกของลิเทียมไอออน และ (b) เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีฟิล์มทั้งสแตน- ไดรอกไซด์โครงสร้างอัญฐานระหว่างการเปลี่ยนสี ณ ปริมาณความเข้มข้นของ ลิเทียมไอออน (x) ใน $\alpha\text{-Li}_x\text{WO}_3$ (a) 0.0, (b) 0.018, (c) 0.054, (d) 0.090, (e) 0.180 และ (f) 0.225	28
รูปที่ 2.11 สมบัติโฟโตโครมิกฟิล์มบางทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตภายใต้บรรยากาศโอ เอทานอล (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) และก๊าซไนโตรเจน (a) ฟิล์มทั้งสแตนไดร ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 92 เปอร์เซ็นต์ (b) ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ และ (c) ฟิล์มโมลิบดีนัมไดรอกไซด์	29

รูปที่ 2.12 (a) แบบจำลองปฏิกิริยาการผลิตออกซิเจน และ (b) ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซออกซิเจนด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เกาะบนแผ่นกราฟีน ($WO_3@GR$).....	30
รูปที่ 2.13 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตก๊าซมีเทนภายใต้แสงช่วงที่มองเห็นได้และมีวัสดุผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ ($RGO-TiO_2$) เป็นสารตัวเร่งที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง	31
รูปที่ 2.14 แบบจำลองปฏิกิริยาโฟโตโครมิกของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจอร์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	31
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์	35
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	36
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนเจอร์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	37
รูปที่ 3.4 การเตรียมวัสดุผสมกระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์	38
รูปที่ 3.5 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี รุ่น T64000 triple monochromator.....	41
รูปที่ 3.6 ค่าการนำไฟฟ้ากวาดที่ความถี่ต่างๆ ของพอลิเอทิลีนไกลคอลผสม $NaClO_4^{+5}$ DMMT ^{+x} สัดส่วน 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	42
รูปที่ 3.7 มาตรฐานวัดสี CIELAB แสดงค่าความแตกต่างของค่า L_1^* , a_1^* และ b_1^* ณ ตำแหน่งที่ 1 และสี่เหลี่ยมแปลงไป ณ ตำแหน่งที่ 2 ของค่า L_2^* , a_2^* และ b_2^*	45
รูปที่ 4.1 แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิตกตะกอนกับปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ณ สัดส่วนโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 0, 20 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM และ WM ตามลำดับ.....	47
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ (a) 70 องศาเซลเซียส และ (b) 85 องศาเซลเซียส	48
รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ณ สัดส่วนโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ 0, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ.....	50
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์แตกต่างกัน คือ 0, 20, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง (a) W, (b) 8WM (c) 6WM และ(d) WM ตามลำดับ	50

รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วนแตกต่างกัน คือ 0, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ.....	51
รูปที่ 4.6 ช่องว่างในผลึกวิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ E (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ณ สัดส่วนต่างๆ กัน	52
รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นกราฟไฟต์โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน คือ 1, 12 และ 24 ชั่วโมง	54
รูปที่ 4.8 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแตกต่างกัน คือ 0.02, 0.04, 0.06, 0.07 และ 0.08 โมล ในตัวอย่าง G3K2, 4KGO, G3K6, G3K7 และ G3K8 ตามลำดับ	55
รูปที่ 4.9 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่แตกต่างกัน คือ 0.02 โมล และ 0.07 โมล ในตัวอย่าง G3K2 และ G3K7 ตามลำดับ	57
รูปที่ 4.10 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตปริมาณแตกต่างกัน คือ 0.02, 0.06 และ 0.07 โมล แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น (a) 2 และ (b) 4 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ.....	59
รูปที่ 4.11 เทคนิค XPS เปรียบเทียบโครงสร้างกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์.....	61
รูปที่ 4.12 เทคนิค XPS วิเคราะห์พลังงานยึดเหนี่ยว C1s และ O1s ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์.....	62
รูปที่ 4.13 เทคนิค XPS วิเคราะห์พลังงานยึดเหนี่ยว C1s และ O1s ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์.....	63
รูปที่ 4.14 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของกราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (a) 0.02 โมล (b) แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ และสังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (c) 0.07 โมล (d) แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ และ	

- (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่รีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์..... 64
- รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายของ (a) เกล็ดกราฟไฟต์ (b) กราฟีนออกไซด์ และ (c) รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกทำให้กระจายตัวในน้ำความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร..... 65
- รูปที่ 4.16 ภาพของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่แตกต่างกัน (a) 0.02 โมล และ (b) 0.07 โมล และการวิเคราะห์ความหนาของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยการใช้หัวเข็มกวาดตามแนวยาว (เส้นตรงสีดำ) เพื่อวัดความหนาของแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (c) 0.02 โมล และ (d) 0.07 โมล..... 66
- รูปที่ 4.17 ค่าการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกที่แตกต่างกัน วิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า (α) และความถี่ทดสอบ (ω)..... 67
- รูปที่ 4.18 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดร-ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm..... 70
- รูปที่ 4.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดร-ออกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ (c) 20 และ (d) 40 ppm (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ (f) EDX วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm..... 71
- รูปที่ 4.20 ค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm..... 73
- รูปที่ 4.21 แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm และ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm..... 75

รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $n(\alpha)$ กับ E (อิเล็กตรอนโวลต์) วิเคราะห์ปริมาณช่องว่างภายในโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน.....	76
รูปที่ 4.23 เทคนิค FT-IR เปรียบเทียบโครงสร้างวัสดุผสมที่เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นแตกต่างกัน	78
รูปที่ 4.24 ค่าการนำไฟฟ้าของ (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	79
รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมระหว่างฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที.....	82
รูปที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มีด 360 นาที	83
รูปที่ 4.27 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะของวัสดุผสมก่อนฉายแสง (สีดำ) และหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (สีแดง) (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm.....	86
รูปที่ 4.28 ภาพถ่ายวัสดุผสมเจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มีด 1,440 นาที.....	87
รูปที่ 4.29 ภาพถ่ายฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ถูกทำให้กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับเนื้อพอลิเมอร์.....	89
รูปที่ 4.30 ค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 นาโนเมตร ในตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน.....	89

- รูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยวิธีที่แตกต่างกัน (a) เก็บไว้ในที่มีดหรือ (b) ให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส..... 92
- รูปที่ 4.32 (a) การเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดร-ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มีด และ (b) ประสิทธิภาพเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มวัสดุผสมด้วยการทดสอบฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มีดซ้ำๆ..... 93
- รูปที่ 4.33 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมสูตรต่างๆ ที่ถูกทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มีดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส..... 96
- รูปที่ 4.34 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในสูตรต่างๆ กัน เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ (a) 60 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส..... 97
- รูปที่ 4.35 ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมเจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับเป็นเวลา 360 นาที ด้วยความร้อน 80 องศาเซลเซียส..... 99
- รูปที่ 4.36 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดร-ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที แล้วให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที..... 101
- รูปที่ 4.37 การเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 7:00 น.-18:00 น. ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ เจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm..... 102
- รูปที่ 4.38 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือเจีร์ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์ 20 นาที แล้วให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส..... 103

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

AHM	แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรต
α -WO ₃	ทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างอัญฐาน
A	กรดแอสคอร์บิก
C/O	อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอนต่ออะตอมออกซิเจน
DMF	ไดเมทิลฟอร์มาไมด์
EDX	Energy-dispersive x-ray measurements
GO	กราฟีนออกไซด์
G1	กราฟีนออกไซด์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 1 ชั่วโมง
G2	กราฟีนออกไซด์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 12 ชั่วโมง
G3	กราฟีนออกไซด์ที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง
h -WO ₃	ทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอล
G3K2	กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล
G3K4	กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.04 โมล
G3K6	กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.06 โมล
G3K7	กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล
G3K8	กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.08 โมล
o -WO ₃	ทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างออร์โทโรมบิก
ppm	หนึ่งในล้านส่วน (Part per million)
PVC	พอลิไวนิลคลอไรด์
RGO	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์
G3K2A2	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์
G3K2A4	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์
G3K7A2	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์
G3K7A4	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์
LCR Meter	เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า
UV	แสงอัลตราไวโอเล็ต
W	ทังสเตนไตรออกไซด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
8WM	ทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
7WM	ทังสเตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

6WM	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
WM	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
WRGO	ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์
W2G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 20 ppm
W4G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 40 ppm
WMRGO	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์
WM1G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 10 ppm
WM2G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 20 ppm
WM3G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 30 ppm
WM4G	ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 40 ppm
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
E_g	แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กทรอนิกส์)
%R	อัตราการเปลี่ยนสีกลับ (เปอร์เซ็นต์)
h	ค่าคงตัวของพลังค์ (6.626×10^{-34} จูล.วินาที)
θ	มุมสะท้อน (องศา)
ν	ความถี่ของแสง (เฮิรตซ์)

บทที่ 1

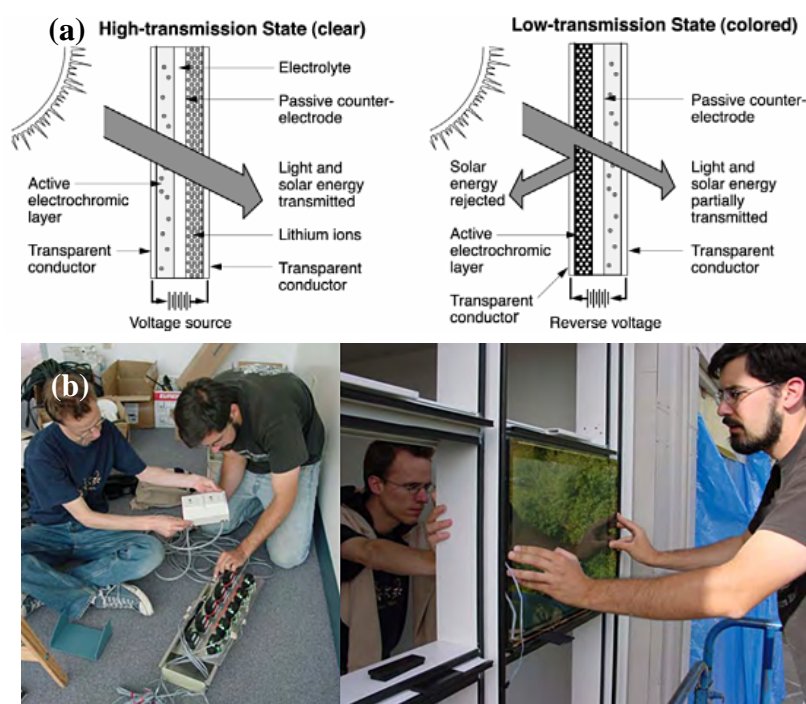
บทนำ

1.1 บทนำ

ในเวลาตอนกลางวันซึ่งอากาศภายนอกร้อน 37 องศาเซลเซียส จะทำให้ผนังอาคารคอนกรีตหรือหลังคากระเบื้องของอาคารและบ้านพักอาศัยมีอุณหภูมิสูงถึง 57 องศาเซลเซียส ความร้อนสูงที่เกิดขึ้นนี้จะถ่ายเทเข้าสู่ภายในบ้านและทำให้อุณหภูมิภายในบ้านสูงขึ้น ความร้อนที่เข้าสู่ตัวอาคารบ้านเรือนได้อีกช่องทางหนึ่ง คือ กระจกหน้าต่างหรือช่องเปิดรับแสง ซึ่งกระจกหน้าต่างหรือช่องเปิดรับแสงนี้จะรับรังสีความร้อนจากแสงอาทิตย์เข้าสู่ภายในอาคารสูงถึง 56 เปอร์เซ็นต์ [1] โดยรังสีส่วนใหญ่จะทะลุผ่านเนื้อกระจกเข้าไปในตัวอาคารและทำให้ห้องมีอุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่มีรังสีความร้อนเพียงบางส่วนเท่านั้นที่จะตกกระทบกระจกและสะท้อนออกหรือถูกดูดกลืนโดยกระจก ความร้อนที่เข้าสู่ตัวอาคารและทำให้อุณหภูมิภายในบ้านสูงขึ้น เป็นสาเหตุที่ทำให้ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าสำหรับเครื่องปรับอากาศในการลดอุณหภูมิห้อง ซึ่งความร้อนที่เข้าสู่ตัวอาคารเป็นไปอย่างต่อเนื่องก็ทำให้ภาระของเครื่องที่ต้องทำงานหนักเพื่อลดอุณหภูมิมากขึ้น ส่งผลให้อาคารบ้านเรือนมีรายจ่ายด้านค่าไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย วิธีการป้องกันความร้อนทะลุผ่านเข้ามาทางกระจกหน้าต่างอาคาร เช่น การติดผ้าม่าน มู่ลี่ และกระจกเคลือบผิวหรือฟิล์มติดกระจกซึ่งมีสมบัติกรองแสงอาทิตย์ไม่ให้ทะลุผ่านได้ เป็นต้น ช่วยให้ผู้อยู่อาศัยภายในอาคารได้รับความร้อนจากภายนอกน้อยลงและยังช่วยลดการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อความเย็นอีกด้วย ซึ่งปัจจุบันเทคโนโลยีกระจกฉลาด (Smart windows technologies) ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อป้องกันรังสีและความร้อนจากแสงอาทิตย์ที่ผ่านมาจากกระจก เทคโนโลยีกระจกฉลาดมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น ผลึกเหลว พอลิเมอร์ผลึกเหลว และอนุภาคเงิน แชนวอลอย (Silver particle dispersion, SPD) เป็นต้น แต่เนื่องจากกระจกฉลาดเหล่านี้จะต้องมีแกนกลางเพื่อบรรจุผลึกนำไฟฟ้าที่กระจายตัวในของเหลว และต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าที่มีสวิตช์ปิด-เปิดเพื่อให้อนุภาคเกิดการจัดเรียงโมเลกุลเพื่อบดบังแสงเมื่อให้กระแสไฟฟ้า จึงทำให้กระจกมีความหนาเพิ่มขึ้น ดังนั้นกระจกฉลาดชนิดนี้จึงไม่ได้รับความนิยม

วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสมบัติเปลี่ยนสีเมื่อกระตุ้นด้วยศักย์ไฟฟ้าก็เป็นวัสดุที่นิยมผลิตกระจกฉลาดอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งจากผลการทดสอบโดยศูนย์ทดลองแห่งชาติลอเรนส์ เบิร์กกลีย์ (Lawrence Berkeley National Laboratory) แคลิฟอร์เนีย สหรัฐอเมริกา พบว่ากระจกที่ประกอบไปด้วยวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ของทังสเตนไดออกไซด์ (WO_3) มีสมบัติช่วยประหยัดพลังงานแสงสว่างถึง 25 เปอร์เซ็นต์ และลดการใช้พลังงานไฟฟ้าสำหรับทำความเย็นในช่วงฤดูร้อนลง 19-26 เปอร์เซ็นต์ [2] ส่วนประกอบของกระจกฉลาดที่เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์แสดงดังรูปที่ 1.1 (a) ซึ่งแกนกลางของกระจกไม่จำเป็นต้องบรรจุของเหลว แต่จะอาศัยการซ้อนกันของชั้นอิเล็กโทรดที่มีแผ่นฟิล์มนำไฟฟ้าที่มีสมบัติเปลี่ยนสีดังกล่าวเป็นแกนกลาง ในขณะที่การไม่มีของเหลวเป็นส่วนประกอบทำให้กระจกฉลาดชนิดนี้มีความหนาลดลงมาก แต่ในขณะเดียวกันวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ยังต้องอาศัยการปิด-เปิดของสวิตช์เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีและบดบังแสงอาทิตย์ ทำให้กระจกอิ-

เล็กรโโครมิกชนิดนี้จะต้องติดตั้งวงจรเข้ากับหน้าต่างซึ่งมีชั้นตอนที่ซับซ้อนและมีราคาค่อนข้างแพง ดังรูปที่ 1.1 (b) ดังนั้นการพัฒนากระจกหรือฟิล์มเคลือบกระจกเพื่อป้องกันรังสีความร้อนจากแสงอาทิตย์จึงมีความสำคัญในแง่ของความสะดวกในการใช้งาน ความยากหรือง่ายในการติดตั้ง และวัสดุมีสมบัติการป้องกันรังสีจากแสงอาทิตย์ได้ดี ทางเลือกหนึ่งที่พิจารณา คือ วัสดุโฟโตโครมิก (Photochromic) และวัสดุเทอร์โมโครมิก (Thermochromic) ที่มีสมบัติเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ด้วยตัวเองเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อนตามลำดับ และมีสมบัติบดบังรังสีความร้อน ซึ่งจะช่วยให้แผ่นฟิล์มชนิดนี้มีราคาถูกลงและความหนาลดลงมาก เนื่องจากไม่จำเป็นต้องต่อเข้ากับแผงวงจรใดๆ ในขณะที่ขั้นตอนการติดตั้งเข้ากับกระจกทำได้ง่าย เมื่อฟิล์มกรองแสงผสมอนุภาคที่มีสมบัติดังกล่าวติดตั้งลงบนกระจกและได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจากดวงอาทิตย์ วัสดุก็สามารถเปลี่ยนสีได้เอง โดยจะเปลี่ยนสีจากสีใสให้มีสีที่เข้มขึ้นเพื่อบดบังรังสีความร้อนได้



รูปที่ 1.1 (a) ส่วนประกอบของกระจกฉลาดที่เป็นวัสดุอิเล็กโตรโครมิก (b) การติดตั้งกระจกฉลาด [2]

วัสดุโฟโตโครมิกและเทอร์โมโครมิกเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติที่ไม่สลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ด้านทานสารเคมี ให้สีที่สดใส ทนทาน และไม่มีสีให้เลือกหลายสีขึ้นกับสมบัติให้สีของวัสดุ นั้นๆ วัสดุเทอร์โมโครมิกและโฟโตโครมิก เช่น ทังสเดนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ (MoO_3) มีการเปลี่ยนแปลงสีโดยอาศัยหลักการแทรกของไอออนและแพร์ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาค ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีพลังงานสูง เพื่อให้อนุภาคเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีน้ำเงินและเปลี่ยนกลับสู่สีเดิมเมื่อหยุดกระตุ้น แต่ปฏิกิริยาเปลี่ยนสีกลับยังคงใช้เวลานาน ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาวิธีการปรับปรุงประสิทธิภาพและสมบัติการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของวัสดุชนิดนี้ วิธีการหนึ่ง คือ การเจือสารที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เช่น ริดิวซ์กราฟีนออกไซด์

เพื่อเป็นตัวนำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ระหว่างอนุภาคสะดวกมากขึ้น หรือการใช้ระบบวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก เช่น วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งคาดว่าวัสดุโฟโต-เทอร์โมโครมิกที่สังเคราะห์ได้และพัฒนาสมบัติการเปลี่ยนสีให้เพิ่มขึ้น จะสามารถลดเวลาการเปลี่ยนสีและมีสมบัติเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาโดยใช้เวลาเพียงไม่นานได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร
- 2) ศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร
- 3) ศึกษาอิทธิพลของสารเจือ คือ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้องค์ความรู้ในการสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ที่มีสมบัติเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อนได้
- 2) สามารถนำวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มาประยุกต์ใช้สำหรับฟิล์มเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อนได้
- 3) สามารถเผยแพร่ความรู้เพื่อเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุโครมิก (Chromic materials) [3]

วัสดุโครมิก คือ วัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาเมื่อสภาพแวดล้อมเปลี่ยนแปลงไป แบ่งวัสดุโครมิกตามกลไกการเปลี่ยนสีได้หลายชนิด เช่น ฮาโลโครมิก (Halochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีเมื่อความเป็นกรด-ด่างเปลี่ยนแปลงไป เพียโซโครมิก (Piezochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีเนื่องจากแรงอัดทางกล โซลวาโตโครมิก (Solvatochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีเนื่องจากเปลี่ยนสภาพขั้วในตัวทำละลาย ฮาโลโซลวาโตโครมิก (Halosolvatochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีเนื่องจากความแรงของไอออน (Ionic strength) เปลี่ยนสีโดยไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้าง ไอโอโนโครมิก (Ionochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีเนื่องจากการผสมไอออน อิเล็กโทรโครมิก (Electrochromism) คือ วัสดุเปลี่ยนสีที่เกิดจากกระแสไฟฟ้า แสดงดังตารางที่ 2.1 ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวัสดุโครมิกที่สำคัญอีก 2 ชนิด คือ วัสดุโฟโตโครมิกและวัสดุเทอร์โมโครมิก

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนสีของวัสดุอิเล็กโทรโครมิกที่เป็นออกไซด์ของโลหะ [3]

Metal	Oxidized form	Reduced form
Cobalt	Pale yellow	Dark brown
Copper	Black	Red-brown
Iridium	Colorless	Blue-grey
Manganese	Dark brown	Pale yellow
Molybdenum	Colorless	Intense blue
Nickel	Brown-black	Colorless
Tantalum	Colorless	Very pale blue
Tungsten	Very pale yellow	Intense blue
Vanadium	Brown-yellow	Very pale blue

2.1.1 วัสดุโฟโตโครมิก

คือ วัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนสีหรือเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง เช่น แสงช่วงที่มองเห็นได้ แสงอัลตราไวโอเล็ต และแสงอินฟราเรด เป็นต้น การเปลี่ยนสีของวัสดุโฟโตโครมิกเกิดขึ้นได้ 2 กระบวนการ คือ การดูดซับแสงที่มีพลังงานกระตุ้นมากพอทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรน้อยกว่าและกระบวนการที่พลังงานแสงกระตุ้น ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากระดับพลังงานต่ำขึ้นไปสู่ระดับพลังงานชั้นที่สูงกว่าและเกิดการให้หรือรับ

อิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอน ทำให้วัสดุมีสีแตกต่างจากเดิมและสมบัติบางประการเปลี่ยนไป เช่น ดัชนีหักเหของแสง (Refractive index) การละลาย (Solubility) ความหนืด (Viscosity) การเปียกของพื้นผิว (Surface wettability) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constants) ที่บ่งบอกถึงความมีขั้ว (Polarity) ของวัสดุที่อุณหภูมิใดๆ เป็นต้น การเปลี่ยนสีมีทั้งแบบที่เปลี่ยนสีไปถาวรหรือกลับสู่สภาวะเริ่มต้นด้วยการกระตุ้น เช่น การถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ (T-type photochromic) เช่น แอสโซเบนซีน (Azobenzene) สไปโรไพเรน (Spiropyran) และไดอะริลอีเทน (Diarylethenes) เป็นต้น และการกระตุ้นด้วยแสง (P-type photochromic) เช่น เฮไลด์ของซิลเวอร์ (Silver halide) เป็นต้น วัสดุโฟโตโครมิกยังแบ่งได้อีกเป็นโฟโตโครมิกแบบบวก (Positive photochromic) คือ การดูดกลืนแสงที่มีพลังงานกระตุ้นทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งพบได้ในโฟโตโครมิกทั่วไป เช่น สไปโรไพเรน จะเปลี่ยนสีจากใสหรือเหลืองอ่อนเป็นสีน้ำเงินหรือแดงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและเปลี่ยนสีกลับสู่สภาวะเริ่มต้นด้วยอุณหภูมิหรือแสง เป็นต้น และโฟโตโครมิกแบบลบ (Negative หรือ Inverse photochromic) คือ การกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่นมีพลังงานเพียงพอเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับไปที่เดิม เช่น สไปโรไพเรนบางชนิด ที่มีสีในที่มีมืดและใสเมื่อได้รับแสงอัลตราไวโอเล็ตกระตุ้น เป็นต้น โดยทั่วไปสารโฟโตโครมิกมี 2 ประเภท คือ

1) สารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) [4] ปัจจัยที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของวัสดุโฟโตโครมิกที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ เช่น

-เกิดปฏิกิริยาเพริไซคลิก (Pericyclic reaction) คือปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนภายในวงแหวนเบนซีนในโมเลกุลทำให้เกิดการแตกออกของพันธะในวงแหวน

-เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างซิส-ทราน (Cis-trans) โดยการกระตุ้นด้วยแสง เช่น สารประกอบของแอสโซ (Azo compound) แอซซีน (Azines) ไทอินดิโกยด์ (Tioidindigoids) เป็นต้น

-การถ่ายโอนไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (Intramolecular hydrogen transfers) เช่น เบนซิลไพริดีน (Benzylpyridines) สารประกอบที่เป็นกรดของไนโตรเจน (Aci-nitro compound) เช่น ซาลิไซเลต (Salicylates) ไตรแอสซอล (Triazoles) ออกซาซอล (Oxazoles) โลหะไดไทโซเนต (Metal dithizonates) และ เพอริมิดีนสไปโรเฮกซะไดโอน (Perimidinespirohexadienones) เป็นต้น

-การถ่ายโอนหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล (Intramolecular group transfers) เช่น พอลิไซคลิกควินิน (Polycyclic quinines) เช่น เพอริอัลลิลออกซิพาราควินอน (Periaryloxyparaquinones)

-กระบวนการช่วย ได้แก่ การเกิดเฮเทอโรไลติก (Heterolytic cleavage) คือ การเปลี่ยนสีที่เกิดจากพันธะแตกออกชั่วคราวจากการกระตุ้นด้วยแสง เช่น สไปโรไพเรน จะเปลี่ยนสีจากใสหรือเหลืองอ่อนเป็นสีน้ำเงินหรือแดงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นต้น โฮโมไลติก (Homolytic cleavage) คือ การเปลี่ยนสีที่เกิดจากการเกิดพันธะชั่วคราวด้วยการกระตุ้นด้วยแสง เช่น ไพรอล (Pyrroles) ไฮดราซีน (Hydrazines) ซินดอน (Sydnones) ไดซัลไฟด์ (Disulfides) และไดเมอร์ของไนโตรโซ (Nitroso dimmers) เป็นต้น

-ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงซึ่งคล้ายกับหลักการของอิเล็กทรอนิกส์ แสดงดังตารางที่ 2.1

2) สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic compounds) หรือสารประกอบออร์แกนโนเมทัลลิก (Organometallic compounds) ได้แก่ พวกออกไซด์โลหะ เช่น ทังสเตนไดออกไซด์ โมลิบดีนัม ไดออกไซด์ สารประกอบซัลเฟตของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth metal sulfides) สารประกอบไทเทเนต (Titanates) วัสดุผสมเมอร์คิวรี (Mercury compounds) วัสดุผสมทองแดง (Copper compounds) และเฮไลต์ของซิลเวอร์ เป็นต้น หรือแร่ในธรรมชาติ เช่น แฮกมานไนต์ (Hackmanite) เป็นต้น วัสดุโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเปลี่ยนสีได้เมื่อให้หรือรับอิเล็กตรอนซึ่งเกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงทำให้วัสดุเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ซึ่งคล้ายกับอิเล็กทรอนิกส์

ประโยชน์ของวัสดุที่เปลี่ยนสีหรือเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้ เช่น แวนกันแดด วัสดุจัดเก็บข้อมูล (Data storage) วัสดุผลิตไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ (Solar cell) จอแสดงผล (Display) ตัวเปิด-ปิดที่กระตุ้นได้ด้วยแสง (Photo-optical switch) ตัวตรวจจู้สารเคมี (Sensor) เช่น ตรวจจู้ปริมาณก๊าซไนโตรเจน และกระจกฉลาด เป็นต้น นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นสารตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้น (Photocatalyst) เพื่อผลิตก๊าซออกซิเจน ไฮโดรเจน และมีเทน เป็นต้น

2.1.2 วัสดุเทอร์โมโครมิก [3]

คือ วัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนสีหรือเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ วัสดุเทอร์โมโครมิกแบ่งได้ 2 ชนิด คือ

1) สารประกอบอนินทรีย์หรือสารประกอบออร์แกนโนเมทัลลิก ซึ่งแบ่งย่อยตามช่วงอุณหภูมิกระตุ้นและกลไกการเปลี่ยนสีได้อีก เช่น

-วัสดุที่แตกต่างกันระหว่างโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ เช่น คอปเปอร์เตตระไฮโดรเมอร์คิวเรต (Cu_2HgI_4) จะมีสีแดงที่ 20 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นสีดำที่ 70 องศาเซลเซียส

-วัสดุที่ตัวนำจะมีการลดลงของแถบช่องว่างพลังงานเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) จะเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเหลืองเมื่อได้รับความร้อน

-การเปลี่ยนแปลงของลิแกนด์ (Ligand) เช่น คิวปริกคลอไรด์ (CuCl_2) มีสีเขียวที่ 20 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างแนวระนาบสี่เหลี่ยม (Squar planar) และเปลี่ยนเป็นสีเหลืองที่ 43 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างเปลี่ยนเป็นเตตระฮีดรอล (Tetrahedral)

-การเปลี่ยนแปลงของเลขโคออดิเนชัน (Co-ordination number) เช่น ไอโซโพรพานอิกโคบอลคลอไรด์ (Isopropanolic CoCl_2) ที่ 25 องศาเซลเซียส มีสีชมพูเนื่องจากมีออกตระฮีดรอลรอบๆ ไอออนโคบอล (Co^{2+}) และจะเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำเงิน เนื่องจากเปลี่ยนเป็นเตตระฮีดรอลที่ 75 องศาเซลเซียส

2) สารประกอบอินทรีย์ (Organic compounds) คือ วัสดุที่เปลี่ยนสีเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนไปสู่สถานะไม่เสถียรและจะเปลี่ยนสีกลับสู่สถานะเสถียรเมื่อหยุดกระตุ้น มีหลายชนิดด้วยกัน เช่น วัสดุที่มีการจัดเรียงตัวโมเลกุลใหม่ เนื่องจากการแตกออกของพันธะโคเวเลนต์

เช่น สไปโรออกซาซีน (Spirooxazines) วัสดุที่เปลี่ยนสีจากการหมุนและบิดของโครงสร้างไป เนื่องจากมีหลายๆ ไอโซเมอร์ ที่เรียกว่า สเตอริโอไอโซเมอร์ (Stereoisomersm) ซึ่งแต่ละโครงสร้าง จะให้สีที่แตกต่างกัน เช่น ไบแอนทรอน (Bianthrone) วัสดุระบบพหุโมเลกุล (Macromolecular) เช่น Poly [3-oligo(oxyethylene)-4-methylthiophene] ดูดกลืนแสงที่ 550 นาโนเมตร และมีสี ม่วง เนื่องจากวงแหวนเบนซีนอยู่ในระนาบเดียวกันและเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เกิดการ เชื่อมต่อกัน (Conjugat) แต่ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส การเชื่อมต่อของโครงสร้างลดลง วงแหวน เบนซีนหมุนไม่อยู่ในระนาบเดียวกัน เกิดการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบทำให้มีวัสดุสีเหลือง

วัสดุเทอร์โมโครมิกประยุกต์ใช้ได้หลายงาน เช่น เม็ดสีเพื่อตรวจจับอุณหภูมิใน อุปกรณ์ต่างๆ เช่น เครื่องวัดอุณหภูมิ และเครื่องบันทึกอุณหภูมิ เป็นต้น

2.1.3 สมบัติทางแสง [5]

แสงอาทิตย์เดินทางสู่บรรยากาศโลกในลักษณะคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Spectrum) ที่มีความยาวคลื่น (Wavelength) แตกต่างกัน ส่วนที่ตกกระทบมายังพื้นโลกนั้นแบ่งตามความยาวคลื่น ได้ 3 กลุ่ม ดังตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.1 ดังนี้

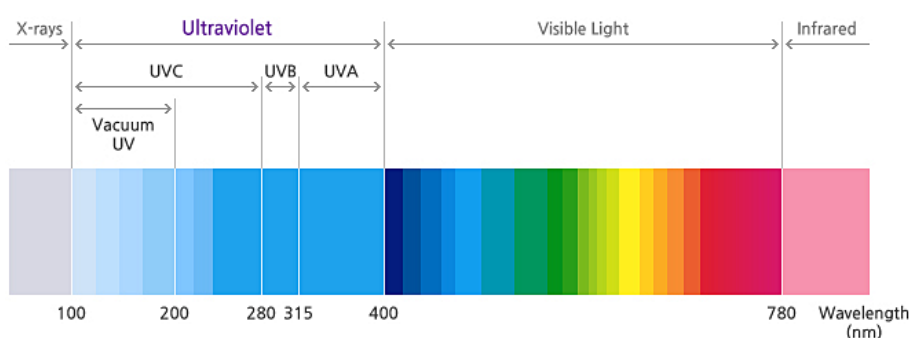
1) **แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light)** ทำให้วัสดุสีซีดจาง กรอบแห้ง ผิวหนังหมองคล้ำ เหี่ยวเหี่ยว ทำให้สายตาเกิดต่อกระจกและมะเร็งผิวหนังได้ ความยาวคลื่นระหว่าง 100-400 นาโนเมตร ที่มีพลังงาน $3.0 \cdot 10^3$ อิเล็กตรอนโวลต์ แสงอัลตราไวโอเล็ตมีส่วนประกอบ 3 ส่วน คือ แสงอัลตราไวโอเล็ตเอ (UV-A) แสงอัลตราไวโอเล็ตบี (UV-B) และแสงอัลตราไวโอเล็ตซี (UV-C) แตกต่างกันที่ความยาวคลื่น โดยแสงอัลตราไวโอเล็ตเอ ความยาวคลื่น 300-400 นาโนเมตร ซึ่งป้องกันได้ด้วยฟิล์มกรองแสงได้ แสงอัลตราไวโอเล็ตบี ความยาวคลื่น 250-300 นาโนเมตร เป็นต้นเหตุของมะเร็งผิวหนังแต่ป้องกันได้ด้วยวัสดุป้องกันแสงทั่วไป เช่น กระจกหน้าต่าง และเสื้อผ้า เป็นต้น แสงอัลตราไวโอเล็ตซี ความยาวคลื่น 100-250 นาโนเมตร มีอันตรายมากที่สุด แสงช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตซีนี้จะถูกดูดซับไว้ด้วยชั้นโอโซนของโลกในชั้นบรรยากาศทั้งหมด

2) **แสงช่วงที่มองเห็นได้ (Visible light)** ช่วยให้เกิดการมองเห็นวัตถุ แสงช่วงนี้มี ความยาวคลื่นระหว่าง 380-780 นาโนเมตร และพลังงาน 2-3 อิเล็กตรอนโวลต์ แสงช่วงที่มองเห็นได้ เป็นแสงสีขาวที่ประกอบด้วยแสงสีรวมกัน 7 สี ได้แก่ ม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม แดง โดยสีม่วงจะมีพลังงานมากที่สุด (ความยาวคลื่นสั้น) และพลังงานจะลดลงเรื่อยๆ ตามลำดับ จนกระทั่งสีแดงที่มีพลังงานต่ำสุด (ความยาวคลื่นยาว)

3) **รังสีอินฟราเรดหรือรังสีความร้อน** ทำให้เกิดความร้อนมีความยาวคลื่นมากกว่า 780 นาโนเมตร มีพลังงาน 0.01-2 อิเล็กตรอนโวลต์ และไม่มองเห็นได้ด้วยตาเปล่า

ตารางที่ 2.2 ปริมาณรังสีต่างๆ ที่มีอยู่ในแสงอาทิตย์เทียบกับแสงจากสปอร์ตไลท์ [6]

Radiation	Sun light	Lime light
Ultraviolet (100-400 nm)	3%	-
Infrared (700-2,400 nm)	53%	80-90%
Visible light (380-780nm)	47%	10-20%

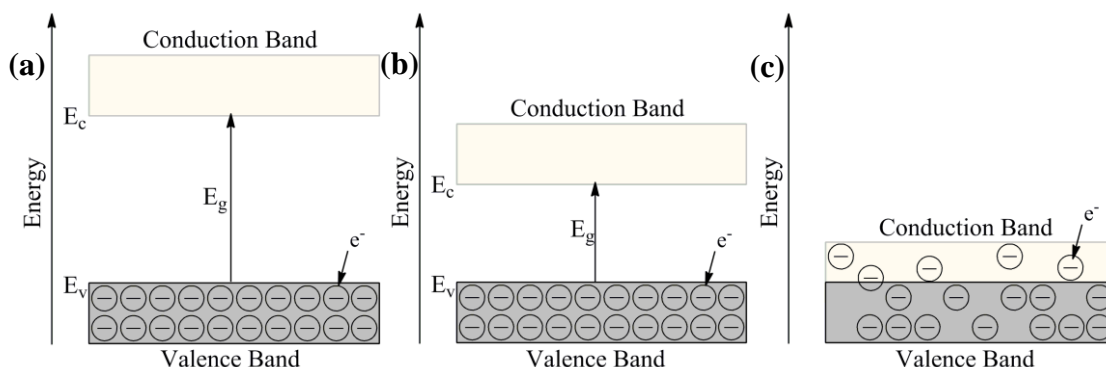


รูปที่ 2.1 ความยาวคลื่นช่วงต่างๆ ของดวงอาทิตย์ [7]

2.2 วัสดุโฟโตโครมิกและสมบัติของวัสดุโฟโตโครมิก

2.2.1 วัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) [8, 9]

วัสดุกึ่งตัวนำ คือ วัสดุที่มีแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy, E_g) น้อยกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังรูปที่ 2.2 (b) และมีสภาพการนำไฟฟ้าตั้งแต่ 10^{-2} - 10^9 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ในขณะที่วัสดุฉนวนไฟฟ้าจะมีแถบช่องว่างพลังงาน ตั้งแต่ 3.0-6.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังรูปที่ 2.2 (a) และโลหะซึ่งไม่มีแถบช่องว่างพลังงาน ดังรูปที่ 2.2 (c) สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุตัวนำและวัสดุกึ่งตัวนำเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวัสดุ ซึ่งที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์หรือศูนย์องศาเคลวิน ฉนวนและวัสดุกึ่งตัวนำจะไม่เกิดสภาพการนำไฟฟ้าเนื่องจากไม่มีพลังงานกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ จึงทำให้ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระในวัสดุ ในขณะที่โลหะที่มีอิเล็กตรอนอิสระจำนวนมากจะเกิดสภาวะการนำไฟฟ้ายิ่งยวด (Superconductors) เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้โดยไม่เกิดการสูญเสียพลังงาน เมื่อวัสดุได้รับอุณหภูมิเพิ่มสูงจนถึงอุณหภูมิห้อง โลหะซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นจำนวนมากก็ยังสามารถนำไฟฟ้าได้ ส่วนในวัสดุกึ่งตัวนำจะได้รับพลังงานกระตุ้นมากพอที่จะทำให้ลายพันธะเกิดอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่จะแถบเวเลนซ์ (Valence band) ไปยังแถบการนำ (Conduction band) ทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้าขึ้น ในขณะที่วัสดุฉนวนซึ่งมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างกว่ามาก จึงได้รับพลังงานกระตุ้นไม่มากพอที่จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากแถบเวเลนซ์ ดังนั้นวัสดุฉนวนจึงไม่มีสภาพการนำไฟฟ้า วัสดุกึ่งตัวนำมี 2 ประเภท คือ



รูปที่ 2.2 แถบช่องว่างพลังงานของ (a) วัสดุฉนวนไฟฟ้า (b) วัสดุกึ่งตัวนำ และ (c) โลหะ [8]

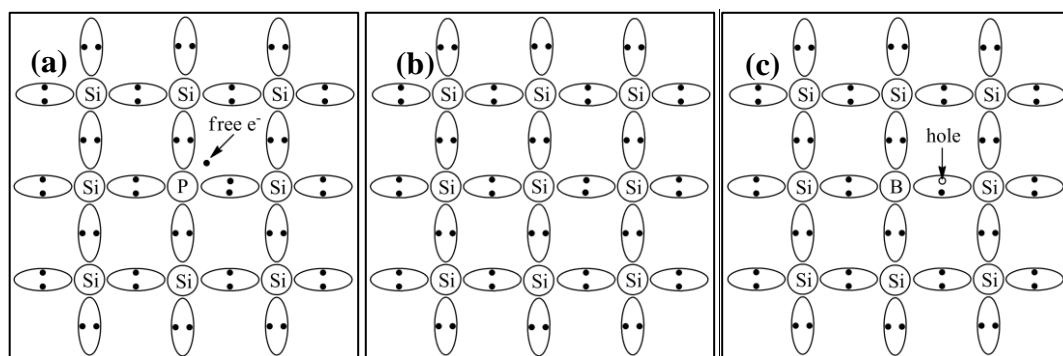
1) **วัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor)** คือ วัสดุกึ่งตัวนำที่มีความสมบูรณ์ในผลึกสูงและไม่มีสารเจือ (Dopant) เช่น ผลึกซิลิกอนบริสุทธิ์ (Si) ลักษณะโครงสร้างประกอบไปด้วยอะตอมซิลิกอนที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 4 ตัว จับกันด้วยพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมข้างเคียง ดังรูปที่ 2.3 (b) โดยพันธะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันและไม่มีอิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะใดๆ ดังนั้นในสภาวะศูนย์องศาสัมบูรณ์จะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเกิดพันธะกับอะตอมข้างเคียงทุกตัว แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พันธะจะได้รับพลังงานอย่างน้อยที่สุดเท่าที่แถบช่องว่างพลังงานทำให้พันธะถูกทำลาย อิเล็กตรอนวงนอกสุดจึงหลุดออกและทิ้งหลุมอิเล็กตรอน (Hole) ไว้ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอนอิสระและหลุมอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเกิดการเคลื่อนที่ โดยอิเล็กตรอนอิสระจะเคลื่อนที่ไปรวมกับหลุมที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนอีกตัวหลุดออก

2) **วัสดุกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor)** คือ วัสดุกึ่งตัวนำที่มีการเจือสารลงในโครงสร้างผลึกหรือเกิดความบกพร่องในผลึก เมื่อสารเจือแทรกในโครงสร้างหรือเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกจะทำให้เกิดสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างจากวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ซึ่งแบ่งตามพาหะหลักในการนำไฟฟ้าได้ 2 ชนิด คือ

-วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductors) คือ วัสดุกึ่งตัวนำที่ได้เจือธาตุที่ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระในผลึก โดยธาตุเจือเหล่านั้นเกิดพันธะโคเวเลนต์กับธาตุหลักซึ่งใช้อิเล็กตรอนร่วมกันทำให้หลงเหลืออิเล็กตรอนอิสระที่ไม่เกิดพันธะและเคลื่อนที่อย่างอิสระคล้ายกับในโลหะ เช่น ซิลิกอน ซึ่งเป็นธาตุหมู่ 4 (IV) มีอิเล็กตรอนวงนอก 4 ตัว เจือธาตุหมู่ 5 (V) เช่น ฟอสฟอรัส (P) หรือ อาร์ซีนิก (As) ที่มีจำนวนอิเล็กตรอนวงนอกสุดทั้งหมด 5 ตัว เมื่อธาตุหมู่ 5 เกิดพันธะโคเวเลนต์และใช้อิเล็กตรอนร่วมกันกับซิลิกอน ทำให้เหลืออิเล็กตรอนอิสระที่ไม่เกิดพันธะ 1 ตัว ดังรูปที่ 2.3 (a) ซึ่งปกติอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกยึดเหนี่ยวไว้ใกล้กับอะตอมธาตุเจือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอิเล็กตรอนเหล่านี้จะได้รับพลังงานที่เท่ากับหรือมากกว่าพลังงานการแตกตัวไอออน (Ionization) กระตุ้นอิเล็กตรอนให้หลุดออกจากการยึดเหนี่ยวขึ้นไปแถบการนำ ทำให้เกิดพาหะที่เป็นอิเล็กตรอนที่มีสภาพเคลื่อนที่ได้สูง และสารเจือจะมีสภาพไอออนเป็นบวก สารเจือในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเรียกว่า อะตอมผู้ให้ (Donor atom) โดยเมื่อพิจารณาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระที่ติดอยู่กับสารเจือ จะมีระดับพลังงานอยู่ต่ำลงมาจากระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi level, E_F) และใกล้เคียงกันกับชั้นแถบการนำ เรียกว่า ระดับพลังงานผู้ให้ (Donor energy level, E_D) ระดับพลังงานเฟอร์มีที่อยู่

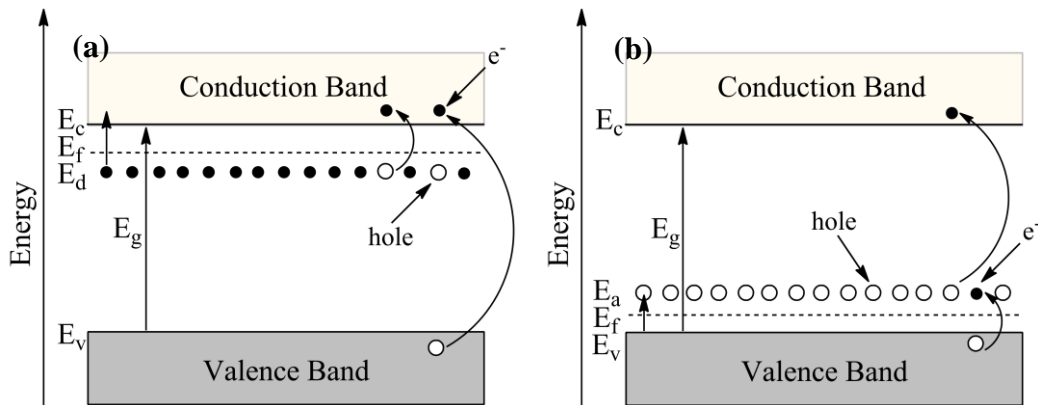
ใกล้เคียงกับชั้นแถบการนำ เกิดขึ้นเนื่องจากในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะพบความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่าหลุมอิเล็กตรอน รูปที่ 2.4 (a) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เช่น ซิงค์ออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ทังสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ เป็นต้น ทังสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานซึ่งประกอบไปด้วยแถบการนำที่แสดงถึงพลังงานของอิเล็กตรอนของทังสเตนไดรอกไซด์หรือโมลิบดีนัมชั้น W5d หรือ Mo5d ตามลำดับ ส่วนแถบเวเลนซ์แสดงถึงพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนของออกซิเจนที่ชั้น O2s โดยความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานจะขึ้นกับชนิดของโครงสร้างและความเป็นระเบียบของผลึก [10-12]

-วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductors) คือวัสดุกึ่งตัวนำที่เจือธาตุที่ทำให้มีตำแหน่งที่ไม่เกิดพันธะกับธาตุเจือ เกิดหลุมอิเล็กตรอนขึ้น เช่น การเจือธาตุหมู่ 3 (III) ได้แก่ โบรอน (B) หรืออินเดียม (In) ที่มีอิเล็กตรอนวงนอกเพียง 3 ตัว ลงในซิลิกอน ทำให้เมื่อเกิดพันธะโคเวเลนต์ระหว่างอะตอมซิลิกอนและสารเจือ ตรงตำแหน่งที่เกิดพันธะกับสารเจือจะหลงเหลือแขนพันธะที่ว่าง ดังรูปที่ 2.3 (b) ซึ่งเป็นตำแหน่งของหลุมอิเล็กตรอน ทำให้ ณ ศูนย์องศาสมบูรณ์ตำแหน่งนี้ยังคงว่าง แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากอะตอมซิลิกอนบริเวณข้างเคียงธาตุเจือจะเคลื่อนที่มายังหลุมนี้ได้ ซึ่งพลังงานที่ใช้น้อยมากเมื่อเทียบกับวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ เมื่อพิจารณาระดับพลังงานของหลุมอิเล็กตรอน พบว่าจะอยู่ใกล้กับชั้นแถบเวเลนซ์ โดยระดับพลังงานฟอร์มิเลื่อนลงมา ใกล้กับแถบเวเลนซ์ เรียกระดับพลังงานผู้รับ (Acceptor energy level, E_a) ระดับพลังงานฟอร์มิที่อยู่ใกล้กับชั้นแถบเวเลนซ์ เนื่องจากในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีจะพบความหนาแน่นหลุมอิเล็กตรอนมากกว่าอิเล็กตรอนรูปที่ 2.4 (b) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี เช่น คิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) เป็นต้น



รูปที่ 2.3 โครงสร้างวัสดุกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (a) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (c) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี และ (b) วัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ [8]

ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิแสดงถึงพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวัสดุ เรียกว่า ฟังก์ชันงาน (Work function) ซึ่งในวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จะมีความเข้มข้นอิเล็กตรอนและหลุมอิเล็กตรอนเท่ากัน ดังนั้นระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิของวัสดุชนิดนี้จะอยู่กึ่งกลางระหว่างแถบเวเลนซ์และแถบการนำ แต่ในวัสดุกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ที่มีการเจือสารทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนหรือหลุมอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจะทำให้ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2.4 แถบช่องว่างพลังงานของ (a) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ (b) วัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี [8]

จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอิเล็กตรอน (Electron concentration, n) สัมพันธ์กับระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิ (E_f) ดังสมการ

สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

$$n_i = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - E_{fi})}{k_b T} \right] \quad (2.1)$$

สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

$$n = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - E_{fn})}{k_b T} \right] \quad (2.2)$$

จากสมการ (2.1) และ (2.2) ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (E_{fn}) มีความสัมพันธ์กับวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

$$E_{fn} - E_{fi} = k_b T \ln \left[\frac{n}{n_i} \right] \quad (2.3)$$

กำหนดให้ T , k_b และ E_c คือ อุณหภูมิ (เคลวิน, K) ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (Boltzmann constant, 8.617×10^{-5} อิเล็กตรอนโวลต์ต่อเคลวิน) และระดับพลังงานที่แถบการนำ (Conduction energy) ตามลำดับ โดย $n = N_d$ โดย N_d คือ จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนอิสระมีจำนวนมาก ดังนั้น N_d มากกว่า n_i มากๆ ทำให้ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นอยู่สูงขึ้นจากกึ่งกลางในตำแหน่งที่ใกล้กับแถบการนำ

สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (E_{fp}) มีความสัมพันธ์กับวัสดุกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

$$E_{fp} - E_{fi} = -k_b T \ln \left[\frac{p}{n_i} \right] \quad (2.4)$$

กำหนดให้ $p = N_o$ โดย N_o คือ จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี ซึ่งวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีหลุมอิเล็กตรอนมีจำนวนมากกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ดังนั้น N_o มากกว่า n_i มากๆ ทำให้ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีอยู่ลดลงจากกึ่งกลางในตำแหน่งที่ใกล้กับแถบเวเลนซ์

ความเข้มข้นของพาหะ คือ อิเล็กตรอน จะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งความสัมพันธ์สมการเอกโพแนนท์เกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์พาหะกับแถบช่องว่างพลังงาน ดังสมการ

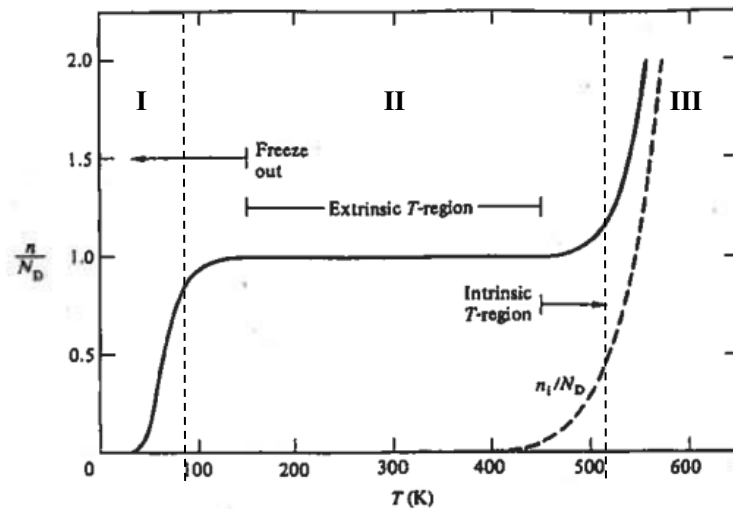
$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp \left[-\frac{E_g}{2k_b T} \right] \quad (2.5)$$

- N_c คือ จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุกึ่งตัวนำบริเวณแถบการนำ
- N_v คือ จำนวนอิเล็กตรอนอิสระของวัสดุกึ่งตัวนำบริเวณแถบเวเลนซ์
- E_g คือ แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กตรอนโวลต์)
- T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)
- k_b คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (8.617×10^{-5} อิเล็กตรอนโวลต์ต่อเคลวิน)

3) ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนภายในวัสดุกึ่งตัวนำกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ [8]

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นอิเล็กตรอนขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีลักษณะเดียวกัน โดยในวัสดุที่มีระดับพลังงานของผู้ให้ซึ่งอยู่ใกล้กับแถบการนำ ซึ่งพลังงานไอออไนเซชันจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออก พลังงานชนิดนี้มีค่าน้อยมากในระดับมิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ส่วนในแถบเวเลนซ์ของวัสดุกึ่งตัวนำระดับพลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจะต้องใช้พลังงานที่มากกว่ามากระดับอิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอิเล็กตรอนกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปดังรูปที่ 2.5 (เส้นทึบ) พบว่าที่อุณหภูมิต่ำในช่วงที่ I วัสดุกึ่งตัวนำได้รับพลังงานเพียงเล็กน้อย เพียงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนระดับพลังงานของผู้ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ และความเข้มข้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจึงค่อยๆ เพิ่มขึ้น ($n < N_d$) และขณะที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิช่วงหนึ่ง ณ อุณหภูมิช่วงที่ II อิเล็กตรอนในระดับพลังงานของผู้ให้จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำทั้งหมดและเกิดสภาวะอิ่มตัว ($n = N_d$) แต่พลังงานยังไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงมากขึ้นในช่วงที่ III พลังงานกระตุ้นที่เพิ่มมากขึ้นเพียงพอที่จะทำให้กระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ (n_i) ขึ้นไปยังแถบ

การนำ ทำให้ อนุกรมนี้มีค่าความเข้มข้นอิเล็กตรอนเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ ซึ่งช่วงนี้จะมีลักษณะคล้ายกันกับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดบิสุทธิ์แสดงดังรูปที่ 2.5 (เส้นประ)



รูปที่ 2.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นอิเล็กตรอนภายในวัสดุเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปของสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บิสุทธิ์ซิลิกอนเจือฟอสฟอรัส $N_D = 10^{15}$ ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (เส้นทึบ) และสารกึ่งตัวนำบิสุทธิ์ (เส้นประ) [8]

2.2.2 ทังสเตนไดรอกไซด์ [10]

ทังสเตนไดรอกไซด์ คือ โลหะทรานซิชันที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและมีโครงสร้างผลึกออกทระฮีดรอล (Octahedron) แบบเพโรสไกต์ (Perovskite, ReO_3) ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอมจับกับอะตอมทังสเตน 1 อะตอม ดังรูปที่ 2.6 (a) ทังสเตนไดรอกไซด์มีค่าแถบช่องว่างพลังงานขึ้นกับโครงสร้างและขนาดของผลึก ซึ่งมีค่าแถบช่องว่างพลังงานตั้งแต่ 2.60-3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงจะทำให้แถบช่องพลังงานลดลง ในขณะที่เมื่อวัสดุมีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตรจะทำให้แถบช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นและแยกออกเป็นชั้นๆ อย่างชัดเจน ทังสเตนไดรอกไซด์ประกอบไปด้วยเฟสหลายเฟสขึ้นกับกระบวนการสังเคราะห์และอุณหภูมิ เช่น โครงสร้างโมนอคลินิก (Monoclinic) จะมีแถบช่องว่างพลังงาน 2.62 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิห้องและจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) ไตรครินิก (Triclinic) และเตตระโกนอล (Tetragonal) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังตารางที่ 2.3 ส่วนโครงสร้างผลึกกึ่งเสถียร คือ โครงสร้างเฮกซะโกนอล (Hexagonal) จะมีลักษณะโครงสร้างที่แต่ละผลึกออกทระฮีดรอลเชื่อมต่อบริเวณมุมเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมทำให้เกิดช่องว่างภายในโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.6 (b) ซึ่งทำให้โมเลกุลน้ำหรือโฟตอนไอออนแทรกลงไปช่องว่างเหล่านี้ได้ โมเลกุลของน้ำนี้เกิดได้ในขั้นตอนการโตของผลึกขณะการสังเคราะห์และการดูดซับของโมเลกุลน้ำในอากาศเข้าสู่โมเลกุล เป็นต้น โครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก คือ โครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) เป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและมีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ โครงสร้างอสัณฐานที่ไม่เป็น

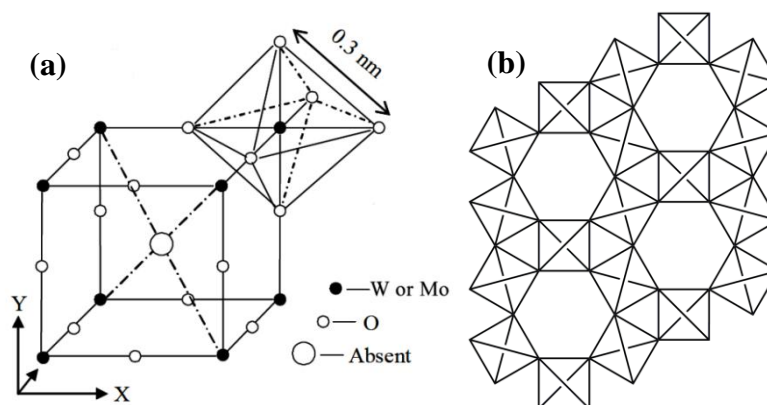
ระเบียบและช่องว่างจำนวนมากในโครงสร้างเฮกซะโกนอลนี้ ทำให้เกิดส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยาจำนวนมากที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาทางแสงหรือกระตุ้นด้วยความร้อน

ตารางที่ 2.3 โครงสร้างทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่เกิด ณ อุณหภูมิต่างๆ [10]

Structure	Temperature (°C)
Monoclinic II (ϵ -WO ₃)	<-43
Triclinic (δ -WO ₃)	-43-17
Monoclinic I (γ -WO ₃)	17-330
Orthorhombic (β -WO ₃)	330-740
Tetragonal (α -WO ₃)	>740

2.2.3 โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ [12, 13]

โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ คือ โลหะทรานซิชันที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและมีโครงสร้างผลึกแบบออกตรงอโรออลแบบโพโรสไกต์ ซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมออกซิเจน 6 อะตอมจับกับอะตอมของโมลิบดีนัม 1 อะตอม โครงสร้างแต่ละหน่วยเซลล์ใช้ขอบร่วมกัน ดังรูปที่ 2.6 (a) โครงสร้างโมลิบดีนัมไดรออกไซด์แตกต่างกันขึ้นกับวิธีการสังเคราะห์และอุณหภูมิ ซึ่งโครงสร้างจากโมโนคลินิกที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างออร์โธโรมบิกที่ 400 องศาเซลเซียส [14]



รูปที่ 2.6 แบบจำลอง (a) โครงสร้างหน่วยเซลล์ (Unit cell) และ (b) โครงสร้างเฮกซะโกนอลของทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ [12, 15]

2.2.4 กระบวนการสังเคราะห์ทั้งสแตนต์ไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

กระบวนการสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรแบ่งออกได้ 2 กระบวนการ [10] คือ

1) **กระบวนการสร้างจากใหญ่ไปเล็ก (Top-down process)** เป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตรโดยการลดขนาดลงจนวัสดุมีอนุภาคระดับนาโนเมตร ได้แก่ การบดโดยใช้แรงทางกล (Mechanical ball milling) เป็นกระบวนการบดและผสมวัสดุเข้าด้วยกันภายในหม้อบดรูปทรงกระบอกที่บรรจุลูกบด และสารที่ต้องการบดเอาไว้ได้อนุภาคขนาดเล็ก แต่มีข้อเสียคือใช้เวลานานและมีการปนเปื้อนได้ง่าย วิธีใช้ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) กระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้วิธีทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งลักษณะอนุภาคที่สังเคราะห์มีลักษณะขึ้นกับกระแสไฟ ปริมาณสารต่อครั้งได้ในปริมาณน้อย

2) **กระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ (Bottom-up process)** คือ กระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตรโดยการจัดเรียงอะตอม โมเลกุล หรือการเตรียมโดยปฏิกิริยาเคมีเพื่อสังเคราะห์วัสดุที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ มีขั้นตอนง่ายกว่ากระบวนการสร้างจากใหญ่ไปเล็ก กระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ที่สำคัญ เช่น วิธีการเคลือบหรือตกไอระเหยทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition, PVD) ใช้กระบวนการทางฟิสิกส์เพื่อทำให้สารตั้งต้นในลักษณะที่เป็นของแข็งหรืออนุภาคกลายเป็นไอและควบแน่นตกสะสมบนชิ้นงาน เช่น สเปตเตอร์ริง (Sputtering) ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) แสงเลเซอร์ (Laser irradiation) และพลาสมา (Plasma) เป็นต้น ทำให้ควบคุมส่วนประกอบของสาร ลักษณะโครงสร้าง ขนาดและความเป็นผลึกได้จากการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ กระบวนการมีเพียงขั้นตอนเดียว ทำให้ได้ความบริสุทธิ์สูงสังเคราะห์ฟิล์มที่มีความหนาแน่นดีหรือสังเคราะห์ท่อนาโนได้ แต่มีข้อเสียคือ ขั้นตอนค่อนข้างยุ่งยาก ต้นทุนสูง ใช้อุณหภูมิสูง ปริมาณสารได้ต่อครั้งไม่มาก ใช้เวลานาน และเกิดไอระเหยที่เป็นพิษ หรือไอระเหยกรดจากกระบวนการเป็นอันตรายต่อร่างกาย กระบวนการใช้ไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะและออกไซด์ของโลหะหรือแผ่นฟิล์มที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยสารตั้งต้นถูกแยกสลายกลายเป็นไอ ก่อนที่จะทำให้เกิดการรวมตัวกันและควบแน่นให้ไอของสารตั้งต้นดังกล่าวกลายเป็นสถานะของของเหลวที่ อุณหภูมิ ความดัน และภายใต้บรรยากาศของก๊าซ เช่น ก๊าซไนโตรเจน ทำให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมาก นิวเคลียสเกิดการเติบโต ในขั้นตอนนี้จะเกิดออกไซด์ของโลหะโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันในบรรยากาศที่มีก๊าซออกซิเจนผสม นิวเคลียสเกิดการเติบโตและรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคนาโนเมตรและตกเก็บหรือปล่อยให้อนุภาคเคลือบบนพื้นผิวที่ต้องการเกิดเป็นฟิล์มบางๆ กระบวนการยุ่งยาก อุปกรณ์ เครื่องมือมีราคาแพง ใช้อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการระเหย ปัจจัยที่มีความสำคัญต่อกระบวนการ เช่น พลังงานที่ใช้ วัสดุกำเนิด วัสดุฐาน อุณหภูมิ บรรยากาศและเวลาในเตาปฏิกรณ์ เป็นต้น ถึงแม้ในปัจจุบันมีการพัฒนาวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis) และวิธีแฟรมสเปรย์ไพโรไลซิส (Flame spray pyrolysis) เป็นวิธีพ่นสารตั้งต้นในสถานะของเหลวขณะที่ให้ความร้อนที่หัวฉีด (Nozzle) เพื่อทำให้หยดของเหลวของสารตั้งต้นกลายเป็นของแข็งภายใต้ความดันหรือบรรยากาศ เช่น มีเทน และออกซิเจน โดยการระเหยตัวทำละลายทำให้เกิดการควบแน่น การ

สลายตัว ตัวถูกละลายเกิดปฏิกิริยาและเกิดการรวมตัวกัน วัสดุฐานจะต้องให้ความร้อนสูงถึง 300-500 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้เกิดการยึดติดระหว่างอนุภาคและวัสดุฐาน สังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตร แต่กระบวนการใช้อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการระเหยและอนุภาคเกาะกลุ่มกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้น เกิดการบวมเกาะบริเวณผิวอนุภาควิธีที่ทำให้หยดของเหลวของสารตั้งต้นกลายเป็นของแข็งโดยใช้ความร้อน

การสังเคราะห์จากเฟสของเหลวเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากต้นทุนการสังเคราะห์ที่ต่ำกว่า อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำกว่า สังเคราะห์ได้ในปริมาณมาก ควบคุมโครงสร้างอสังฐานได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับสังเคราะห์ด้วยจากเฟสไอระเหย แต่มีข้อเสียคือ สารมีความบริสุทธิ์น้อยกว่าการสังเคราะห์จากเฟสไอระเหยและอนุภาคที่สังเคราะห์ได้อาจเกิดการเกาะกัน (Agglomeration) วิธีสังเคราะห์ด้วยจากเฟสของเหลว เช่น โซล-เจล (Sol-gel) [16-18] ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [19-25] และการตกตะกอน (Precipitation) [26-33] เป็นต้น โซล-เจล เป็นเทคโนโลยีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนได้ที่อุณหภูมิห้อง มีขั้นตอนไม่ยุ่งยากที่ทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม สังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตรได้ที่อุณหภูมิต่ำ โซล-เจล เป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโนใช้สารตั้งต้นพวกโลหะอัลคอกไซด์ (Metal alkoxide) เช่น ทังสเตนอีโทออกไซด์ ($W[OEt]_6$) หรือผงโลหะทั้งสแตนละลายในไฮโรเจนเปอร์ออกไซด์ เพื่อเตรียมสารตั้งต้น กรดเปอร์ออกโซทังสติก ($[WO_2(O_2)H_2O].nH_2O$) สำหรับกระบวนการเตรียมโซลต่อไป เป็นต้น สารตั้งต้นเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับน้ำเกิดเป็นอนุภาคที่มีลักษณะที่เป็นอนุภาคแขวนลอย ที่เรียกว่าโซล ในขณะเดียวกันโซลเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นเซชัน (Condensation) ระหว่างกันทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างที่เรียกว่า เจล และได้ผลพลอยได้ของกระบวนการเป็นน้ำหรือแอลกอฮอล์ เมื่อนำโซลมาผ่านกระบวนการทำให้แห้งเพื่อเตรียมอนุภาค ถ้านำโซลหรือเจลมาเคลือบลงบนวัสดุเพื่อเตรียมฟิล์มบาง วิธีไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการสังเคราะห์เพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตรที่มีรูปแบบหลากหลาย โดยการใช้หม้อปฏิกรณ์ที่มีการควบคุมอุณหภูมิเพื่อเกิดปฏิกิริยาภายในทำให้เกิดการระเหย เกิดเป็นความดันไอ และควบแน่นอยู่ภายในเป็นระยะเวลาหนึ่งทำให้เป็นการควบคุมการเติบโตของสาร ข้อเสียของกระบวนการคือ ใช้เวลาในกระบวนการสังเคราะห์นานหลายชั่วโมง และได้สารน้อย

3) การตกตะกอน [34] เป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วยวิธีปฏิกิริยาเคมีของสารละลายที่ทำได้ง่าย กระบวนการไม่ซับซ้อน ไม่ใช้อุณหภูมิสูง สารต่อครั้งได้ปริมาณมากและผลิตได้ในโรงงานอุตสาหกรรม สารที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปของคอลลอยด์ (Colloid) ที่มีส่วนของตะกอนกระจายตัวในสารละลาย ซึ่งจะต้องทำการกรอง และล้างตะกอนเพื่อเก็บอนุภาค การตกตะกอนมีขั้นตอนดังนี้

- สารละลายอิ่มตัววยดียง (Supersaturated solution) การผสมสารตั้งต้นมากเกินไป ความสามารถในการละลายได้ที่อุณหภูมิหนึ่ง เกิดสารละลายอิ่มตัววยดียง (Supersaturated solution) ระบบมีพลังงานมากขึ้น

- การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) สารละลายอิ่มตัววยดียง ลดอุณหภูมิลงและปรับ pH เกิดนิวคลีไอด์ (Nuclei) และเกิดนิวเคลียสขึ้น

-การเติบโตของนิวเคลียส (Growth) เพื่อลดพลังงานในระบบ เข้าสู่ความเสถียรเป็นอนุภาคคอลลอยด์ (Colloid) เกิดการจับกลุ่มก้อนของอนุภาคหรือรวมกลุ่มเป็นอนุภาคเดียวกัน (Ostwald ripening) ขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดพลังงานผิว (Surface energy) ปัจจัยที่มีผล เช่น

-สารตั้งต้นมีผลต่อเฟสและลักษณะอนุภาคนั้นแตกต่างกัน เนื่องจากอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน ความเข้มข้นสารตั้งต้นสูงอนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่

-ตัวทำละลายมีผลต่อลักษณะอนุภาคนั้น ตัวทำละลายแต่ละชนิดมีสมบัติทางกายภาพและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ตัวทำละลายที่ดีจะต้องทำละลายได้โดยไม่ขึ้นกับเงื่อนไขปฏิกิริยา ละลายสารตั้งต้นได้หมด มีจุดเดือดที่เหมาะสมสำหรับระบบที่ต้องใช้ความร้อน และกำจัดได้ง่ายหลังเสร็จสิ้นกระบวนการ

-สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) มีผลต่อขนาดอนุภาคจะถูกดูดซับบนผิวทำให้อัตราการโตของอนุภาคลดลง เนื่องจากขัดขวางการรวมตัวกันของอนุภาค

-ความเป็นกรด-ด่างมีผลต่อขนาด สารบางชนิดละลายได้ดีและตกตะกอนที่ pH แตกต่างกันไป

กลไกการควบคุมขนาดให้อยู่ในระดับนาโนเมตร ทำได้โดยควบคุมปริมาณสารตั้งต้นปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ การสังเคราะห์ การจำกัดขนาดให้อยู่ภายในหยดไมเซลล์ (Micells) ด้วยสารลดแรงตึงผิวที่มีโมเลกุลมีสมบัติประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เช่น เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl trimethylammonium bromide, CTAB), พอลิออกซีเอทิลีน เทอออกทิลฟีนิลอีเทอร์ (Polyoxyethylene tertocetylphenyl ether) ซึ่งชื่อทางการค้าว่า ไตรตันเอ็กซ์ 100 (Triton x-100) พอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG) กรดคาร์บอกซิลิกและโซเดียมโดเดคิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate, SDS) เป็นต้น ทำให้ส่วนที่เกิดนิวเคลียสและเติบโตกลายเป็นอนุภาคถูกควบคุมให้อยู่เฉพาะภายในหยดไมเซลล์ ซึ่งมีขนาดเล็ก และป้องกันการเกาะรวมตัวกันของอนุภาค ดังนั้นอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จึงมีขนาดเล็ก สารควบคุมขนาด (Capping agent) ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวเพื่อควบคุมขนาด ควบคุมลักษณะอนุภาค และป้องกันการรวมตัวและเกาะกัน ได้แก่ สารพวกไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่โมเลกุลยาว เช่น กรดโอเลอิก ($C_{18}H_{34}O_2$) โอลิวเอมีน (Oleylamine, OAm) และไตรออกทิลฟอสฟีน (Triocetylphosphine, TOP) เป็นต้น สารจำพวกพอลิเมอร์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) พอลิเอทิลีนไกลคอล พอลิไวนิลไพโรไลโดน (PVP) [20] ไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine, TEA) และกรดออกซาลิก ($C_2H_2O_4$) [28] เป็นต้น เพื่อป้องกันการเกิดรวมตัวกันของอนุภาค

2.3 สมบัติโฟโตโครมิกของทั้งสเดนไตรออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์

2.3.1 กลไกของกระบวนการโฟโตโครมิกของทั้งสเดนไตรออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์ [12, 15, 35]

กระบวนการโฟโตโครมิกของทั้งสเดนไตรออกไซด์และโมลิบดินัมไตรออกไซด์อธิบายได้ 2 กลไก คือ

1) การหลุดออกและการแทรกของไอออน (Double insertion/extraction) และแบบจำลองการเคลื่อนที่และการจ่ายอิเล็กตรอน (Electrons and inter-valence charge transfer model)

ทฤษฎีใช้อธิบายการเปลี่ยนสีในวัสดุอิเล็กโทรโครมิกที่ใช้ได้กับวัสดุโฟโตโครมิก ซึ่งทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์มีลักษณะใกล้เคียงกัน เมื่ออนุภาคถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างแถบพลังงานของทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ($h\nu > E_g$) ทำให้อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานถูกกระตุ้นและเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ ไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า คือ แถบการนำ ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่เสถียร จึงปลดปล่อยพลังงานและกลับสู่สถานะที่เสถียรกว่า คือ แถบเวเลนซ์ หรือทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำ หรือเกิดการแพร่บริเวณผิว การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ขึ้นสู่แถบการนำนี้ทำให้บริเวณแถบเวเลนซ์เกิดหลุมอิเล็กตรอน (h^+) ดังสมการที่ (2.6) และจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโมเลกุลน้ำที่มีภายในโมเลกุล ดังสมการที่ (2.7) เกิดโพตอน (H^+) เกิดขึ้นและแพร่เข้าสู่ทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่อยู่ใกล้เคียงกัน อันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอน ดังสมการที่ (2.8) และทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนบริเวณแถบการนำในโครงสร้างเกิดเป็นไฮโดรเจนบรอนซ์ (Hydrogen bronze, $H_xR^{5+}_xR^{6+}_{1-x}O_3$) ภายในโมเลกุลประกอบด้วยส่วนที่มีเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6+ และส่วนที่รับอิเล็กตรอนทำให้เลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 5+ และเกิดการเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีน้ำเงินเข้ม แต่โครงสร้างดังกล่าวไม่เสถียรและถูกออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับ [12, 35] และออกซิเจนเรดิคัล (O^{2-}) ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหลุมอิเล็กตรอนกับน้ำภายในช่องว่างในผลึก (Oxygen vacancies) รวมกันเป็นก๊าซออกซิเจนระเหยออกไปและอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบการนำยังปลดปล่อยพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้นที่แถบเวเลนซ์ได้ดังสมการที่ (2.10)

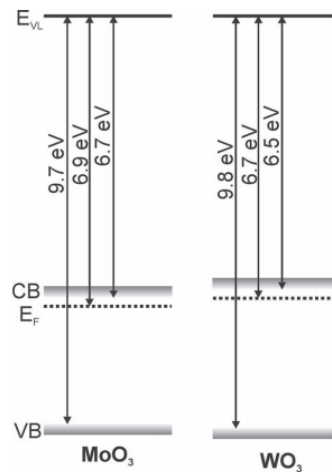
2) แบบจำลองการดูดซับโพลารอน (Small polaron absorption model)

รูปแบบใช้อธิบายเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นในสภาพการออกซิเดชันแตกต่างกันพบได้ในสารประกอบกลุ่มออกไซด์จำพวกโลหะแทรนซิชัน แบบจำลองอธิบายการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่มีความหนาแน่นสูงไปยังบริเวณข้างเคียง ซึ่งมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่ำกว่าของอิเล็กตรอนหลังจากถูกกระตุ้นด้วยแสงสู่แถบการนำดังรูปที่ (2.7) เมื่อโมเลกุลที่ได้รับอิเล็กตรอนทำให้ระดับพลังงานขึ้นเฟอร์มิสูงขึ้นประกอบกับความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างอสัณฐานหรือเฮกซะโกนอลในทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ดังนั้นโมเลกุลที่ได้รับอิเล็กตรอนทำให้เลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 5+ และเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำเงินเข้มขึ้นในขณะที่โมเลกุลที่ให้อิเล็กตรอนจะมีเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น 6+ แสดงดังสมการที่ (2.9) ซึ่งในวัสดุผสมมีการแพร่ของอิเล็กตรอนทั้งการแพร่ระหว่างอะตอมเดียวกัน คือ W^{5+} ไป W^{6+} ($W \rightarrow W$) และ Mo^{5+} ไปยัง Mo^{6+} ($Mo \rightarrow Mo$) หรือระหว่างอะตอมที่ต่างกัน คือ Mo^{5+} ไปยัง W^{6+} ($Mo \rightarrow W$) [36, 37]

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง



กำหนดให้ R คือ W หรือ Mo



รูปที่ 2.7 แถบช่องว่างพลังงานของทั้งสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ โดยกำหนดให้ VB, CB, E_F และ E_{VL} คือ แถบเวเลนซ์ แถบการนำ ระดับพลังงานชั้นเฟอร์มิและระดับพลังงานชั้นสุญญากาศ (Vacuum level) ตามลำดับ [38]

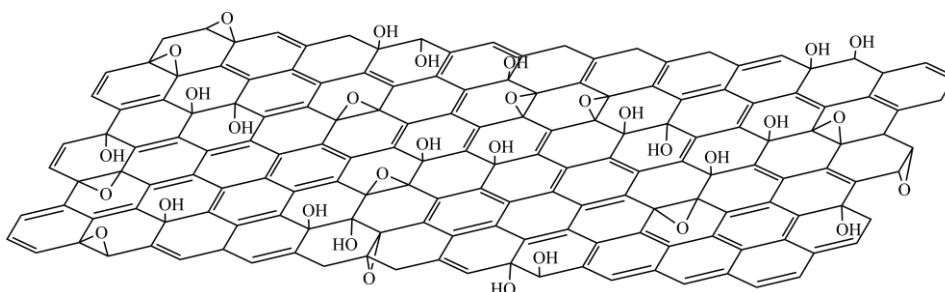
2.4 การเพิ่มประสิทธิภาพของปรากฏการณ์โฟโตโครมิก

เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างระหว่างอสัญฐานและโครงสร้างที่เป็นผลึกสูง พบว่าโครงสร้างที่เป็นผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสีเร็วกว่าโครงสร้างอสัญฐาน เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นผลึกมีความเป็นระเบียบสูงทำให้มีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่า ดังนั้นโครงสร้างที่เป็นผลึกจึงใช้พลังงานแสงกระตุ้นน้อยกว่าโครงสร้างอสัญฐาน แต่ในขณะเดียวกันโครงสร้างที่เป็นระเบียบมีส่วนโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาหรือถูกกระตุ้นน้อย ในขณะที่โครงสร้างอสัญฐานซึ่งมีความไม่เป็นระเบียบที่ประกอบไปด้วยช่องว่างภายในผลึกที่เกิดจากการหายไปของอะตอมออกซิเจนจำนวนมาก ส่งผลให้ไวต่อปฏิกิริยาและส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้าง ดังนั้นโครงสร้างอสัญฐานมีสมบัติด้านโฟโตโครมิกดีกว่า และเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่เป็นผลึกด้วยกันแล้ว [39] โครงสร้างเฮกซะโกนอลมีสมบัติด้านโฟโตโครมิกที่ดี เนื่องจากโครงสร้างกึ่งเสถียรเฮกซะโกนอลมีช่องว่างจำนวนมากจากการเรียงตัวของอะตอมออกซิเจนเป็นรูปหกเหลี่ยม ทำให้โมเลกุลน้ำถูกดูดซับแบบเคมีหรือทางฟิสิกส์เข้าไปบรรจุอยู่ภายใน

ช่องว่างของโครงสร้างได้ น้ำเหล่านี้ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตโครมิก [12, 35] ซึ่งนอกจากจะเป็นตัวกำเนิดโฟตอนแล้วยังช่วยให้การเคลื่อนที่ของโฟตอนได้ดียิ่งขึ้นเพื่อเกิดปฏิกิริยากับทั้งสแตนต์ไดรอกไซด์หรือโมลิบดีนัมไดรอกไซด์เป็นไฮโดรเจนบรอนซ์ [40-42] ทำให้การเปลี่ยนสีเร็วขึ้น ในขณะที่อนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรจะมีพื้นที่ผิวเกิดปฏิกิริยามากกว่า ส่งผลให้สมบัติทางโฟโตโครมิกที่ดีกว่า การฉายแสงภายใต้บรรยากาศที่มีน้ำหรือสารพวกแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลและเอทานอล เป็นต้น ทำให้สารเหล่านี้ถูกดูดซับลงบนผิวอนุภาค เมื่อกระตุ้นด้วยแสง โมเลกุลเหล่านี้จะถูกออกซิเดชันด้วยหลุมอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ เกิดโฟตอนเพิ่มมากขึ้นที่จะทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนบรอนซ์ต่อไป ส่งผลให้วัสดุมีความเข้มสีมากขึ้น แต่จะส่งผลให้ชั้นตอนที่อิเล็กตรอนจะกลับไปพร้อมกับหลุมอิเล็กตรอนเป็นไปได้ช้าลง หรือถูกขัดขวางในที่สุดและทำให้เปลี่ยนสีไปถาวร [12, 35]

2.5 กราฟีน (Graphene)

กราฟีน คือ วัสดุที่มีลักษณะ 2 มิติ ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างอะตอมแบบ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล ประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอน (C) 6 อะตอม เชื่อมต่อกันเป็นรูป 6 เหลี่ยมต่อเนื่องกันเป็นรูปรวมผึ้ง [43] โดยแผ่นกราฟีนจะมีความหนาเพียง 1 อะตอมคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างกราฟีน [44]

2.5.1 สมบัติของกราฟีนออกไซด์และกราฟีน

สมบัติของกราฟีนจะขึ้นกับโครงสร้าง ซึ่งกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) คือ กราฟีนที่มีหมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่บริเวณแผ่นทำให้มีสมบัติชอบน้ำ จึงเข้าและกระจายตัวในน้ำหรือตัวทำละลายมีขั้วได้ดี เช่น ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ และเอทิลีนไกลคอล เป็นต้น ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันทำให้หมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่บนแผ่นกราฟีนออกไซด์ถูกกำจัด ทำให้กราฟีนมีลักษณะเป็นสีดำและสมบัติการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สมบัติการกระจายตัวในตัวทำละลายลดลง เนื่องจากกราฟีนมีสมบัติไม่ชอบน้ำ กราฟีนที่มีความหนาเพียงชั้นเดียวนำความร้อนได้ดีกว่าทองแดงถึง 10 เท่า และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 0.96×10^6 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าการนำไฟฟ้าของทองแดงซึ่งมีค่า 0.60×10^6 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร การนำไฟฟ้าส่วนใหญ่อาศัยโครงข่ายที่ต่อเนื่องกันตามแนวยาวและประกอบไปด้วยอิเล็กตรอนอิสระในส่วนของออร์บิทัลไพ (π orbital) ถ้าหากมีหมู่ฟังก์ชันบนระนาบ basal (Basal)

ปริมาณมาก ส่วนที่มีหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เกาะจะทำให้โครงสร้างถูกแบ่งเป็นส่วนๆ โครงสร้างไม่ต่อเนื่องกัน การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจึงถูกจำกัด ความเข้มข้นอิเล็กตรอนลดลง ดังนั้นการนำไฟฟ้าจึงลดลง กราฟีนบริสุทธิ์มีแถบช่องว่างพลังงานเป็นศูนย์ ระดับชั้นพลังงานเฟอร์มิเท่ากับ 0 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ระดับชั้นพลังงานนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเล็กลง กราฟีนมีฟังก์ชันงาน เท่ากับ 4.4 อิเล็กตรอนโวลต์ [45] ซึ่งฟังก์ชันงานเปลี่ยนแปลงตามหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบริเวณผิว เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ทำให้ฟังก์ชันงานของกราฟีนเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเจือหมู่เมทิล (-CH₃) ลงบนผิวกราฟีนจะทำให้ฟังก์ชันงานของกราฟีนลดลง [46-48] สมบัติต่างๆ ของ กราฟีนแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนที่มีความหนาเพียง 1 อะตอมคาร์บอน [44]

Properties	
Specific surface area	2,630 m ² /g
Charge carrier	200,000 cm ² /V.s
Thermal conductivity	5,000 W/mK
Young's modulus	1,100 GPa
Fracture strength	125 GPa
Optical transmittance	97.7 %

2.5.2 การสังเคราะห์กราฟีน [44, 45, 49]

การสังเคราะห์กราฟีนแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการดังตารางที่ 2.5 ดังนี้

1) กระบวนการจากเล็กไปใหญ่ คือ กระบวนการสร้างกราฟีนที่มีความหนาระดับนาโนเมตร การจัดเรียงของโมเลกุลอะตอมขนาดเล็กจนกลายเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ กระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ เช่น การสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนด้วยวิธีไอระเหยทางเคมีโดยใช้ก๊าซไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ อะเซทิลีน (C₂H₂) และเอทานอล (C₂H₅OH) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิสูง ทำให้โมเลกุลของก๊าซแตกตัวออกเป็นอะตอมของคาร์บอน และจับกันเป็นโครงสร้างที่เป็นร่างแหของแผ่นกราฟีนบนวัสดุฐาน ซึ่งสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนหนา 1-10 ชั้น ที่มีลักษณะเป็นแผ่นยาวต่อเนื่องกันก่อตัวบนวัสดุฐาน ไม่มีความผิดพลาดของผลึก และยังคงมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะฟิล์มเช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ สัดส่วนอะตอมของธาตุคาร์บอนต่อออกซิเจนและไฮโดรเจน (C:O:H) ในระบบวิธีอาร์คดิสชาร์จ์วิธีใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ตกคร่อมแท่งกราฟไฟต์ 2 แท่งที่วางจ่อใกล้ๆ กัน โดยให้ระยะห่างระหว่างปลายแท่งประมาณ 1-3 มิลลิเมตร ภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อย เช่น ฮีเลียม หรือ อาร์กอน เป็นต้น ทำให้เกิดเป็นสถานะพลาสมาและมีอุณหภูมิสูงบริเวณระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ส่งผลให้แท่ง กราไฟต์ระเหิดกลายเป็นไอแล้วมีการควบแน่นกลายเป็นแผ่นกราฟีนมีลักษณะเป็นเกล็ดบริเวณปลายแท่ง กราไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบการควบคุมขนาดหรือจำนวนชั้นได้โดยควบคุมความดัน

อุณหภูมิและการผสมผงโลหะสารตัวเร่งปริมาณเล็กน้อย เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) หรือ โคบอลต์ (Co) อย่างใดอย่างหนึ่ง หรือผสมกันลงในแท่งกราไฟต์ที่ต่อกับขั้วบวก ข้อดีของกระบวนการสร้างจากเล็กไปใหญ่ คือสามารถทำได้ง่ายกว่าการลดขนาดจากขนาดใหญ่จนเล็กในระดับนาโนเมตร กราฟีนมีความบริสุทธิ์สูง พิล์มที่สังเคราะห์ได้มีผลึกขนาดเล็ก สมบัติการนำไฟฟ้าสูงกว่าและพบความบกพร่องในโครงสร้างผลึกน้อยกว่า ข้อเสียของวิธีการนี้ คือใช้อุณหภูมิสูงเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวของก๊าซในปฏิกิริยา ต้นทุนสูง และใช้เวลานาน

2) กระบวนการจากใหญ่ไปเล็ก คือ กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนที่มีขนาดนาโนเมตร โดยการบด ย่อยอนุภาคขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงจนมีขนาดลดลงจนถึงในระดับนาโนเมตร กระบวนการจากใหญ่ไปเล็ก เช่น กระบวนการอิลเล็กโตรเคมีคัล กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนเสร็จภายในขั้นตอนเดียว โดยที่ใช้แท่งกราไฟต์บริสุทธิ์เป็นขั้วอิเล็กโทรดในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดการกัดกร่อนบริเวณขั้วแอโนดที่เป็นกราไฟต์ และตกตะกอนสู่ฐานของหม้อปฏิกรณ์ ตะกอนจะถูกล้างและทำให้แห้ง วิธีนี้สังเคราะห์แผ่นกราฟีนที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม ข้อดี คือ เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม การสังเคราะห์ไม่ใช้อุณหภูมิหรือก๊าซ แต่มีข้อเสีย คือ ใช้สารละลายไอออนิกสำหรับอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีราคาแพง นอกจากนี้ยังมีกระบวนการทำให้ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNTs) แตกและคลี่ออกเป็นแผ่น ซึ่งสังเคราะห์แผ่นกราฟีนชั้นเดียวที่มีขนาดอนุภาคนาโนริบบอน (Nanoribbon)

2.5.3 กระบวนการทางเคมีการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์โดยการทำให้แผ่นกราไฟต์ลอกหลุดออกเป็นแผ่น (Chemical exfoliation) [50]

กระบวนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ด้วยการทำให้แผ่นกราไฟต์ลอกหลุดออกเป็นแผ่นโดยอาศัยกระบวนการออกซิเดชัน กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจน (C/O ratio) เพียง 1.5:1-2.5:1 [51] จึงต้องนำไปรีดักชันต่อไป วิธีที่นิยม คือ วิธีฮัมเมอร์ (Hummers method) ที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีเพื่อทำให้แผ่นกราไฟต์ลอกหลุดออกเป็นแผ่นที่มีจำนวนน้อยชั้นและมีความหนาในระดับนาโนเมตรโดยใช้สารละลายกรดและสารออกซิเดชัน เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) หรือร่วมด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต เพื่อเพิ่มปฏิกิริยาออกซิเดชัน และกวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิคเพื่อช่วยให้แผ่นกราไฟต์ลอกหลุดได้ง่ายขึ้นได้แผ่นกราฟีนออกไซด์ โดยปริมาณกราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีของฮัมเมอร์ประมาณ 63 เปอร์เซ็นต์ [50] กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะโครงสร้างคล้ายกราไฟต์แต่มีจำนวนชั้นน้อยกว่า บนระนาบอะตอมจะมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่เอพอกไซด์ (R-O-O-R') เกาะอยู่ ในขณะที่ตามขอบแผ่นจะมีหมู่คาร์บอนิล (R-C(=O)-R') และหมู่คาร์บอกซิล (R-C(=O)-OH) เกาะ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ทำให้กราฟีนออกไซด์มีสมบัติชอบน้ำและกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวในน้ำ ตัวทำละลายมีขั้วและตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด แต่หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะส่งผลให้สมบัติการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์ลดลง ดังนั้นกราฟีนออกไซด์จึงจะต้องถูกรีดิวซ์เพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ต่อไป ข้อดีของกระบวนการฮัมเมอร์ คือ ไม่เกิดก๊าซที่เป็นพิษ ควบคุมอุณหภูมิได้ง่าย และผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกรดซัลฟิวริกผสมกับกรดฟอสฟอริกในอัตราส่วน 1:4 ร่วมด้วย

โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต สังเคราะห์แผ่นกราฟีนออกไซด์ที่มีความกว้าง 50 ไมโครเมตร อนุกรมมีห้อง แต่ต้องใช้เวลาเพื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 วัน และพบว่าปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตมีผลกับขนาดกราฟีนออกไซด์ [52]

ตารางที่ 2.5 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน [45]

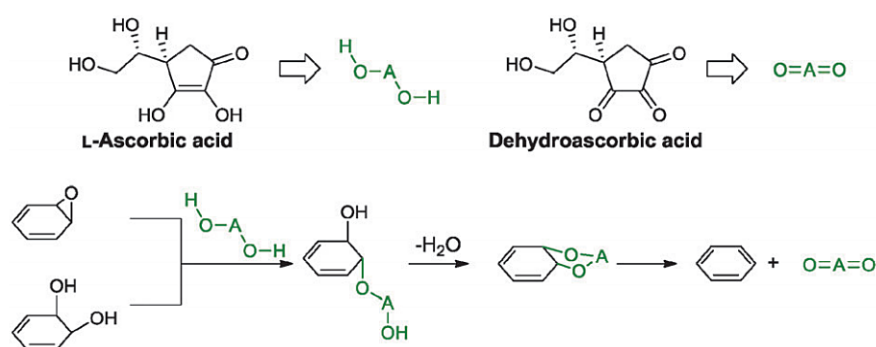
Approach	Method	Chemicals used	Structure(s)	Properties or applications
Top-down approach	Exfoliation	Graphite, concentrated acid (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), $KMnO_4$	One- or few-layered graphene oxide nanosheets	1. to be reduced by reductants to form reduced graphene oxide 2. to be blended with other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

2.5.4 การรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ [53]

กระบวนการกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่บนกราฟีนออกไซด์ ทำให้กราฟีนมีสมบัติต่างๆ เปลี่ยนแปลงไป เช่น สมบัติทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สมบัติไม่ชอบน้ำมากขึ้น และอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนเพิ่มขึ้น เป็นต้น ซึ่งกราฟีนออกไซด์ที่มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนระหว่าง 1.5:1-2.5:1 เมื่อผ่านกระบวนการรีดักชันทำให้อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนเพิ่มขึ้นถึง 12:1 ทำให้ตะกอนกราฟีนเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีดำ แผ่นกราฟีนที่ถูกรีดักชันจะมีค่าการนำไฟฟ้าและอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนที่แตกต่างกันขึ้นกับวิธีการและประสิทธิภาพการรีดักชันดังตารางที่ 2.6 [53] กระบวนการกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนแผ่นกราฟีนออกไซด์ทำได้หลายวิธี ได้แก่

1) **วิธีทางเคมี (Chemical reduction)** กระบวนการกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ด้วยสารเคมีที่มีสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) เช่น ไฮดราซีน (Hydrazine) ไดเมทิลไฮดราซีน (Dimethylhydrazine) โซเดียมไฮเดรต (Sodium hydride) โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride, $NaBH_4$) และลิเทียมอะลูมิเนียมไฮเดรตไฮดราซีน (Lithium aluminium hydride hydrazine) เป็นต้น วิธีทางเคมีโดยใช้ไดเมทิลไฮดราซีนเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย กราฟีนที่เตรียมได้มีการนำไฟฟ้าได้ดี แต่มีข้อเสียคือ สารเคมีที่ใช้รีดิวซ์บางชนิดมีความเป็นพิษ การรีดิวซ์จึงใช้สารเคมีชนิดอื่นๆ ที่ไม่เป็นพิษ เช่น ไทโอนิลคลอไรด์ ($SOCl_2$) สารประกอบซัลเฟอร์ เช่น โซเดียมไบซัลไฟต์ ($NaHSO_3$) โซเดียมซัลไฟต์ (Na_2SO_3) และโซเดียมไทโอซัลเฟต ($Na_2S_2O_3$) เป็นต้น หรือสารจำพวกด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น กรดแอสคอร์บิกหรือวิตามินซี (L-ascorbic acid, $C_6H_8O_6$) ซึ่งไม่เป็นพิษ ราคาถูกและจัดทำได้ง่าย

ได้ถูกใช้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์กราฟีนที่มีค่าการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับการรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีแต่สารเคมีชนิดนี้มีความเป็นพิษ ปฏิกิริยารีดักชันหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ของกรดแอสคอร์บิกมี 2 ขั้นตอน แสดงดังรูปที่ 2.9 คือ ขั้นตอนแรกเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์อันดับสอง (S_N2 nucleophilic reaction) ปฏิกิริยาที่เกิดการชนของโมเลกุล 2 โมเลกุลทำให้เกิดพันธะระหว่างโมเลกุลที่ชนกันในขณะที่พันธะโคเวเลนต์ถูกทำลายและมีโมเลกุลหลุดออกด้วย การรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชัน ของกราฟีนออกไซด์และออกซิเจนแอนไอออนของกรดแอสคอร์บิก ($HOAO^-$) ขั้นตอนที่สอง คือ ให้ความร้อนเพื่อทำให้กราฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์ เกิดดีไฮเดรชัน (Dehydration) และกรดแอสคอร์บิกถูกออกซิเดชันเกิดดีไฮโดรแอสคอร์บิก (Dehydroascorbic acid) [51, 54, 55]



รูปที่ 2.9 กระบวนการรีดักชันกราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก [51]

2) **วิธีทางความร้อน (Thermal reduction)** การใช้อุณหภูมิ เช่น การเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศ และใช้ความดัน หรือภายใต้บรรยากาศก๊าซตัวรีดิวซ์ เช่น ก๊าซไฮโดรเจน หรือ การประยุกต์ใช้ไมโครเวฟ 700 วัตต์ ใช้เวลาเพียง 1 นาที ที่ให้เกิดความร้อนสูงได้อย่างรวดเร็ว

3) **วิธีการทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้น (Photocatalytic reduction)** คือ ปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้สารตัวเร่งที่มีสมบัติกระตุ้นได้ด้วยแสงนั้นเกิดปฏิกิริยาสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติเป็นสารตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้น เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น หมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ถูกกำจัดได้ด้วยการกระตุ้นของแสงที่มีระดับพลังงานสูงกว่าแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้น เพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปสู่สถานะกระตุ้นที่แถบการนำและอิเล็กตรอนเหล่านี้เกิดการเคลื่อนที่ไปยังกราฟีนออกไซด์ซึ่งมีระดับพลังงานน้อยกว่าศูนย์อิเล็กตรอนโวลต์ เทียบกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนอ้างอิง (NHE) ที่ pH 0 เพื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชัน วิธีนี้มีประสิทธิภาพถึง 71-78 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นกับผิวสัมผัสระหว่างแผ่นกราฟีนออกไซด์กับอนุภาค ซึ่งมีประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ใกล้เคียงกับการใช้สารเคมีและยังไม่เป็นพิษอีกด้วย [56]

4) **การรีดักชันด้วยแสง (Photo reduction)** การใช้แสงไฟจากหลอดซินอลที่มีพลังงานที่ให้ความร้อนสูง เพื่อกำจัดออกซิเจน สังเคราะห์ฟิล์มกราฟีนที่มีการนำไฟฟ้า 10 ซีเมนต์ต่อ

เซนติเมตร และมีการพัฒนาใช้แสงเลเซอร์ซึ่งให้พลังงานมากกว่าเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อนแทนหลอดไฟซีนอลอีกด้วย

ตารางที่ 2.6 สมบัติการนำไฟฟ้าของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน [53]

Reduction method	Form	C/O ratio	σ (S/cm)
Hydrazine hydrate	Powder	10.3	2
Hydrazine reduction in colloid state	Film	NA ^b	72
150 mM NaBH ₄ solution, 2h.	TCF	8.6	0.045
Hydrazine vapor	Film	~8.8	NG
Thermal annealing at 900°C, UHV ^a		~14.1	NG
Thermal annealing at 1100°C, UHV	TCF	NA	~10 ³
Thermal annealing at 1100°C in Ar/H ₂	TCF	NA	727
Multi-step treatment :	Powder		
(I) NaBH ₄ solution		(I) 4.78	0.823
(II) Concentrated H ₂ SO ₄ 180°C, 12h.		(II) 8.57	16.6
(III) Thermal annealing at 1100°C in Ar/H ₂		(III) >246	202
L-ascorbic acid	Film	12.5	77
Hydrazine monohydrate		12.5	99.6
Pyrogallol		NA	4.8
KOH		NA	1.9×10 ³
55% HI reduction	Film	>14.9	298

^a UHV: ultra high vacuum. ^b NA: not available.

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก เปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงหรืออุณหภูมิ การกระตุ้นด้วยแสงหรืออุณหภูมิทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน คือ การแพร่ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาค ซึ่งประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง แต่ที่สำคัญคือ ลักษณะโครงสร้างของวัสดุ ที่มีผลต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกัน ทำให้ต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเกิดการกระตุ้นที่แตกต่างกัน อีกปัจจัยที่สำคัญ คือ ความเป็นระเบียบของผลึก จำนวนช่องว่างภายในโครงสร้างและความบกพร่องภายในผลึก โมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้างเป็นส่วนที่เกิดการกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสีได้ง่าย การสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับสิ่งแวดล้อมในระหว่างกระบวนการกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีหรืออิเล็กตรอนถูกกักไว้ที่ในอนุภาคที่ได้รับอิเล็กตรอน ทำให้ทั้งสแตนไดรออกไซด์

และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์แสดงสมบัติต้านโฟโต-เทอร์โมโครมิกได้ไม่เต็มที่เท่าที่ควร การเปลี่ยนสีไปใช้เวลานาน ไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา หรือใช้เวลานานในการเปลี่ยนสีกลับหลังจากหยุดการกระตุ้น อนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรจะทำให้มีความไวต่อปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น

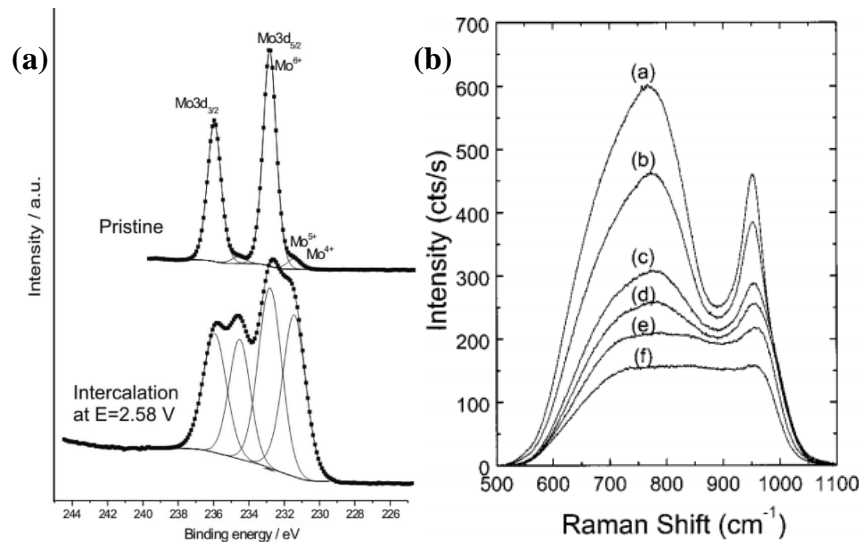
2.6.1 การสังเคราะห์ทังสเตนไตรออกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์

การสังเคราะห์ทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีอนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีตกตะกอนด้วยสารตั้งต้นแอมโมเนียมพาราทังสเตต $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ตกตะกอนด้วยกรดไนตริกเข้มข้น ณ อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส สังเคราะห์อนุภาคทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร โครงสร้างออร์โทโรมบิกและรูปร่างอนุภาคเป็นเกล็ดขนาด 60 นาโนเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นสารตั้งต้น งานวิจัยพบว่า ความเข้มข้นสารตั้งต้น 16 มิลลิโมลาร์ และใช้กรดซิตริกเข้มข้นจำนวน 3 โมลาร์ จะให้ปริมาณสารมากที่สุดถึง 99.8 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณกรดซิตริกเข้มข้นมากกว่า 3 โมลาร์ ปริมาณสารไม่เพิ่มขึ้นจากเดิม [26, 27] โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ตกตะกอนด้วยกรดไนตริกเข้มข้น สารตั้งต้น คือ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดเตตระไฮเดรตสามารถสังเคราะห์อนุภาคโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ขนาด 12-14 นาโนเมตร ซึ่งปริมาณสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการสังเคราะห์มีผลต่อลักษณะของอนุภาค เช่น อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และความเข้มข้น 0.07 และ 0.10 โมลาร์ สารตั้งต้นมีโครงสร้าง เรียกว่า โครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ (Supramolecular structure) คือ โครงสร้าง $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}$ ในขณะที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.14 โมลาร์ และอุณหภูมิสังเคราะห์ 50 องศาเซลเซียส วัสดุมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลซึ่งเป็นผลมาจากสมบัติการละลายของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น [33] การใช้สารลดแรงตึงผิวช่วยลดขนาดอนุภาคและทำให้สังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน เช่น ยูเรีย สังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตรและที่มีลักษณะค่อนข้างกลม ในขณะที่กรดเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติก (Ethylene-diaminetetraacetic acid, EDTA) พอลิเอทิลีนไกลคอล 200 (PEG200) และ ซอบิทอล (Sorbitol) ให้วัสดุที่มีอนุภาครูปทรงแท่ง ซึ่งปริมาณสารตั้งต้น อุณหภูมิ และความเป็นกรด-ด่าง มีผลต่อขนาดที่โตขึ้นของสารและรูปร่างเป็นแท่งมากขึ้น [29]

การสังเคราะห์อนุภาคทังสเตนไตรออกไซด์ลักษณะอนุภาคคล้ายดอกไม้ที่มีขนาดระดับนาโนเมตร (Nanoflower) โดยใช้กรดออกซาลิกเป็นสารควบคุมขนาด พบว่า เมื่อโครงสร้างมีลักษณะคล้ายดอกไม้มากขึ้นจะดูดกลืนแสงเพิ่มมากขึ้นที่ความยาวคลื่น 360 นาโนเมตร และมีสมบัติเป็นตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้นเพื่อสลายโรดามีน บี (Rhodamine B, RhB) ได้ดีกว่าโครงสร้างที่เป็นนาโนเพลส เนื่องจากอนุภาคลักษณะคล้ายดอกไม้จะมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงกว่า [30] ตัวอย่างฟิล์มสังเคราะห์จากยูรีเทนเรซินผสมทังสเตนไตรออกไซด์ดูดกลืนแสงช่วง 650 และ 900 นาโนเมตร ความเข้มของสีเพิ่มขึ้นตามปริมาณทังสเตนไตรออกไซด์ที่ผสมลงไป ฟิล์มเปลี่ยนสีภายใน 40 นาทีและเปลี่ยนกลับเมื่อเก็บไว้ในห้องที่มืดแต่จะต้องใช้เวลาถึง 90 ชั่วโมง [31, 57] การศึกษาการเปลี่ยนสีของอนุภาคทังสเตนไตรออกไซด์กระจายตัวในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่า อนุภาคทังสเตนไตรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีน้ำเงินหลังจากฉายด้วยแสงแสงอัลตราไวโอเล็ตและ

เปลี่ยนสีกลับหลังจากเก็บภายใต้สภาวะที่บดแสง 60 วัน ในขณะที่โครงสร้างออร์โธโรมบิกไม่เกิดการเปลี่ยนสีใดๆ ส่วนอนุภาคที่มีโครงสร้างผลสมระหว่าง 2 โครงสร้าง เปลี่ยนสีกลับภายใต้สภาวะที่บดแสง 30 วัน การสังเคราะห์อนุภาคทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่ใช้พอลิไวนิลไพโรไลดอลเป็นสารควบคุมขนาดสังเคราะห์อนุภาคที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลขนาด 660 นาโนเมตร ที่เปลี่ยนสีกลับหลังจากอบเพียง 5 นาที ที่ 90 องศาเซลเซียส [58] อนุภาคโมลิบดีนัมไดรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้น เช่น แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรต ตกตะกอนด้วยกรดไนตริก ณ อุณหภูมิ 55-85 องศาเซลเซียส สังเคราะห์อนุภาคโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.7-8.0 ไมโครเมตร มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ ลักษณะอนุภาคจะขึ้นกับอุณหภูมิในการสังเคราะห์โดยแท่งเหล่านี้จะเกิดการรวมตัวกันคล้ายดอกไม้ เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และมีสมบัติด้านโฟโตโครมิกเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีน้ำเงินหลังจากฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต [32]

ทฤษฎีการเปลี่ยนสีของทั้งสแตนไดรออกไซด์และโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีสมบัติโฟโตโครมิก มีกลไกปฏิกิริยาเดียวกับสมบัติอิเล็กโตรโครมิก คือ กลไกการเปลี่ยนสีที่เกิดจากการแทรกของไอออนบวก เช่น ลิเทียม (Li^+) โซเดียม (Na^+) โพแทสเซียม (K^+) หรือไฮโดรเจนไอออน (H^+) เป็นต้น ไอออนบวกเหล่านี้แทรกเข้าไปในโครงสร้าง ทำให้เกิดไฮโดรเจนบรอนซ์และเกิดการเปลี่ยนแปลงสี ในขณะที่โครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลที่เกิดจากการจับกันเป็นรูป 6 เหลี่ยม ของอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม ทำให้เกิดช่องว่างกว้างถึง 3.9 อังสตรอม (Å) ซึ่งกว้างกว่าช่องว่างระหว่างอะตอมในโครงสร้างอื่น ทำให้ไอออนบวกแทรกเข้าไปในช่องว่างนั้นได้ง่าย ผลการแทรกของไอออนบวกในโครงสร้างผลึกทำให้เลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลงไปจาก 6+ เป็น 5+ [17, 59, 60] แสดงให้เห็นจาก XPS ดังรูปที่ 2.10 (a) โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ตำแหน่ง Mo3d ก่อนและหลังใช้ไฟฟ้ากระตุ้นเพื่อให้เกิดการแทรกของไอออนลิเทียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลิเทียมเปอร์คลอเรต (LiClO_4) พบว่า ที่ระดับพลังงาน Mo3d_{5/2A} ตำแหน่ง 233 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Mo3d_{3/2A} ตำแหน่ง 236 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงสถานะเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอน 6+ และพบความเข้มเพิ่มขึ้น ณ ตำแหน่ง Mo3d_{5/2B} ที่ 231 อิเล็กตรอนโวลต์ และ Mo3d_{3/2B} ตำแหน่ง 234 อิเล็กตรอนโวลต์ บ่งบอกถึงเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ลดลงเป็น 5+ ในขณะที่ความเข้มลดลงที่ตำแหน่งของ Mo3d_{5/2A} ผลของการวิเคราะห์การแทรกของไอออนบวกในกระบวนการเปลี่ยนสีของฟิล์มอิเล็กโตรโครมิกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี แสดงดังรูปที่ 2.10 (b) พบว่าก่อนการแทรกของไอออนบวก ดังรูปที่ 2.10 (a) แสดงตำแหน่งหลักที่ตำแหน่ง 770 และ 950 ต่อเซนติเมตร ของพันธะ $\text{O}-\text{W}^{6+}-\text{O}$ และ $\text{W}^{6+}=\text{O}$ ตามลำดับ เมื่อปริมาณของไอออนลิเทียมในผลึกที่เกิดจากการแทรกเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.10 (f) ทำให้ความเข้มที่ตำแหน่งหลักลดลง เนื่องจากพันธะถูกรีดิวซ์เป็น $\text{O}-\text{W}^{5+}-\text{O}$ และ $\text{W}^{5+}=\text{O}$



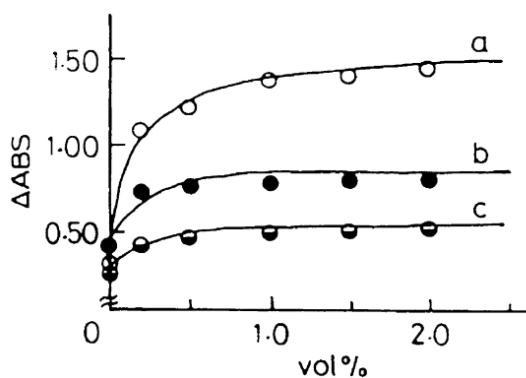
รูปที่ 2.10 (a) กราฟ XPS ของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่ตำแหน่ง Mo3d ก่อนและหลังเกิดการแทรกของลิเทียมไอออน และ (b) เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์ โครงสร้างอัญฐานระหว่างการเปลี่ยนสี ณ ปริมาณความเข้มข้นของลิเทียมไอออน (x) ใน $\alpha\text{-Li}_x\text{WO}_3$ (a) 0.0, (b) 0.018, (c) 0.054, (d) 0.090, (e) 0.180 และ (f) 0.225 [42, 61]

2.6.2 การเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของทังสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์

การศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกทำได้หลายระบบด้วยกัน เช่น ระบบวัสดุผสมของโลหะออกไซด์ด้วยกันเอง เช่น ทังสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ หรือระบบวัสดุผสมสารประกอบอื่นๆ ทำให้เปลี่ยนสีได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานต่ำลง คือ แสงช่วงที่มองเห็นได้ ให้สีที่หลากหลายขึ้น หรือเปลี่ยนสีกลับไปกลับมาได้เร็วขึ้น ทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุทังสเตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 92 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นสูงกว่าฟิล์มทังสเตนไดรอกไซด์และฟิล์มโมลิบดีนัมไดรอกไซด์บริสุทธิ์ 1.5 และ 2.7 เท่า ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศรีเวิร์ด คือ ไอของเอทานอล แสดงดังรูปที่ 2.11 [62]

การเปลี่ยนสีของฟิล์มบางผสมทังสเตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโรสเหยทางเคมีเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่มีระดับพลังงานต่ำกว่าไปยังทังสเตนไดรอกไซด์ที่มีระดับพลังงานที่สูงกว่า [36] การพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้ถูกกระตุ้นได้ในแสงช่วงที่มองเห็นได้ด้วยการผสมสารเจือที่เป็นโลหะ เช่น ทอง (Au) และแพลตินัม (Pt) เป็นต้น มีผลทำให้เพิ่มประสิทธิภาพฟิล์มขึ้น 2 เท่า เมื่อเคลือบฟิล์มทองหรือแพลตินัมหนา 20 นาโนเมตร ลงบนฟิล์มโมลิบดีนัมไดรอกไซด์หรือทังสเตนไดรอกไซด์ แต่เนื่องจากชั้นพลังงานเฟอร์มิซึ่งเป็นพลังงานที่น้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์หรือทังสเตนไดรอกไซด์อยู่สูงกว่าแถบการนำของทองและแพลตินัม เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำมายังโลหะได้ และอิเล็กตรอนจะถูกกักไว้

ภายในโลหะทองหรือแพลตินัมทำให้เปลี่ยนสีกลับได้ซ้ำ [63, 64] การเจือเซอร์โคเนียม (Zr) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงในช่วง 900 นาโนเมตรได้ [65] การศึกษาการเจือสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานแคบกว่า ทำให้ใช้กระตุ้นได้ด้วยแสงช่วงที่มองเห็นได้ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า เช่น แคดเมียมซีลีไนด์ (CdSe) มีช่องว่างแถบพลังงานเพียง 2.51 อิเล็กตรอนโวลต์ [66] ที่ไวต่อแสงและอุณหภูมิกระตุ้น อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ของแคดเมียมซีลีไนด์ถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำและแพร่เข้าสู่โมลิบดีนัมไดออกไซด์และเปลี่ยนสีได้ในเวลาเพียง 40 นาที สารเจือซิงค์ซีลีไนด์ (ZnSe) ก็ช่วยเพิ่มสมบัติโฟโตโครมิกของโมลิบดีนัมไดออกไซด์ได้ดี ซึ่งกลไกคล้ายกันกับแคดเมียมซีลีไนด์ [67] สารเจือระหว่างแคดเมียมซีลีไนด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และทังสเตนไดออกไซด์ [68] เพิ่มประสิทธิภาพทางแสงและดูดกลืนแสงช่วงน้อยกว่า 500 นาโนเมตร โดยอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ของแคดเมียมซีลีไนด์เคลื่อนที่ไปยังไทเทเนียมไดออกไซด์และทังสเตนไดออกไซด์ตามลำดับ แต่ระบบจะทำให้อิเล็กตรอนถูกชะลอการเคลื่อนที่กลับสู่สภาพเริ่มต้น แคดเมียมซีลีไนด์และซิงค์ซีลีไนด์มีความเป็นพิษ ทำให้ไม่ได้รับความนิยมเท่าที่ควร

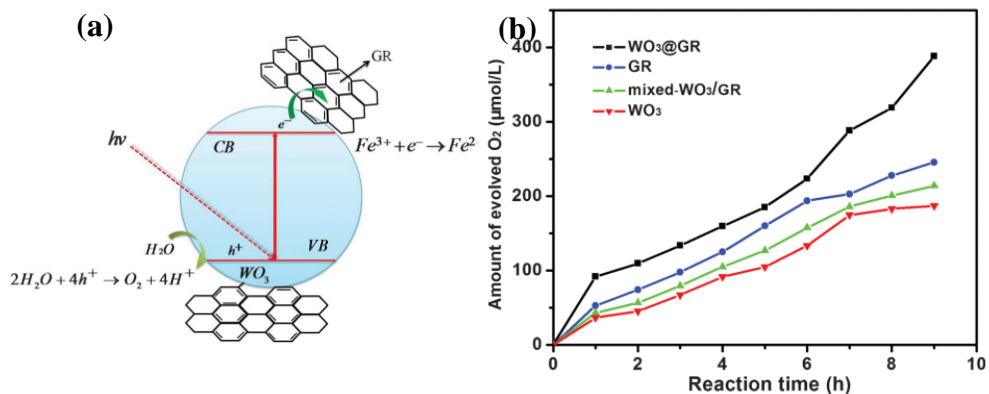


รูปที่ 2.11 สมบัติโฟโตโครมิกฟิล์มบางทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตภายใต้บรรยากาศไอเอทานอล (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) และก๊าซไนโตรเจน (a) ฟิล์มทังสเตนไดออกไซด์-โมลิบดีนัมไดออกไซด์ 92 เปอร์เซ็นต์ (b) ฟิล์มทังสเตนไดออกไซด์ และ (c) ฟิล์มโมลิบดีนัมไดออกไซด์ [62]

การศึกษาสารเจือชนิดอื่นๆ เช่น การเพิ่มประสิทธิภาพฟิล์มทังสเตนไดออกไซด์ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ [69, 70] เมื่อปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงจะเพิ่มขึ้นช่วง 900 นาโนเมตร และพบว่าอัตราการเปลี่ยนสีเป็นไปตามลำดับมากไปหาน้อยดังนี้ $a\text{-WO}_3/\text{TiO}_2 > a\text{-WO}_3 > c\text{-WO}_3/\text{TiO}_2 > c\text{-WO}_3$ (a คือ ฟิล์มโครงสร้างอัญฐาน และ c คือ ฟิล์มโครงสร้างที่เป็นผลึก) [71] การสังเคราะห์ฟิล์มยูรีเทนเรซินที่มีส่วนผสมของทังสเตนไดออกไซด์เจือคิวปริคคลอไรด์ (Cu_2O) ช่วยเพิ่มความเข้มในการดูดกลืนแสงสูงสุดที่อัตราส่วนคอปเปอร์ต่อทังสเตน (Cu/W) เท่ากับ 0.1 [72] ฟิล์มทังสเตนไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอัญฐานเจือคิวปริคคลอไรด์มีประสิทธิภาพด้านตัวเร่งด้วยแสงเพิ่มขึ้นในการสลายออเรนจ์ II (Orange II) สูงกว่า

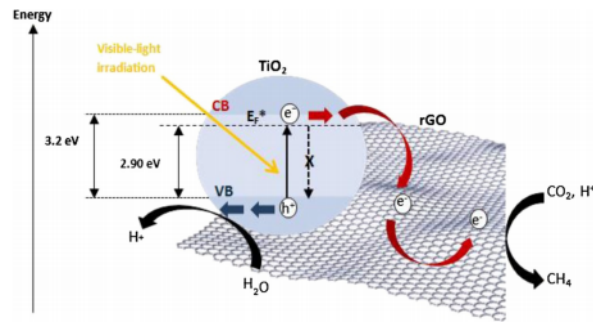
ฟิล์มที่ไม่เจือ ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากแถบการนำควิปร์สออกไซด์ไปยังแถบการนำของทั้งสแตนไดรออกไซด์และเกิดหลุมอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ของควิปร์สออกไซด์ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกใช้ในกระบวนการสลายออเรนซ์ II [73]

ทางเลือกของสารเจือเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสี คือ การผสมสารที่ช่วยให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคทำได้ง่ายขึ้นและอิเล็กตรอนไม่ถูกกักไว้ ทำให้เปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ เช่น กราฟีน [74, 75] การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เพื่อใช้เป็นสารตัวเร่งที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง เพิ่มประสิทธิภาพการผลิตออกซิเจนจากน้ำ ซึ่งพบว่าอนุภาคทั้งสแตนไดรออกไซด์จะเกิดพันธะเคมีกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ทำให้ประสิทธิภาพตัวเร่งและผลิตออกซิเจนดีกว่าสูตรทั้งสแตนไดรออกไซด์หรือสูตรวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ผสมด้วยวิธีทางกลดังรูปที่ 2.12 (a) และ (b) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นี้ช่วยทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ในขณะที่กราฟีนมีการนำไฟฟ้าที่ดีและพื้นที่ผิวมากทำให้มีพื้นที่เกิดปฏิกิริยามากมาย



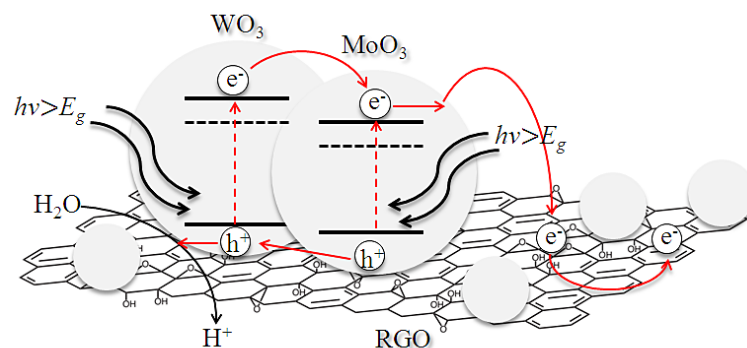
รูปที่ 2.12 (a) แบบจำลองปฏิกิริยาการผลิตออกซิเจน และ (b) ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซออกซิเจนด้วยการกระตุ้นด้วยแสงของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เกาะบนแผ่นกราฟีน (WO₃@GR) [74]

งานวิจัยการสังเคราะห์บิสมัทวานาเดต (BiVO₄) และไทเทเนียมไดออกไซด์ Ru/SrTiO₃:Rh เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตออกซิเจนจากน้ำ ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีความต้านทานต่ำและแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับศูนย์ จะทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากบิสมัทวานาเดตไปยัง Ru/SrTiO₃:Rh เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยแสงดังรูปที่ 2.13 [76] การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลลงบนแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้นเพื่อปฏิกิริยานำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ผลิตก๊าซมีเทน ซึ่งมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นมากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์หรือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพียงอย่างเดียว [77]



รูปที่ 2.13 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตก๊าซมีเทนภายใต้แสงช่วงที่มองเห็นได้และมีวัสดุผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ร่วมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (RGO-TiO₂) เป็นสารตัวเร่งที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง [77]

ดังนั้นจากการศึกษาวิจัยต่างๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถเขียนแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโฟโตโครมิกในระบบวัสดุผสมทังสเตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ได้ แสดงดังรูปที่ 2.14 ซึ่งจากปฏิกิริยาเมื่อวัสดุผสมถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานสูงกว่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุผสม ทำให้อิเล็กตรอนของทังสเตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำ เนื่องจากอนุภาคทั้งสองอยู่ติดกันและแถบการนำของทังสเตนไดรอกไซด์อยู่สูงกว่าแถบการนำของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ทำให้อิเล็กตรอนที่แถบการนำของทังสเตนไดรอกไซด์ไหลไปสู่ๆระดับพลังงานที่ต่ำกว่าที่แถบการนำของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ [38] แล้วเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสีที่เกิดจากการดูดซับอิเล็กตรอนในโมลิบดีนัมไดรอกไซด์แล้วทำให้เลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจาก 6+ เป็น 5+ และเปลี่ยนสีจากสีขาวเป็นสีน้ำเงิน ซึ่งอิเล็กตรอนที่แถบการนำในวัสดุผสมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่สู่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีไปสู่อนุภาควัสดุผสมอื่นๆ ที่อยู่ใกล้เคียงกันได้ [77-79] ในขณะที่หลุมอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจะไหลไปในทิศตรงข้ามกัน แล้วทำปฏิกิริยากับโมเลกุลน้ำเกิดเป็นโฟตอน ซึ่งไอออนเหล่านี้จะทำให้วัสดุผสมเปลี่ยนสีที่เกิดจากปฏิกิริยาการแทรกของไอออนระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นไฮโดรเจนบรอนซ์แล้ววัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน [15, 35, 80]



รูปที่ 2.14 แบบจำลองปฏิกิริยาโฟโตโครมิกของวัสดุผสมทังสเตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ [38, 74, 77, 78]

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีวิจัย

3.1 วิธีดำเนินการวิจัย

การพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก ด้วยระบบ 3 สาร คือ ทังสเทนไดร-ออกไซด์ โมลิบดินัมไดรออกไซด์และเจอร์มาเนียมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพวัสดุให้เปลี่ยนสีกลับไปกลับมาโดยใช้เวลาในการเปลี่ยนสีน้อย คือ รีติวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ที่ทำให้แผ่นกราฟีนหลุดออกเป็นแผ่นที่มีความหนาไม่เกินนาโนเมตร และกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์เพื่อเพิ่มสมบัติทางด้านไฟฟ้าด้วยวิธีทางเคมี คือ วิธีรีติวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก และเตรียมรีติวซ์กราฟีนออกไซด์แขวนลอยในน้ำ สังเคราะห์อนุภาควัสดุผสมทังสเทนไดรออกไซด์-โมลิบดินัมไดรออกไซด์เจอร์มาเนียมกราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม หลังจากตกตะกอนถูกล้างและอบให้แห้งแล้ว วัสดุผสมจะถูกเก็บไว้ในที่มีดเพื่อทดสอบสมบัติต่างๆ ฟิล์มวัสดุผสมเตรียมด้วยทำให้กระจายตัวในสารละลายพอลิเมอร์ในสัดส่วนที่แตกต่างกันและหล่อเป็นแผ่นฟิล์ม วัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมจะถูกศึกษาสมบัติต่างๆ และฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก คือ การศึกษาผลของสัดส่วนของทังสเทนไดรออกไซด์-โมลิบดินัมไดรออกไซด์ สมบัติของสารเจือที่สังเคราะห์ได้และผลของการรีติวซ์ต่อสมบัติของสารเจือ คือ รีติวซ์กราฟีนออกไซด์ ผลของปริมาณสารเจือต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก ปริมาณวัสดุผสมที่กระจายตัวในฟิล์มวัสดุผสมต่อสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมเจอร์มาเนียมกราฟีนออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกและฟิล์มวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

ผงทังสเทนไดรออกไซด์ (Tungsten (VI) oxide, WO_3) ความบริสุทธิ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Sigma Aldrich ผงแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเตตระไฮเดรต ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) บริษัท Ajax Finechem เกร็ดกราฟีนขนาด 2 มิลลิเมตร (-10 เมช) ความบริสุทธิ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Alfa Aesar กรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 70 เปอร์เซ็นต์ บริษัท J.T. Baker แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ความเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์ บริษัท J.T. Baker โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต บริษัท Ajax Finechem, โซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) บริษัท Ajax Finechem กรดแอสคอร์บิก บริษัท Poch กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ บริษัท J.T. Baker ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Merck กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 38 เปอร์เซ็นต์ บริษัท J.T. Baker เอทานอล ความเข้มข้น 99.9 เปอร์เซ็นต์ บริษัท RCI Labscan ไดมethylฟอร์มามิด (N,N-Dimethylformamide) ความเข้มข้น 99.8 เปอร์เซ็นต์ บริษัท J.T. Baker

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

3.3.1. การสังเคราะห์กราฟีนและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

1) การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ [54, 81] ขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.1 ทำได้โดยการนำเกล็ดกราไฟต์ 1 กรัม ผสมกับโซเดียมไนเตรต 0.5 กรัม แล้วผสมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 23 มิลลิลิตร กวนในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที และควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส แล้วค่อยๆ ผสมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่สัดส่วนต่างๆ คือ 0.02, 0.04, 0.06, 0.07 และ 0.08 โมล ลงไปขณะกวนในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที และควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยารุนแรง เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์สารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อนที่มีส่วนผสมภายในสีขาว หลังจากนั้นกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยแปรผันเวลาการเกิดปฏิกิริยา 1, 2, 12 และ 24 ชั่วโมง แล้วจึงผสมน้ำ 40 มิลลิลิตร อย่างช้าๆ เนื่องจากจะทำให้เกิดความร้อนของสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ขณะกวนเป็นเวลา 30 นาที และควบคุมอุณหภูมิให้มากกว่า 90 องศาเซลเซียส สารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเหลืองสดใส หลังจากนั้นทำให้สารละลายเย็นแล้วผสมน้ำกลั่น 140 มิลลิลิตร และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30 เปอร์เซ็นต์ 10 มิลลิลิตร หลังจากกรองและล้างตะกอนด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ น้ำกลั่น และเอทานอล จน pH เท่ากับ 4-5 แล้วอบให้แห้งที่ 80 องศาเซลเซียส

2) การรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

ขั้นตอนการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แสดงดังรูปที่ 3.2 กราฟีนออกไซด์ 0.5 กรัม ผสมกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส กวน 30 นาที ส่วนผสมจะมีสีน้ำตาลอ่อน ผสมกรดแอสคอร์บิกที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 2 และ 4 มิลลิโมลาร์ กวนทิ้งไว้ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตะกอนจะเปลี่ยนเป็นสีดำ หลังจากนั้นตะกอนถูกกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วผสมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ลงในตะกอนที่ถูกกรองไว้แล้วเพื่อเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กระจายตัวในน้ำกลั่นความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

3.3.2 การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

1) การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

การสังเคราะห์ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม [26, 27] แสดงดังรูปที่ 3.3 สารตั้งต้นทั้งสแตนไดรออกไซด์ ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส จนสารละลายใส แล้วผสม

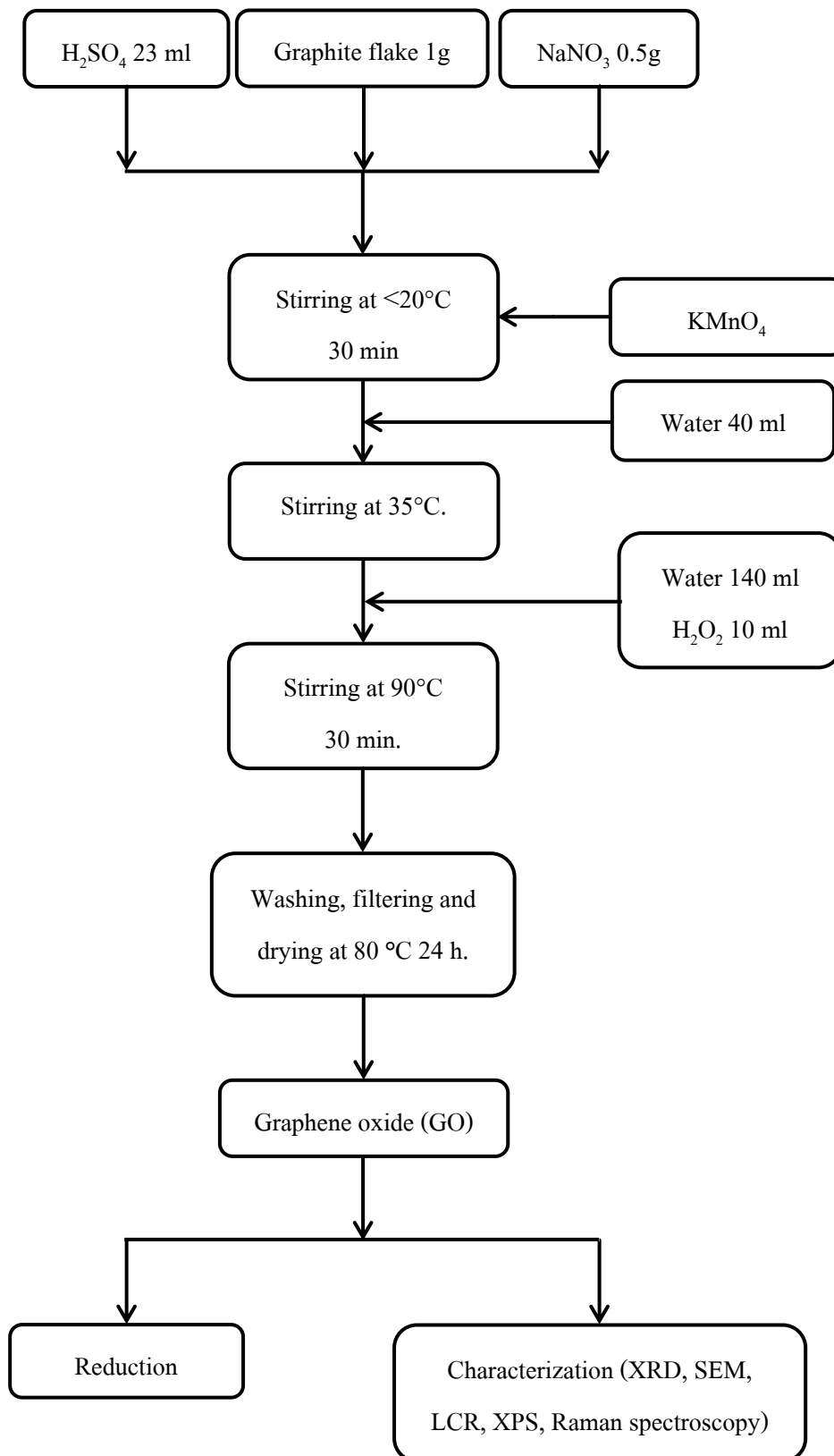
แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตรตระไฮเดรตที่สกัดส่วนโมลิบดินัมไตรออกไซด์ต่อทั้งสแตนไตรออกไซด์แตกต่างกันตั้งแต่ 0-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อสารละลายใสแล้วควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และค่อยๆ หยดกรดไนตริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ลงในสารละลายจนหมด แล้วกวนทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที หลังจากรอให้ตกตะกอนนอนก้นแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจนกว่า pH เท่ากับ 3 ปล่อยให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตะกอนที่ได้ไว้ในที่มีดและกันความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

2) การสังเคราะห์ทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

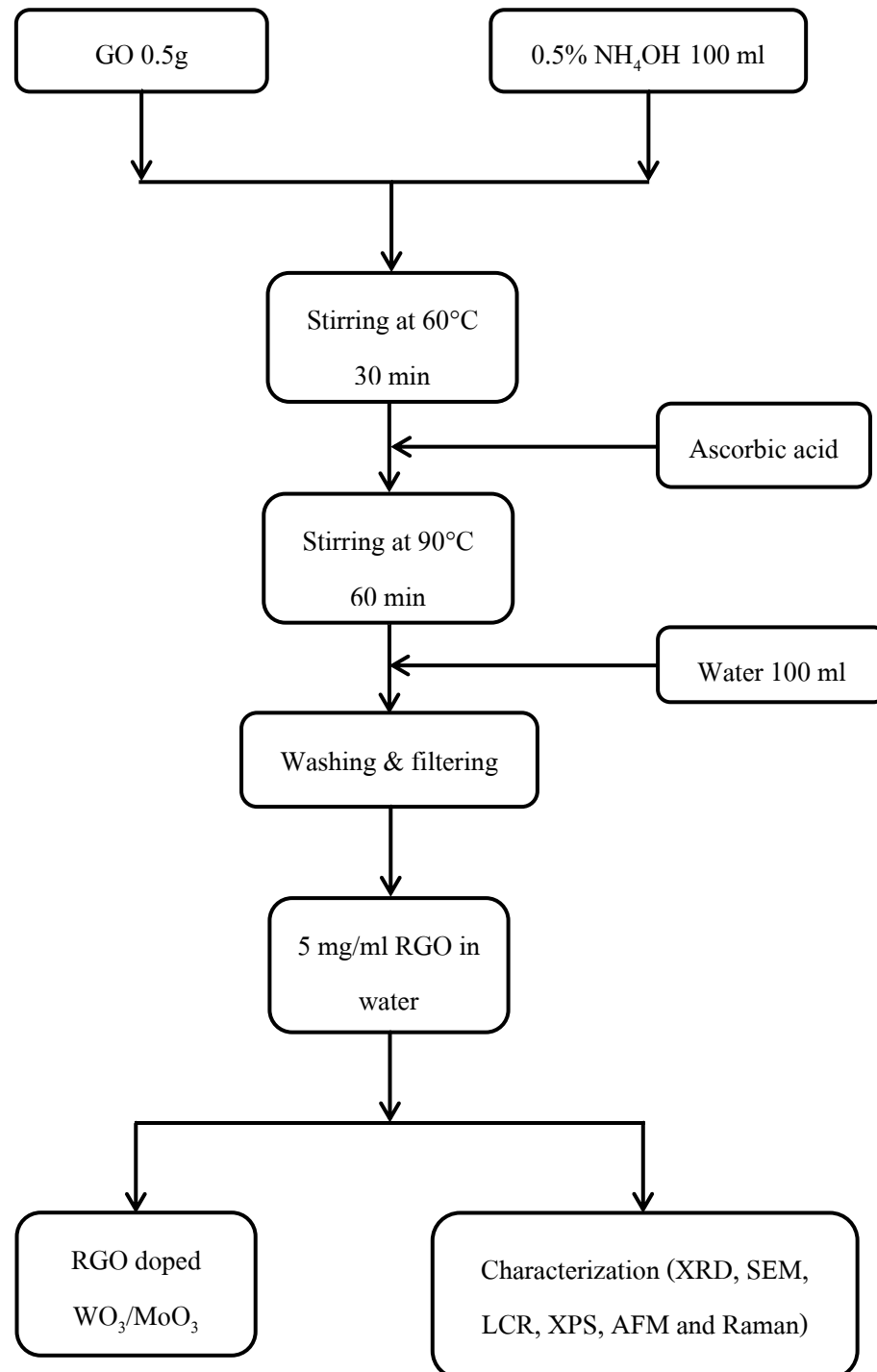
การสังเคราะห์ทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดินัมไตรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม [26, 27] เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.3 สารตั้งต้นทั้งสแตนไตรออกไซด์ ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นเข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ที่ 60 องศาเซลเซียส จนสารละลายใส แล้วผสมแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตรตระไฮเดรตที่สกัดส่วนโมลิบดินัมไตรออกไซด์ต่อทั้งสแตนไตรออกไซด์แตกต่างกันตั้งแต่ 0-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อสารละลายใสผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่อยๆ หยดกรดไนตริกเข้มข้น 30 มิลลิลิตร ลงในสารละลายจนหมด ขณะควบคุมอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส แล้วกวนทิ้งไว้ 60 นาที รอให้ตกตะกอนนอนก้นแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจนกว่า pH เท่ากับ 3 ปล่อยให้แห้งที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บตะกอนที่ได้ไว้ในที่มีดและกันความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

3.3.3 การเตรียมวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดินัมไตรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์

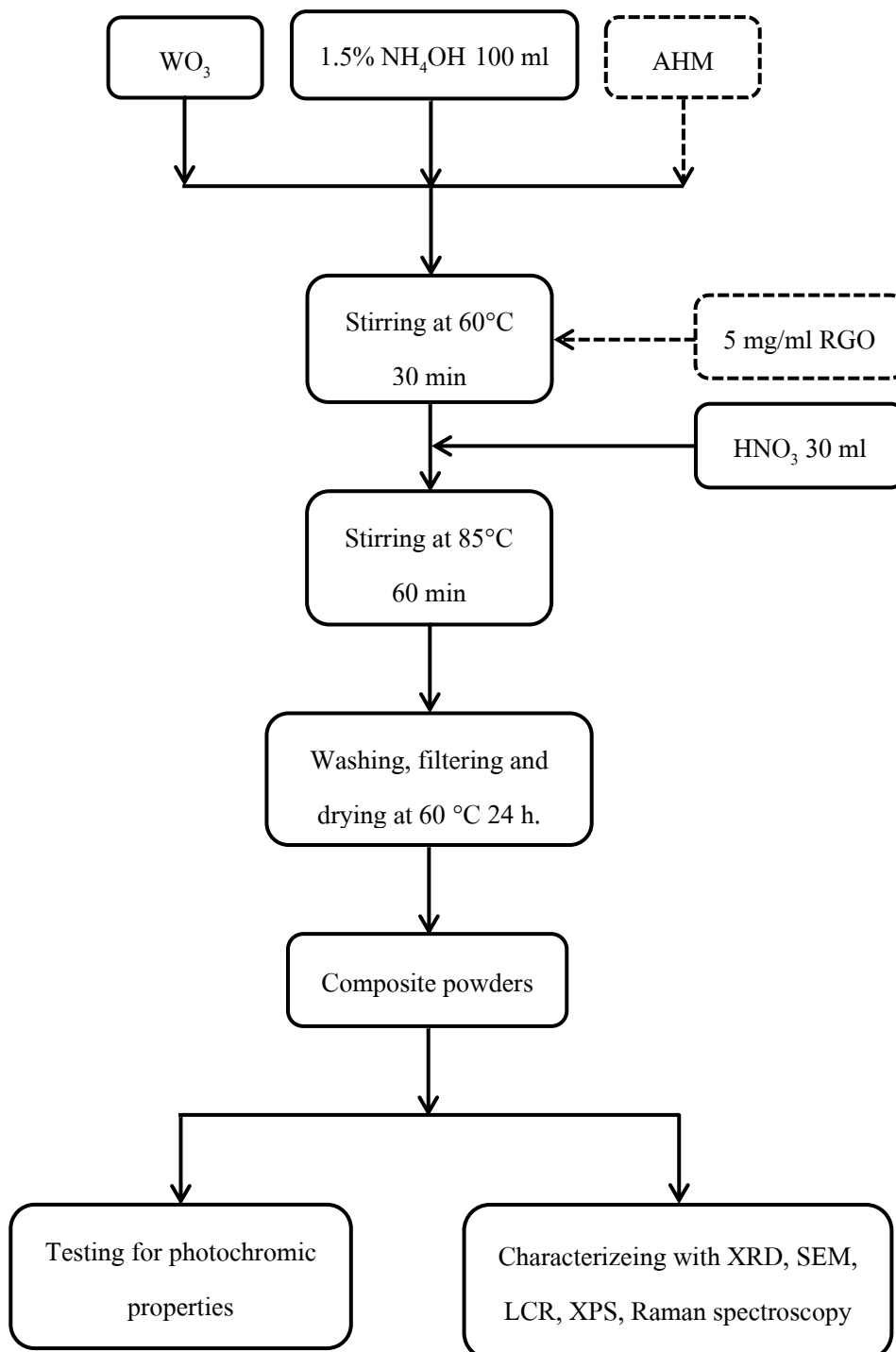
การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวแสดงดังรูปที่ 3.4 ตัวอย่างฟิล์มวัสดุเตรียมได้โดยนำผงพอลิไวนิลคลอไรด์ 0.4 กรัม ละลายในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายใส หลังจากนั้นผสมผงวัสดุผสมที่สกัดส่วนต่างๆ กัน คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และกวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเพื่อให้วัสดุผสมกระจายตัวในสารละลายอย่างทั่วถึงเป็นเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วเทลงบนจานเลี้ยงเชื้อขณะให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส แล้วอบให้แห้งเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ให้เย็นแล้วลอกแผ่นฟิล์มวัสดุผสมเก็บไว้ในที่มีดและกันความชื้น



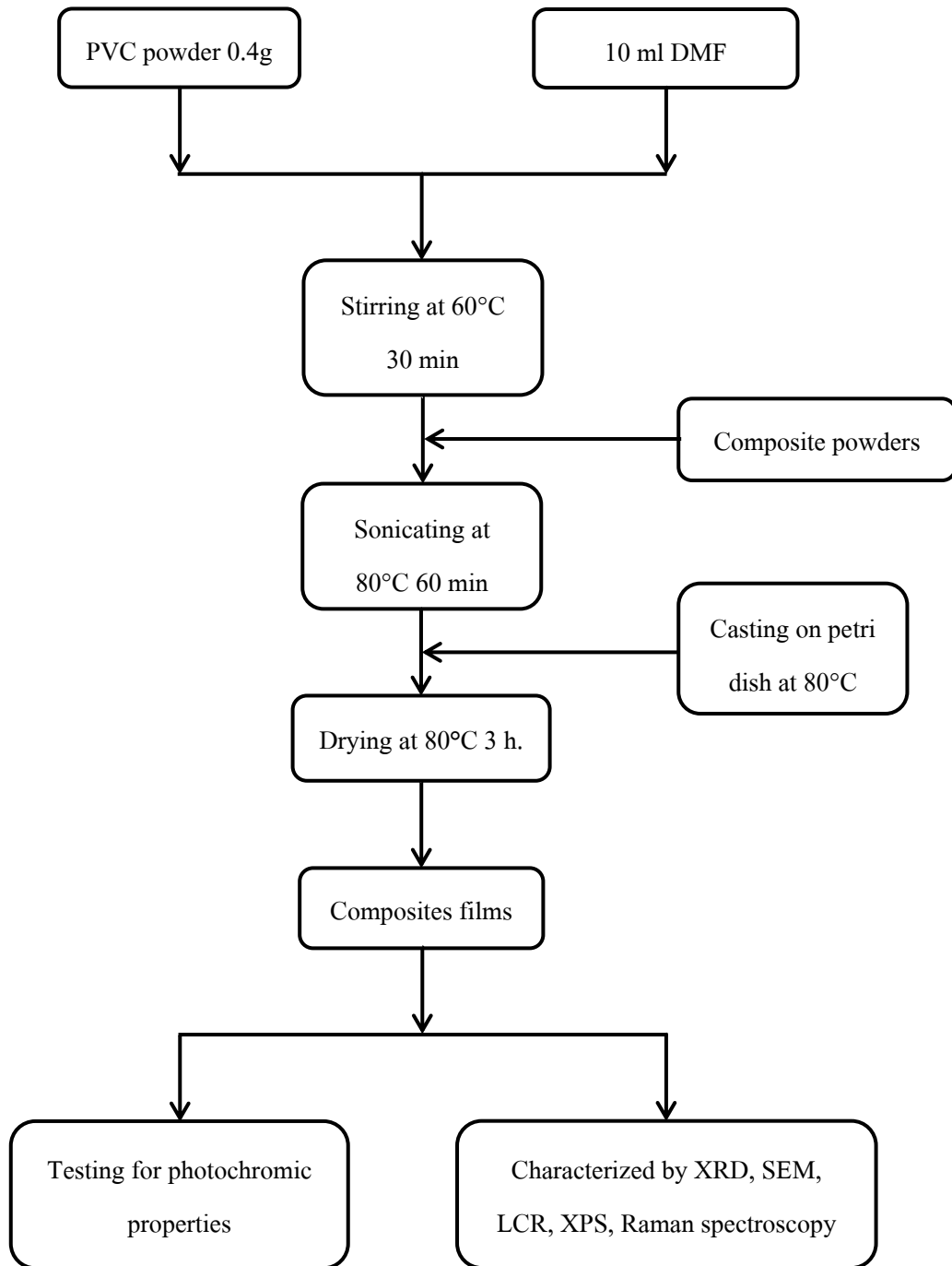
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยวิธีตกตะกอนเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 3.4 การเตรียมวัสดุผสมกระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์

3.4 เครื่องมือในการวิจัย

3.4.1 การตรวจสอบคุณลักษณะของวัสดุ

1) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)

เทคนิควิเคราะห์โครงสร้างและคำนวณหาขนาดผลึกของวัสดุที่อาศัยหลักการทำงานของรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียวจากแหล่งกำเนิดส่องกระทบทำมุมต่างๆ กับวัสดุ ขณะที่แหล่งกำเนิดรังสีและวัสดุกำลังหมุน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีสะท้อนออก ความเข้มของรังสีและมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนถูกตรวจจับและบันทึก ซึ่งวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบหนึ่งๆ จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกของวัสดุนั้นๆ ได้ ซึ่งงานวิจัยวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อฟิลิปส์ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ ความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.5405 อังสตรอม ขนาดผลึกคำนวณได้จากสมการเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) สมการที่ (3.1)

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

- d คือ ขนาดผลึก (นาโนเมตร)
- λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (เท่ากับ 0.15405 นาโนเมตร)
- β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีคสูงสุดกราฟ (FWHM)
- θ คือ มุมของแบรกก์ (Bragg angle)

2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

การศึกษารูปร่างวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงและบ่งบอกรายละเอียดของภาพได้ดีกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง การศึกษารูปร่างของอนุภาคตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำได้โดยการตรวจจับอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่างทำให้ได้ภาพแบบ 3 มิติ โดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนถูกปรับด้วยเลนส์รวมแสงกลายเป็นลำแสงอิเล็กตรอน ที่ปรับขนาดลำแสงให้ใหญ่หรือเล็กได้ เพื่อความชัดของรูปแล้วส่องผ่านเลนส์ใกล้วัตถุเพื่อโฟกัสแล้วกระทบลงบนผิววัสดุเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งถูกตรวจจับด้วยเครื่องและแปลสัญญาณจนกลายเป็นรูปภาพ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนยังวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบในวัสดุได้อีกด้วย วิธีนี้เรียกว่า Energy-dispersive x-ray measurements (EDX) ใช้หลักการยิงลำแสงอิเล็กตรอนเพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกเกิดเป็นหลุมอิเล็กตรอน ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นระดับพลังงานถัดไปซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจึงปลดปล่อยพลังงานคือ รังสีเอกซ์ เพื่อให้อิเล็กตรอนลดระดับลงมาในช่องว่างอิเล็กตรอนนี้ ซึ่งพลังงานที่ปลดปล่อยนี้จะมีค่าเท่ากับพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างชั้นอิเล็กตรอนและแตกต่างกันในธาตุแต่ละชนิด โดยรังสีเอกซ์เหล่านี้จะถูกตรวจจับ ซึ่งข้อมูลหลังจากแปลงผลจะออกมาในรูปการกระจายตัวของธาตุ หรือปริมาณธาตุในวัสดุนั้นๆ ในงานวิจัยวิเคราะห์วัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น FEI Quanta 400 มีขนาดวัดทั้งสแต

เป็นแหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอน กระแส 25 กิโลโวลต์ และวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุในอนุภาควัสดุด้วยวิธี EDX ที่ติดตั้งภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

การศึกษาลักษณะอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีหลักการทำงานโดยแหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอนถูกปรับด้วยเลนส์รวมแสงกลายเป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่ปรับขนาดลำแสงใหญ่หรือเล็กได้ ลำแสงส่องทะลุตัวอย่างแล้วผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ เลนส์จะปรับลำอิเล็กตรอนเพื่อให้ได้ภาพที่มีรายละเอียดมากที่สุดก่อนจะตกกระทบลงบนจอรับภาพ ดังนั้นตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์จะต้องบางมาก งานวิจัยวิเคราะห์อนุภาควัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEOL 2010 กระแส 200 กิโลโวลต์

4) เครื่องวิเคราะห์พื้นผิววัสดุ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เทคนิค XPS เป็นวิธีวิเคราะห์ส่วนประกอบธาตุ พันธะระหว่างโมเลกุล สถานะทางเคมีและสถานะอิเล็กตรอน ซึ่งในงานวิจัยใช้เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการรีดักชันกราฟีนออกไซด์ด้วยการคำนวณหาอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนที่ตรวจจับได้ด้วยเทคนิคนี้ ของวัสดุด้วยการใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวที่มีพลังงานเพื่อกระตุ้นและทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากพื้นผิววัสดุ เครื่องจะตรวจวัดระดับพลังงานที่ใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาและจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา ซึ่งธาตุหรือพันธะที่แตกต่างกันจะใช้พลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกแตกต่างกัน ซึ่งมีค่าเท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ระหว่างพันธะนั้น วิธีนี้ใช้วิเคราะห์วัสดุที่มีความลึกจากผิวตั้งแต่ 8-10 นาโนเมตร ตัวอย่างวิเคราะห์สำหรับงานวิจัยนี้ทำได้โดยอัดผงกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เป็นเม็ดทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร หนา 0.1 เซนติเมตร แล้วนำไปวิเคราะห์ประสิทธิภาพการรีดักชันของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อเทียบสัดส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอนและออกซิเจน ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นผิววัสดุ รุ่น AXIS ULTRA^{DLD} ยี่ห้อ Kratos analytical ประเทศอังกฤษ ภายใต้สภาวะสุญญากาศ 5×10^{-9} ทอร์ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ $AlK\alpha_{1,2}$ การแผ่รังสีที่ 1.4 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ สอบเทียบด้วยลำแสง C1s พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 285 อิเล็กตรอนโวลต์

5) ฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

ฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ในวัสดุ ด้วยการวิเคราะห์การดูดกลืนและการส่องผ่านของลำแสงอินฟราเรดที่มีความถี่หรือเลขคลื่น 400-4,000 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเมื่อรังสีอินฟราเรดตกกระทบโมเลกุล ถ้าหากความถี่รังสีตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะของโมเลกุลนั้น จะเกิดการเรโซแนนซ์ (Resonance) แสงจะถูกดูดกลืนและความเข้มแสงที่ทะลุผ่านวัสดุลดลง ทำให้ความเข้มกราฟจึงลดลง ซึ่งโดยปกติโมเลกุลจะเกิดการสั่นของพันธะตลอดเวลา ซึ่งพันธะแต่ละชนิดจะมีความถี่หรือเลขคลื่นการสั่นที่ต่างกันขึ้นกับชนิดพันธะและอะตอมระหว่างพันธะ ทำให้วิเคราะห์พันธะระหว่างโมเลกุลจากความแตกต่างของการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ต่างกันจากการส่องผ่านของ

แสงได้ งานวิจัยวิเคราะห์โมเลกุลด้วยเครื่อง FT-IR รุ่น Vertex70 ยี่ห้อ Bruker ประเทศเยอรมันนี้ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค KBr Pellet ช่วงเลขคลื่น 400-4,000 ต่อเซนติเมตร

6) การศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีใช้เพื่อศึกษาโมเลกุลของสาร วิเคราะห์เวเลนซ์ อิเล็กตรอนก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือจำนวนชั้นและความสมบูรณ์ภายในผลึกกราฟีน กราฟีนออกไซด์ โดยการวัดการกระเจิงแสงของโมเลกุลเมื่อถูกกระทบด้วยแสงความยาวคลื่นเดียว การกระเจิงแสงนี้เกิดขึ้น เนื่องจากเมื่อพันธะระหว่างอะตอมถูกกระตุ้นด้วยแสงและได้รับพลังงาน ทำให้อยู่ในสภาวะกระตุ้นซึ่งมีพลังงานสูงกว่า พันธะเหล่านี้พยายามกลับสู่สภาวะที่เสถียรจึงคายพลังงาน เกิดการกระเจิงแสงที่มีพลังงานหรือความยาวคลื่น (ความถี่) ที่แตกต่างไปจากแสงตกกระทบที่เรียกว่า แบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic process) พลังงานหรือความยาวคลื่นจากการกระเจิงแสงด้วยเทคนิคนี้ วิเคราะห์พันธะในวัสดุได้ ซึ่งพันธะแต่ละชนิดจะมีการสั่นของพันธะที่มีความยาวคลื่นหรือความถี่ เฉพาะและตรงกันกับที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี งานวิจัยวิเคราะห์อนุภาควัสดุ ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปีรุ่น T64000 triple monochromator ยี่ห้อ JOBIN YVON HORIBA ประเทศฝรั่งเศส แสงเลเซอร์ 150 มิลลิวัตต์ ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร ผ่านสลิต 100 ไมโครเมตร ช่วงสแกน 100-4,000 ต่อเซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี รุ่น T64000 triple monochromator

7) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) [82]

เทคนิควิเคราะห์พื้นผิววัตถุในระดับนาโนเมตรหรือถ่ายภาพอะตอมของสาร ใช้เพื่อ ศึกษาความหนาของแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เทคนิคนี้มีหลักการทำงานด้วยการใช้ หัวอ่านที่มีคานที่เรียกว่า คาร์ติลิวเวอร์ (Cantilever) และส่วนปลายมีหัวเข็มที่มีขนาดเล็กเพียง 10 นาโนเมตร กวาดไปบนพื้นผิวของวัตถุทำให้เกิดแรงผลึกและแรงตึงระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิววัตถุ แรงที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิววัตถุกับหัวเข็มทำให้เกิดการโค้งงอของก้านหัวอ่านและหัวอ่านเอียงทำมุมต่างๆ

กับความสม่ำเสมอของพื้นผิว ซึ่งเมื่อตรวจจับด้วยแสงเลเซอร์ที่สะท้อนจากการส่องกระทบกันกับหัวเข็มแล้วแปลงสัญญาณด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อสร้างภาพของพื้นผิวของวัตถุนั้น งานวิจัยวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม รุ่น Nano Scope IIIa บริษัท Digital instruments ประเทศอังกฤษ ความยาวคาร์ติลิวอร์ 125 ไมโครเมตร ความถี่ 200-300 กิโลเฮิร์ตซ์

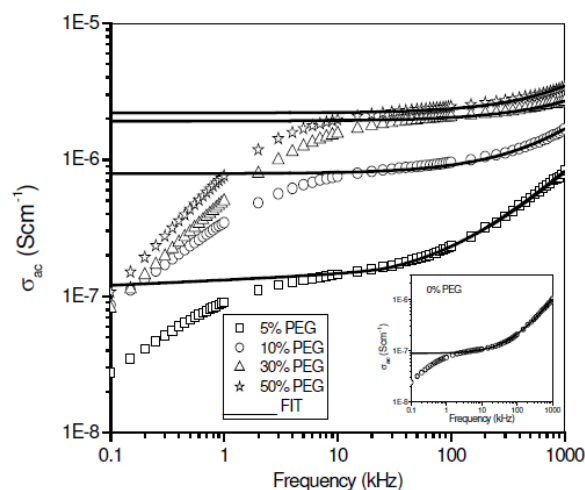
3.4.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties)

เทคนิควัดค่าการนำไฟฟ้าวัสดุผสม ซึ่งวัสดุผสมจะถูกอัดให้เป็นเม็ดทรงกลม แบบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตร หนา 0.1 เซนติเมตร และนำไปวัดสภาพการนำไฟฟ้า (Conductance) ด้วยเครื่องวัดการนำไฟฟ้า (LCR meter) รุ่น 4285A Precision ยี่ห้อ Agilent กวาดความถี่ระหว่าง 75 กิโลเฮิร์ตซ์ ถึง 30 เมกะเฮิร์ตซ์ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ณ ความถี่ต่างๆ หาได้จากสมการที่ (3.2)

$$\sigma = G \frac{T}{A} \quad (3.2)$$

- σ คือ ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ (ซีเมนตต่อเซนติเมตร)
- G คือ สภาพการนำไฟฟ้า (ซีเมนต์)
- T คือ ความหนาของตัวอย่าง (เซนติเมตร)
- A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง (ตารางเซนติเมตร)

ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุหาได้จากเส้นตรงที่ลากตัดกับแกน Y จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \sigma$ และ $\log \omega$ โดย ω คือ ความถี่ในการทดสอบ (เฮิร์ตซ์) แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ค่าการนำไฟฟ้ากวาดที่ความถี่ต่างๆ ของพอลิเอทิลีนไกลคอลผสม $\text{NaClO}_4^+5 \text{DMMT}^{+x}$ สัดส่วน 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [83]

3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสง (Optical properties)

วัสดุผสมวัดการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงช่วงที่มองเห็นได้เพื่อทดสอบสมบัติที่ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงช่วงต่างๆ โดยทดสอบใช้แสงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร อัตราเร็วในการทดสอบเท่ากับ 1 นาโนเมตร ด้วยเครื่องสเปกโทรสโกปีด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis spectroscopy) รุ่น UV-2401 ยี่ห้อ Shimadzu ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ทดสอบเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (%Transmittance) ในฟิล์มวัสดุผสม ความยาวคลื่นในการทดสอบ 200-800 นาโนเมตร อัตราเร็วในการทดสอบเท่ากับ 2 นาโนเมตร ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปี รุ่น GENESYS 10S ยี่ห้อ Thermo Scientific™

1) แถบช่องว่างพลังงาน (Band gap energy)

ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุนำมาคำนวณแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุได้ ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (3.3) [84, 85]

$$\alpha E = A(E-E_g)^m \quad (3.3)$$

E_g คือ แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)

A' คือ ค่าคงที่

E คือ พลังงานโฟตอน (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์)

m มีค่าเท่ากับ 1/2 สำหรับการคำนวณแถบช่องว่างพลังงานโดยตรง (Direct band gap) และเท่ากับ 2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานโดยทางอ้อม (Indirect band gap)

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับ (The absorption coefficient) หาได้จากความสัมพันธ์ $\alpha = A/d$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นนั้นๆ และ d คือ ความกว้างของเซลล์อัลตราไวโอเล็ต (UV-cell) เท่ากับ 0.4 เซนติเมตร โดยที่พลังงานโฟตอน $E = 1240/\lambda$ ดังนั้น ค่าแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างหาได้จากจุดตัดแกน X ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ E เมื่อ $\alpha E = 0$ ทำให้ $E = E_g$

2) ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และช่องว่างจากการสูญเสียออกซิเจน (Oxygen vacancies)

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกและช่องว่างจากการสูญเสียออกซิเจน คำนวณได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ $\ln(\alpha)$ กับ E จากสมการที่ (3.4) [32]

$$\alpha E = \alpha_0 \exp(E/E_0) \quad (3.4)$$

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดซับ (The absorption coefficient)

α_0	คือ ค่าคงที่
E	คือ พลังงานโฟตอน (อิเล็กตรอนโวลต์)
E_0	คือ ตัวแปรที่ขึ้นกับความหนาแน่นของความไม่เป็นระเบียบของผลึก และ อุณหภูมิ

3.4.4 การศึกษาสมบัติโฟโตโครมิก (Photochromic properties)

1) การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบสมบัติการเปลี่ยนสีของตัวอย่าง

วัสดุผสมถูกทำให้กระจายตัวลงบนกระดาษกรองที่ตัดเป็นรูปทรงกลมขนาด 10 มิลลิเมตร ด้วยเอทานอล หลังจากทิ้งให้แห้งแล้ววัสดุผสมถูกปิดด้วยเทปใสทั้ง 2 ด้าน ตัวอย่างที่เตรียมเสร็จแล้วนำมาทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการบรรจุลงในกล่องฉายแสง ซึ่งภายในประกอบไปด้วยหลอดไฟอัลตราไวโอเล็ตขนาด 10 วัตต์ จำนวน 6 หลอด เป็นแหล่งกำเนิดแสง และสำหรับการทดสอบแผ่นฟิล์มวัสดุผสมนั้นหลังจากเตรียมวัสดุผสมกระจายตัวในฟิล์มเรียบร้อยแล้ว ฟิล์มจะถูกตัดแบ่งเพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงสี การทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยแสงที่มองเห็นได้ ฟิล์มวัสดุผสมจะถูกนำไปวางทิ้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์และบันทึกการเปลี่ยนแปลงสีก่อนและขณะฉายแสง ณ เวลาต่างๆ หลังจากนั้นชิ้นตัวอย่างจะถูกเก็บไว้ในกล่องมืดหรือให้อุณหภูมิเพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงสีและบันทึกผลการทดลอง

2) การทดสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงสี (The color difference, ΔC) [3]

การทดสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมก่อนและหลังจากฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตวิเคราะห์ได้ ด้วยมาตรฐานการวัดสีที่ใช้สำหรับอธิบายสีและเม็ดสี CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (CIELAB) แสดงดังรูปที่ 3.7 ซึ่งเป็นมาตรฐานที่ใช้อธิบายการให้สีสีอื่นต่างๆ ของวัสดุด้วยหลักการผสมสีของ 3 สีหลัก จากแหล่งกำเนิดแสงสี คือ สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน โดยมาตรฐานนี้เป็นการวัดสีในระบบประสาน 3 มิติ ประกอบไปด้วย 3 ส่วนที่สำคัญ คือ แหล่งกำเนิดแสง วัสดุที่มีสีที่ต้องการวัดหรือชิ้นตัวอย่าง และอุปกรณ์วัดสี ซึ่งในการทดสอบใช้เครื่องวัดสี (Colorimeter) รุ่น SC80B ยี่ห้อ SADT ประเทศจีน เป็นแหล่งกำเนิดแสงและตรวจจับสี ซึ่งค่า L^* , a^* และ b^* ถูกบันทึกและค่าการเปลี่ยนแปลงสีคำนวณได้จากสมการที่ (3.5) ดังนี้

$$\Delta C = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.5)$$

ΔC	คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงสี ณ เวลาต่างๆขณะฉายแสง
ΔL^*	คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงความสว่างของสีก่อนและหลังจากฉายแสง ณ เวลาต่างๆ
Δa^*	คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงสีระหว่างสีแดงและสีเขียวเมื่อฉายแสง ณ เวลาต่างๆ

Δb^* คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงสีระหว่างสีเหลืองและสีน้ำเงินเมื่อฉายแสง ณ เวลาต่างๆ

3) อัตราเปลี่ยนสีกลับ (%Reversibility)

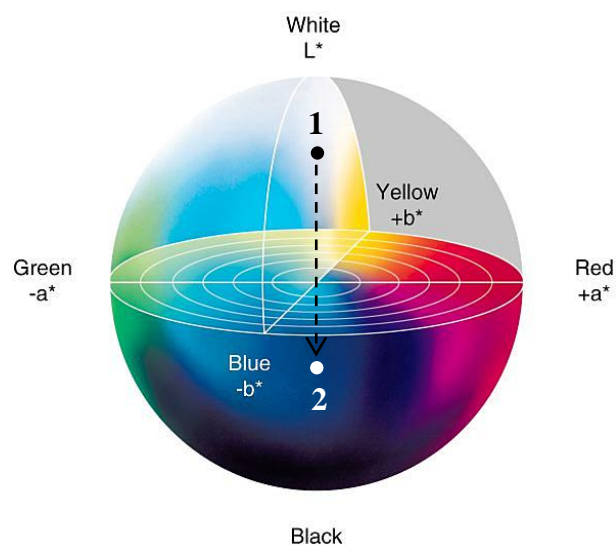
วัสดุผสมหรือฟิล์มวัสดุผสมถูกทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรืออบให้ความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส แล้ววัดค่าการเปลี่ยนแปลงสี ณ เวลานั้นๆ ซึ่งอัตราการเปลี่ยนสีกลับคำนวณได้จากสมการที่ (3.6) ดังนี้

$$\%R = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{\Delta C_1} \times 100 \quad (3.6)$$

$\%R$ คือ อัตราการเปลี่ยนสีกลับ ณ เวลาที่ทำให้เปลี่ยนสีกลับนั้น (เปอร์เซ็นต์)

ΔC_1 คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงสีขณะฉายแสงให้เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเป็นเวลา 50 นาที

ΔC_2 คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงสีขณะทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับ ณ เวลานั้น



รูปที่ 3.7 มาตรฐานวัดสี CIELAB แสดงค่าความแตกต่างของค่า L_1^* , a_1^* และ b_1^* ณ ตำแหน่งที่ 1 และสีเปลี่ยนแปลงไป ณ ตำแหน่งที่ 2 ของค่า L_2^* , a_2^* และ b_2^* [86]

บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผล

4.1 การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

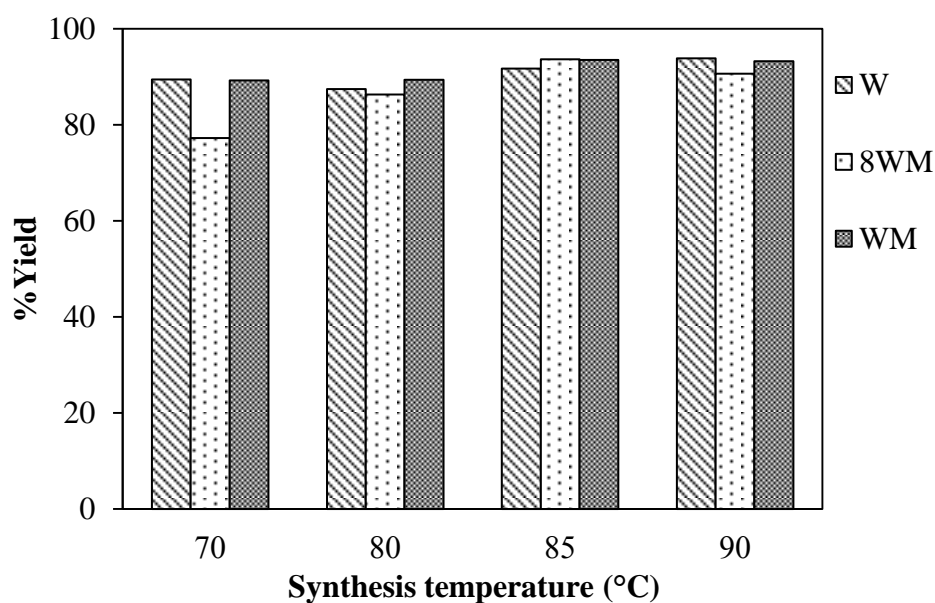
4.1.1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการตกตะกอนต่อการสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

การสังเคราะห์วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่มีสมบัติโพโตเทออร์โมโครมิกด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเพื่อศึกษาปัจจัย คือ อุณหภูมิ และสัดส่วนของวัสดุผสมที่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้ อัตราส่วนโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ในสแตนไดรออกไซด์ที่ศึกษา คือ 0 (W), 20 (8WM) และ 50 (WM) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการตกตะกอน คือ 70, 80, 85 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นทำให้สังเคราะห์ปริมาณวัสดุผสมเพิ่มขึ้นในทุกสัดส่วน ซึ่งการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส มีปริมาณสารสูงที่สุด ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1 การตกตะกอนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ทุกสัดส่วน ณ อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส สังเคราะห์สารมีปริมาณเพิ่มขึ้นสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การสังเคราะห์วัสดุผสมที่อุณหภูมิต่ำ คือ 70 องศาเซลเซียส สังเคราะห์สารมีปริมาณเพียง 89 เปอร์เซ็นต์

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงขึ้นทำให้สังเคราะห์วัสดุผสมมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิตกตะกอน 85 องศาเซลเซียส วัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.2 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.2 (a) สแตนไดรออกไซด์มีโครงสร้างที่เป็นออร์โทโรมบิก ซึ่ง 2 θ แสดงตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 20 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีโครงสร้างอัญฐาน และเมื่อวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.2 (b) สแตนไดรออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆ ในขณะที่สแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีโครงสร้างผสมระหว่างโครงสร้างออร์โทโรมบิกและเฮกซะโกนอลของสแตนไดรออกไซด์ ซึ่งสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีปริมาณ 76.5 เปอร์เซ็นต์ ตำแหน่ง 2 θ หลักที่ 22.8 และ 27.9 องศา ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีโครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอลของสแตนไดรออกไซด์ ซึ่งโครงสร้างเฮกซะโกนอลนี้จะมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ การเพิ่มขึ้นของโครงสร้างเฮกซะโกนอลเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็นไปตามหลักอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) เมื่อระบบการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ระบบการตกตะกอนด้วยกรดไนตริกมีพลังงานสูงขึ้น สารละลายจะเกิดนิวเคลียสและเติบโตอย่างรวดเร็วเกิดโครงสร้าง

ผลึกเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น [32, 87] ในขณะที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำทำให้โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กจนแสดงลักษณะเป็นอสัณฐาน

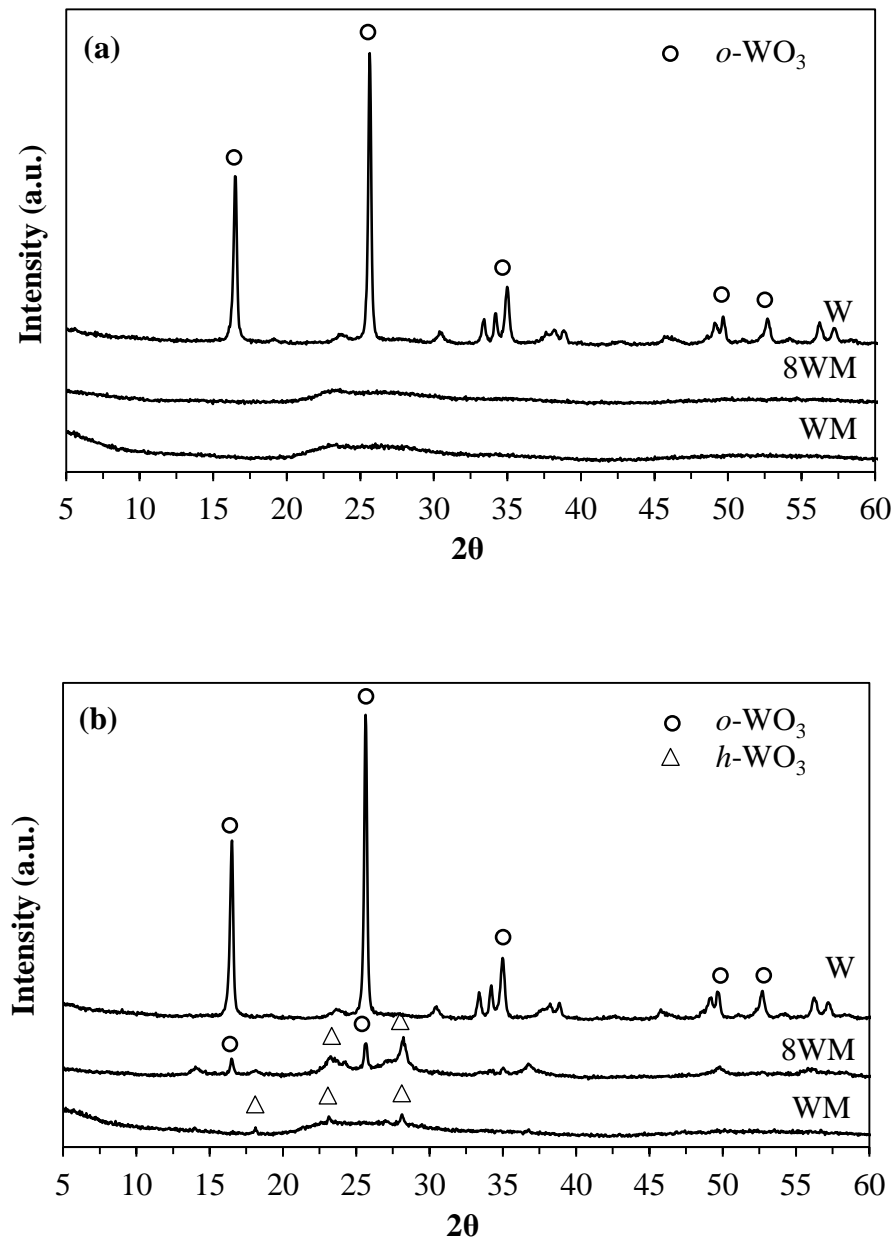
ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้วัสดุผสมที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส ที่ให้ปริมาณสารสูงและโครงสร้างอสัณฐานผสมกับเฮกซะโกนอลเพื่อทดลองต่อไป



รูปที่ 4.1 แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิตกตะกอนกับปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ ณ สัดส่วนโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่แตกต่างกันคือ 0, 20 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM และ WM ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 สมบัติของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส

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



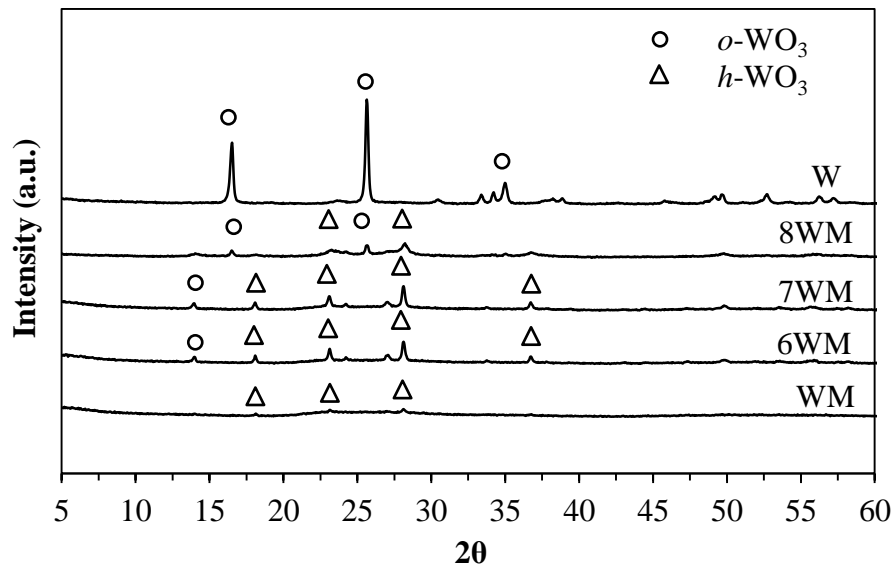
รูปที่ 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยเปรียบเทียบอุณหภูมิสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน คือ (a) 70 องศาเซลเซียส และ (b) 85 องศาเซลเซียส

4.1.2 อิทธิพลของปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของสารที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ณ อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส ต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุ

วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นในส่วนผสมทำให้วัสดุผสมเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้นและจะค่อยๆ ลดลง เมื่อปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้น และวัสดุผสมจะมีโครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอล เมื่อปริมาณโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นในสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งทั้งสแตนไดรอกไซด์มีโครงสร้างผลึกออร์โทโรมบิก แสดงตำแหน่ง 2 θ ตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา เมื่อผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในสัดส่วน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วัสดุผสมจะมีโครงสร้างผลึกระหว่างโครงสร้างออร์โทโรมบิกและเฮกซะโกนอลของทั้งสแตนไดรอกไซด์ โดยโครงสร้างผลึกออร์โทโรมบิกแสดง 2 θ ที่ตำแหน่งหลักที่ 16.4, 25.6, 33.2, 34.1 และ 34.9 องศา โครงสร้างเฮกซะโกนอลแสดง 2 θ ที่ตำแหน่งหลักที่ 13.5, 22.8, 27.9 และ 36.3 องศา ซึ่งสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีปริมาณ 76.5 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างเฮกซะโกนอลในวัสดุผสมจะลดลง แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งวัสดุผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์อัตราส่วน 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงเหลือเพียง 70.5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะปรากฏโครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอล และโครงสร้างเฮกซะโกนอลมีสัดส่วนน้อยมากเมื่อเทียบกับสูตรอื่นๆ ในขณะที่โครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในวัสดุผสมทุกสัดส่วนไม่สามารถระบุได้ เนื่องจากโครงสร้างผลึกทั้งสแตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีตำแหน่ง 2 θ ใกล้เคียงกัน เมื่อวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทำให้กราฟจึงเกิดซ้อนทับกัน การคำนวณขนาดผลึกของวัสดุผสมด้วยสมการเชียร์เรอร์จากสมการที่ (3.1) พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีขนาดผลึกเท่ากัน คือ 41.6 นาโนเมตร

ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนแสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่ผสมในการตกตะกอนจะทำให้วัสดุผสมมีสีเปลี่ยนแปลงไปจากอนุภาคสีเหลืองเป็นอนุภาคสีขาวครีม ซึ่งอนุภาคทั้งสแตนไดรอกไซด์จะมีสีเหลืองอ่อน ดังรูปที่ 4.4 (a) ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สัดส่วนตั้งแต่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วัสดุผสมจะมีสีขาวครีม ดังรูปที่ 4.4 (b)-(d)

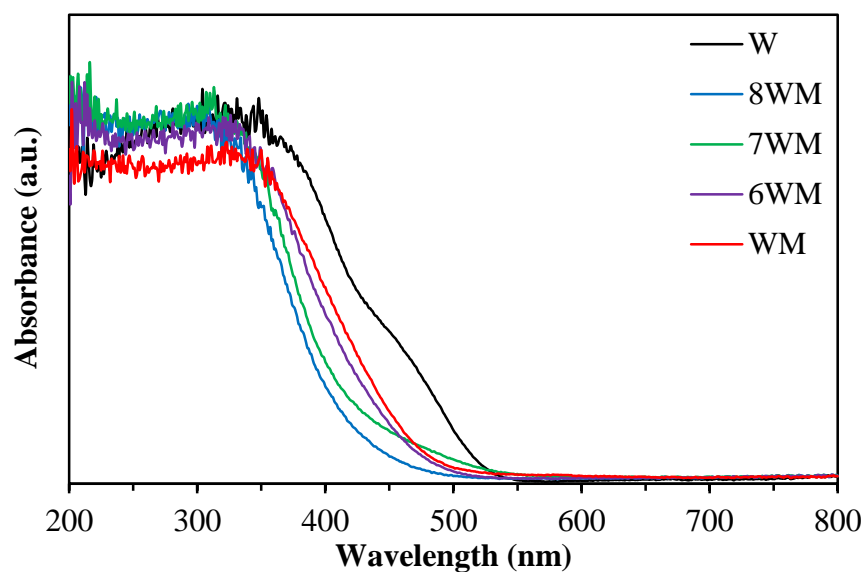


รูปที่ 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ณ สัดส่วนโมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ต่างกันไป คือ 0, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายวัสดุผสมสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ต่างกันไป คือ 0, 20, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง (a) W, (b) 8WM (c) 6WM และ(d) WM ตามลำดับ

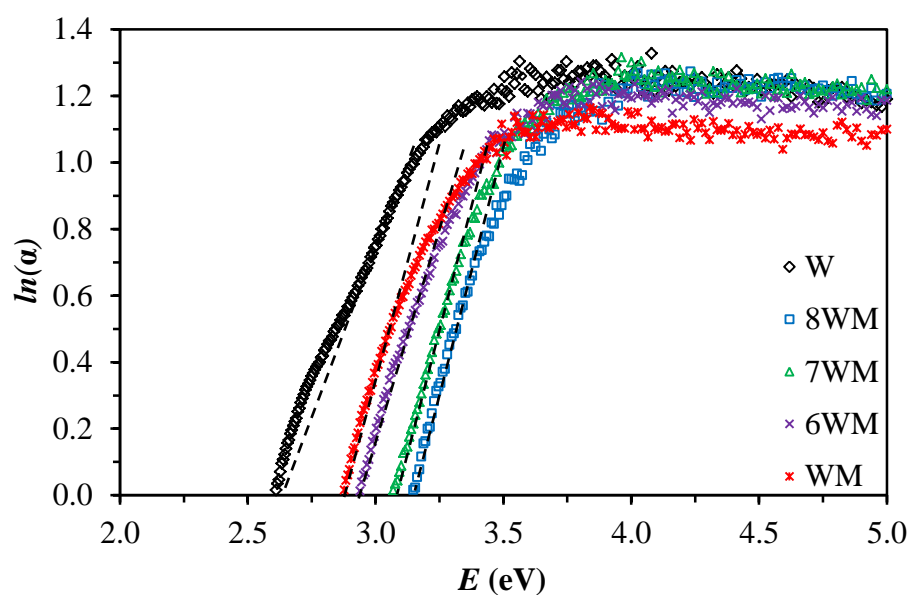
ผลการศึกษาศสมบัติทางแสงของวัสดุผสมที่ตกตะกอนร่วมได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิชิเบิลสเปกโทรสโกปีในช่วงความยาวคลื่นการทดสอบระหว่าง 200-800 นาโนเมตร แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อเติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมจะทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลง และเมื่อวัสดุผสมมีสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์สูงขึ้นทำให้การดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตค่อยๆ เพิ่มขึ้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งหมดดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร ทั้งสแตนไดรอกไซด์ดูดกลืนแสงความยาวคลื่นต่ำกว่า 525 นาโนเมตร ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำที่สุด คือ 425 นาโนเมตร ในขณะที่สัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้การดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเล็ตเพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมที่แตกต่างกันนี้เกิดจากวัสดุผสมมีสีแตกต่างกันเมื่อผสมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ลงในส่วนผสม ซึ่งอนุภาคทั้งสแตนไดรอกไซด์มีสีเหลืองเกิดจากการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้สีอื่นๆ ไว้และสะท้อนแสงช่วงสีเหลืองเข้าสู่ตา ทำให้เรามองเห็นวัสดุเป็นสีเหลือง ในขณะที่อนุภาควัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์มีสีขาวจะเกิดการสะท้อนแสงช่วงที่มองเห็นได้มากกว่าวัสดุสีอื่นๆ เราจึงมองเห็นวัสดุเป็นสีขาว ทำให้วัสดุผสมสีขาวดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ต่ำกว่าวัสดุสีเหลือง [88]



รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สัดส่วนแตกต่างกัน คือ 0, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในตัวอย่าง W, 8WM, 7WM, 6WM และ WM ตามลำดับ

แถบช่องว่างพลังงานของวัสดุผสมที่สัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ต่างๆ กัน คำนวณได้จากการดูดกลืนแสงด้วยสมการที่ 3.3 แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าวัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นแล้วลดลงอีกครั้งเมื่อสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณ

โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มขึ้นในสัดส่วน 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นสูงสุด 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีแถบช่องว่างพลังงานลดลงต่ำสุดเท่ากับ 2.95 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ทั้งสแตนไดรอกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 2.83 อิเล็กตรอนโวลต์ วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น เนื่องจากวัสดุผสมมีโครงสร้างผลึกและความเป็นระเบียบที่แตกต่างกัน ซึ่งวัสดุที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบสูงกว่าจะมีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำกว่า นั่นคือโครงสร้างออร์โทโรมบิกจะมีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอลและออสัญฐานที่เป็นเช่นนี้เพราะโครงสร้างเฮกซะโกนอลและออสัญฐานมีโครงสร้างที่บิดเบี้ยวที่เกิดจากอะตอมจัดเรียงตัวในที่เป็นโครงสร้างโพโรสโกดมากกว่า ส่งผลให้ระดับพลังงานชั้น W5d หรือ Mo5d กับ O2p ห่างกันมากขึ้น พลังงานที่ใช้เพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากโครงสร้างและแถบช่องว่างพลังงานจึงสูงขึ้น [10, 11, 35, 59, 89] ดังนั้นโครงสร้างทั้ง 2 ชนิดจึงมีแถบช่องว่างพลังงานสูงกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก



รูปที่ 4.6 ช่องว่างในผลึกวิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ E (อิเล็กตรอนโวลต์) ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ณ สัดส่วนต่างๆ กัน

ปริมาณช่องว่างในผลึกคำนวณได้จากค่าความชันในสมการที่ 3.4 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ E (อิเล็กตรอนโวลต์) ปริมาณช่องว่างในผลึกแสดงดังรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.1 พบว่าวัสดุผสมมีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งในทั้งสแตนไดรอกไซด์มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพียง 1.70 และเพิ่มสูงขึ้นในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีปริมาณช่องว่างในผลึกสูงถึง 2.39 สาเหตุที่ปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นนี้เกิดจากโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ที่เติมลงในส่วนผสม ทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในจากโครงสร้างออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้าง

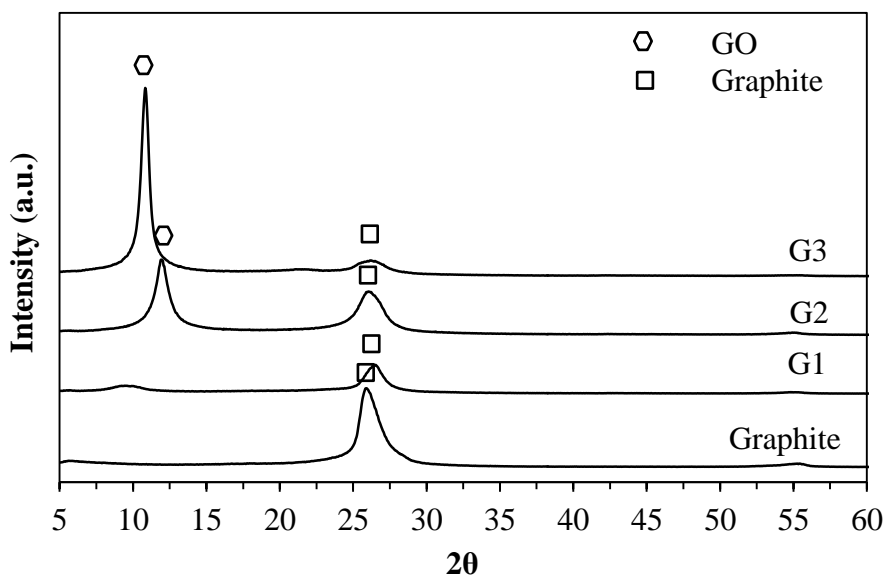
อัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอลที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบมากขึ้น และมีช่องว่างที่เกิดจากอะตอมออกซิเจนหายไปทำให้มีช่องว่างเป็นจำนวนมาก ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างที่เป็นผลึกด้วยกันแล้ว วัสดุผสมที่มีโครงสร้างออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงกว่า โครงสร้างเฮกซะโกนอล โครงสร้างชนิดนี้มีปริมาณช่องว่างสูงที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอมออกซิเจน 6 อะตอมเป็น 6 เหลี่ยม เกิดช่องว่างตรงกลางดังรูปที่ 2.6 ดังนั้นวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 80-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีโครงสร้างชนิดนี้จึงมีปริมาณช่องว่างในผลึกสูงกว่าทั้งสแตนไดรออกไซด์อีกด้วย ดังรูปที่ 4.6

4.2 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์

การศึกษาสารเจือ คือ ไรดิทซ์กราฟีนออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจือไรดิทซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เพื่อเป็นตัวนำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในกระบวนการเปลี่ยนสีของวัสดุผสม ทำให้เปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ ซึ่งไรดิทซ์กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมี คือ วิธีฮัมเมอร์ ที่อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อทำให้พันธะโคเวเลนต์ที่เชื่อมระหว่างชั้นของกราฟไฟต์แตกและหลุดลอกออกเป็นแผ่น ซึ่งกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่บนแผ่นส่งผลให้การนำไฟฟ้าไม่ดี จึงต้องกำจัดหมู่ฟังก์ชันเพื่อเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้า คือ การรีดิทซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก เพื่อสังเคราะห์ไรดิทซ์กราฟีนออกไซด์ ดังนั้นจึงต้องศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีของกราฟีนออกไซด์และไรดิทซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อเจือร่วมกับวัสดุผสมในขั้นตอนต่อไป

4.2.1 อิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการสังเคราะห์ต่อโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าปริมาณกราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.2 เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นที่ 24 ชั่วโมง เมื่อคำนวณหาปริมาณกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากพื้นที่ใต้กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าปริมาณกราฟีนออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น 87.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เวลาทำปฏิกิริยาเพียง 1 และ 12 ชั่วโมง กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เพียง 26.8 และ 61.1 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ กราฟีนออกไซด์แสดงตำแหน่ง 2θ ที่ 10.8 องศา ในขณะที่สารที่สังเคราะห์ได้ทุกสูตรยังคงมีกราฟไฟต์หลงเหลือในระบบ ซึ่งกราฟไฟต์แสดงตำแหน่ง 2θ หลักที่ 25.0 องศา ดังรูปที่ 4.7 ปริมาณกราฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกราฟไฟต์และสารออกซิไดซ์นานขึ้น เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีขึ้น เป็นผลให้ปริมาณกราฟีนออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นกราไฟต์โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน คือ 1, 12 และ 24 ชั่วโมง

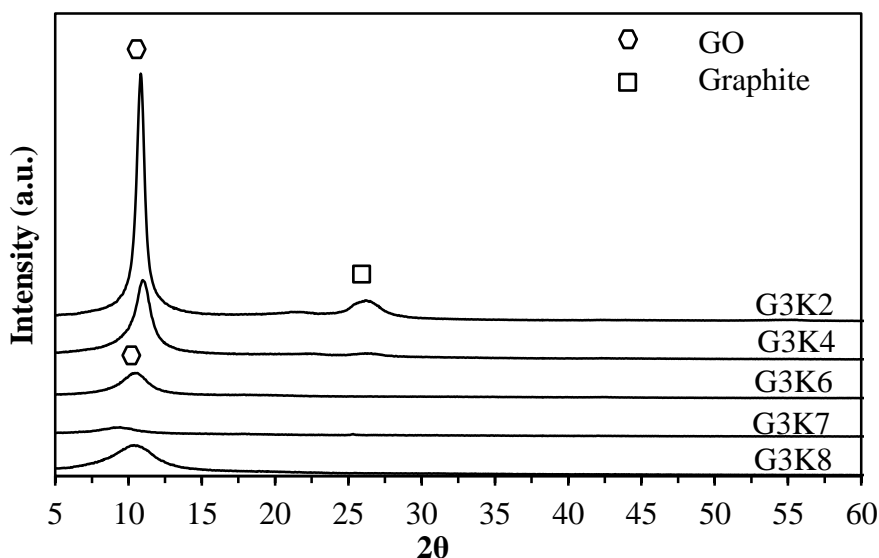
ตารางที่ 4.2 ปริมาณโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาที่แตกต่างกัน

Sample	Reaction time (h.)	GO (%)
G1	1	26.8
G2	12	61.1
G3	24	87.9
G4	48	89.5

4.2.2 อิทธิพลของปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตต่อโครงสร้างกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาปริมาณสารออกซิเดชันต่อกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่ากราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นในขณะที่ความเข้มข้นของกราฟีนออกไซด์ค่อยๆลดลงจนแสดงลักษณะอสัญฐานเมื่อโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสูงกว่า 0.06 โมล กราฟีนออกไซด์แสดงตำแหน่ง 2θ ที่ 10.8 องศา ในขณะที่กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสูงกว่า 0.04 โมล จะไม่พบกราไฟต์ที่ตำแหน่ง 2θ หลักที่ 25.0 องศา ปริมาณกราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นเนื่องจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยากับกราไฟต์เพิ่มขึ้น พันธะของกราไฟต์ถูกทำลายมากขึ้น เมื่อ

วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งไม่พบตำแหน่งของกราฟไฟต์ ในขณะที่เดียวกันปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นทำให้กราฟไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นแผ่นขนาดเล็กลงจนแสดงลักษณะเป็นอสัณฐาน



รูปที่ 4.8 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างกราฟไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแตกต่างกัน คือ 0.02, 0.04, 0.06, 0.07 และ 0.08 โมล ในตัวอย่าง G3K2, 4KGO, G3K6, G3K7 และ G3K8 ตามลำดับ

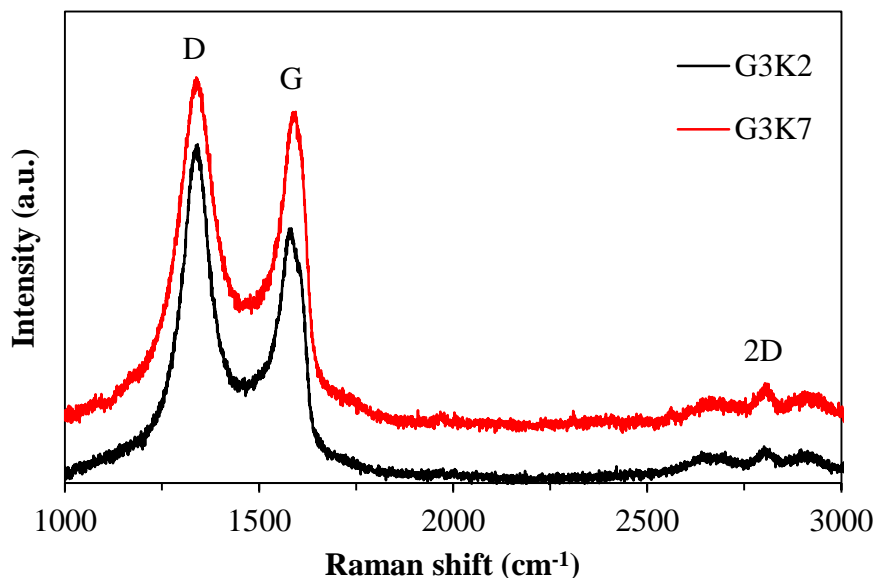
การวิเคราะห์โครงสร้างของรีดิวซ์กราฟไฟต์ออกไซด์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี แสดงดังรูปที่ 4.9 กราฟไฟต์ออกไซด์จะแสดงตำแหน่งหลัก 3 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่ง G ที่เกิดจากการกระเจิงแสงจากการสั่นของโครงสร้างรวงผึ้งภายในแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์ ตำแหน่ง 2D คือ ความเข้มที่เกิดจากการแทรกสอดที่ตำแหน่งโครงสร้างระหว่างแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์ (AB stack) เนื่องจากการได้รับพลังงาน ตำแหน่ง D คือ ตำแหน่งที่เกิดการแทรกสอดของแสง เนื่องมาจากโครงสร้างแผ่นกราฟไฟต์ออกไซด์มีความไม่สมบูรณ์ในผลึก ซึ่งสัดส่วนความเข้มของกราฟไฟต์ตำแหน่ง G และความเข้มกราฟไฟต์ตำแหน่ง 2D (I_G/I_{2D}) จะบ่งบอกจำนวนชั้นของกราฟไฟต์ออกไซด์ได้ หากความเข้มของกราฟไฟต์ 2D ลดลงและความเข้มของกราฟไฟต์ G จะเพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วน I_G/I_{2D} สูงขึ้นแสดงว่ากราฟไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีหลายชั้น ซึ่งกราฟไฟต์ที่มีชั้นเดียวหรือจำนวนชั้นน้อยๆ จะมีอัตราส่วน I_G/I_{2D} ประมาณ 0.3-0.7 [90, 91] กราฟไฟต์ออกไซด์สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแตกต่างกัน คือ 0.02 และ 0.07 โมล ตามลำดับ วิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีและคำนวณอัตราส่วน I_G/I_{2D} จากความเข้มกราฟไฟต์ตำแหน่ง G ที่ 1,577 และ 1,590 ต่อเซนติเมตร และความเข้มกราฟไฟต์ตำแหน่ง 2D ที่ 2,700 และ 2,696 ต่อเซนติเมตร พบว่ากราฟไฟต์ออกไซด์สังเคราะห์ใช้ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล มีอัตราส่วน I_G/I_{2D} ต่ำกว่ากราฟไฟต์ออกไซด์สังเคราะห์ที่ใช้ปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล ซึ่งอัตราส่วน I_G/I_{2D} มีค่าสูงถึง 8.1 และ 9.8 ตามลำดับ วิเคราะห์ได้ว่ากราฟไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีจำนวนหลายชั้น ซึ่งแสดงถึงประสิทธิ-

ภาพการสังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นไม่สามารถทำให้แผ่น กราฟีน ออกไซด์ลอกหลุดออกเป็นแผ่นที่มีความหนาเพียงไม่กี่ชั้นได้ อาจเป็นเพราะโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแทรกเข้าไประหว่างชั้นกราฟาไฟต์ได้ไม่ดีเท่าที่ควร การเพิ่มประสิทธิภาพการสังเคราะห์ด้วย คลื่นอัลตราโซนิกควนช่วยให้สารออกซิเดชันแทรกระหว่างชั้นได้มากขึ้นอีกด้วย

การศึกษาผลของสารออกซิเดชันต่อคุณสมบัติโครงสร้างผลึกกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ความไม่สมบูรณ์ภายในผลึกวิเคราะห์ด้วยสัดส่วนของความเข้มกราฟที่ตำแหน่ง D และความเข้มของกราฟที่ตำแหน่ง G (I_D/I_G) รีดิวิชันกราฟีนออกไซด์ที่มีความไม่สมบูรณ์ในผลึกสูงจะแสดงลักษณะเป็นอสัญฐาน ส่งผลให้แสงเกิดการแทรกสอดสูง เนื่องจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น [90, 92, 93] ดังนั้นความเข้มกราฟที่ตำแหน่ง D จึงเพิ่มขึ้น สัดส่วน I_D/I_G จึงเพิ่มขึ้น ดังนั้นจากรูปที่ 4.9 พบว่าปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นทำให้กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความไม่สมบูรณ์ในผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นถึง 0.07 โมล ทำให้ความเข้มกราฟที่ตำแหน่ง D เพิ่มขึ้น กราฟีนออกไซด์มีตำแหน่ง D ณ ตำแหน่ง 1,341 และ 1,340 ต่อเซนติเมตร และ G ที่ตำแหน่ง 1,583 และ 1,594 ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ เมื่อคำนวณอัตราส่วน I_D/I_G พบว่ากราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 และ 0.07 โมล มีอัตราส่วน I_D/I_G เท่ากับ 1.33 และ 1.10 ตามลำดับ อัตราส่วน I_D/I_G ที่ลดลง เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในระบบปริมาณมากจึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรุนแรง ทำให้กราฟาไฟต์ลอกหลุดออก และแผ่นกราฟีนออกไซด์ถูกทำลายให้มีขนาดเล็กกลง ซึ่งสังเกตความเข้มตำแหน่ง D และ G ที่เพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วน I_D/I_G ลดลงไปด้วย ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์โครงสร้างของรีดิวิชันกราฟีนออกไซด์พิจารณาที่ความเข้มกราฟที่ตำแหน่ง D, G และ 2D

Sample	Intensity (counts/s)			I_G/I_{2D}	I_D/I_G
	D	G	2D		
G3K2	646.8	486.4	59.8	8.13	1.33
G3K7	671.9	608.5	60.0	10.14	1.10



รูปที่ 4.9 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่แตกต่างกัน คือ 0.02 โมล และ 0.07 โมล ในตัวอย่าง G3K2 และ G3K7 ตามลำดับ

4.3 การรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก

การกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนแผ่นกราฟีนออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันทางเคมี เพื่อเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ สารรีดิวซ์ คือ กรดแอสคอร์บิก วิธีทางเคมีนี้ทำได้ง่ายและกรดแอสคอร์บิกไม่เป็นพิษ หลังจากกระบวนการรีดักชันแล้วนำวัสดุไปศึกษาสมบัติต่างๆ และเลือกสูตรที่ดีที่สุด เพื่อนำไปเจอวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ในขั้นตอนต่อไป

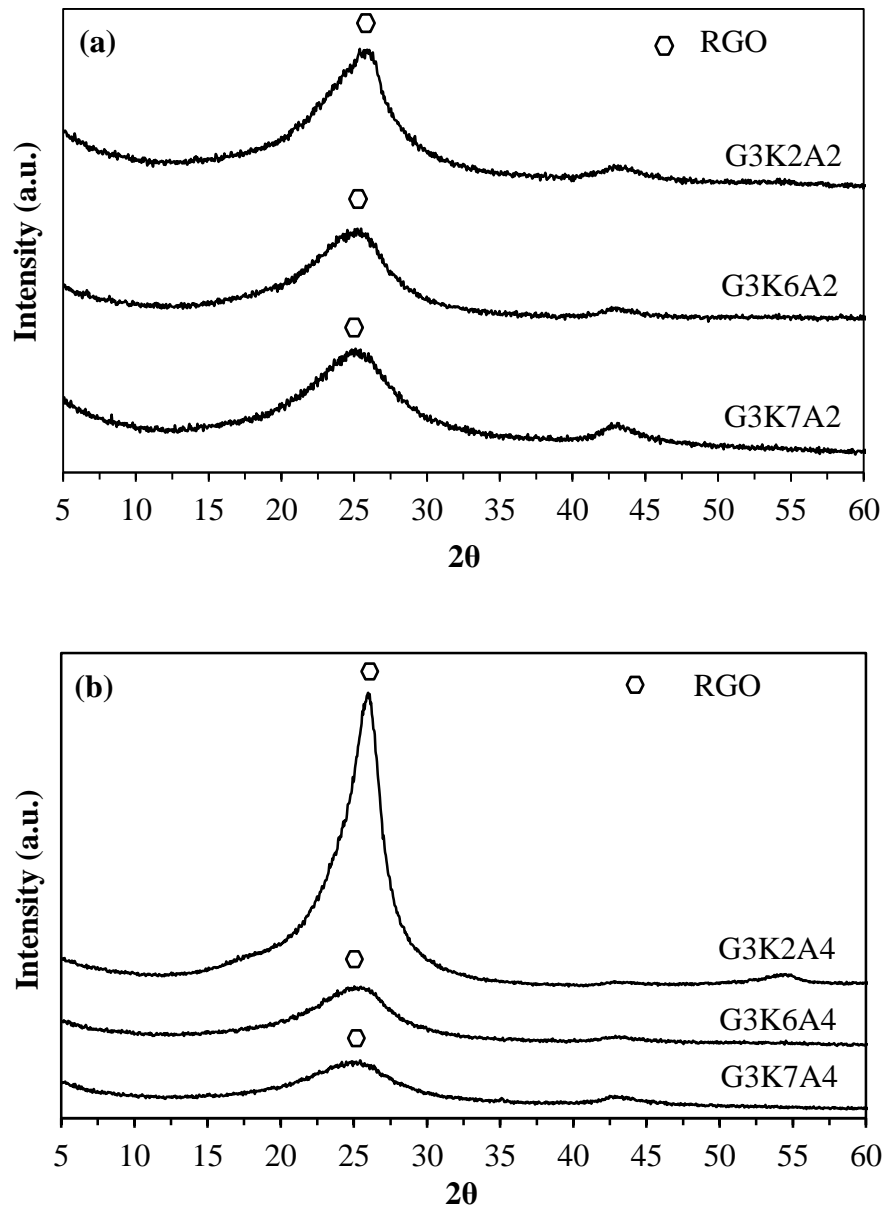
4.3.1 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกในการรีดิวซ์ต่อโครงสร้างรีดิวซ์-กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เปรียบเทียบโครงสร้างก่อนและหลังการรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่ากรดแอสคอร์บิกมีประสิทธิภาพกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ ซึ่งการรีดิวซ์ด้วยกรดที่เพิ่มขึ้น โครงสร้างไม่พบการเปลี่ยนแปลงใดๆ โครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแตกต่างกัน คือ 0.02, 0.06 และ 0.07 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 และ 4 มิลลิโมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.10 (a) และ (b) ตามลำดับ โครงสร้างพบเพียงรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แสดง 2θ ที่ตำแหน่ง 25.3 องศา และลักษณะกราฟก่อนข้างแหลม ดังรูปที่ 4.10 (b) ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีความเป็นผลึกสูง เนื่องจากแผ่นวัสดุยังคงมีจำนวนหลายชั้น เพราะโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เป็นสารออกซิเดชันแทรกเข้าไประหว่างชั้นกราฟไฟต์ได้ไม่ตึ้นัก จึงทำให้แผ่นกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีจำนวนหลายชั้น เมื่อวิเคราะห์การ

เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จึงแสดงความเป็นผลึกสูง ในขณะที่การรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกจะทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นั้นไม่พบกราฟีนออกไซด์ที่ 2 θ ที่ตำแหน่ง 10.8 องศา ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยต่างๆ พบว่าโครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และกราฟไฟต์จะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ โครงสร้างจะประกอบไปด้วยอะตอมคาร์บอนจับกันเป็นรวงผึ้งซ้อนทับกันจำนวนหลายชั้น ซึ่งโครงสร้างรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์จะมีจำนวนชั้นน้อยกว่ากราฟไฟต์มาก ในขณะที่กราฟีนออกไซด์จะมีหมู่ฟังก์ชันเกาะบนโครงสร้าง ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทำให้ทั้งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และกราฟไฟต์จะแสดง 2 θ ที่ตำแหน่งเดียวกัน ในขณะที่กราฟีนออกไซด์จะแสดงตำแหน่ง 2 θ ที่แตกต่างออกไป [49, 50, 52] ซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงสามารถวิเคราะห์ประสิทธิภาพการรีดิวซ์ได้อย่างคร่าวๆ ร่วมกับการศึกษาด้วยเทคนิคอื่นๆ ต่อไป

ตารางที่ 4.4 สมบัติต่างๆ ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลังจากรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิก

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



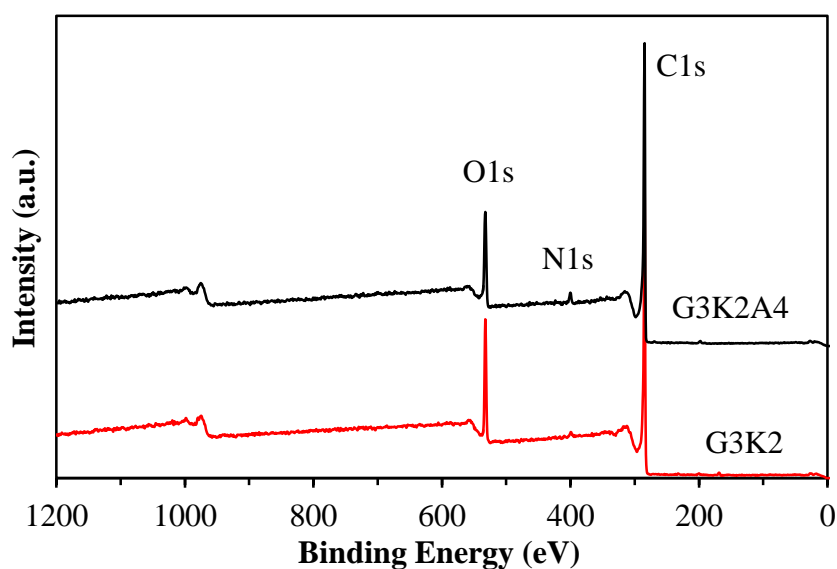
รูปที่ 4.10 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย โฟแทสเซียมเปอร์แมงกานะตปริมาณแตกต่างกัน คือ 0.02, 0.06 และ 0.07 โมล แล้ว รีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น (a) 2 และ (b) 4 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

4.3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการรีดิวซ์ด้วย XPS

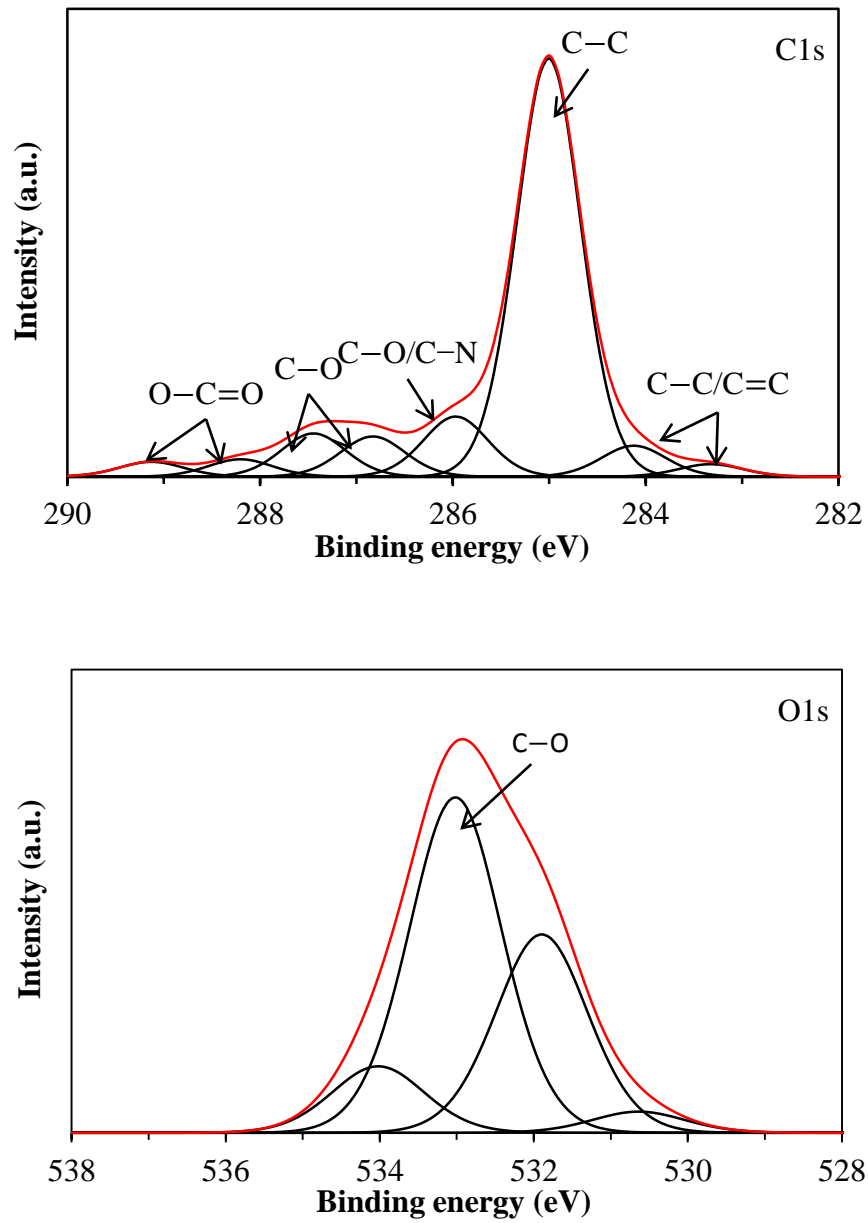
เทคนิค XPS ศึกษาโครงสร้างและประสิทธิภาพการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก แสดงดังรูปที่ 4.11, 4.12 และ 4.13 พบว่ากรดแอสคอร์บิกมีประสิทธิภาพกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ในระดับหนึ่ง บนโครงสร้างยังคงพบอะตอมออกซิเจนหลงเหลืออยู่ และการรีดิวซ์ทำให้อัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นกรดรีดิวซ์อัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนยังคงมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ก่อนและหลังรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกมีผลการทดสอบ XPS คล้ายกัน คือ แสดงตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะกับออกซิเจนและแสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของ C1s ตั้งแต่ 282-290 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ตำแหน่งดังตารางที่ 4.4 และตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของ N1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 399.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 286.0 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงถึงพันธะ C—N ดังรูปที่ 4.13 โครงสร้างชนิดนี้อาจเกิดจากกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชันที่มีการใช้โซเดียมไนเตรตและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เมื่อคำนวณอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่ากราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแตกต่างกัน คือ 0.02 และ 0.07 โมล มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนประมาณ 2.40:1 หลังจากผ่านกระบวนการรีดักชันทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล รีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์ มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนสูงถึง 8.15:1 เมื่อใช้กรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนใกล้เคียงกันที่ 7.95:1 ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล รีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์ มีอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนต่ำที่สุด การบวนการรีดิวซ์เป็นปฏิกิริยากำจัดหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนแผ่นวัสดุ หมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อีพอกไซด์ หมู่คาร์บอนิล และหมู่คาร์บอกซิล เป็นต้น จะประกอบไปด้วยอะตอมออกซิเจนจำนวนมาก เมื่อกราฟีนออกไซด์เกิดปฏิกิริยากับกรดแอสคอร์บิกจะไปทำลายพันธะระหว่างหมู่ฟังก์ชันกับแผ่นวัสดุเพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ ทำให้การวิเคราะห์ XPS จึงพบอัตราส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยการรีดักชันกราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิกพบว่ามีสัดส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนสูงกว่างานวิจัยนี้และสูงถึง 12.0:1 [53] ที่เป็นเช่นนี้เพราะหลังจากกระบวนการรีดักชันในงานวิจัยนี้บนแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ยังคงหลงเหลือหมู่ฟังก์ชันเกาะบนแผ่น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการสารรีดักชัน คือ กรดแอสคอร์บิกมีความเข้มข้นไม่เพียงพอที่จะทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด ในขณะที่การเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยโดยไม่ผ่านการอบให้แห้งภายใต้สุญญากาศ หรือบรรยากาศก๊าซเฉื่อยก็เป็นสาเหตุให้หนึ่งที่ทำให้หมู่ฟังก์ชันไม่ถูกกำจัดออกไปด้วยความร้อนหลังจากทำปฏิกิริยากับกรดแอสคอร์บิก [51]

ตารางที่ 4.5 ข้อมูล XPS ของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

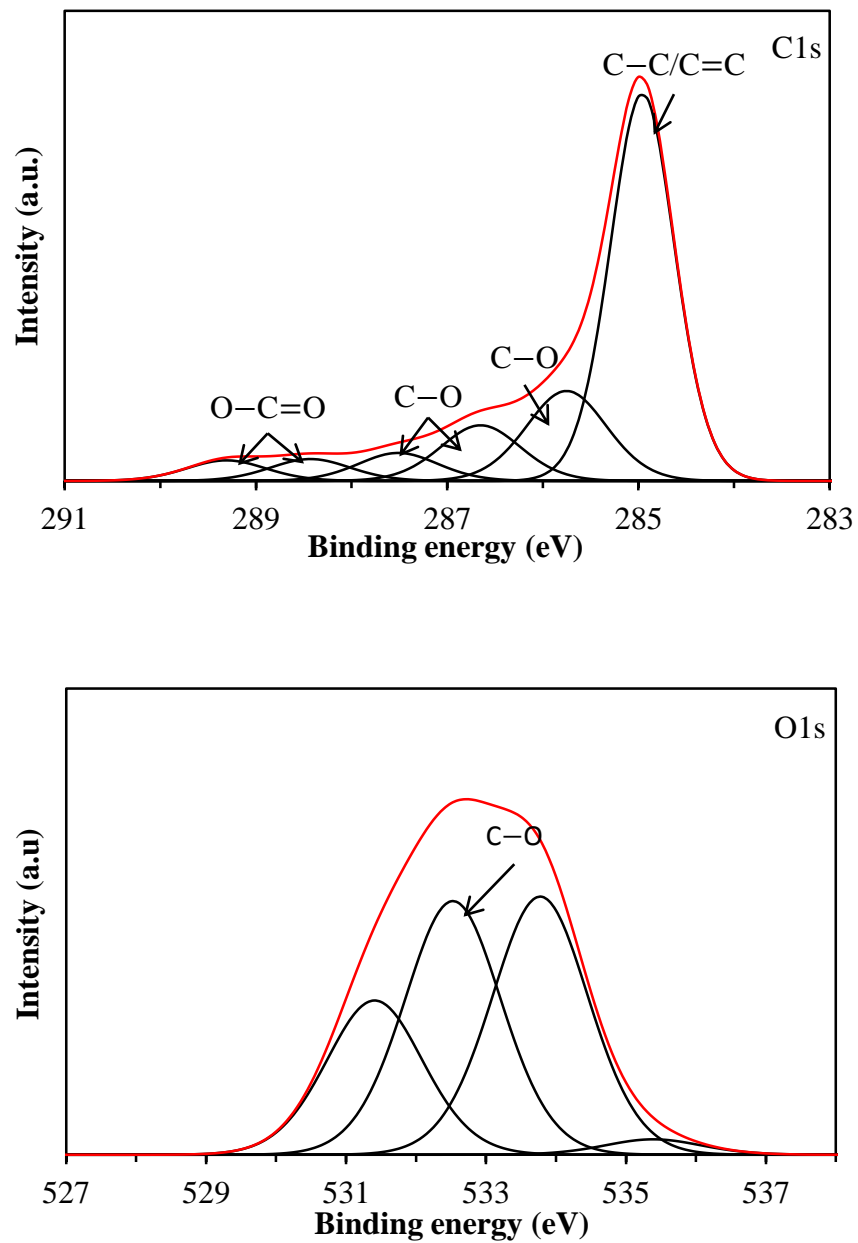
Peak	Binding Energy (eV)	Bond	Ref.
C1s	283.4, 284.2 และ 285.0	C—C และ C=C	[54, 93]
C1s	286.0, 286.6 และ 287.0	C—O (epoxy, hydroxyl groups), C—N	[54, 93, 94]
C1s	288.5 และ 289.2	C=O (cabony groups)	[93, 94]
N1s	399.5	C—N	[93]



รูปที่ 4.11 เทคนิค XPS เปรียบเทียบโครงสร้างกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์



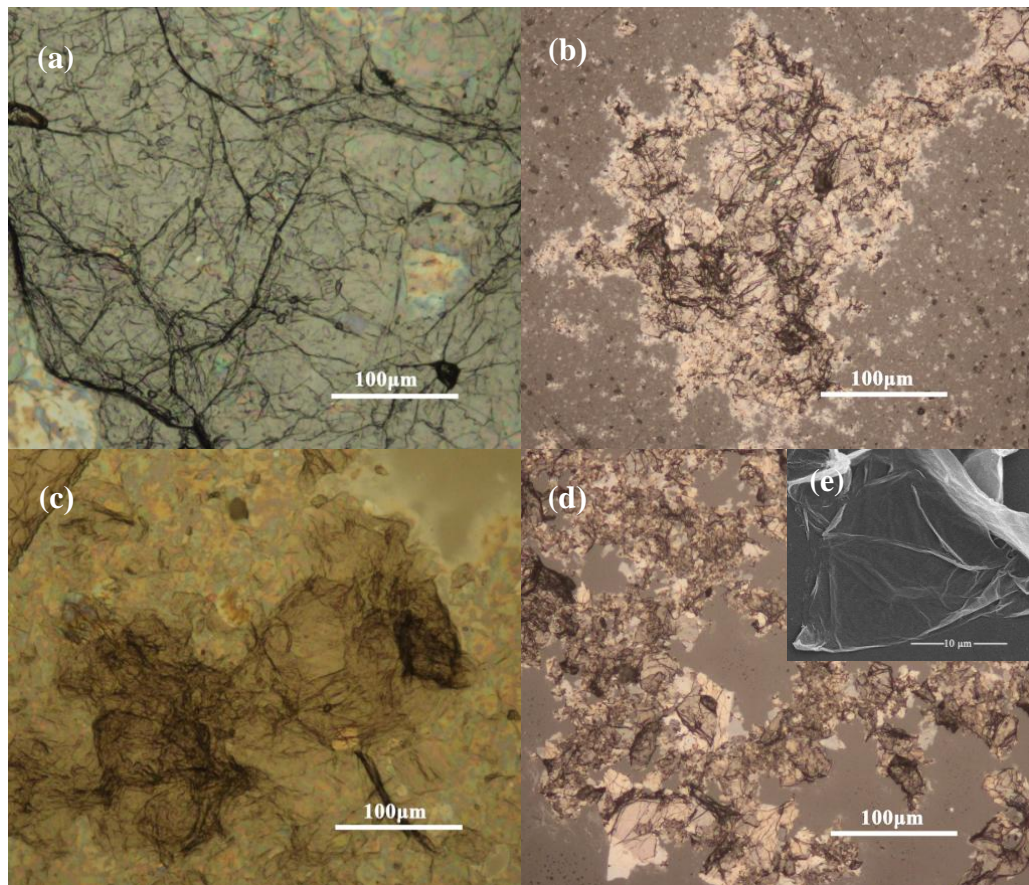
รูปที่ 4.12 เทคนิค XPS วิเคราะห์พลังงานยึดเหนี่ยว C1s และ O1s ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 4.13 เทคนิค XPS วิเคราะห์พลังงานยึดเหนี่ยว C1s และ O1s ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์

4.3.3 การศึกษาโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่า ภาพกราฟีนออกไซด์จากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงมีลักษณะแผ่นสีน้ำตาลดำที่มีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณสารออกซิเดชันจะทำให้แผ่นกราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดลดลง หลังการรีดักชันด้วยกรดแอสคอร์บิก พบว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำและเกาะกันเป็นก้อน เมื่อศึกษารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 4.14 (e) พบว่าแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ขนาดใหญ่จะเกิดการพับตัวบริเวณขอบของแผ่น



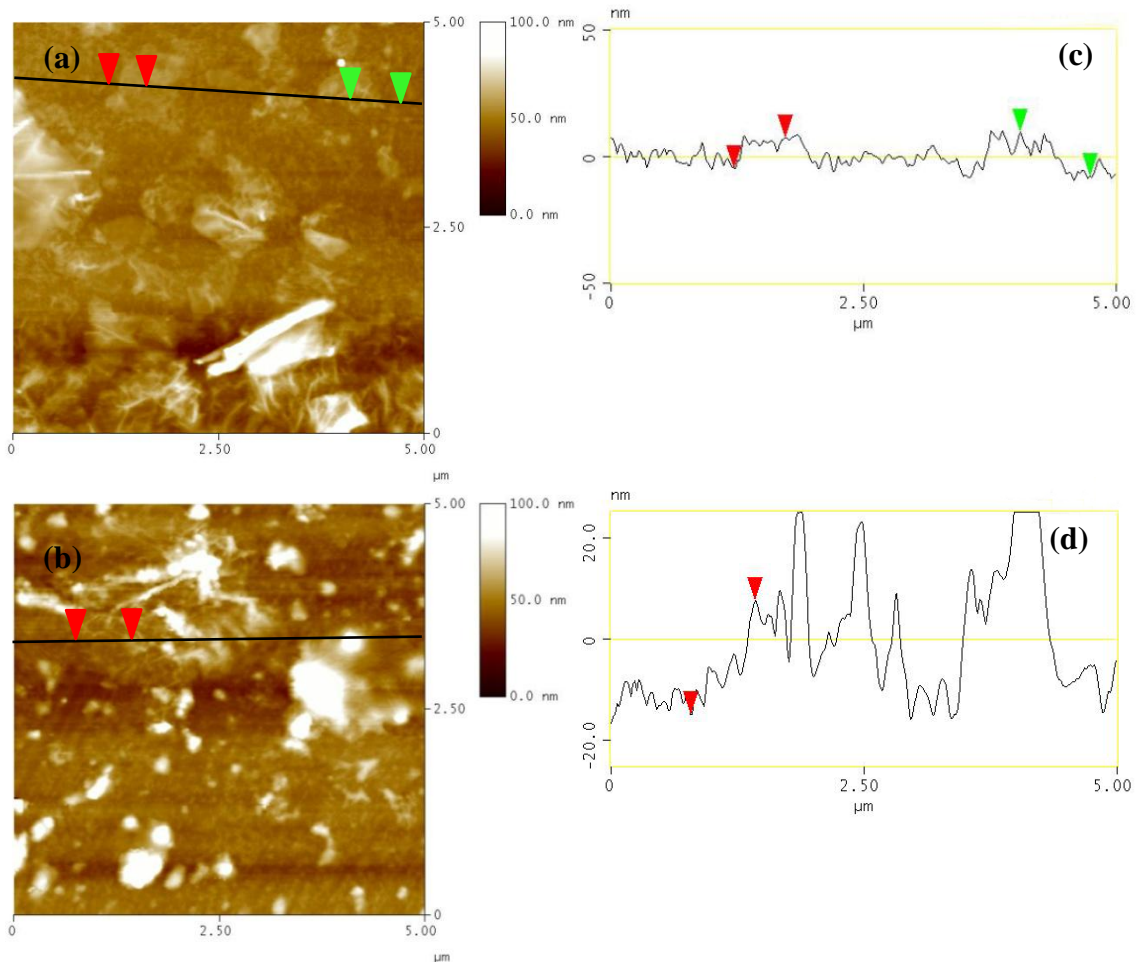
รูปที่ 4.14 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของกราฟีนออกไซด์สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (a) 0.02 โมล (b) แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ และสังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (c) 0.07 โมล (d) แล้วรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ และ (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่รีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายของ (a) เกล็ดกราไฟต์ (b) กราฟีนออกไซด์ และ (c) ไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ถูกทำให้กระจายตัวในน้ำความเข้มข้น 5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

1) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM)

การศึกษาลักษณะของไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม แสดงดังรูปที่ 4.16 (a) และ(b) พบว่าปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเพิ่มขึ้นทำให้สังเคราะห์ไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล จะพบแผ่นขนาดเล็กจำนวนมาก ในขณะที่ไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล จะพบแผ่นที่มีขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปะปนกัน และเมื่อทดสอบใช้หัวเข็มลากเป็นเส้นตรงผ่านไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อวิเคราะห์ความหนาของวัสดุ แสดงดังรูปที่ 4.16 (c) และ(d) พบว่าไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล มีความหนามากกว่าสูตรที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล ซึ่งไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีความหนาโดยเฉลี่ยเพียง 12.4 และ 9.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ในขณะที่แผ่นไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่จะมีความหนามากกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งสรุปได้ว่าไรดิวซ์กราฟีนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีจำนวนหลายชั้น เนื่องจากไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีชั้นเดียวหรือจำนวนชั้นน้อยจะมีความหนาเพียง 0.7-1.0 นาโนเมตร [44, 49] ในขณะที่ขนาดไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ลดลงเมื่อปริมาณสารออกซิเดชันเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารออกซิเดชันที่เพิ่มขึ้นจะทำให้แผ่นกราฟีนออกไซด์หลุดลอกและทำลายไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งจะสังเกตเห็นได้จากการศึกษาความสมบูรณ์ของผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี พบว่าไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล มีความสมบูรณ์ผลึกต่ำกว่าไรดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล

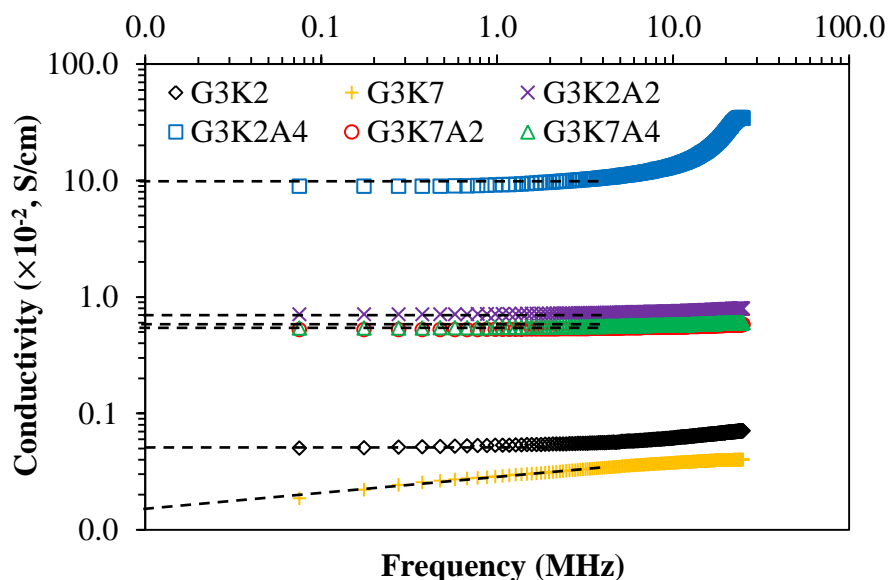


รูปที่ 4.16 ภาพของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่แตกต่างกัน (a) 0.02 โมล และ (b) 0.07 โมล และการวิเคราะห์ความหนาของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยการใช้หัวเข็มกวาดตามแนวยาว (เส้นตรงสีดำ) เพื่อวัดความหนาของแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (c) 0.02 โมล และ (d) 0.07 โมล

4.3.4 อิทธิพลของความเข้มข้นกรดแอสคอร์บิกในการรีดิวซ์ต่อค่าการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยการวัดสภาพการนำไฟฟ้า เพื่าคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ด้วยสมการที่ (3.2) ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.17 พบว่าการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลดลงเมื่อใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น และการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิก ทำให้วัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น หลังจากกระบวนการรีดักชันทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ มีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงสุดถึง 7.90×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ในขณะที่กราฟีนออกไซด์

ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 และ 0.07 โมล ค่าการนำไฟฟ้าเพียง 5.01×10^{-4} และ 1.58×10^{-4} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ตามลำดับ สาเหตุที่กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าสูตรที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.07 โมล เพราะว่าการสังเคราะห์ที่ใช้ปริมาณสารออกซิเดชัน 0.02 โมล ทำให้สังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่เป็นแผ่นขนาดใหญ่ ในขณะที่การใช้สารออกซิเดชัน 0.07 โมล ปริมาณมากเกินไปทำให้กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โครงสร้างเป็นแผ่นขนาดเล็กกว่าเนื่องจากโครงสร้างถูกทำลายด้วยสารออกซิเดชัน แผ่นวัสดุที่มีขนาดเล็กและหุ้มฟังก์ชันที่เกาะบนกราฟีนออกไซด์จะทำให้เกิดรอยต่อระหว่างแต่ละแผ่นซึ่งเป็นตัวขัดขวางการไหลของอิเล็กตรอน การไหลของอิเล็กตรอนจึงไม่ต่อเนื่องทำให้การนำไฟฟ้าลดลง ในขณะที่การรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกเป็นการกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่ขัดขวางการไหลของอิเล็กตรอน ทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น แต่จากการเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ได้จากการรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกในงานวิจัยอื่นๆ พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าสูงถึง 77 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร [53] เป็นผลมาจากการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่มีจำนวนชั้นมากและกระบวนการรีดิวซ์ที่ไม่สามารถกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนแผ่นออกได้หมด ทำให้แผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ ที่มีกระบวนการสังเคราะห์และรีดิวซ์ใกล้เคียงกัน ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ ซึ่งมีการนำไฟฟ้าดีที่สุดเพื่อนำไปเจือวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโพโต-เทอร์โมโครมิกในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.17 ค่าการนำไฟฟ้าของกราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกที่แตกต่างกันวิเคราะห์ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้า (α) และความถี่ทดสอบ (ω)

4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เจือวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์

การเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ให้เปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ ด้วยการเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลงในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม และศึกษาผลของสัดส่วนทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์และสารเจือต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก และสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสม โดยเลือกรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีการนำไฟฟ้าดีที่สุด คือ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และรีดิวซ์ด้วยกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์

4.4.1 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์

1) อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้างของวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้

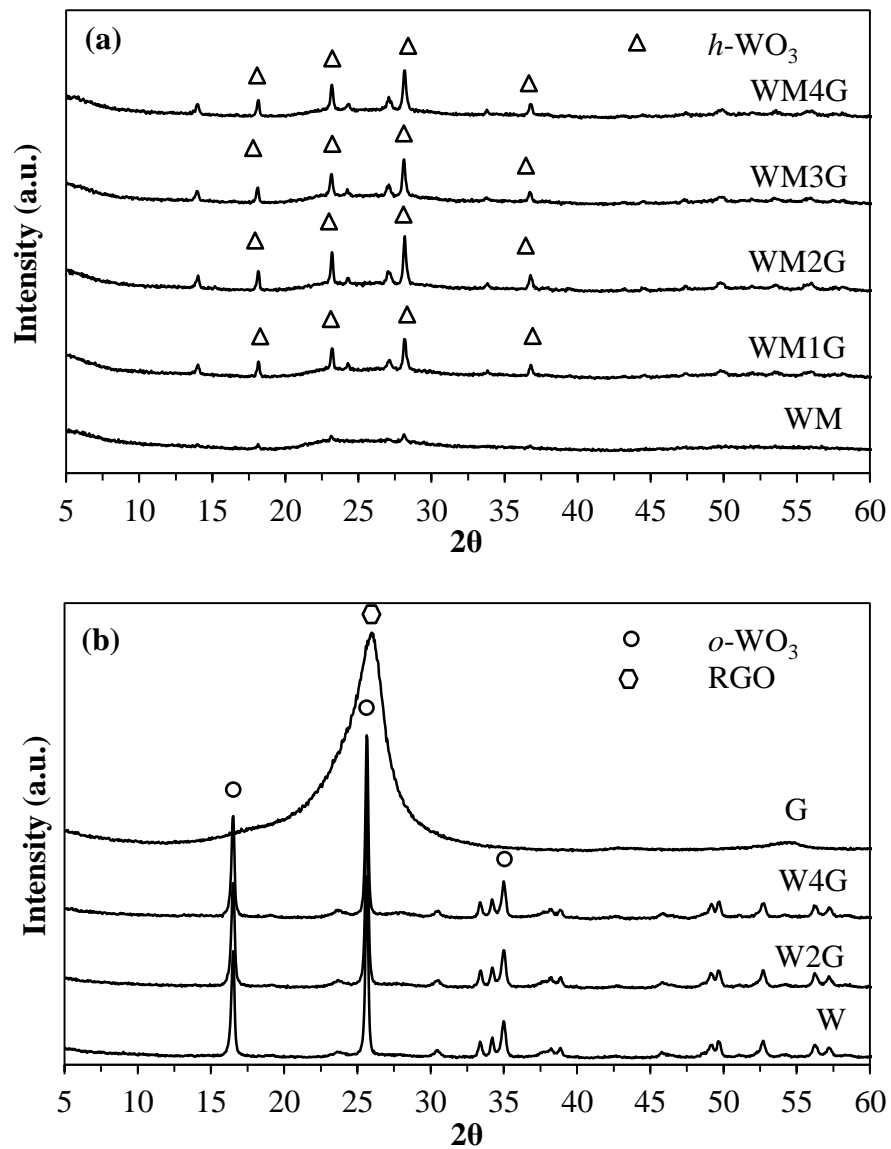
การศึกษาโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในความเข้มข้นที่แตกต่างกัน โครงสร้างของวัสดุผสมวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าการเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในวัสดุผสมทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีโครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอลจะมีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลของทั้งสแตนไดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในส่วนผสมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลสัดส่วนสูงถึง 76.9 เปอร์เซ็นต์ และแสดงตำแหน่ง 2 θ ที่ 14.0, 23.2, 24.2, 27.0, 28.1, 33.8 และ 53.5 องศา [25, 59, 95] ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ไม่เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีโครงสร้างอัญฐานที่มีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลในปริมาณน้อย แสดงดังรูปที่ 4.18 (a) ในขณะที่ทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆ แม้ว่าความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เจือลงไปเพิ่มขึ้น และมีโครงสร้างออร์โทโรมบิกของทั้งสแตนไดรอกไซด์ดังรูปที่ 4.18 (b) แสดงตำแหน่ง 2 θ ที่ 16.5, 25.6, 34.1 และ 34.9 องศา [26, 27] การคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการเชียวเรอร์จากสมการที่ (3.1) และแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า วัสดุผสมมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่ำกว่า 30 ppm มีขนาดผลึกคงที่ 41.6 นาโนเมตร และเมื่อวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ต่ำกว่า 40 ppm มีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นสูงสุด 55.5 นาโนเมตร ในขณะที่

ทั้งสแตนไดร็อกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์เจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm ยังคงมีขนาดผลึกคงที่ 41.4 นาโนเมตร

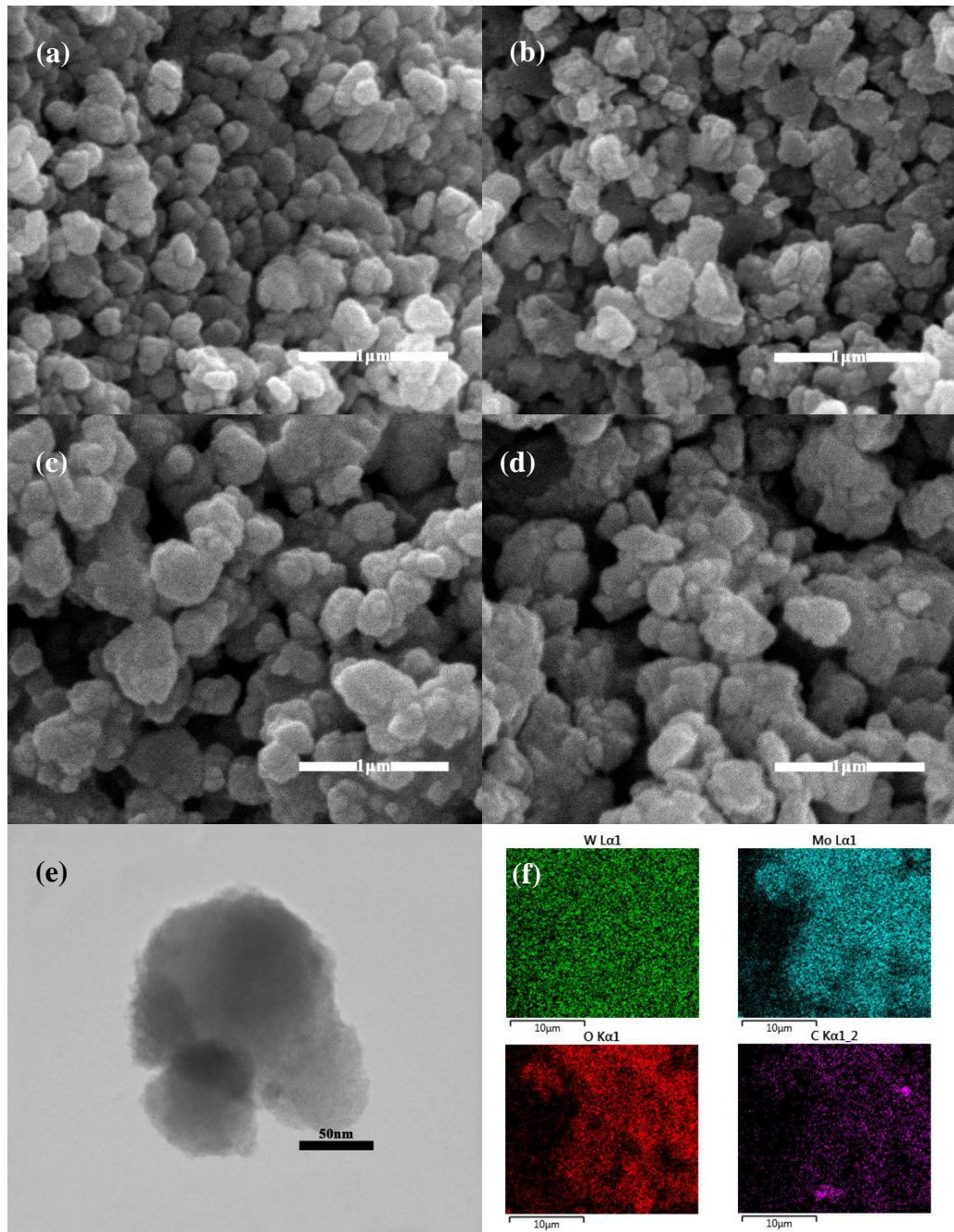
ความแตกต่างของโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกเมื่อเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์เนื่องจากโครงสร้างผลึกของทั้งสแตนไดร็อกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการตกตะกอนจะขึ้นกับไอออนสารตั้งต้น โดยไอออนสารตั้งต้นแตกต่างกันขึ้นกับความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ในงานวิจัยเมื่อละลายทั้งสแตนไดร็อกไซด์ร่วมกับแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตเตตระไฮเดรตด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ทำให้สารละลายมี pH มากกว่า 7.5 จะเกิดไอออนโมโนทังสเตต (Monotungstate ions, WO_4^{2-}) ไอออนชนิดนี้เป็นไอออนตั้งต้นที่จะเติบโตเป็นผลึกออร์โทโรมบิกต่อไปเมื่อทำปฏิกิริยากับไอออนไฮโดรเจนอย่างรวดเร็วในกระบวนการตกตะกอนด้วยกรดไนตริก ในขณะที่การเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งบนแผ่นยังคงหลงเหลือหมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่ลงในส่วนผสมก่อนการตกตะกอน ทำให้หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ดูดซับบนไอออนโมโนทังสเตต และเกิดพันธะระหว่างไอออนกับหมู่ฟังก์ชัน เกิดไอออนพอลิทังสเตตวาย (Polytungstate Y ions, $W_{10}O_{32}^{4-}$) ไอออนชนิดนี้เป็นไอออนตั้งต้นที่จะโตเป็นโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอล [20, 58] ดังนั้นเมื่อตกตะกอนด้วยกรดไนตริกทำให้ไอออนพอลิทังสเตตวายทำปฏิกิริยากับไอออนไฮโดรเจนจากกรดและเติบโตเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอลต่อไป และเมื่อความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นจึงเกิดไอออนพอลิทังสเตตวายเพิ่มขึ้นทำให้โครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้นด้วย ขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์เนื่องจากวัสดุผสมมีโครงสร้างผลึกแตกต่างกันทำให้วัสดุผสมมีขนาดผลึกแตกต่างกัน

2) ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 4.19 (a) ถึงรูปที่ 4.19 (d) พบว่าอนุภาควัสดุผสมและวัสดุผสมเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ทั้งหมดมีลักษณะอนุภาคที่เหมือนกัน คือ อนุภาครูปทรงไม่แน่นอนและเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ เมื่อเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลงในส่วนผสมมากขึ้นทำให้อ่อนอนุภาควัสดุผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งภาพถ่ายวัสดุผสมทั้งสแตนไดร็อกไซด์-โมลิบดินัมไดร็อกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 4.19 (e) พบว่าวัสดุผสมมีขนาดอนุภาคประมาณ 150 นาโนเมตร ในขณะที่ไม่สามารถแยกได้ว่าอนุภาคนี้เป็นอนุภาคของทั้งสแตนไดร็อกไซด์ โมลิบดินัมไดร็อกไซด์ หรือรีดิวซ์กราฟีนที่มีในระบบได้ ดังนั้นจึงใช้เทคนิค EDX เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุในวัสดุผสมเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.19 (f) พบว่าอนุภาคหนึ่งจะมีอะตอมธาตุทั้งสแตน โมลิบดินัม คาร์บอน และออกซิเจนมีการกระจายตัวทั่วทั้งอนุภาค



รูปที่ 4.18 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และ (b) ทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm

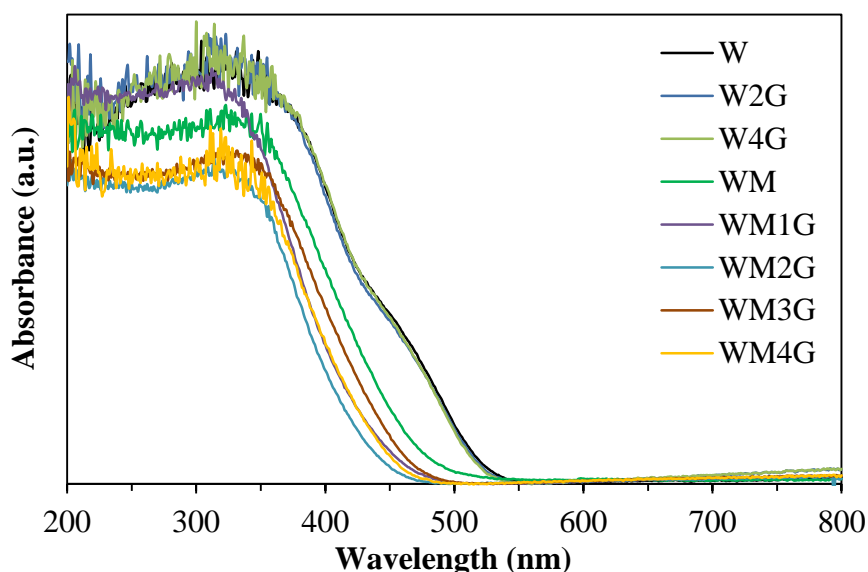


รูปที่ 4.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ คือ (c) 20 และ (d) 40 ppm (e) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ (f) EDX วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm

4.4.2 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางแสงของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

1) อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสม

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิชิ-เปิลสเปกโทรสโกปี แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดมีสมบัติการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นและแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ ซึ่งเมื่อวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้นจะทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลง โดยวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 475 นาโนเมตร เมื่อเติมสารเจือเพิ่มขึ้นในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นต่ำที่สุดและต่ำกว่า 450 นาโนเมตร ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm วัสดุจะมีการดูดกลืนแสงค่อนข้างคงที่ ณ ช่วงความยาวคลื่นต่ำกว่า 550 นาโนเมตร สาเหตุที่วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้ลดลงเป็นผลมาจากสีของวัสดุผสมที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีสีขาวและเปลี่ยนเป็นสีเทาเมื่อวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีสีดำ และเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้น ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีสีเหลืองเข้มขึ้น การที่วัสดุผสมมีสีแตกต่างกันนี้ทำให้วัสดุผสมมีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างไปจากเดิม โดยวัสดุผสมที่มีสีเหลืองจะสะท้อนแสงสีเหลืองเข้าสู่ตาและดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่นอื่นๆ ไว้ ทำให้เรามองเห็นวัสดุเป็นสีเหลือง ในขณะที่วัสดุสีขาวจะการสะท้อนแสงช่วงที่มองเห็นได้ดีทำให้มองเห็นวัสดุเป็นสีขาว ส่วนวัสดุสีเทานั้นเกิดจากการที่วัสดุดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้เกือบทั้งหมดและสะท้อนแสงบางส่วนเข้าสู่ตาทำให้มองเห็นวัสดุเป็นสีเทา [88]



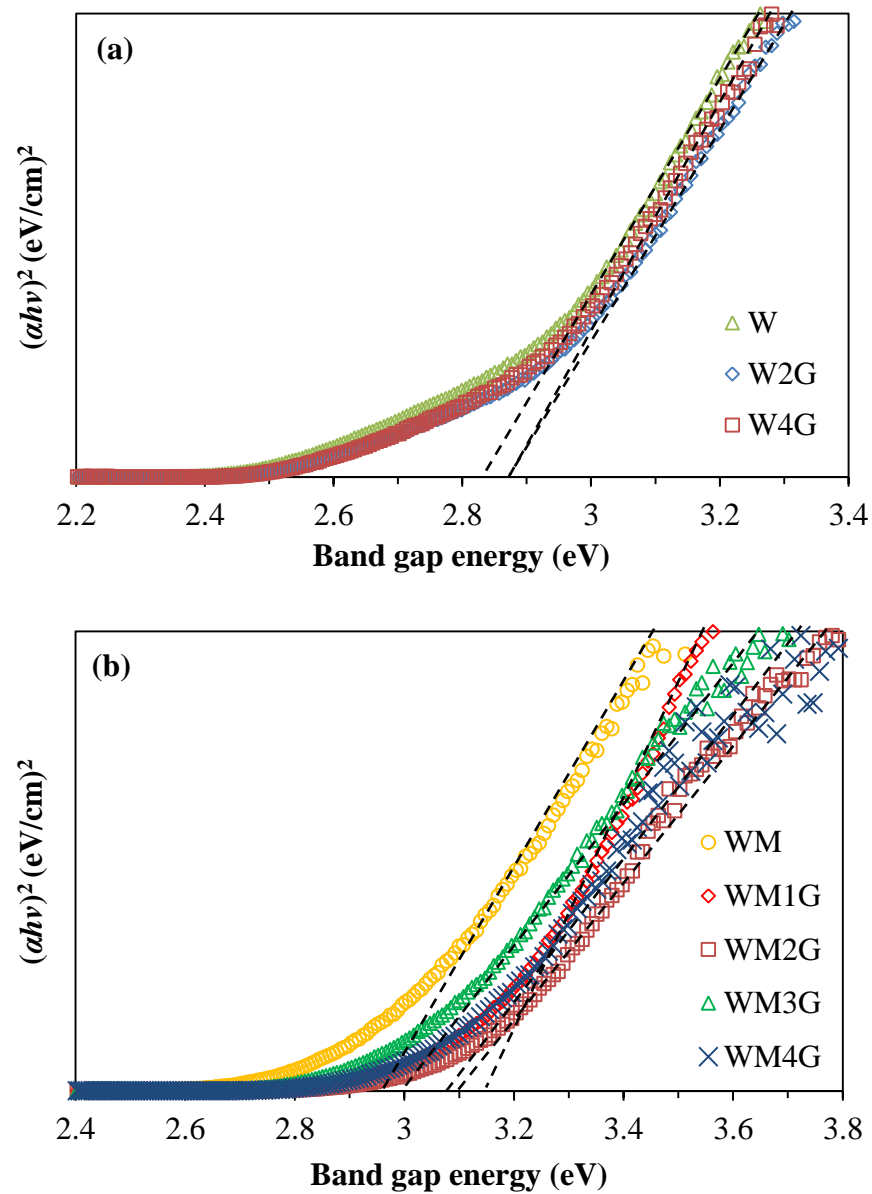
รูปที่ 4.20 ค่าการดูดกลืนแสง ณ ความยาวคลื่นต่างๆ ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm

2) อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อค่าแถบช่องว่างพลังงานและช่องว่างภายในผลึกของวัสดุผสม

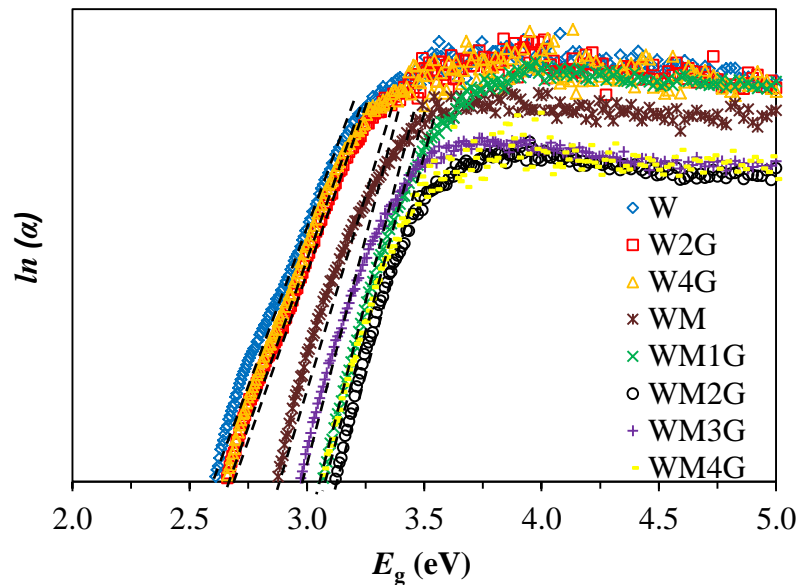
การศึกษาแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุผสมซึ่งบ่งบอกถึงพลังงานแสงที่ใช้กระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปสู่แถบการนำเพื่อเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสีด้วยแสง ดังนั้นแถบช่องว่างพลังงานคำนวณได้จากการดูดกลืนแสงของวัสดุผสมด้วยสมการที่ 3.3 แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.21 ซึ่งจากการวิเคราะห์แถบช่องว่างพลังงานทั้งหมดของวัสดุผสม พบว่าเมื่อผสมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์หรือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในส่วนผสมทำให้วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นและเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มขึ้นทำให้แถบช่องว่างพลังงานค่อยๆ ลดลง โดยวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะมีค่าแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วงระหว่าง 3.05-3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 10 ppm มีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นสูงสุด 3.15 อิเล็กตรอนโวลต์ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีแถบช่องว่างพลังงาน 2.95 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นจากเดิมเล็กน้อยเพียง 2.85 อิเล็กตรอนโวลต์ แถบช่องว่างพลังงานที่เพิ่มขึ้นนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมจะต้องใช้แสงที่มีพลังงานมากขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกเพื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงสี ดังนั้นวัสดุผสมต้องถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีพลังงานสูง

การคำนวณปริมาณช่องว่างภายในโครงสร้างจากการดูคลื่นแสงด้วยสมการที่ 3.4 แสดงดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.22 พบว่าโมลิบดีนัมไตรออกไซด์หรือเจอร์เมเนียมออกไซด์ที่ผสมในส่วนผสมทำให้วัสดุผสมมีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มสูงสุดถึง 2.43 และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีปริมาณช่องว่างในผลึก 2.39 ในขณะที่ทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์เจอร์เมเนียมออกไซด์ 20 ppm มีปริมาณช่องว่างในผลึกเพียง 1.70 และ 1.9

แถบช่องว่างพลังงานและปริมาณช่องว่างในผลึกเพิ่มขึ้นเกิดขึ้นการเติมโมลิบดีนัมไตรออกไซด์และเจอร์เมเนียมออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งโมลิบดีนัมไตรออกไซด์ทำให้โครงสร้างวัสดุผสมเปลี่ยนแปลงจากออร์โทโรมบิกเป็นโครงสร้างเฮกซะโกนอล และเมื่อสัดส่วนโมลิบดีนัมไตรออกไซด์เพิ่มสูงถึง 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างอัญฐานที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลสัดส่วนเล็กน้อย ในขณะที่การเจอร์เมเนียมออกไซด์ทำให้โครงสร้างวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์เมเนียมออกไซด์มีสัดส่วนโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างชนิดนี้พบว่าโครงสร้างเกิดจากอะตอมออกซิเจนจัดเรียงตัวเป็นรูป 6 เหลี่ยม เกิดช่องว่างในผลึกเป็นจำนวนและโครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวมากกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก ในขณะที่โครงสร้างอัญฐานก็มีความไม่เป็นระเบียบสูงและเกิดอะตอมออกซิเจนหายไป ส่งผลให้วัสดุผสมที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลและอัญฐานมีแถบช่องว่างพลังงานกว้างขึ้นเพราะโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบนี้ทำให้แถบเวเลนส์ คือ W5d หรือ Mo5d กับแถบการนำ คือ O2p ห่างกันมากขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างทั้ง 2 ชนิดมีแถบช่องว่างพลังงานสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกันโครงสร้างทั้ง 2 ชนิดมีช่องว่างผลึกจำนวนมากจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างและอะตอมออกซิเจนหายไปเมื่อคำนวณปริมาณช่องว่างในผลึกจึงสูงกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก [10, 11, 35, 59, 89]



รูปที่ 4.21 แถบช่องว่างพลังงาน (อิเล็กทรอนิกส์โวลต์) ของวัสดุผสม (a) ทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรเนียม กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 20 และ 40 ppm และ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจอร์เรเนียมกราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm



รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ E (อิเล็กตรอนโวลต์) วิเคราะห์ปริมาณช่องว่างภายในโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมกราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 ขนาดผลึก แถบช่องว่างพลังงาน ช่องว่างผลึก และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม

Powder	RGO (ppm)	h -WO ₃ (%)	Crystallite size (nm)	Band gap (eV)	Defect (E_0)	Conductivity ($\times 10^{-6}$ S/cm)
W	-	-	41.4	2.83	1.70	2.24
W2G	20	-	41.4	2.85	1.90	1.41
W4G	40	-	41.4	2.85	1.77	4.47
WM	-	-	-	2.95	2.39	1.26
WM1G	10	78.4	41.6	3.15	2.25	2.00
WM2G	20	76.9	41.6	3.10	2.43	3.16
WM3G	30	72.4	41.6	3.05	2.19	4.47
WM4G	40	78.5	55.5	3.10	2.10	3.55

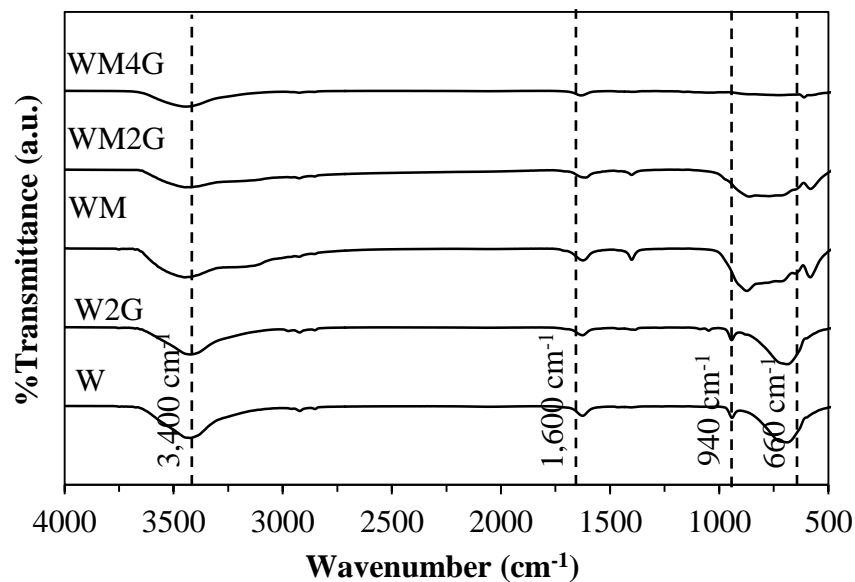
3) อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์และส่วนประกอบภายในผลึกของวัสดุผสม

การศึกษาโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ภายในโครงสร้างของวัสดุผสมด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าวัสดุผสมทั้งหมดปรากฏที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1,600 และ 3,400 ต่อเซนติเมตร บ่งบอกถึงการยืดและการสั่นแบบงอ (stretching and bending) ของหมู่ไฮดรอกซิลที่มีอยู่ในโมเลกุลน้ำ ในขณะที่ตำแหน่งเลขคลื่น 940 และ 660 ต่อเซนติเมตร แสดงการสั่นของพันธะ $\nu(\text{W}-\text{O})$ และ $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของวัสดุผสมทั้งหมดแล้ว พบว่าที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 660 ต่อเซนติเมตร ที่บ่งบอกถึงระดับของปฏิกิริยาการเติมน้ำในโมเลกุล (Degree of hydration) [31] เมื่อเปรียบเทียบวัสดุผสมทั้งหมด พบว่าในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm จะมีความเข้มข้นกราฟีนที่เลขคลื่นดังกล่าวต่ำกว่าวัสดุผสมอื่นๆ นั่นคือ วัสดุผสมทั้งสองนี้มีปริมาณโมเลกุลน้ำในโครงสร้างมากกว่าทั้งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้นอื่นๆ ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลและอัฐฐานที่มีช่องว่างจำนวนมากเมื่อเทียบกับวัสดุผสมอื่นๆ ดังตารางที่ 4.6 และมีช่องว่างในโครงสร้างสูงถึง 2.39 และ 2.43 ทำให้สามารถบรรจุโมเลกุลน้ำได้ปริมาณมากขึ้นด้วย ซึ่งโมเลกุลน้ำที่มีอยู่ในโครงสร้างเหล่านี้จะเป็นสารให้พتونซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยากับหลุมอิเล็กทรอนิกส์ ไอออนชนิดนี้จะเข้าไปแทรกในช่องว่างผลึกเกิดไฮโดรเจนบรอนซ์เพื่อทำให้วัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินในปฏิกิริยาโฟโตโครมิกดังสมการที่ (2.8)

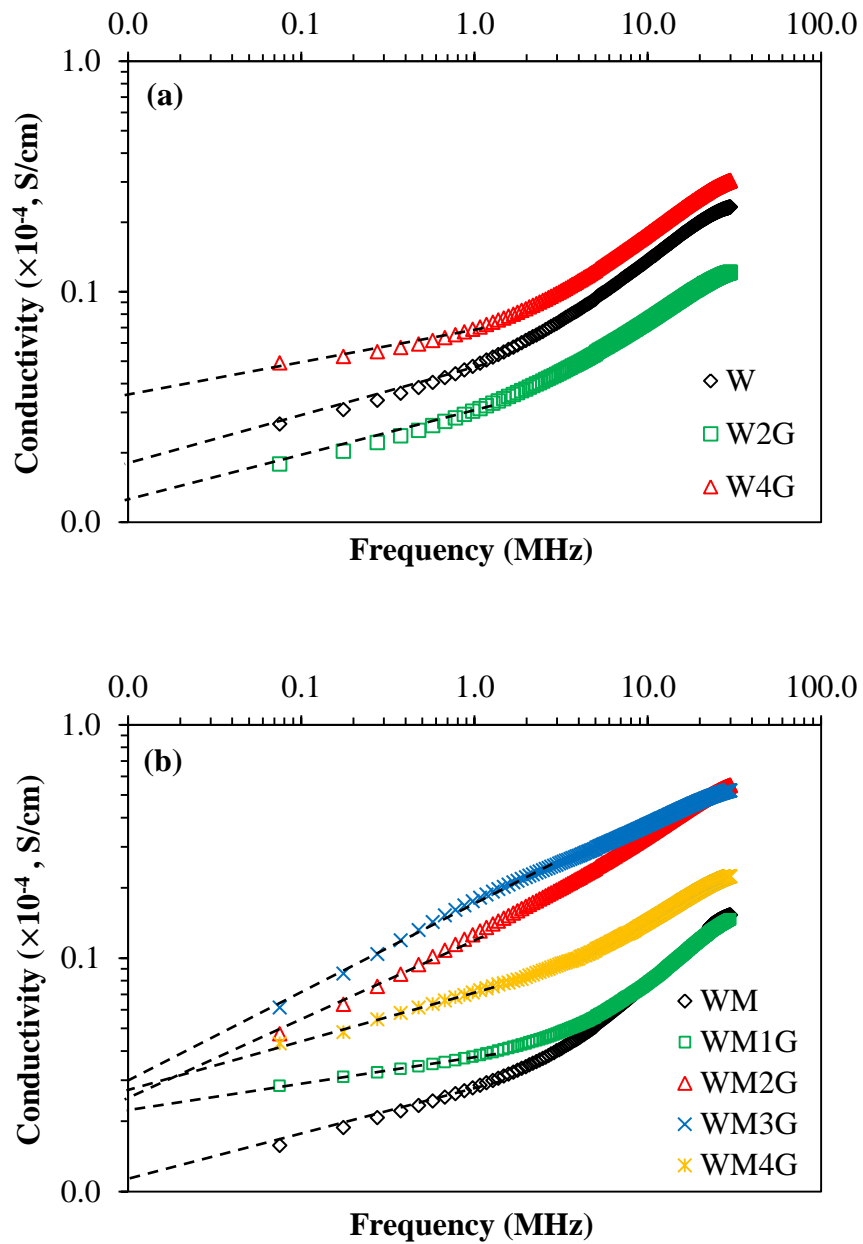
4.4.3 อิทธิพลของความเข้มข้นรีดิวิซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

การวิเคราะห์สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมด้วยเครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้าและคำนวณค่าการนำไฟฟ้าด้วยสมการที่ (3.2) ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.5 พบว่าวัสดุผสมจะมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์และเมื่อความเข้มข้นสารเจอร์ดิวิซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นทำให้วัสดุผสมมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม

ทั้งหมด วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ในทุกความเข้มข้น ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 30 ppm มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดถึง 4.47×10^{-6} ซีเมนตต่อ เซนติเมตร ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากการเจือรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและนำไฟฟ้าได้สูงกว่าวัสดุผสม ทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วย เพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมให้สูงขึ้น วัสดุการนำไฟฟ้าสูงขึ้นช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสีได้ ดีขึ้นเพราะรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์ระหว่างอนุภาคได้ดีขึ้นด้วย



รูปที่ 4.23 เทคนิค FT-IR เปรียบเทียบโครงสร้างวัสดุผสมที่เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น แตกต่างกัน

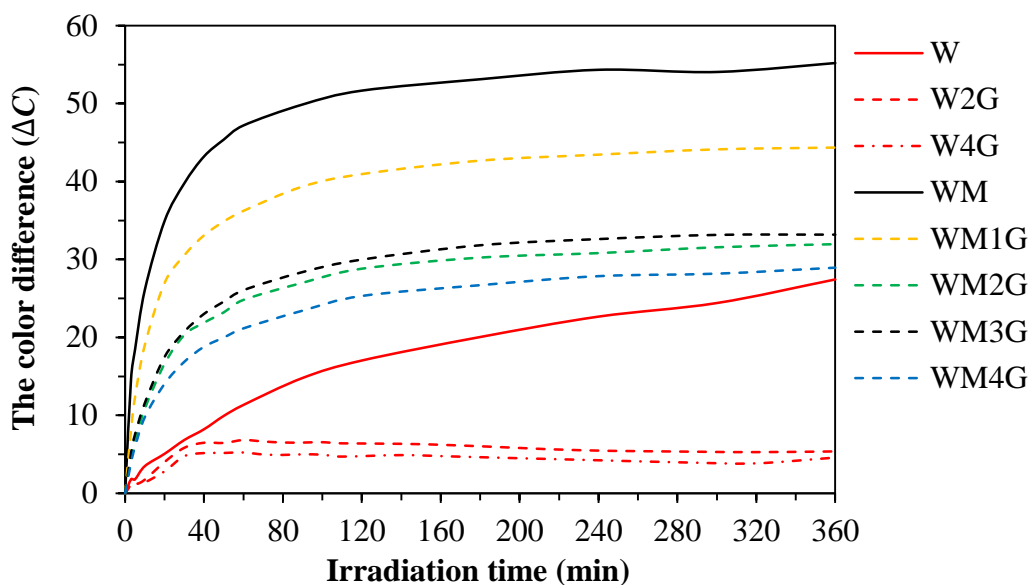


รูปที่ 4.24 ค่าการนำไฟฟ้าของ (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ และทั้งสแตนไดรออกไซด์เจ็อร์ดีวซ์กราไฟท์ออกไซด์ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจ็อร์ดีวซ์กราไฟท์ออกไซด์

4.4.4 อิทธิพลของความเข้มข้นสารเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

การศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ ด้วยการทดสอบเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที การเปลี่ยนแปลงสีคำนวณจากความแตกต่างสีระหว่างการฉายแสงจากสมการที่ (3.5) ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.25 พบว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์เปลี่ยนสีเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งสังเกตเห็นสีที่เปลี่ยนไปได้อย่างชัดเจนเมื่อฉายแสงไปแล้ว 10 นาที และการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่หลังจากฉายแสงไปแล้ว 100 นาที ในขณะที่การเติมเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง ซึ่งวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการเปลี่ยนแปลงสีสูงสุดถึง 49.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ 0, 10, 20, 30 และ 40 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสีลดลงเหลือเพียง 44.3, 33.2, 31.9 และ 28.9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีเล็กน้อยเพียง 27.4 เปอร์เซ็นต์ ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 และ 40 ppm ทำให้การเปลี่ยนแปลงสีลดลงและลดลงเหลือเพียง 6.1 เปอร์เซ็นต์ และ 4.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สาเหตุที่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำให้วัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง เนื่องจากเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ผสมลงไปนั้นจะทำให้วัสดุผสมมีสีที่เข้มขึ้น เช่น วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์เปลี่ยนไปจากสีขาวเป็นสีเทา เมื่อวัดสีระหว่างการฉายแสง วัสดุผสมเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งเปลี่ยนสีจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มทำให้ค่าวัดได้มีความแตกต่างน้อยกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์เปลี่ยนสีจากสีขาวไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม และเมื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงสีทำให้วัสดุผสมเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีน้อยกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ ในขณะที่เมื่อวัสดุผสมเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์จะส่งผลให้วัสดุผสมนั้นมีแถบช่องว่างพลังงานที่เพิ่มขึ้น เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีในวัสดุผสมที่มีแถบช่องว่างพลังงานแตกต่างกัน คือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีแถบช่องว่างพลังงานต่ำกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ คือ 2.95 และ 3.10 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเกิดการเปลี่ยนแปลงสีมากกว่าเพราะใช้พลังงานกระตุ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนไปสู่แถบการนำน้อยกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งเมื่อเจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้วัสดุผสมมีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น จึงต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากขึ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนไปสู่แถบการนำ ดังนั้นส่งผลให้วัสดุผสมที่เจอร์มิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงนั้นมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง

สาเหตุที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีที่ดีกว่าวัสดุผสมอื่นๆ เกิดจากวัสดุผสมนี้มีโครงสร้างที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโฟโต-เทอร์โมโครมิก คือ โครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอล และโครงสร้างเฮกซะโกนอลตามลำดับ ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือลงไปนั้นช่วยสังเคราะห์วัสดุผสมที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น โครงสร้างชนิดนี้มีความไม่สมบูรณ์ในผลึกและช่องว่างภายในโครงสร้างมากกว่าโครงสร้างออร์โทโรมบิก ซึ่งช่องว่างเหล่านี้ภายในเติมไปด้วยโมเลกุลน้ำจำนวนมาก โมเลกุลน้ำเหล่านี้เป็นแหล่งให้ออกซิเจนไฮโดรเจนสำหรับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนบรอนซ์ในกระบวนการเปลี่ยนสี ในขณะที่โครงสร้างอัญฐานมีความไม่เป็นระเบียบสูง เนื่องจากอะตอมออกซิเจนหายไปเกิดช่องว่างในโครงสร้างซึ่งเป็นส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยา ทำให้วัสดุผสมมีพลังงานชั้นเฟอร์มิลดลงส่งผลให้กระบวนการเปลี่ยนสีใช้พลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนลดลง เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีระบบวัสดุผสม คือ ทั้งสแตนไดรอกไซด์และโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ การกระตุ้นด้วยแสงจะทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุทั้งสองถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำแสดงดังรูปที่ 2.14 แต่เนื่องจากทั้งสแตนไดรอกไซด์มีแถบการนำสูงกว่าแถบการนำของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ ทำให้ในระบบวันสุผสมนี้ทั้งสแตนไดรอกไซด์จึงเป็นตัวให้อิเล็กตรอนแก่โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ในระบบอีกด้วย [38] ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยได้รายงานว่ารระบบวัสดุผสมนี้มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีสูงกว่าระบบสารเดี่ยว ซึ่งผลการทดลองนี้ในระบบวัสดุผสมแสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีดีสอดคล้องกันกับงานวิจัยดังกล่าว [62] ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือลงในระบบซึ่งวัสดุชนิดนี้จะมีแถบพลังงานเฟอร์มิสูงกว่าแถบการนำของวัสดุผสมและมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีจะช่วยอำนวยความสะดวกให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในวัสดุผสมไหลไปยังรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และไปสู่อนุภาควัสดุผสมอื่นๆ เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคได้ดียิ่งขึ้น [56, 79, 80, 96] ทำให้วัสดุผสมซึ่งมีโครงสร้างชนิดนี้แสดงสมบัติด้านโฟโตโครมิกที่ดีและเกิดการเปลี่ยนสีดีขึ้นจากเดิม

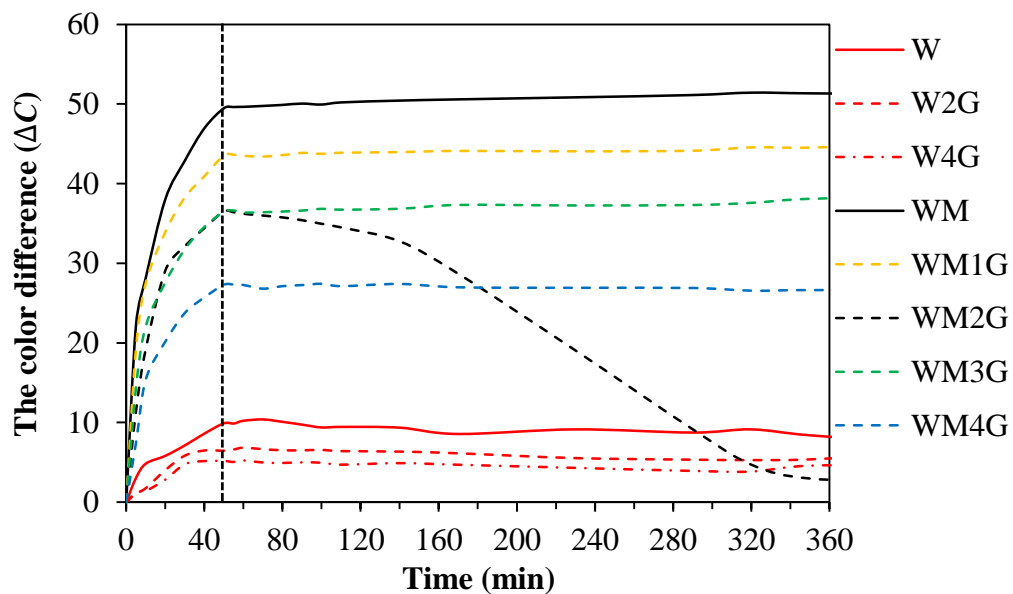


รูปที่ 4.25 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมระหว่างฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที

1) การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืด

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่อเนื่อง 360 นาที พบว่าวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่หลังจากฉายแสงไปแล้ว 100 นาที ดังนั้นการทดสอบการเปลี่ยนสีกลับจึงทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตด้วยเวลาเพียง 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืดเพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงสีขณะฉายแสงและขณะเก็บไว้ในที่มืด ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.26 พบว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที และเปลี่ยนสีกลับเป็นสีขาวเทาหลังจากเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที และอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงสุดถึง 91.8 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่วัสดุผสมที่เปลี่ยนสีดี คือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นอื่นๆ ไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืด แม้ว่า จะเก็บวัสดุผสมนั้นไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง ส่วนวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงสีต่ำ และไม่พบการเปลี่ยนสีกลับใดๆ ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัย พบว่านอกจากรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดีแล้วยังมีสมบัติเป็นตัวเก็บประจุอีก ทำให้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะกักอิเล็กตรอนไว้ปริมาณหนึ่ง เมื่ออิเล็กตรอนในระบบเพิ่มมากขึ้น รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะเกิดการนำไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ไม่ถูกกักไว้และเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น [78] หากปริมาณรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในส่วนผสมสูงจนเกินไปจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกักไว้ที่แผ่นมากกว่าที่จะเคลื่อนที่ไปสู่อนุภาคอื่นๆ แต่ถ้าหากเจือปริมาณน้อยจนเกินไป

จะทำให้อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่ไม่สะดวก ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะต้องมีปริมาณพอดิที่ทำให้อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่ระหว่างอนุภาคได้ดี และไม่ถูกกักไว้ในโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ดังนั้นวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm จึงเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนสีกลับดีขึ้น



รูปที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที่ แล้วเก็บไว้ในที่มืด 360 นาที่

2) การศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพันธะเคมีระหว่างกระบวนการเปลี่ยนสีของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โทโครมิก ทั้งสแตนไดรออกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์

การศึกษาพันธะภายในวัสดุผสมที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โทโครมิก ทดสอบโดยการวัสดุผสมที่มีการเปลี่ยนสีคือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แล้วฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีถาวร แล้วเก็บตัวอย่างก่อนและหลังฉายแสงวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.27 พบว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เกิดการเปลี่ยนแปลงพันธะหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและวัสดุผสมก่อนฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตพบตำแหน่งพันธะที่ระบุว่ามีโครงสร้างเฮกซะโกนอลที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 350 (A), 700 และ 800 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะใน $W^{6+}-O$ และตำแหน่งเลข

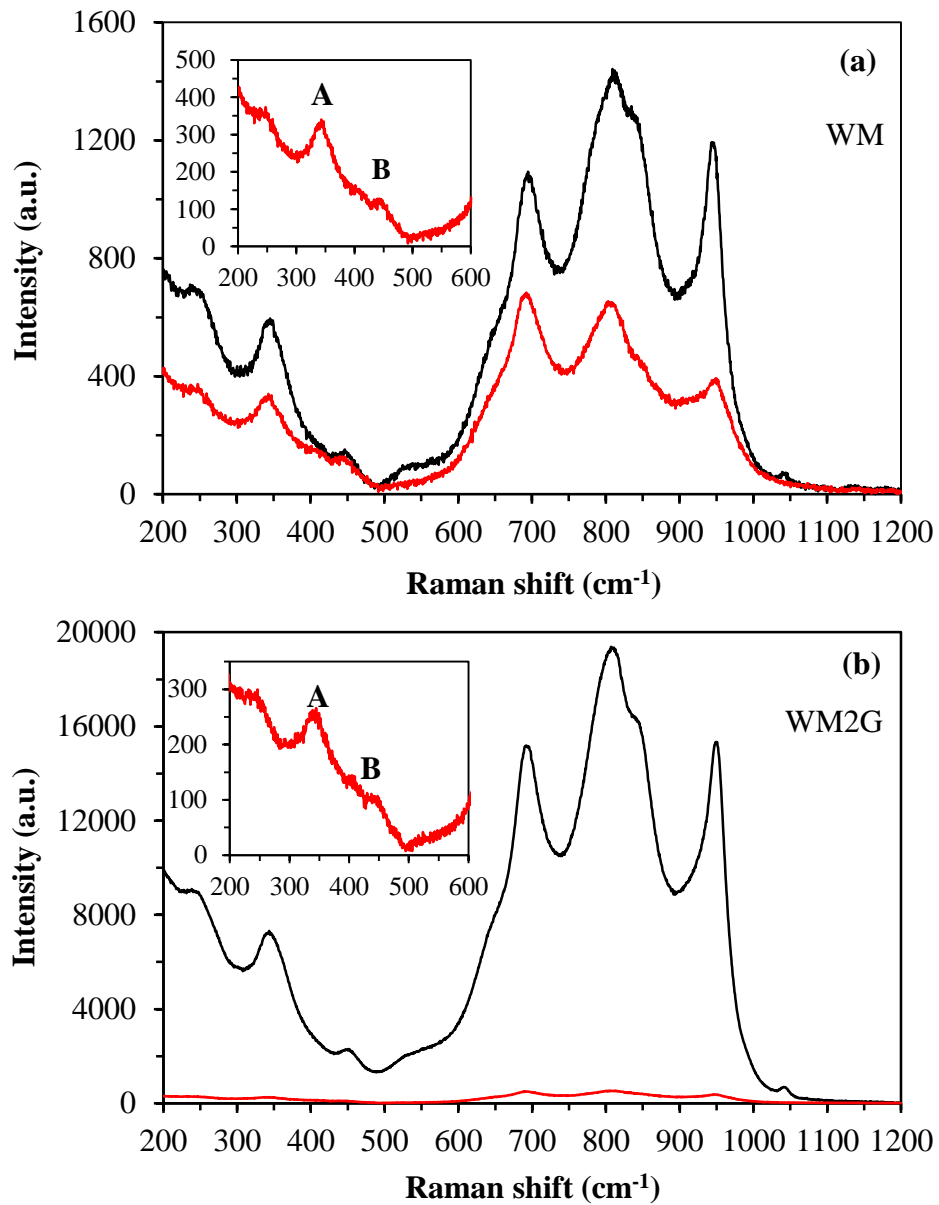
คลื่น 450 (B) และ 950 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเกิดจากการสั่นของ $W^{6+} = O$ ซึ่งเกิดพันธะกับโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้าง [95, 97, 98] หรือตำแหน่งเลขคลื่น 950 ต่อเซนติเมตร แสดงถึงการสั่นของโมลิบดีนัมที่มีโครงสร้างผลึกที่พันธะ $Mo^{6+} = O$ [12] หลังจากวัสดุผสมถูกฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง วัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มแล้ววิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะและพบตำแหน่งเลขคลื่นดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นแต่มีความเข้มลดลง ซึ่งจากการศึกษาทางวิจัยที่เกี่ยวข้องอธิบายการลดลงของความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวว่าเกิดจากการแทรกของไอออนไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างผลึกเพื่อเกิดเป็นไฮโดรเจนบรอนซ์ในปฏิกิริยาเปลี่ยนสปีดิงสมการที่ (2.6-2.10) [12, 35] การแทรกของไอออนนี้ทำให้เกิดพันธะ $W^{5+} - O$ และ $W^{5+} = O$ ซึ่งวัสดุผสมจะมีเลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจาก 6+ เป็น 5+ และพันธะชนิดนี้มีพลังงานพันธะต่ำกว่าพันธะ $W^{6+} - O$ และ $W^{6+} = O$ เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจึงใช้พลังงานที่ทำให้พันธะสั้นต่ำกว่า ในขณะที่การวิเคราะห์โครงสร้างโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ในวัสดุผสมที่ประกอบไปด้วยส่วนของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลและโครงสร้างอัญฐานทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ทำได้ยาก เนื่องจากโครงสร้างโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ที่เป็นผลึกจะมีตำแหน่งพันธะใกล้เคียงกับตำแหน่งพันธะในทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่ตำแหน่ง 770 และ 800 ต่อเซนติเมตร ส่วนเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นอัญฐานได้ [99]

เมื่อวิเคราะห์วัสดุผสมหลังจากฉายแสง พบว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์มีความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวต่ำกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั่นคือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีการเปลี่ยนสปีดิงกว่าวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้เกิดจับกันของไอออนไฮโดรเจนกับพันธะ $W^{6+} - O$ และ $W^{6+} = O$ เกิดเป็นพันธะ $W^{5+} - O$ และ $W^{5+} = O$ มากกว่า ทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีความเข้มที่ตำแหน่งเลขคลื่นเดียวกันต่ำกว่า [40]

3) ภาพถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บในที่มืด

ภาพถ่ายของวัสดุผสมก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต แสดงดังรูปที่ 4.28 วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์มีโครงสร้างอัญฐานผสมกับเฮกซะโกนอล และเฮกซะโกนอลตามลำดับ อนุภาคมีสีขาวและสีขาวเทา ในขณะที่ทั้งสแตนไดรอกไซด์และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์เจอร์มิวซึกราฟีนออกไซด์ทั้งหมดมีโครงสร้างออร์โทโรมบิกของทั้งสแตนไดรอกไซด์ อนุภาคมีสีเหลืองและสีเหลืองอมเขียวตามลำดับ เมื่อนำวัสดุผสมฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 10 นาที ทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไดรอกไซด์

ออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินและเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มอย่างชัดเจนหลังจากฉายแสงเป็นเวลา 50 นาที ในขณะที่วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองอมเขียวเมื่อฉายแสงเป็นเวลา 20 นาที และมีสีเข้มขึ้นเล็กน้อยเมื่อฉายแสงไปแล้ว 50 นาที ส่วนทั้งสแตนไดรออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนสี เมื่อนำวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีแล้วทั้งหมดเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 360 นาที พบว่ามีเพียงวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดินัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 20 ppm เกิดการเปลี่ยนสีกลับเป็นสีขาวเทาหลังจากเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลา 360 นาที แสดงดังรูปที่ 4.28 ในขณะที่วัสดุผสมอื่นๆ ซึ่งเกิดการเปลี่ยนสีแล้วหลังจากฉายแสงจะไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับแม้จะเก็บไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพันธะของวัสดุผสมก่อนฉายแสง (สีดำ) และหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 48 ชั่วโมง (สีแดง) (a) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm

	Irradiation time (min)			Dark condition (min)		
	0	20	50	10	360	1,440
W						
W2G						
W4G						
WM						
WM1G						
WM2G						
WM3G						
WM4G						

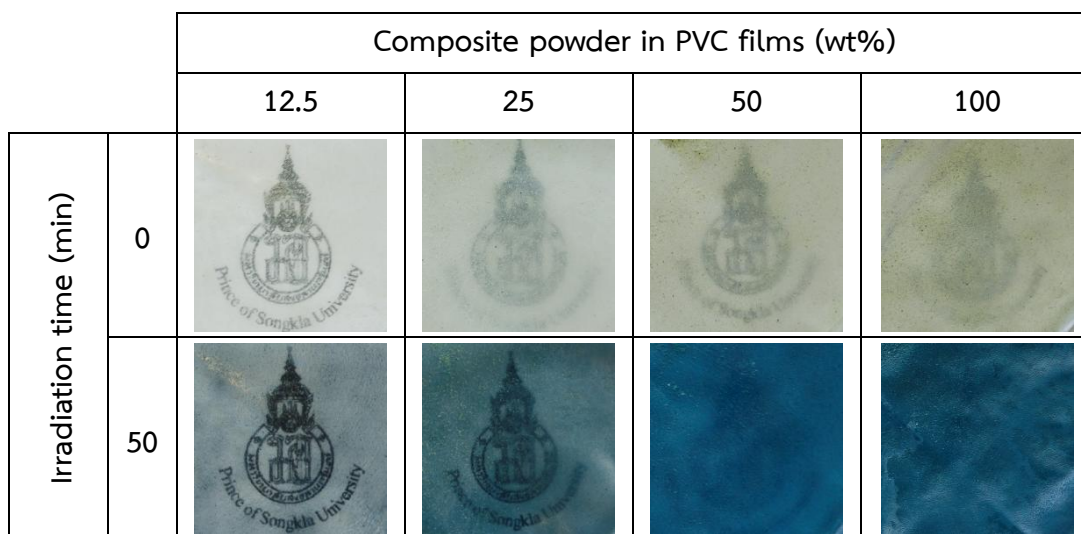
รูปที่ 4.28 ภาพถ่ายวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืด 1,440 นาที

4.5 การทดสอบฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์

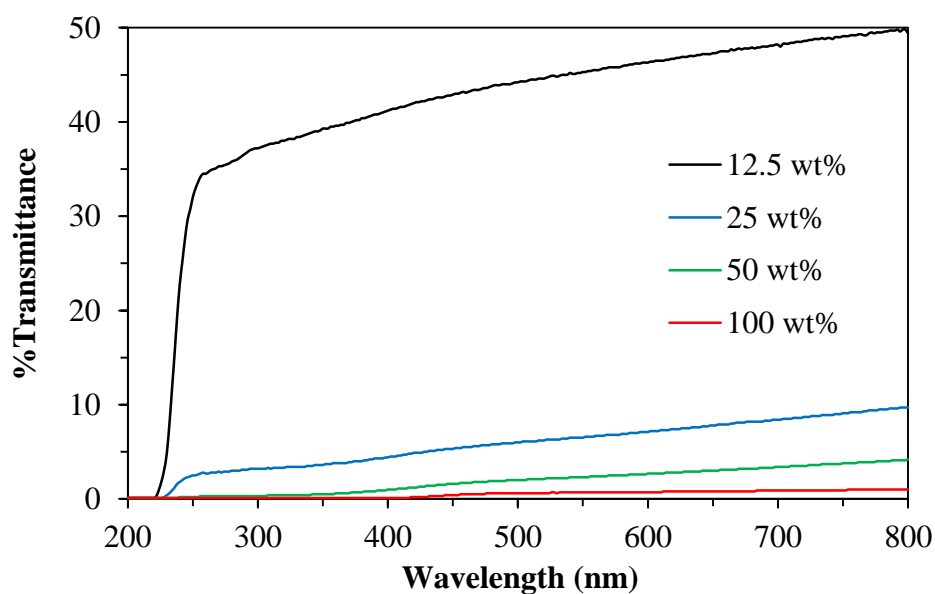
จากการศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมเจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์พบว่า วัสดุผสมเปลี่ยนสีเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืด ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จะศึกษาการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก กระบวนการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมด้วยการนำวัสดุผสมมากระจายตัวในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์และกวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิค แล้วนำสารละลายนั้นเทหล่อแบบลงบนจานเลี้ยงเชื้อและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นฟิล์มวัสดุผสมจะถูกลอกออกจากจานและเก็บไว้ในที่มืด เพื่อศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก และปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเปลี่ยนสีต่อไป

4.5.1 อิทธิพลของปริมาณวัสดุผสมที่กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสม

การศึกษาสัดส่วนของวัสดุผสมในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อการส่องผ่านแสงของฟิล์มวัสดุผสมที่เตรียมได้ ซึ่งงานวิจัยเลือกทดสอบวัสดุผสมที่มีการเปลี่ยนสีดี คือ วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมในสารละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับเนื้อพอลิเมอร์ ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.29 และรูปที่ 4.30 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่เตรียมได้ทุกสัดส่วนไม่ยอมให้แสงส่องผ่านได้ที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 230 นาโนเมตร และเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มมีความขุ่นและทึบแสงมากขึ้น ซึ่งฟิล์มที่มีวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอยู่ปริมาณน้อย คือ 12.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีความโปร่งใสที่สุดและค่าการส่องผ่านแสงสูงถึง 44.2 เปอร์เซ็นต์ ณ ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์ริตซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอยู่ปริมาณสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าการส่องผ่านแสงต่ำที่สุดเพียง 0.6 เปอร์เซ็นต์ ณ ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ดังรูปที่ 4.30 การลดลงของค่าการส่องผ่านแสงเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมในเนื้อฟิล์มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากวัสดุผสมกระจายตัวอย่างหนาแน่นในเนื้อฟิล์มมากขึ้น ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีขุ่นขึ้น อนุภาคเหล่านี้ยังบดบังแสงอีกด้วย



รูปที่ 4.29 ภาพถ่ายฟิล์มก่อนและหลังฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที ของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ถูกทำให้กระจายตัวในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน คือ 12.5, 25, 50 และ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับเนื้อพอลิเมอร์



รูปที่ 4.30 ค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 นาโนเมตร ในตัวอย่างฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน

การศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนวัสดุผสมที่กระจายตัวในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของฟิล์มวัสดุผสม ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรืออบให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมแสดงดังรูปที่ 4.31 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมจะมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมในเนื้อฟิล์มเพิ่มขึ้น สัดส่วนวัสดุผสมที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นและใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นอีกด้วย ในขณะที่การใช้อุณหภูมิกระตุ้นทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วกว่าการเก็บไว้ในที่มืด และสัดส่วนวัสดุผสม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุดทั้งการเก็บไว้ในที่มืดหรือการให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้เวลาเปลี่ยนสีเพียง 10 และ 100 นาทีตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมที่มีสัดส่วนวัสดุผสมต่ำกว่า 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเปลี่ยนสีกลับไม่ดีและเปลี่ยนสีกลับเมื่อถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิเท่านั้น สาเหตุที่ฟิล์มวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับแตกต่างกันเกิดขึ้นจากปริมาณวัสดุผสมที่กระจายตัวในเนื้อฟิล์มอย่างหนาแน่นขึ้นเมื่อสัดส่วนวัสดุผสมเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีเข้มขึ้นเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ในขณะที่เดียวกันอนุภาคที่อยู่กันอย่างหนาแน่นนี้ทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างอนุภาคได้ดีมากกว่าฟิล์มที่มีสัดส่วนวัสดุผสมปริมาณน้อยๆ ที่มีอนุภาควัสดุผสมจะกระจายตัวอยู่ห่างๆ กันมากกว่า การที่กระจายตัวของวัสดุผสมอย่างหนาแน่นทั่วทั้งแผ่นฟิล์มยังส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับได้ดี เกิดจากการรับและส่งอิเล็กตรอนได้อย่างง่ายและทั่วถึงเนื่องจากอนุภาคอยู่ใกล้กัน จากผลการทดสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับ ซึ่งพบว่าสัดส่วนวัสดุผสมในฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับที่ดี ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกใช้สัดส่วนนี้เพื่อเตรียมฟิล์มวัสดุผสมและศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับในสูตรฟิล์มอื่นๆ ต่อไป

4.5.2 สมบัติการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บไว้ในที่มืด

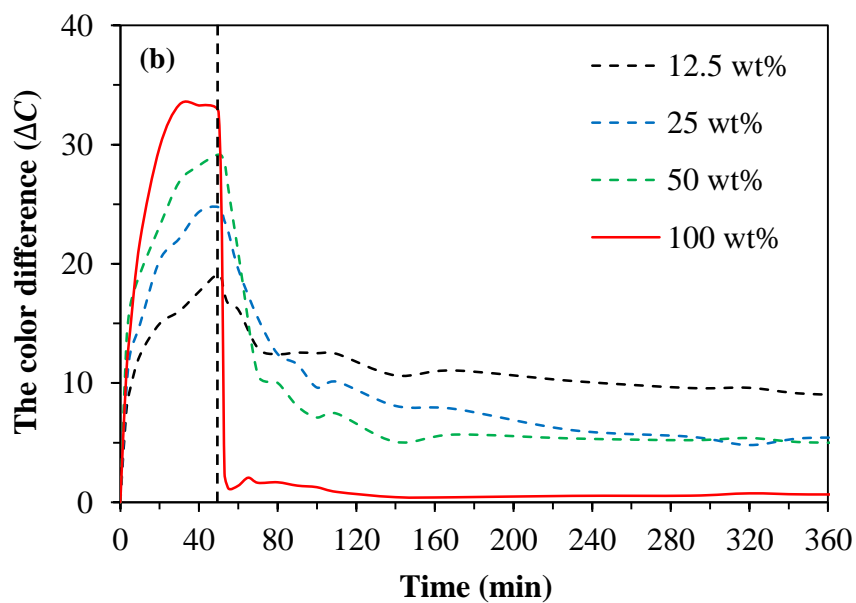
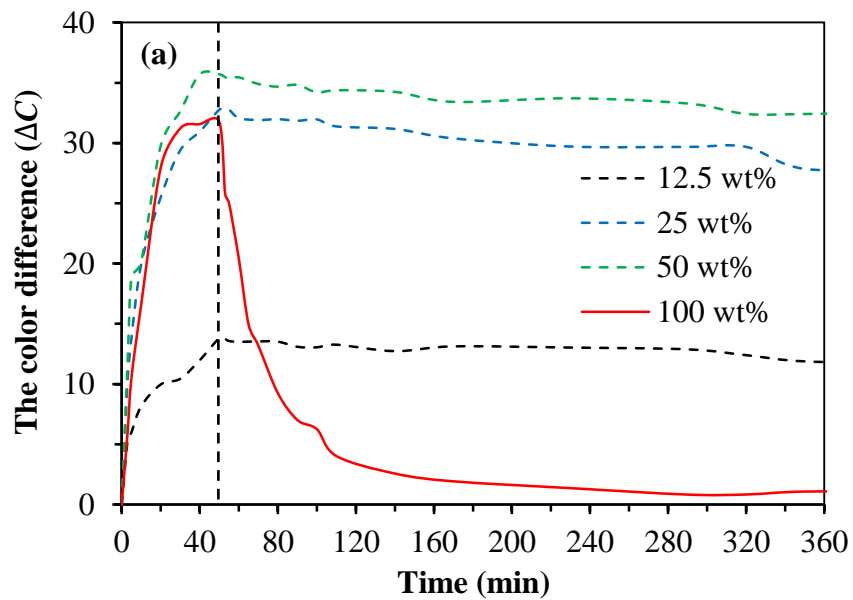
การศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของฟิล์มวัสดุผสมที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในเนื้อฟิล์ม ทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วเก็บฟิล์มวัสดุผสมไว้ในที่มืดเพื่อทำให้เปลี่ยนสีกลับและวัดการเปลี่ยนสีขณะฉายแสงและเก็บไว้ในที่มืด แสดงดังรูปที่ 4.32 (a) พบว่าฟิล์มวัสดุผสมและวัสดุผสมมีผลทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีคล้ายกัน และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืด ฟิล์มวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีดี คือ ฟิล์มวัสดุทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนจากสีเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปแล้ว 50 นาที และมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงถึง 31.5 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงสีต่ำที่สุดเพียง 8.1 เปอร์เซ็นต์ และเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเขียวอ่อน เมื่อฟิล์มที่เปลี่ยนสีแล้วถูกเก็บไว้ในที่มืดและวัดการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้น พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-

โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมไตรออกไซด์ 20 ppm फिल्मยังคงเปลี่ยนสีกลับหลังจากเก็บไว้ในที่มืด 3 ชั่วโมง มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.9 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเก็บฟิล์มไว้ในที่มืด 24 ชั่วโมง फिल्मจะมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นถึง 97.9 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดการเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย ถึงแม้ว่าจะเก็บฟิล์มไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง และอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 12.1 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีใดๆ ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรอกไซด์เจอร์เมเนียมไตรออกไซด์สูงถึง 40 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสี 8.1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีเหลืองอมเขียว และฟิล์มมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 24.7 เปอร์เซ็นต์ แม้จะเก็บฟิล์มไว้ในที่มืดนานถึง 3 ชั่วโมง ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยอื่นๆ พบว่าฟิล์มที่มีส่วนประกอบของทั้งสแตนไดรอกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินแล้วเปลี่ยนสีกลับเมื่อเก็บไว้ในที่มืดได้ภายใน 30 วัน และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 60 เปอร์เซ็นต์ [31] ดังนั้นงานวิจัยฉบับนี้จึงประสบผลสำเร็จในการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา โดยวัสดุผสมใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับลดลง

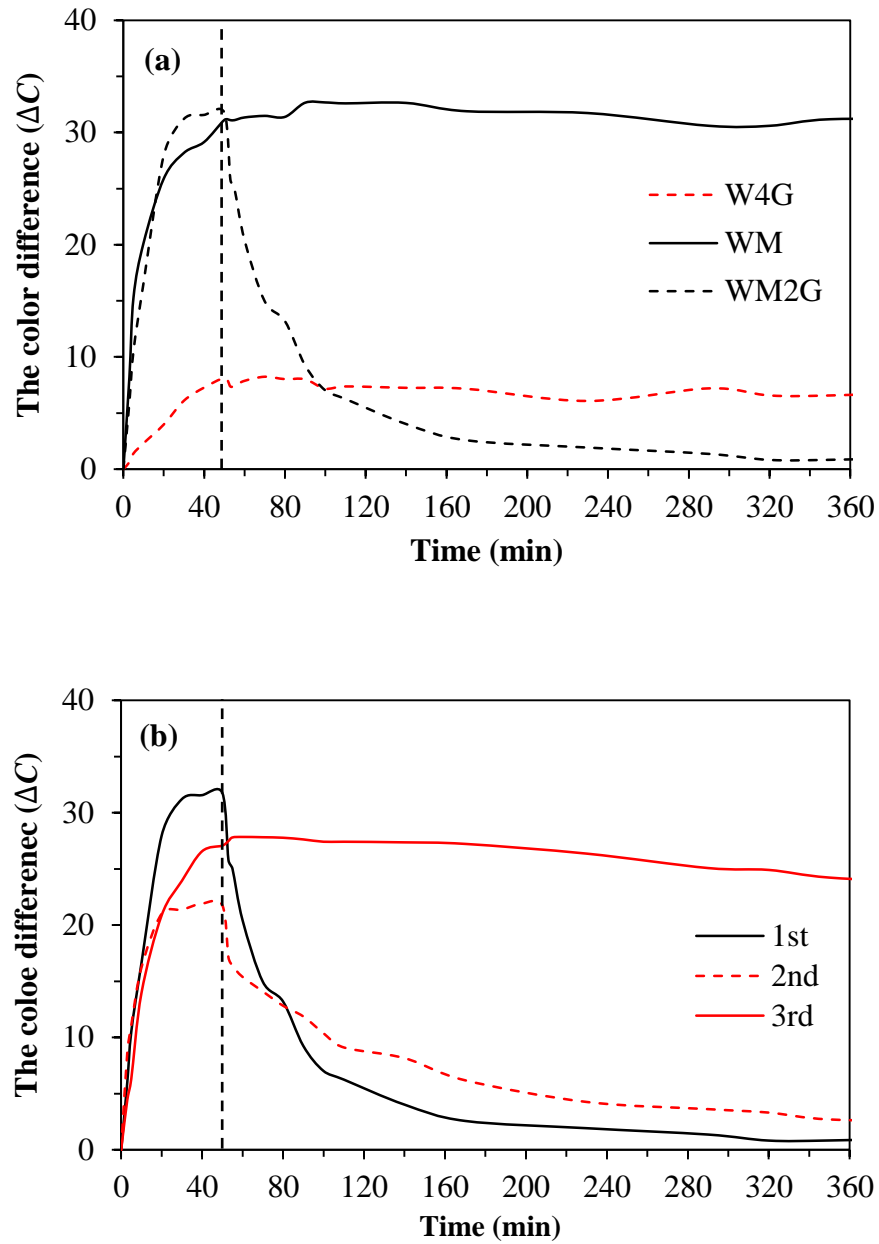
4.5.3 การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มืดซ้ำๆ

จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมในหัวข้อ 4.5.2 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมไตรออกไซด์ 20 ppm มีการเปลี่ยนแปลงสีหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับที่ดีเมื่อเก็บไว้ในที่มืด ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกฟิล์มวัสดุผสมชนิดนี้เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มืดและทำการทดลองซ้ำๆ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.32 (b) พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรอกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมไตรออกไซด์ 20 ppm มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและอัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเมื่อฉายแสงซ้ำๆ ซึ่งการทดสอบรอบที่ 1 มีการเปลี่ยนแปลงสี 31.5 เปอร์เซ็นต์ อัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.9 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเก็บฟิล์มไว้ในที่มืด 240 นาที ในขณะที่การทดสอบรอบที่ 3 พบว่าการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมใช้เวลานานมากขึ้น และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 22.3 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเก็บฟิล์มไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง สาเหตุที่ฟิล์มวัสดุผสมมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลงเมื่อฉายแสงซ้ำๆ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงเคลื่อนที่ไปยังอนุภาคใกล้เคียงเพื่อกระบวนการเปลี่ยนสี ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกกักอยู่ที่อนุภาคนั้นหรือที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เมื่อหยุดฉายแสงหรือหยุดกระตุ้นแล้วเก็บไว้ในที่มืด อิเล็กตรอนที่ถูกกักเหล่านี้ยังคงอยู่ในอนุภาคหรือไม่มีพลังงานกระตุ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนหลุดออก อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงไม่ไหลกลับหรือไหลกลับเพียงบางส่วนเพื่อรวมกับหลุมอิเล็กตรอน ส่งผลให้ฟิล์มยังมีสีค้างอยู่บางส่วน เมื่อฟิล์มฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตซ้ำๆ อิเล็กตรอนที่ถูกกักอยู่ในอนุภาคเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่การเก็บไว้ในที่มืดช่วยให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้นั้นหลุดออกแล้วกลับสู่สถานะเสถียรได้ทั้งหมดถึงแม้ฟิล์มจะถูกเก็บไว้ในที่มืดเป็นเวลานาน ดังนั้นฟิล์มจึงมีสีน้ำเงินค้างอยู่และไม่เปลี่ยนสีกลับหรือเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย ดังนั้นเมื่อนำฟิล์มวัสดุผสมวัดการ

เปลี่ยนแปลงสีขณะฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มืดเพื่อคำนวณการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลงจากเดิม



รูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมที่สัดส่วนวัสดุผสมต่างๆ กัน ขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยวิธีที่แตกต่างกัน (a) เก็บไว้ในที่มืด หรือ (b) ให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.32 (a) การเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือร็ดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วเก็บไว้ในที่มีด และ (b) ประสิทธิภาพเปลี่ยนแปลงสีในฟิล์มวัสดุผสมด้วยการทดสอบฉายแสงแล้วเก็บไว้ในที่มีดซ้ำๆ

4.5.4 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม

จากการทดลองการเปลี่ยนแปลงสีของวัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเก็บไว้ในที่มืด พบว่าวัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดสามารถทำให้วัสดุเปลี่ยนสีกลับแต่การเปลี่ยนกลับจะใช้เวลานาน ดังนั้นงานวิจัยส่วนนี้จะศึกษาการเปลี่ยนสีกลับด้วยการใช้อุณหภูมิกระตุ้น เพื่อศึกษาปัจจัย คือ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 60 และ 80 องศาเซลเซียส

1) การเปลี่ยนสีกลับเปรียบเทียบระหว่างการเก็บไว้ในที่มืดและการใช้ความร้อนกระตุ้น

ฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที่ เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีแล้วอบที่อุณหภูมิ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกระตุ้นฟิล์มวัสดุผสมให้เปลี่ยนสีกลับแล้วศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงสี ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.33 พบว่าการให้ความร้อนสามารถทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับ อัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและรวดเร็วกว่าฟิล์มวัสดุผสมที่เก็บไว้ในที่มืด ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ยังคงมีการเปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุด เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดและการให้อุณหภูมิที่เวลาการเปลี่ยนสีกลับ 90 นาที เท่ากัน การเก็บในที่มืดจะมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 87.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การใช้ความร้อนกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 93.6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์-เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นถึง 98.4 และ 29.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

2) เปรียบเทียบการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมด้วยการกระตุ้นอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

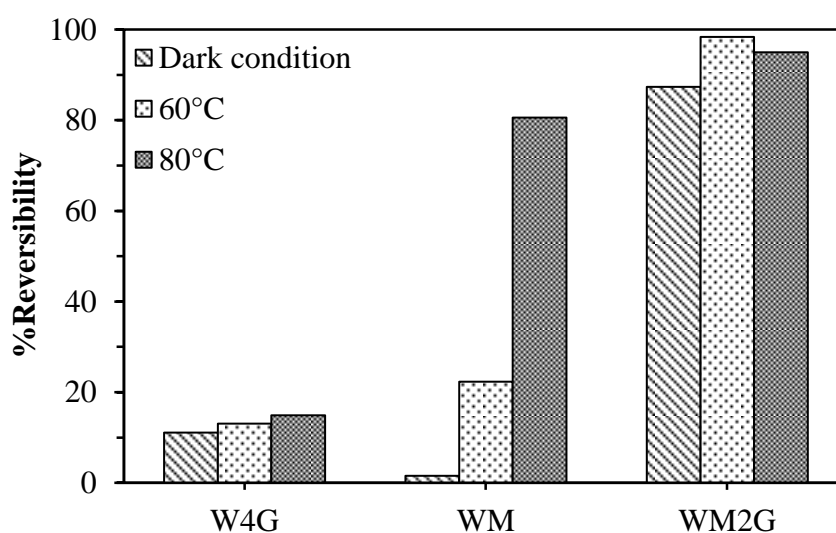
เปรียบเทียบอิทธิพลของอุณหภูมิที่แตกต่างกันต่อการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสม ที่สภาวะการทดสอบ 2 อุณหภูมิ คือ 60 และ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.34 และตารางที่ 4.7 พบว่าการใช้อุณหภูมิกระตุ้นสูงขึ้นทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้น ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ยังคงแสดงสมบัติการเปลี่ยนสีกลับได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm การเปลี่ยนสีกลับที่เห็นได้ชัดเจนให้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ในขณะที่ฟิล์มอบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนสีกลับเห็นได้ชัดเวลา 10 นาที ซึ่งเมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงกว่า 95.0 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบการให้อุณหภูมิ 60 และ

80 องศาเซลเซียส พิล์มวัสดุผสมมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นจาก 22.3 เป็น 80.6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm เกิดการเปลี่ยนสีกลับเพียงเล็กน้อย และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับหลังจากให้ความร้อนเป็นเวลานานถึง 360 นาที เพียง 21.8 และ 42.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนอื่นๆ ก็เกิดเปลี่ยนสีกลับเช่นกัน แต่อัตราการเปลี่ยนสีกลับไม่ดีเท่าที่ควรด้วย

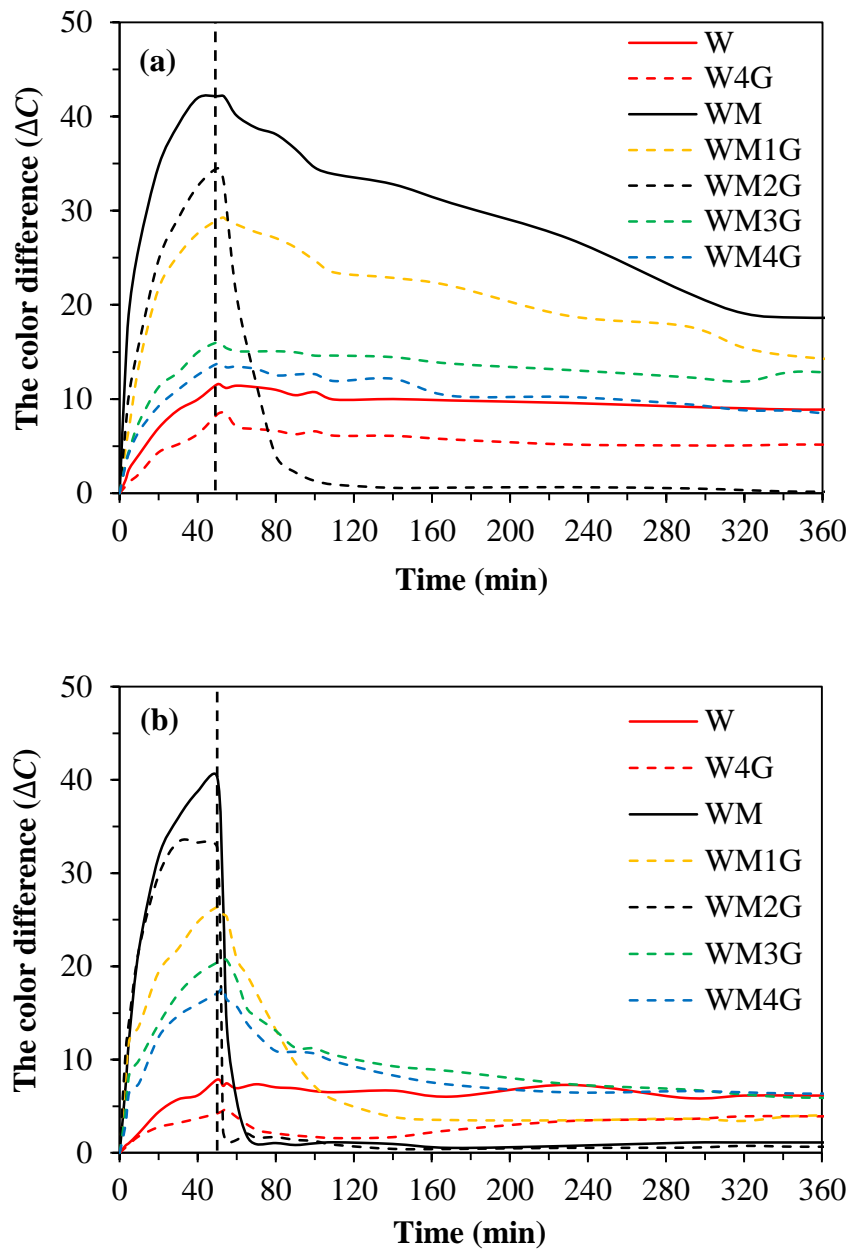
การที่ฟิล์มวัสดุผสมเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีกลับและมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพิ่มขึ้นและเวลาเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นเมื่อกระตุ้นด้วยอุณหภูมิสูงขึ้นนั้น เนื่องจากการให้อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้อิเล็กตรอนได้รับพลังงานสูงขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักอยู่ที่อนุภาคหรือบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลุดออก [8] อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นนี้จึงพยายามเคลื่อนที่กลับสู่สถานะที่เสถียรกว่าและรวมกับหลุมอิเล็กตรอนที่แถบเวเลนซ์ ดังนั้นอนุภาครับอิเล็กตรอนและกักไว้จะสูญเสียอิเล็กตรอนทำให้เลขเวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจาก 5+ เป็น 6+ เป็นผลให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับอย่างรวดเร็ว ในขณะที่รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติตัวนำไฟฟ้าที่ดีช่วยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ระหว่างอนุภาคได้สะดวกยิ่งขึ้นแล้ว

ตารางที่ 4.7 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมต่างๆ ด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส

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




รูปที่ 4.33 อัตราการเปลี่ยนสีกลับของฟิล์มวัสดุผสมสูตรต่างๆ ที่ถูกทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการเก็บไว้ในที่มืดหรือให้ความร้อนเป็นเวลา 90 นาที ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 60 หรือ 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.34 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวในสูตรต่างๆ กัน เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ (a) 60 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส

3) ภาพถ่ายการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วให้ความร้อน

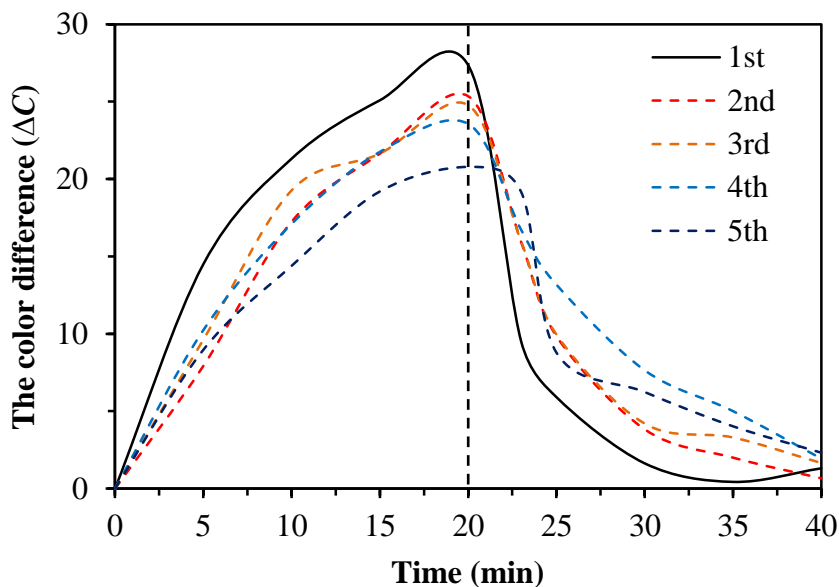
ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที และให้ความร้อน ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่าหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปแล้ว 50 นาที ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างชัดเจน โดยฟิล์มวัสดุผสมทั้ง 2 สูตร เปลี่ยนสีจากสีขาวและขาวเทาไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรียมออกไซด์ 40 ppm เปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นเหลืองสีเหลืองอมเขียวเล็กน้อย ฟิล์มวัสดุผสมที่เปลี่ยนสีแล้วถูกให้ความร้อนเพื่อให้เปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีที่เกิดขึ้น พบว่าฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีกลับและเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีเทาอมน้ำเงิน โดยสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างชัดเจนหลังจากให้ความร้อนเพียง 5 นาที ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้ง 2 สูตร เปลี่ยนสีกลับจนมีสีใกล้เคียงกันกับสีเริ่มต้นหลังจากอบ 15 และ 10 นาทีตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มเจอร์เรียมออกไซด์ความเข้มข้นอื่นๆ ในวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เรียมออกไซด์ในอัตราส่วน 10, 30 และ 40 ppm จะค่อยๆ เปลี่ยนสีกลับอย่างช้าๆ การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมสังเกตเห็นได้ชัดเจนหลังจากให้ความร้อนไปแล้ว 60 นาที และเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีเทาอมน้ำเงินหลังจากให้ความร้อนเป็นเวลา 360 นาที ในขณะที่ฟิล์มทั้งสแตนไดรออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์เจอร์เรียมออกไซด์ 40 ppm ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ และยังคงมีสีเหลืองอมเขียว

	Irradiation time (min)			Heating time at 80°C (min)		
	0	20	50	20	60	360
W						
W4G						
WM						
WM1G						
WM2G						
WM3G						
WM4G						

รูปที่ 4.35 ภาพถ่ายฟิล์มวัสดุผสมเจอร์ดีทิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 นาที แล้วทำให้เปลี่ยนสีกลับเป็นเวลา 360 นาที ด้วยความร้อน 80 องศาเซลเซียส

4.5.5 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดร ออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm หลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วอบที่ 80 องศาเซลเซียส

การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกด้วยการกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ ซึ่งเลือกฟิล์มวัสดุผสมที่มีเปลี่ยนสีกลับดีที่สุดด้วยการกระตุ้นด้วยอุณหภูมิ คือ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 20 นาที เพื่อทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้ม แล้วให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อทำให้ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนสีกลับ โดยทำการทดลองซ้ำๆ และวัดการเปลี่ยนแปลงสี ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมจะถูกเก็บไว้ในที่มีมืด 10 นาที ระหว่างการทดสอบแต่ละรอบก่อนนำไปทดสอบซ้ำ ผลการทดสอบประสิทธิภาพฟิล์มแสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่าเมื่อฟิล์มวัสดุผสมถูกฉายแสงและให้ความร้อนซ้ำๆ ทำให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับลดลง ใช้เวลาในการเปลี่ยนสีกลับนานขึ้น ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm จะเปลี่ยนสีน้ำเงินเข้มหลังจากฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที มีการเปลี่ยนแปลงสี 27.3 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มวัสดุผสมเปลี่ยนเป็นสีขาวเทาหลังจากอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที และมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับ 98.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและอบให้ความร้อนซ้ำๆ ในรอบที่ 5 พบว่าฟิล์มนี้มีการเปลี่ยนแปลงสีลดลงเหลือเพียง 20.0 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่อัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเหลือ 88.9 เปอร์เซ็นต์ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส สาเหตุที่วัสดุผสมมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีและการเปลี่ยนสีกลับที่ลดลงเมื่อฉายแสงและให้ความร้อนซ้ำๆ เกิดจากการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตซ้ำๆ ทำให้อิเล็กตรอนในกระบวนการเปลี่ยนสีถูกกักไว้ในอนุภาคและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มากขึ้น ในขณะที่การให้ความร้อนในแต่ละรอบการทดลองเพื่อทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้กลับสู่สถานะเสถียรและฟิล์มเปลี่ยนสีกลับ ยังคงหลงเหลืออิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้บางส่วนและสะสมมากขึ้นทำให้ฟิล์มจึงมีสีน้ำเงินหลงเหลืออยู่ ดังนั้นเมื่อวัดสีของฟิล์มในทดสอบการเปลี่ยนสีรอบที่ 5 ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมมีการเปลี่ยนแปลงสีลดลง อิเล็กตรอนที่ถูกกักไว้ในอนุภาคและรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นี้ ฟิล์มวัสดุผสมจึงมีสีน้ำเงินค้างอยู่ ทำให้การเปลี่ยนแปลงสีและอัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงและใช้เวลาเพื่อเปลี่ยนสีกลับนานขึ้น เพราะต้องให้ความร้อนแก่ฟิล์มวัสดุผสมนานขึ้นเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ซึ่งมีอยู่ปริมาณมากกลับสู่สถานะเสถียรทั้งหมดทำให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับสู่สีเริ่มต้นคือ สีขาวเทา

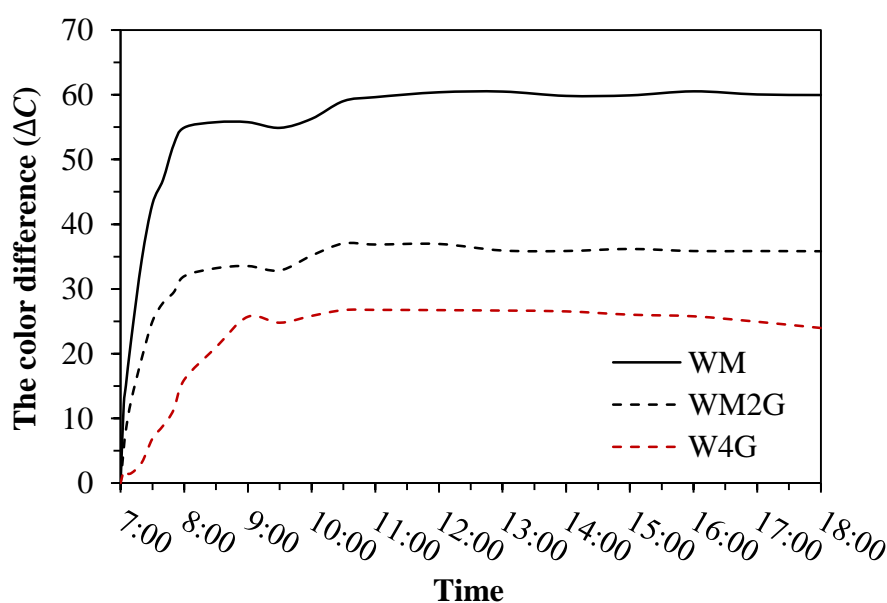


รูปที่ 4.36 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมา ของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm ทดสอบฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต 20 นาที แล้วให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที

4.5.6 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์

จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงของวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิลสเปกโทรสโกปีข้างต้น พบว่าวัสดุผสมที่เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ ดูดกลืนแสงได้ทั้งแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้วัสดุผสมถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนสีได้ในแสงทั้ง 2 ช่วงดังกล่าว ดังนั้นในงานวิจัยส่วนนี้จะทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีวัสดุผสมกระจายตัวภายใต้แสงอาทิตย์ โดยเปรียบเทียบฟิล์มวัสดุผสมที่มีประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีที่ทดสอบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต คือ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm แล้วเปรียบเทียบกับฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์สูงถึง 40 ppm สภาวะการทดสอบทั้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 07:00 น. ถึง 18:00 น. ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.37 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งหมดเปลี่ยนสีได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์และการเปลี่ยนแปลงสีค่อนข้างคงที่เมื่อทิ้งไว้ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 210 นาที ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงสุด ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์ 20 ppm และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์ เจอร์เมเนียมไดรออกไซด์สูงถึง 40 ppm ทดสอบภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 210 นาที มีการเปลี่ยนแปลงสี 59, 35 และ 25 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัม

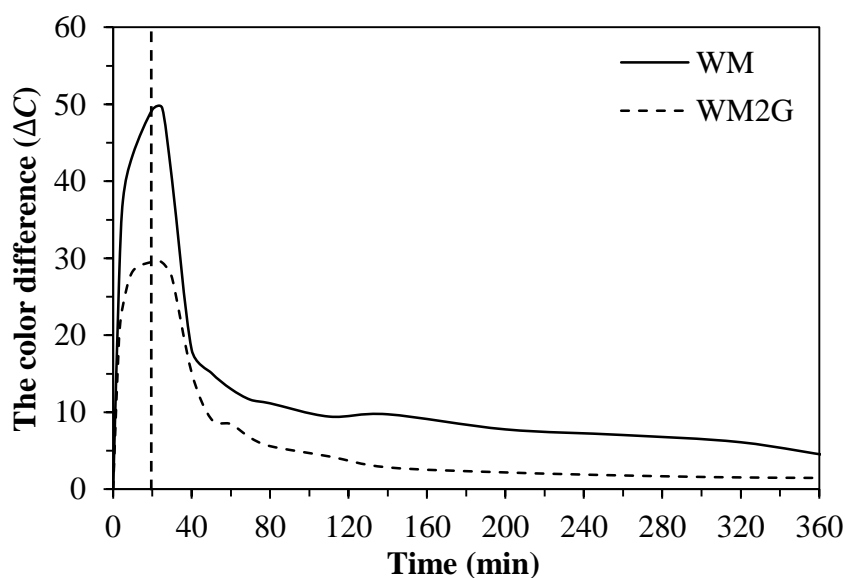
ไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนสีจากสีขาวเทาเป็นสีน้ำเงินเข้มอย่างเห็นได้ชัดหลังจากฉายแสงอาทิตย์ 5 นาที ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลืองเขียว เมื่อทดสอบวางฟิล์มวัสดุผสมภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 11 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มวัสดุผสมทั้งหมดมีการเปลี่ยนแปลงสีคงที่และไม่เกิดการเปลี่ยนสีกลับ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm แล้วเปรียบเทียบกับฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สูงถึง 40 ppm เกิดการเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์เพราะว่าแสงอาทิตย์ที่ประกอบไปด้วยแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ตเพียง 3 เปอร์เซ็นต์ ที่มีพลังงานสูงถึง 2.0-3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเพียงพอเพื่อทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกถูกกระตุ้นแล้วไปสู่แถบการนำและเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนสี



รูปที่ 4.37 การเปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์ ตั้งแต่เวลา 7:00 น.-18:00 น. ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์ เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 40 ppm

การทดสอบการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาของฟิล์มวัสดุผสมที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกที่ดี คือ ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไตรออกไซด์-โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์

กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที และทำให้เปลี่ยนสีกลับด้วยการให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.38 พบว่าฟิล์มวัสดุผสมที่ถูกทำให้เปลี่ยนแปลงสีภายใต้แสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที และสามารถเปลี่ยนสีกลับได้เมื่อให้ความร้อน ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วที่สุด ขณะฉายแสงอาทิตย์เป็นเวลา 20 นาที ทำให้ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้ม และมีการเปลี่ยนแปลงสีสูงถึง 49.3 และ 29.5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เมื่อนำฟิล์มเปลี่ยนสีแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เมื่ออบให้ความร้อนไปแล้ว 90 นาที ฟิล์มวัสดุผสมเกิดการเปลี่ยนสีกลับได้ โดยฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 85.4 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 80.9 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.38 การเปลี่ยนแปลงสีของฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ภายใต้แสงอาทิตย์ 20 นาที แล้วให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีกลับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุป

งานวิจัยฉบับนี้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกของวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์เจอร์เรียดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เพื่อพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิกที่เปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้อย่างรวดเร็ว และถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงช่วงที่มองเห็นได้ โดยศึกษาอิทธิพลของส่วนผสม คือ สัดส่วนของทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์และความเข้มข้นสารเจอร์เรียดิวซ์กราฟีนออกไซด์ต่อโครงสร้าง สมบัติการเปลี่ยนแปลงสี และสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมและฟิล์มวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้

วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิสังเคราะห์สูงกว่า 85 องศาเซลเซียส วัสดุผสมที่เตรียมได้มีปริมาณสารสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และมีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติมโมลิบดีนัมไดรออกไซด์เพิ่มขึ้นที่สัดส่วน 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้วัสดุผสมมีโครงสร้างอสัณฐานผสมกับโครงสร้างเฮกซะโกนอลของทั้งสแตนไดรออกไซด์ที่มีสัดส่วนเล็กน้อย ซึ่งวัสดุผสมที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคสีขาว รูปทรงไม่แน่นอน ขนาดอนุภาค 150 นาโนเมตร มีแถบช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นถึง 2.95 อิเล็กตรอนโวลต์ ค่าการนำไฟฟ้า 1.26×10^{-6} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ช่องว่างภายในผลึกสูงสุดถึง 2.39 และดูดกลืนแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ต

การสังเคราะห์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ที่เวลาเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 24 ชั่วโมง สามารถเตรียมกราฟีนออกไซด์ที่เป็นตะกอนสีน้ำตาลและกระจายตัวในน้ำได้ดี เมื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอสคอร์บิกทำให้วัสดุผสมมีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.02 โมล และกรดแอสคอร์บิกความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์ มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดถึง 7.90×10^{-2} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร สัดส่วนอะตอมคาร์บอนต่อออกซิเจนสูงสุดถึง 7.95:1 และวัสดุเป็นตะกอนสีดำ เมื่อเลือกใช้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สูตรนี้เจือวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ที่ความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม สามารถสังเคราะห์วัสดุผสมที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลเพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงถึง 3.16×10^{-6} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ค่าแถบช่องว่างพลังงานสูงถึง 3.10 อิเล็กตรอนโวลต์ และการเจอร์เรียดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นยังทำให้วัสดุผสมมีปริมาณช่องว่างสูงที่สุดถึง 2.43 และมีโมเลกุลน้ำบรรจุภายในโครงสร้างมากกว่าวัสดุผสมอื่นๆ ค่าการดูดกลืนแสงลดลงต่ำสุด 450 นาโนเมตร ทำให้วัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ความเข้มข้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงช่วงที่มองเห็นได้และแสงอัลตราไวโอเล็ตแล้วเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มภายใน 20 นาที การเปลี่ยนแปลงสีสูงสุด 49.9 เปอร์เซ็นต์ สามารถเปลี่ยนสีกลับได้อย่างรวดเร็วเมื่อเก็บในที่มืด 360 นาที และอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 91.8 เปอร์เซ็นต์

ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ที่มีสมบัติโฟโต-เทอร์โมโครมิก ถูกทำให้กระจายตัวใน

เนื้อพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งสกัดส่วนวัสดุผสมในเนื้อฟิล์มที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อสมบัติโพโต-เทอร์โมโครมิกที่ดีขึ้น โดยที่สกัดส่วนวัสดุผสม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีการเปลี่ยนแปลงสีและอัตราเปลี่ยนสีกลับที่ดีที่สุด ซึ่งฟิล์มวัสดุผสมจะเปลี่ยนสีได้เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและเปลี่ยนสีกลับได้ดีเมื่อเก็บไว้ในที่มืด แต่การส่องผ่านแสงลดลงเหลือเพียง 0.6 เปอร์เซ็นต์ ณ ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร และประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาลดลงเมื่อฉายแสงซ้ำๆ โดยในการฉายแสงรอบที่ 3 ฟิล์มมีอัตราการเปลี่ยนสีกลับเพียง 22.3 เปอร์เซ็นต์ หลังจากเก็บฟิล์มไว้ในที่มืดนานถึง 24 ชั่วโมง ในขณะที่การกระตุ้นฟิล์มวัสดุผสมด้วยอุณหภูมิทำให้ฟิล์มวัสดุผสมให้เปลี่ยนสีกลับรวดเร็วกว่าการเก็บไว้ในที่มืด และเมื่ออุณหภูมิกระตุ้นเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มวัสดุผสมทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm แสดงอัตราการเปลี่ยนสีกลับเร็วขึ้นและสูงถึง 95.0 เปอร์เซ็นต์ เมื่อให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที แต่ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาจะลดลงเมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและให้ความร้อนซ้ำๆ ซึ่งการทดสอบรอบที่ 5 ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสีลดลงเหลือเพียง 20 เปอร์เซ็นต์ และอัตราการเปลี่ยนสีกลับลดลงเหลือ 88.9 เปอร์เซ็นต์

การทดสอบการเปลี่ยนแปลงสีและการเปลี่ยนสีกลับเมื่อได้รับแสงอาทิตย์ในฟิล์มวัสดุทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ฟิล์มวัสดุผสมสามารถเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มอย่างรวดเร็วเมื่อได้รับแสงอาทิตย์เพียง 5 นาที และคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 210 นาที โดยไม่เปลี่ยนสีกลับใดๆ เมื่อนำฟิล์มที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอาทิตย์แล้ว 20 นาที เมื่อให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ฟิล์มวัสดุผสมนี้จะเกิดเปลี่ยนสีกลับและอัตราการเปลี่ยนสีกลับสูงถึง 85.4 เปอร์เซ็นต์

ดังนั้นวัสดุผสมที่มีสมบัติโพโต-เทอร์โมโครมิกที่ดีและสามารถเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ดี คือ วัสดุทั้งสแตนไดรออกไซด์-โมลิบดีนัมไดรออกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมด้วยกรดไนตริกที่ 85 องศาเซลเซียส และเจือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 20 ppm ซึ่งทำให้วัสดุผสมนี้มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลที่มีปริมาณช่องว่างภายในผลึกและมีโมเลกุลน้ำบรรจุภายในโครงสร้างจำนวนมาก ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มวัสดุผสมชนิดนี้สามารถเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินได้ทั้งการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงอาทิตย์ แล้วเปลี่ยนสีกลับได้อย่างรวดเร็วด้วยการกระตุ้นด้วยอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ควรพัฒนาวิธีการสังเคราะห์วัสดุผสมให้มีขนาดอนุภาคเล็กมากขึ้นเพื่อทำให้วัสดุผสมถูกกระตุ้นได้ง่ายขึ้น และช่วยการกระจายตัวในฟิล์มที่ทำให้แสงส่องผ่านได้ดี
- 2) การสังเคราะห์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ควรใช้สารตั้งต้น คือ เกล็ดกราไฟต์ที่มีขนาดเล็กเพื่อการสังเคราะห์ที่ได้สารที่มีสมบัติดียิ่งขึ้น
- 3) ควรพัฒนาฟิล์มวัสดุผสมที่มีขดลวดความร้อนเพื่อให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้ง่ายขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิกระตุ้นในสภาวะการใช้งานจริงภายใต้แสงอาทิตย์

4) ควรพัฒนาฟิล์มวัสดุผสมที่มีเนื้อฟิล์มเป็นพอลิเมอร์มีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดีหรือฟิล์มที่มีความพรุน เพื่อพัฒนาให้ฟิล์มเปลี่ยนสีกลับไป-กลับมาได้รวดเร็วเมื่อใช้ในสภาวะการใช้งานจริง ภายใต้แสงอาทิตย์

บรรณานุกรม

- [1] ปฏิวัติ อ่อนพุทธา, ณัฐรุฑ์ กาศยปนนันท์ และ พัฒนะ รักความสุข, "ผลของลักษณะหลังคาที่มีต่อการถ่ายเทความร้อนโดยใช้การคำนวณพลศาสตร์ของไหล," การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 3, 2550.
- [2] L. B. N. Laboratory, "Advancement of electrochromic windows," *Pier final project report*, 2006.
- [3] P. Bamfield and M. G. Hutchings, *Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry*: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [4] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: molecules and systems: molecules and systems*: Gulf Professional Publishing, 2003.
- [5] Department of physic and astronomy and The University of Tennessee. *The electromagnetic spectrum*. Available: <http://csep10.phys.utk.edu>
- [6] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. ความรู้เบื้องต้นเรื่อง ความร้อนจากแสงอาทิตย์. Available: <http://www.green.kmutt.ac.th>
- [7] J. J. V. C. Companies. *UV damage*. Available: <https://www.jnjvisioncare.co.uk>
- [8] R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*: Addison-Wesley, 1996.
- [9] B. V. Zeghbroeck. *Principles of semiconductor devices*. Available: <http://ecee.colorado.edu>
- [10] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-zadeh, "Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, pp. 2175-2196, 2011.
- [11] M. Gillet, K. Aguir, C. Lemire, E. Gillet, and K. Schierbaum, "The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO₃ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 467, pp. 239-246, 2004.
- [12] T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 125-143, 2003.
- [13] A. Chithambararaj, N. Rajeswari Yogamalar, and A. C. Bose, "Hydrothermally synthesized *h*-MoO₃ and *α*-MoO₃ nanocrystals: new findings on crystal-structure-dependent charge transport," *Crystal Growth & Design*, vol. 16, pp. 1984-1995, 2016 2016.
- [14] Y. Dimitriev, R. Iordanova, M. Mancheva, and D. Klissurski, "Preparation of nanocrystalline WO₃ and MoO₃ by different sol-gel methods," *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 13, pp. 185-189, 2005.

- [15] J. Scarminio, A. Lourenço, and A. Gorenstein, "Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 302, pp. 66-70, 1997.
- [16] H. Yuxian, Q. Tai, and S. Tao, "Preparation of ultrafine tungsten powder by sol-gel method," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 24, pp. 816-818, 2008.
- [17] Y. Djaoued, S. Balaji, and R. Brüning, "Electrochromic devices based on porous tungsten oxide thin films," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. 1-9, 2012.
- [18] P. I. Gouma and K. Kalyanasundaram, "Novel synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures," *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 3517-3522, 2015.
- [19] J. R. Navarro, A. Mayence, J. Andrade, F. Lerouge, F. Chaput, P. Oleynikov, L. Bergstrom, S. Parola, and A. Pawlicka, "WO₃ nanorods created by self-assembly of highly crystalline nanowires under hydrothermal conditions," *Langmuir*, vol. 30, pp. 10487-10492, 2014.
- [20] J. Li, X. Liu, J. Cui, and J. Sun, "Hydrothermal synthesis of self-assembled hierarchical tungsten oxides hollow spheres and their gas sensing properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 10108-10114, 2015.
- [21] M. Ahmadi, R. Younesi, and M. J. F. Guinel, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles using a hydrothermal method at ambient pressure," *Journal of Materials Research*, vol. 29, pp. 1424-1430, 2014.
- [22] R. Huang, Y. Shen, L. Zhao, and M. Yan, "Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO₃ powder," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, pp. 211-214, 2012.
- [23] Y. Shen, D. Ding, Y. Yang, Z. Li, and L. Zhao, "6-Fold-symmetrical WO₃ hierarchical nanostructures: synthesis and photochromic properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 2317-2324, 2013.
- [24] Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, and J. J. Zhu, "Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties," *Crystal engineering communications*, vol. 12, pp. 3740-3747, 2010.
- [25] Y. Zheng, G. Chen, Y. Yu, J. Sun, Y. Zhou, and J. Pei, "Template and surfactant free synthesis of hierarchical WO₃.0.33H₂O via a facile solvothermal route for photocatalytic RhB degradation," *Crystal engineering communications*, vol. 16, pp. 6107-6113, 2014.
- [26] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, and M. Sriyudthsak, "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 931-936, 2007.

- [27] O. Nimittrakoolchai and S. Supothina, "High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 270-274, 2008.
- [28] D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-de la Cruz, and E. López-Cuéllar, "Synthesis of WO_3 nanoparticles by citric acid-assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 691-697, 2013.
- [29] D. Parviz, M. Kazemeini, A. Rashidi, and K. J. Jozani, "Synthesis and characterization of MoO_3 nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, pp. 1509-1521, 2010.
- [30] L. Li, J. Zhao, Y. Wang, Y. Li, D. Ma, Y. Zhao, S. Hou, and X. Hao, "Oxalic acid mediated synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, pp. 1661-1665, 2011.
- [31] S. Songara, V. Gupta, P. M. Kumar, J. Singh, L. Saini, G. G. Siddaramana, V. S. Raj, and N. Kumar, "Tuning of crystal phase structure in hydrated WO_3 nanoparticles under wet chemical conditions and studies on their photochromic properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, pp. 851-857, 2012.
- [32] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, and W. Taweepreda, "Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of $h\text{-MoO}_3$," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 13487-13495, 2014.
- [33] D. D. Suppiah, F. A. hamid, M. G. K. &, and S. B. A. hamid, "Effects of titration parameters on the synthesis of molybdenum oxides based catalyst," *Sains Malaysiana*, vol. 41, pp. 1245-1251, 2012.
- [34] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, 2 ed.: World Scientific, 2004.
- [35] A. I. Gavriluk, "Photochromism in WO_3 thin films," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 3027-3037, 1999.
- [36] H. M. F. Ahmed and N. S. Begum, "Synthesis and characterization of $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties," *Bulletin of Materials Science*, vol. 36, pp. 45-49, 2013.

- [37] J. G. Zhang, D. K. Benson, C. E. Tracy, S. K. Deb, A. Czanderna, and C. Bechinger, "Chromic mechanism in amorphous WO_3 films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 2022-2026, 1997.
- [38] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications," *Adv Mater*, vol. 24, pp. 5408-5427, 2012.
- [39] T. Gao and B. P. Jelle, "Visible-light-driven photochromism of hexagonal sodium tungsten bronze nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 13753-13761, 2013.
- [40] S. H. Lee, H. M. Cheong, J.-G. Zhang, A. Mascarenhas, D. K. Benson, and S. K. Deb, "Electrochromic mechanism in $\alpha\text{-WO}_{3-y}$ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 242-244, 1999.
- [41] N. Xu, M. Sun, Y. Cao, J. Yao, and E. Wang, "Influence of pH on structure and photochromic behavior of nanocrystalline WO_3 films," *Applied surface science*, vol. 157, pp. 81-84, 2000.
- [42] S. H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, R. Mascarenhas, G. J. Pitts, and S. K. Deb, "Alternating current impedance and raman spectroscopic study of electrochromic $\alpha\text{-WO}_3$ films," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3908-3910, 2000.
- [43] X. Zhang, "Surface functionalization of graphene devices," Massachusetts Institute of Technology, 2012.
- [44] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nature nanotechnology*, vol. 4, pp. 217-224, 2009.
- [45] G. Zhao, T. Wen, C. Chen, and X. Wang, "Synthesis of graphene-based nanomaterials and their application in energy-related and environmental-related areas," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 9286-9303, 2012.
- [46] R. Garg, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, "Work function engineering of graphene," *Nanomaterials*, vol. 4, pp. 267-300, 2014.
- [47] P. Xihong, T. Fu, and C. Andrew, "Engineering the work function of armchair graphene nanoribbons using strain and functional species: a first principles study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 075501, 2012.
- [48] P. V. Kumar, M. Bernardi, and J. C. Grossman, "The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide," *ACS nano*, vol. 7, pp. 1638-1645, 2013.

- [49] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [50] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS nano*, vol. 4, pp. 4806-4814, 2010.
- [51] C. K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 291-312, 2014.
- [52] N. M. Huang, H. N. Lim, C. H. Chia, M. A. Yarmo, and M. R. Muhamad, "Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide," *International journal of nanomedicine*, vol. 6, 2010.
- [53] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.
- [54] M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 6426-6432, 2010.
- [55] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, and X. Zhang, "Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 2213-2218, 2010.
- [56] Y. H. Ng, A. Iwase, N. J. Bell, A. Kudo, and R. Amal, "Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions," *Catalysis today*, vol. 164, pp. 353-357, 2011.
- [57] H. Miyazaki, Y. Baba, M. Inada, A. Nose, H. Suzuki, and T. Ota, "Fabrication of photochromic tungsten oxide based composite film using peroxyisopolytungstic acid," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 84, pp. 1390-1392, 2011.
- [58] N. Li, Y. Zhao, Y. Wang, Y. Lu, Y. Song, Z. Huang, Y. Li, and J. Zhao, "Aqueous synthesis and visible-light photochromism of metastable h -WO₃ hierarchical nanostructures," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, pp. 2804-2812, 2015.
- [59] W. Sun, M. T. Yeung, A. T. Lech, C. W. Lin, C. Lee, T. Li, X. Duan, J. Zhou, and R. B. Kaner, "High surface area tunnels in hexagonal WO₃," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 4834-4838, 2015.
- [60] S. Balaji, Y. Djaoued, A. S. Albert, R. Z. Ferguson, and R. Brüning, "Hexagonal tungsten oxide based electrochromic devices: spectroscopic evidence for the

- Li ion occupancy of four-coordinated square windows," *Chemistry of Materials*, vol. 21, pp. 1381-1389, 2009.
- [61] J. Swiatowska-Mrowiecka, S. de Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, and P. Marcus, "Li-ion intercalation in thermal oxide thin films of MoO₃ as studied by XPS, RBS, and NRA," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 11050-11058, 2008.
- [62] T. He and J. Yao, "Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 810-879, 2006.
- [63] J. Yao, Y. Yang, and B. Loo, "Enhancement of photochromism and electrochromism in MoO₃/Au and MoO₃/Pt thin films," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 1856-1860, 1998.
- [64] T. He, Y. Ma, Y. Cao, Y. Yin, W. Yang, and J. Yao, "Enhanced visible-light coloration and its mechanism of MoO₃ thin films by Au nanoparticles," *Applied surface science*, vol. 180, pp. 336-340, 2001.
- [65] C. Avellaneda, "Photochromic properties of WO₃ and WO₃:X (X=Ti, Nb, Ta and Zr) thin films," *Solid State Ionics*, vol. 165, pp. 117-121, 2003.
- [66] M. Quevedo-Lopez, O. Mendoza-Gonzalez, R. Reidy, R. Ramirez-Bon, and R. Orozco-Teran, "Effect of energetic treatments on the structure and resistivity of evaporated MoO₃ films on cadmium sulfide substrates," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, pp. 727-734, 2000.
- [67] S. A. Tomás, M. A. Arvizu, O. Zelaya-Angel, and P. Rodríguez, "Effect of ZnSe doping on the photochromic and thermochromic properties of MoO₃ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1332-1336, 2009.
- [68] H. I. Kim, J. Kim, W. Kim, and W. Choi, "Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity in the ternary hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the cascaded electron transfer," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 9797-9805, 2011.
- [69] T. He, Y. Ma, Y. Cao, X. Hu, H. Liu, G. Zhang, W. Yang, and J. Yao, "Photochromism of WO₃ colloids combined with TiO₂ nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 12670-12676, 2002.
- [70] S. Yamazaki, T. Yamate, and K. Adachi, "Kinetic study on photochromism of WO₃ aqueous sol and its enhancement accompanying spectral changes by the addition of TiO₂ aqueous sol," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, pp. 163-170, 2011.

- [71] S. Higashimoto, N. Kitahata, K. Mori, and M. Azuma, "Photo-electrochemical properties of amorphous WO_3 supported on TiO_2 hybrid catalysts," *Catalysis letters*, vol. 101, pp. 49-51, 2005.
- [72] H. Miyazaki, M. Inada, H. Suzuki, and T. Ota, "Fabrication of WO_3 -based composite films and improvement its photochromic properties by copper doping," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 85, pp. 1053-1056, 2012.
- [73] S. Wei, Y. Ma, Y. Chen, L. Liu, Y. Liu, and Z. Shao, "Fabrication of $\text{WO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ composite films and their photocatalytic activity," *Journal of hazardous materials*, vol. 194, pp. 243-249, 2011.
- [74] J. Guo, Y. Li, S. Zhu, Z. Chen, Q. Liu, D. Zhang, W. J. Moon, and D. M. Song, "Synthesis of WO_3 @Graphene composite for enhanced photocatalytic oxygen evolution from water," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 1356-1363, 2012.
- [75] P. Q. Wang, Y. Bai, P.-Y. Luo, and J.-Y. Liu, "Graphene- WO_3 nanobelt composite: Elevated conduction band toward photocatalytic reduction of CO_2 into hydrocarbon fuels," *Catalysis Communications*, vol. 38, pp. 82-85, 2013.
- [76] A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, and R. Amal, "Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 11054-11057, 2011.
- [77] L. L. Tan, W. J. Ong, S. P. Chai, and A. R. Mohamed, "Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide," *Nanoscale research letters*, vol. 8, pp. 1-9, 2013.
- [78] I. V. Lightcap and P. V. Kamat, "Fortification of CdSe quantum dots with graphene oxide. Excited state interactions and light energy conversion," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 7109-7116, 2012.
- [79] A. Kuruvila, P. R. Kidambi, J. Kling, J. B. Wagner, J. Robertson, S. Hofmann, and J. Meyer, "Organic light emitting diodes with environmentally and thermally stable doped graphene electrodes," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, pp. 6940-6945, 2014.
- [80] S. Thangavel, M. Elayaperumal, and G. Venugopal, "Synthesis and properties of tungsten oxide and reduced graphene oxide nanocomposites," *Materials Express*, vol. 2, pp. 327-334, 2012.

- [81] Z. Gao, J. Liu, F. Xu, D. Wu, Z. Wu, and K. Jiang, "One-pot synthesis of graphene-cuprous oxide composite with enhanced photocatalytic activity," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 276-280, 2012.
- [82] H. J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications," *Surface Science Reports*, vol. 59, pp. 1-152, 2005.
- [83] D. K. Pradhan, R. Choudhary, and B. Samantaray, "Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 597-608, 2008.
- [84] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and A. Sukolrat, "Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M=Al, Mg, Ti)," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1359-1365, 2011.
- [85] D. Souri and K. Shomalian, "Band gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of $(60-x) \text{V}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2-x\text{Sb}_2\text{O}_3$ glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1597-1601, 2009.
- [86] J. Agudo, P. Pardo, H. Sánchez, Á. Pérez, and M. Suero, "A low-cost real color picker based on arduino," *Sensors*, vol. 14, pp. 11943-11956, 2014.
- [87] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, and R. Zheng, "Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions," *Powder technology*, vol. 227, pp. 35-42, 2012.
- [88] P. WORLD. การมองเห็นสีของวัตถุ Available: <http://physicsworld.nanacity.com>
- [89] R. J. D. Tilley, "The crystal chemistry of the higher tungsten oxides," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 13, pp. 93-109, 1995.
- [90] A. Das, B. Chakraborty, and A. Sood, "Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, pp. 579-584, 2008.
- [91] A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor, and Y. Zhang, "Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces," *Nano letters*, vol. 10, pp. 1542-1548, 2010.
- [92] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. P. Chen, "Raman spectroscopy of graphene and related materials," *New developments in photon and materials research*, vol. 1, 2013.

- [93] G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, and K. M. Abramski, "Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser," *Optics Express*, vol. 20, pp. 19463-19473, 2012.
- [94] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 228-240, 2010.
- [95] I. M. Szilágyi, L. Wang, P. I. Gouma, C. Balázs, J. Madarász, and G. Pokol, "Preparation of hexagonal WO₃ from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH₃," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 505-508, 2009.
- [96] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 782-796, 2012.
- [97] S. Rajagopal, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Djaoued, J. Robichaud, and O. Y. Khyzhun, "Controlled growth of WO₃ nanostructures with three different morphologies and their structural, optical, and photodecomposition studies," *Nanoscale research letters*, vol. 4, pp. 1335-1342, 2009.
- [98] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, and M. Figlarz, "Infrared and raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃.xH₂O tungsten trioxide hydrates," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 67, pp. 235-247, 1987.
- [99] K. A. Gesheva and T. Ivanova, "A low-temperature atmospheric pressure CVD process for growing thin films of MoO₃ and MoO₃-WO₃ for electrochromic device applications," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, pp. 231-238, 2006.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายภาณุมาศ ชูพูล

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5510120083

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วิทยาศาสตรฟอติเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการการศึกษา)

- ทุนผู้ช่วยวิจัย สถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการพลังงาน (CENE) มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

P. Choopool, L. Sikong, and K. Kooptarnond, "Oxalic acid assisted synthesis of the photochromic WO_3 nanoparticles," *4th International Congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNT 2016)*, 28-29 Jan 2016.

L. Sikong, P. Choopool, and K. Kooptarnond, "The photochromic properties of reduced graphene oxide doped tungsten/molybdenum trioxide nano-composites," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 11(3), pp. 821-831, 2016.