



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์และควบคุมการเปลี่ยนวัฏภาคของผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมี

โดย ดร. สามารถ คงทวีเลิศ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์และควบคุมการเปลี่ยนนิวภาคของผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์
ด้วยวิธีทางเคมี

ดร. สามารถ คงทวีเลิศ
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MGR 5080274

ชื่อโครงการ: เทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์และควบคุมการเปลี่ยนวัฏภาคของผงนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมี

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: ดร. สามารถ คงทวีเลิศ

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

อีเมล: samart75@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ

งานวิจัยฉบับนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการศึกษากิจกรรมของกระบวนการเตรียม และการเจือโลหะเงินที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของ ผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ไทเทเนียม(IV)ไอโซโพรพอกไซด์ (Titanium(IV)isopropoxide) สารละลายไอโซโพรพานอล (2-Propanol) กรดอะซิติก (Glacial acetic acid) และสารละลายอะซิโตน (Acetylacetone) เป็นสารตั้งต้น สารละลายตั้งต้นเตรียมโดยผ่านกระบวนการโซลเจล (Sol-gel) จากนั้นใช้เทคนิคการระเหยแห้งเพื่อเปลี่ยนสารละลายโซลให้เป็นเจลตั้งต้นสำหรับการเตรียมผงละเอียด ในขณะที่ฟิล์มบางทำการขึ้นรูปโดยใช้เทคนิคการปั่นเคลือบ (Spin coating) พฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (TG-DTA) ผลของพฤติกรรมทางความร้อนถูกนำมาใช้ในการพิจารณาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นและฟิล์ม โดยทำการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นและฟิล์มด้วยวิธีปกติและวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน ตรวจสอบความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกของผงละเอียดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ศึกษาลักษณะทางกายภาพและความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) ตามลำดับ สมบัติทางแสงและการส่องผ่าน ตรวจสอบโดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis Spectroscopy) จากนั้นทำการเจือไอออนของโลหะเงินลงในผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์โดยใช้เงื่อนไขการเตรียม เวลา อุณหภูมิ และวิธีการเผาแคลไซน์เช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ จากนั้นตรวจสอบผลของโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกและขนาดอนุภาคของผงละเอียดและฟิล์มบาง

Abstract

Project Code : MGR 5080274

Project Title : Novel Technique for Synthesis and Control phase transformation of
Titanium Dioxide Nano-powder by Chemical Process

Investigator : Dr. Samart Kongtaweelert

E-mail Address : samart75@hotmail.com

Project Period : 2 years

Abstract

In this project aim to study the effect of preparation process and silver doping on the physical properties of fine powders and thin films TiO_2 . The titanium (IV) isopropoxide, 2-propanol, glacial acetic acid and acetylacetone were used as starting material. The precursor solutions were prepared via sol-gel process then used evaporation to dryness technique to transfer sol-solution to xero-gel for powders preparation. Whereas, thin films were prepared by spin coating technique. The thermal behaviors of xero-gel were analyzed by thermal gravimetric analyzer (TGA) and differential thermal analyzer (DTA). The result of thermal behavior lead to discriminate the calcining condition of xero-gel and the precursor films. The xero-gel and precursor films were calcined by conventional and 2-step method. The purification and crystallization of calcined films and powders were characterized by X-ray diffraction technique. The surface morphology and surface roughness of calcined films were investigated by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) respectively. The optical properties and transmittances of calcined films were observed by ultraviolet-visible (UV) spectrophotometer. Silver-doped TiO_2 powders and films were prepared by process similar to that prepared pure TiO_2 . Thence the effects of Ag-doping on microstructure and particle size of Ag- TiO_2 powders and films were investigated.

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันแนวโน้มความสนใจเกี่ยวกับการสังเคราะห์และพัฒนาวิธีการเตรียมสารให้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรและรูปผลึกที่ต้องการได้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากพบว่าสมบัติเฉพาะบางประการของสารหรือวัสดุที่ประกอบขึ้นจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรจะเปลี่ยนไปเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติปกติโดยทั่วไปของสารหรือวัสดุนั้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นหนึ่งในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติที่น่าสนใจคือ ค่าดัชนีหักเหของแสง (Refractive index) สูง ค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (Band gap energy) สูงและที่สำคัญคือ มีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalytic) ที่ดี ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งมีความว่องไวต่อแสงสามารถย่อยสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ได้เมื่อได้รับพลังงานจากแสง จึงมีการนำไปใช้งานในการเป็นสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย สารดับกลิ่น และใช้ในการบำบัดน้ำและอากาศ โดยไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถใช้งานได้ทั้งในรูปของผงละเอียดและในรูปแบบของฟิล์มบางโดยนำไปเคลือบผิววัสดุรองรับ เช่น กระamik เพื่อให้ได้กระจกที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ (Self-cleaning) และยังป้องกันการเกาะตัวของไอน้ำหรือหยดน้ำ (Anti fogging) บนกระจกได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในการผลิตขั้วไฟฟ้า (Electrode) ใช้ทำเป็นตัวตรวจวัดก๊าซ (Gas sensor) เช่น ตัวตรวจวัดก๊าซออกซิเจน จากความสามารถในการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการที่จะพัฒนาวิธีการเตรียมเพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และนอกจากนี้ยังต้องควบคุมให้อยู่ในโครงสร้างผลึกที่ต้องการ เนื่องจากพบว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่นิยมนำไปใช้ประโยชน์และศึกษาอย่างแพร่หลายมีอยู่ 2 รูปคือ อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) จากรายงานการศึกษาพบว่าโครงสร้างแบบอนาเทสมีสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีกว่าโครงสร้างแบบรูไทล์เป็นเพราะโครงสร้างทั้งสองมีค่าช่องว่างของแถบพลังงานต่างกัน ดังจะได้กล่าวในรายละเอียดต่อไป การสังเคราะห์และวิธีการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ได้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรและมีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสนั้น ได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้ได้ผลผลิตตามความต้องการและมีคุณภาพสูง โดยทั่วไปกระบวนการที่ใช้ในการเตรียมผงละเอียดมีหลายแบบ เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) กระบวนการทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying) กระบวนการทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze-drying) ซึ่งจะให้ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ละเอียด มีขนาดที่สม่ำเสมอ มีความบริสุทธิ์สูง แต่กระบวนการเหล่านี้ต้องใช้พลังงานสูง ขั้นตอนในการเตรียมยุ่งยาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือก

เทคนิคการเตรียมผงละเอียดด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel) ซึ่งกระบวนการนี้สารตั้งต้นและเครื่องมือที่ใช้มีราคาถูก มีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย ให้ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร มีความบริสุทธิ์สูง และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogenous) สำหรับฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถเตรียมได้จากกระบวนการสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการเคลือบฟิล์มแบบระเหยสาร (Evaporation) กระบวนการเคลือบผิวด้วยไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) ซึ่งฟิล์มที่ได้จะมีความสม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร และสามารถควบคุมการเจริญเติบโตของฟิล์มได้ แต่เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวเป็นเทคนิคที่ค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อน อุปกรณ์ที่ใช้มีราคาแพง ต้องใช้อุณหภูมิและพลังงานในกระบวนการเตรียมสูง งานวิจัยนี้จึงเลือกการขึ้นรูปฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคการปั่นเคลือบ (Spin coating) โดยใช้สารตั้งต้นจากกระบวนการโซลเจล เทคนิคการปั่นเคลือบนั้นมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ต้นทุนในการผลิตต่ำ แต่ที่ยังไม่เป็นที่นิยมใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเนื่องจากพบปัญหาเรื่องการยึดเกาะของฟิล์มกับวัสดุรองรับและฟิล์มที่ได้จะมีความหนาแน่นต่ำและมีผิวหน้าที่ไม่ราบเรียบ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าถ้ามีการควบคุมเงื่อนไขการเตรียมและการเผาแคลไซน์ให้เหมาะสมจะทำให้ฟิล์มที่ได้ค่อนข้างมีคุณภาพดี คือ มีการยึดเกาะของฟิล์มกับวัสดุรองรับอย่างแข็งแรง ขนาดของเกรนสามารถทำให้อยู่ในระดับนาโนเมตรได้ รวมทั้งพื้นผิวของฟิล์มที่ได้ยังมีความราบเรียบและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงอีกด้วย

นอกจากนี้ในรายงานการวิจัยยังพบว่า สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือไอออนของโลหะบางตัวที่มีสมบัติเหมาะสมลงไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากการเจือไอออนโลหะจะช่วยลดอัตราการรวมตัวใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (Hole) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเชิงแสงได้ ทำให้สมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไทเทเนียมไดออกไซด์ดีขึ้น ที่ผ่านมาไอออนโลหะ Fe^{3+} , Pt^{4+} และ V^{5+} ได้มีการศึกษาผลการเจือลงในไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างกว้างขวาง สำหรับโลหะเงิน (Ag) และไอออนของโลหะเงิน (Ag^{+}) ก็ได้รับความสนใจเช่นเดียวกันเนื่องจากโลหะเงินมีสมบัติเฉพาะที่น่าสนใจคือ มีค่าการต้านทานทางไฟฟ้าที่ต่ำและสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ดี จึงมีความพยายามที่จะทำการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียควบคู่ไปกับการปรับปรุงสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง แต่จำนวนของงานวิจัยที่ศึกษาผลของการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นยังมีปริมาณน้อยและความเข้าใจในกลไกของการเจือรวมถึงปริมาณของโลหะเงินต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นก็ยังมีอยู่น้อยมาก

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงจากสารตั้งต้นที่ได้จากกระบวนการโซลเจล และเลือกที่จะขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางด้วยกระบวนการปั่นเคลือบ โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและวิธีการที่ใช้ในการเผาแคลไซน์

(Calcine) ที่มีต่อความบริสุทธิ์และการเกิดโครงสร้างผลึกแบบต่างๆ ของผงละเอียดและฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ จากนั้นจึงจะศึกษาผลของโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกและขนาดอนุภาคของผงละเอียดและฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยทำการศึกษาผลการเจือไอออนของโลหะเงินลงในผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านกระบวนการโซลเจล

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ทำการเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงินโดยกระบวนการโซลเจล
2. ทำการขึ้นรูปฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงินโดยกระบวนการปั่นเคลือบ
3. ศึกษาผลของวิธีการเผา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางแสงของผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์
4. ศึกษาผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึก ลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางแสงของผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงิน และทำการเตรียมโดยใช้กระบวนการโซลเจลในการเตรียมสารตั้งต้น ทำให้เป็นผงละเอียดด้วยวิธีการระเหยแห้ง และทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางด้วยกระบวนการปั่นเคลือบที่อัตราเร็วในการปั่นเคลือบเป็น 7000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 25 วินาที และทำการเผาแคลไซน์ผงละเอียดและฟิล์มบางที่ได้ด้วยวิธีปกติและวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่างกัน เพื่อหาวิธีการและอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงิน จากนั้นนำผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงินที่เตรียมได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) และเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงินโดยกระบวนการโซลเจล
2. เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงินโดยกระบวนการปั่นเคลือบ
3. ทราบถึงผลของวิธีการเผา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบ ที่มีต่อผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยไอออนของโลหะเงิน
4. ทราบถึงผลของการเจือไอออนของโลหะเงินลงในผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไทเทเนียม(IV)ไอโซโพรพอกไซด์ 97% (Titanium(IV)isopropoxide, $C_{12}H_{28}O_4Ti$) บริษัท Aldrich
2. กรดอะซิติก (Glacial acetic acid, CH_3COOH) บริษัท Carlo ERBA
3. ไอโซโพรพานอล (2-Propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$) บริษัท Merck
4. อะซิโตน (Acetylacetone, $C_5H_8O_2$) บริษัท Laboratory Rasayan
5. กรดไนตริกเข้มข้น 65% (Conc. HNO_3)
6. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37% (Conc. HCl) บริษัท CARLO ERBA
7. ซิลเวอร์ไนเตรด 99.9% (Silver(I) nitrate, $AgNO_3$) บริษัท Merck

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) บริษัท Bruker AG รุ่น D8 Advance
2. เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric Analyser; TGA) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 TGA
3. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrometer) ยี่ห้อ Thermo electron corporation รุ่น Heλlos α
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น LEO 1455 VP บริษัท LEO Electron Microscope
5. กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM)
6. เตาเผาสาร บริษัท Thermolyne รุ่น Furnace 6000
7. ตู้อบ บริษัท Fisher Scientific รุ่น Isotemp
8. เครื่องอัลตราโซนิก บริษัท Fisher Scientific Worldwide รุ่น ULTRASONIK
9. ชุดอุปกรณ์สำหรับการปั่นเคลือบ
10. เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TC – 254
11. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น (Hot plate) บริษัท Fisher Scientific
12. แท่งแม่เหล็กปั่นกวน

13. กรูชิเบิลชนิดพอสเลนและอะลูมินา
14. โกร่งบดสาร
15. บริษัทเครื่องแก้ว

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 เตรียมสารละลายของไทเทเนียมไดออกไซด์

ทำการเตรียมสารละลายโซลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2 โมลาร์ในปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตามขั้นตอนดังนี้

1. ผสมไอโซโพรพานอลประมาณ 50 มิลลิลิตร กรดอะซิติกปริมาตร 10 มิลลิลิตร อะซิติกอะซิโตนปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ปิเปตไทเทเนียม (IV) ไอโซโพรพอกไซด์ในปริมาตรต่างๆ ดังตารางที่ 3.1 เพื่อให้ได้โซลที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมตามต้องการ

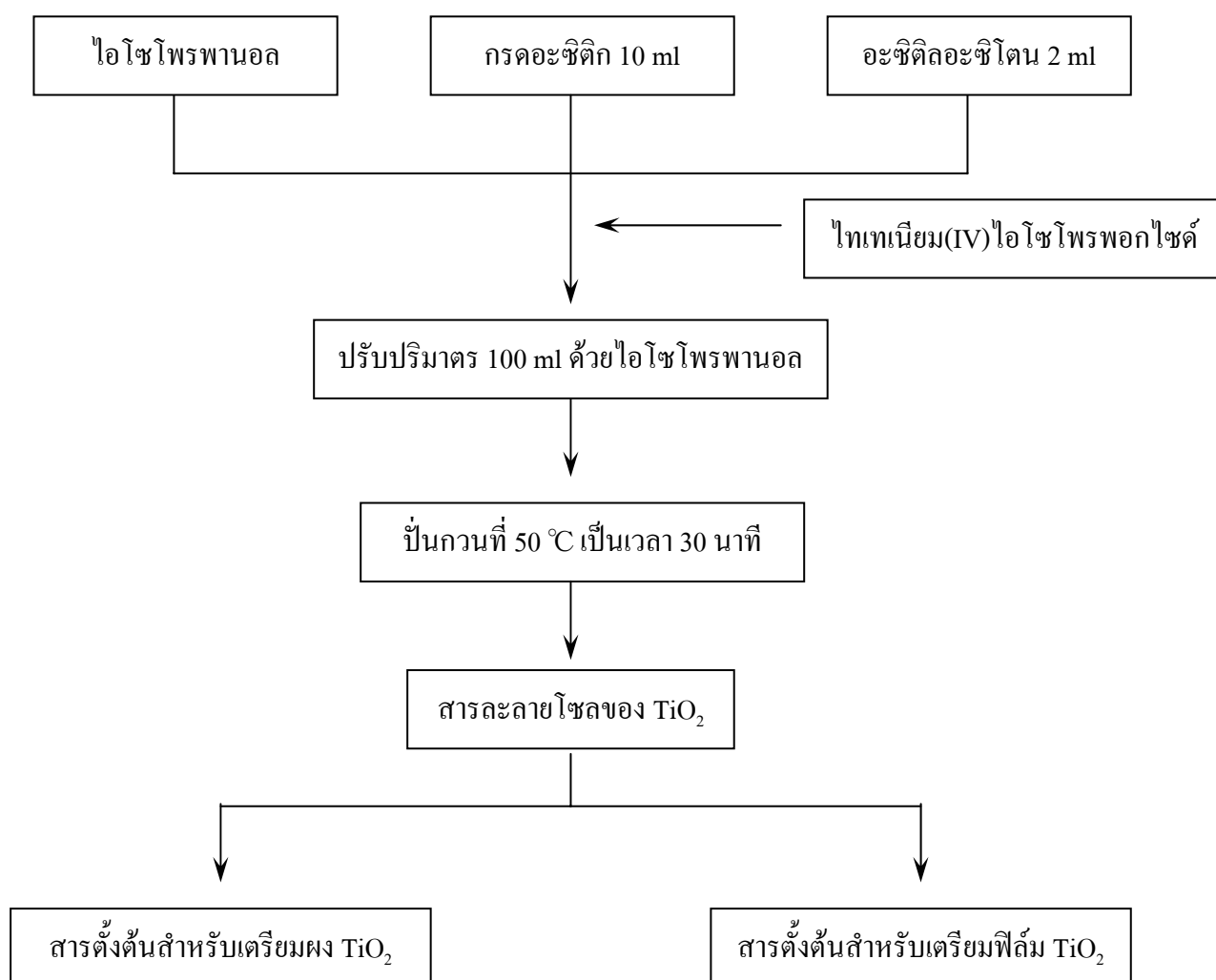
ตารางที่ 3.1 ปริมาตรของ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายโซลแต่ละความเข้มข้นของไทเทเนียม

ความเข้มข้นของไทเทเนียม (M)	ปริมาตร $C_{12}H_{28}O_4Ti$ (ml)
0.05	1.5343
0.1	3.0686
0.15	4.6029
0.2	6.1372

3. ปรับปริมาตรสารละลายให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยไอโซโพรพานอล

4. ทำการปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 30 นาที

สารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ทุกความเข้มข้นที่เตรียมได้ จะถูกนำไปใช้เป็นสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ในการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมสารละลายโซลของ TiO_2

3.3.2 การศึกษาข้อมูลการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของเจลตั้งต้น

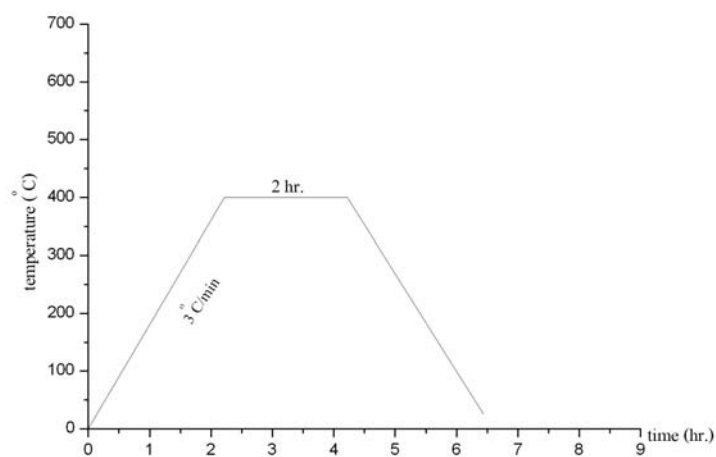
1. นำสารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ มาระเหยตัวทำละลายออกโดยการอบที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงตะกอนของโซลหรือเจลตั้งต้น (Xero-gel) ของไทเทเนียมไดออกไซด์
2. นำเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการอบแล้วไปวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง TG/DTA
3. ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของเจลตั้งต้นจะนำไปใช้อ้างอิงเพื่อ ออกแบบการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์

3.3.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อผงละเอียด TiO_2

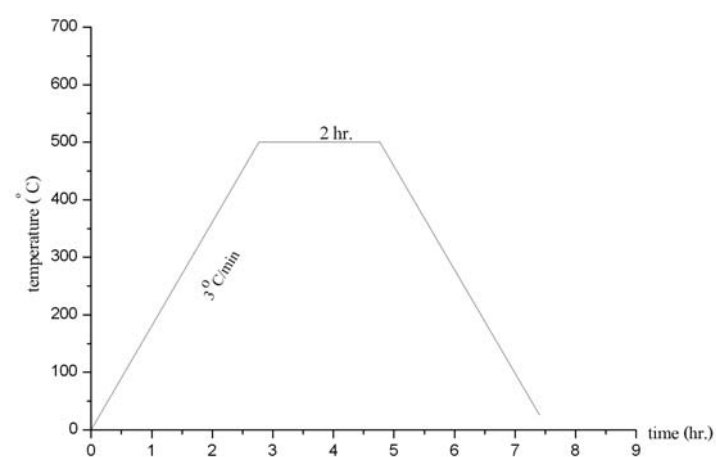
ทำการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 °C ส โดยกำหนดอัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate) เป็น 3°C / 1 min จากนั้นแช่ไว้ในอุณหภูมิที่กำหนดเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจากนั้นปล่อยให้เย็นตัวลงด้วยอัตราเร็วอิสระของเตาเผาจนถึงอุณหภูมิห้อง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.2

3.3.4 การปรับปรุงการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน

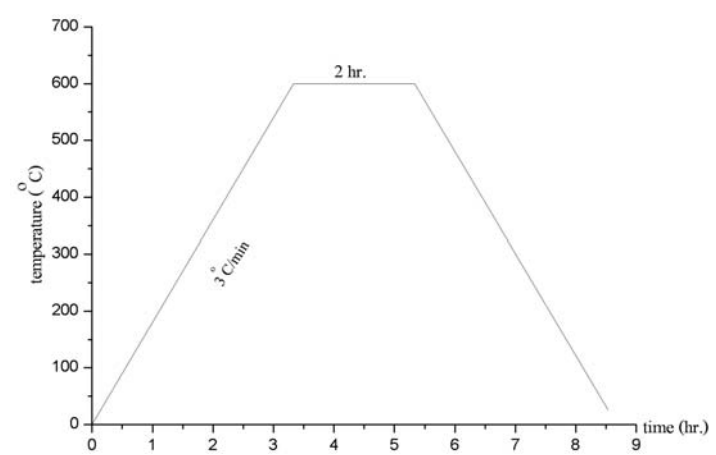
การเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเป็นการเผาแคลไซน์ที่ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่สารเกิดและอยู่ในรูปโครงสร้างผลึกที่ต้องการ โดยเวลาที่ทำการเผาจะต้องไม่เกิดการเจริญเติบโตของนิวเคลียส โดยจะเลือกอุณหภูมิที่เหมาะสมนี้จากการทดลองในข้อ 3.3.3 ส่วนเวลาที่ใช้ในการเผาจะหาได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเหมาะสมเป็นเวลา 0.5-2.0 ชั่วโมง แล้วนำสารที่ได้ไปตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิลงเพื่อให้สารที่ทำการแคลไซน์เฉื่อยลง แล้วจึงทำการให้ความร้อนขึ้นอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2 โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาแนวโน้มของอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 2 ซึ่งในการทดลองจะเลือกใช้อุณหภูมิที่จะมีค่าน้อยกว่า เท่ากับ และมากกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 1 โดยจะบ่มไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิที่เลือก นำผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) กระบวนการเตรียมเจลตั้งต้นและผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถสรุปเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 3.4



(ก)



(ข)



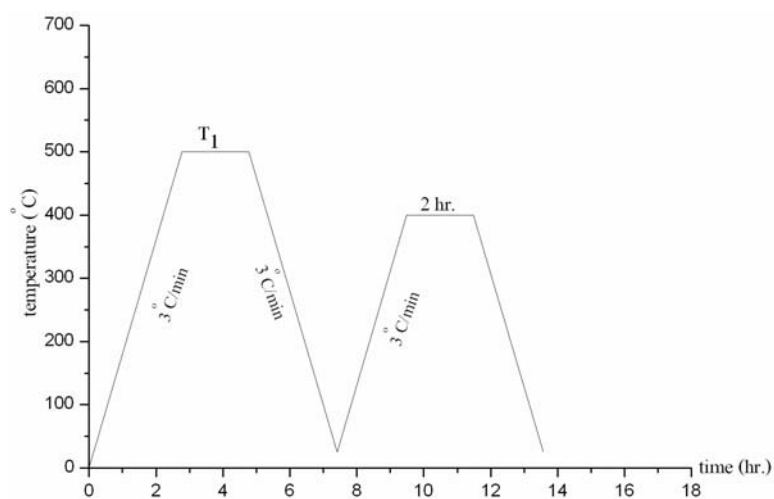
(ค)

รูปที่ 3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

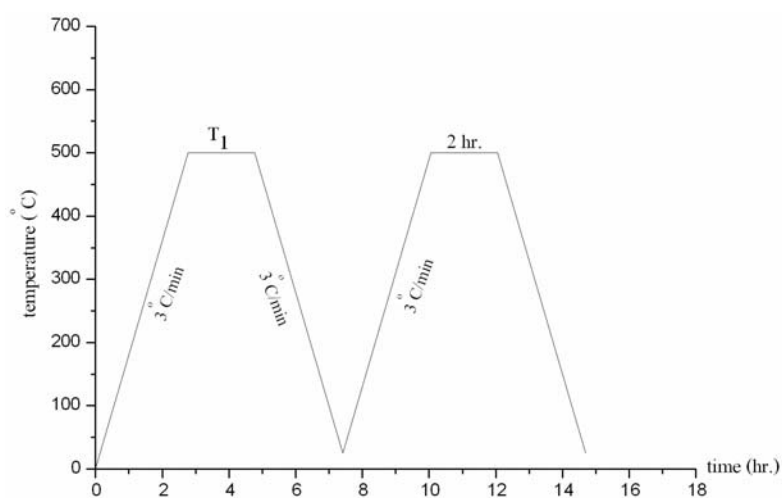
(ก) 400°C

(ข) 500°C

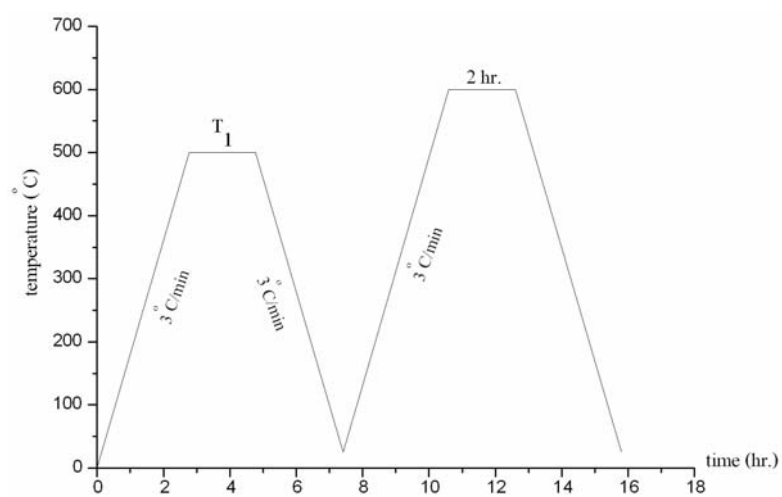
(ค) 600°C



(ก)

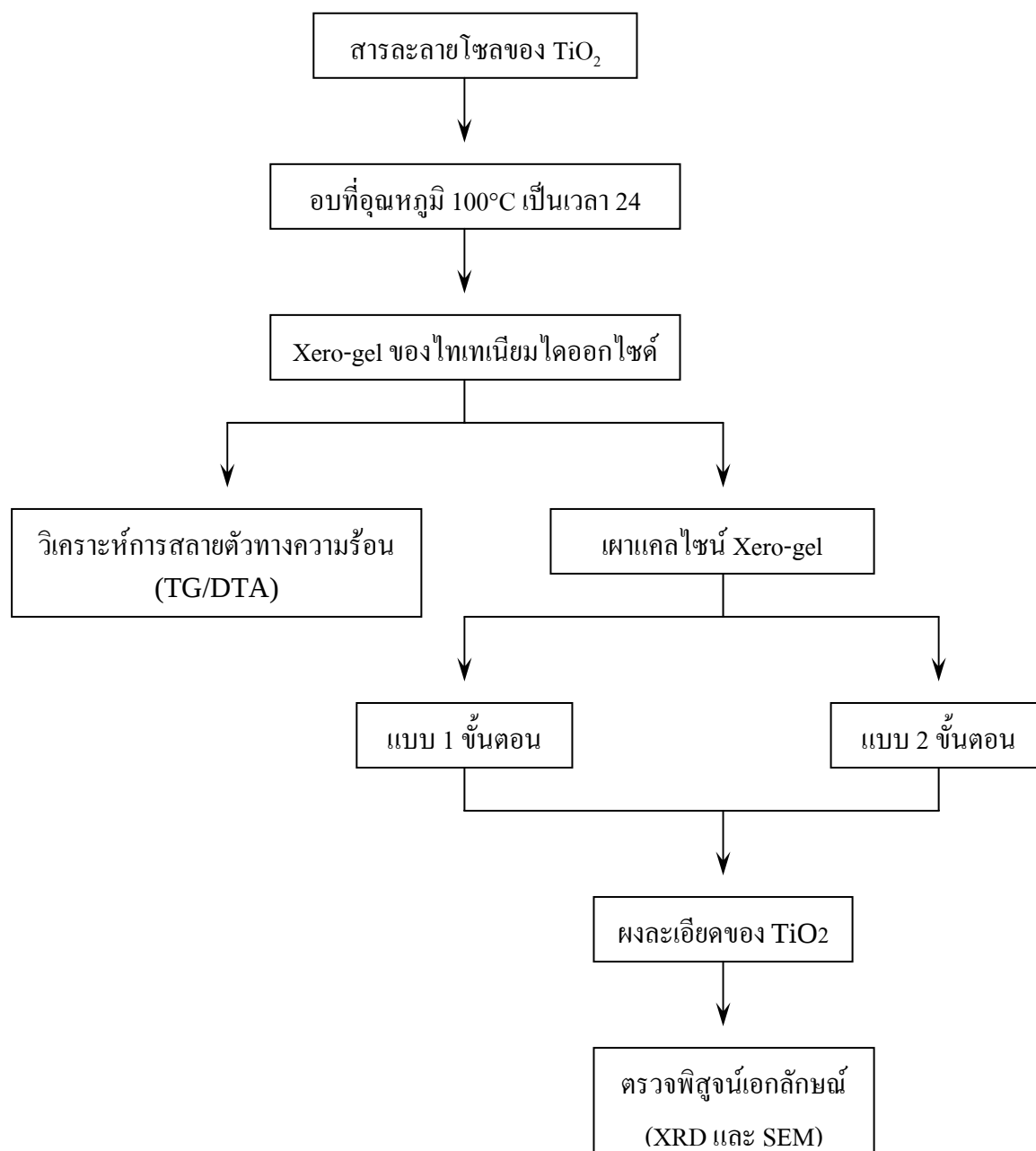


(ข)



(ค)

รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน โดยอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เป็น (ก) 400°C (ข) 500°C (ค) 600°C



รูปที่ 3.4 แผนภาพแสดงการเตรียมเจลตั้งต้นและผงละเอียดของ TiO₂

3.3.5 ขั้นตอนการขึ้นรูปฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

ใช้เทคนิคการปั่นเคลือบในการขึ้นรูปบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยใช้สารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ เป็นสารละลายตั้งต้นในการเคลือบผิวหน้าของวัสดุรองรับที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้กระจกเป็นวัสดุรองรับ

3.3.5.1 การเตรียมวัสดุรองรับ (กระจก)

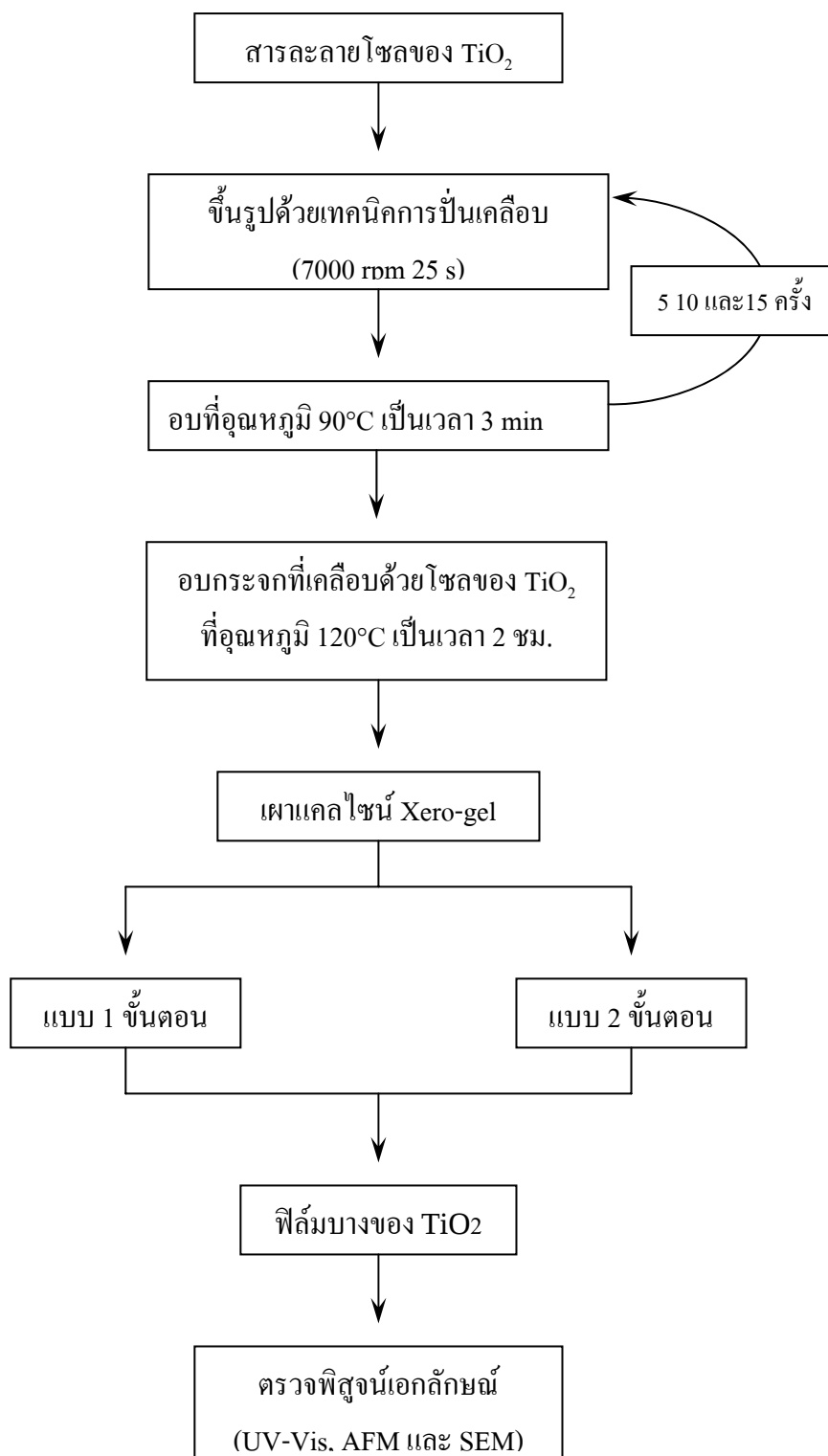
1. ทำความสะอาดกระจกด้วยน้ำยาล้างจานที่เจือจาง โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
 2. ล้างด้วยน้ำสะอาด
 3. ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (น้ำ DI) 2-3 ครั้ง
 4. เตรียมกรดผสมระหว่างกรดไนตริกเข้มข้น 0.5 M และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 M ในอัตราส่วน $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ เป็น 1:1
 5. นำกระจกที่ล้างแล้วมาทำการโซนิเคตโดยใช้กรดผสม 20 นาทีเพื่อกำจัดไอออนและสิ่งสกปรกที่อาจตกค้างอยู่และทำให้เกิดออกไซด์บนผิวหน้าของกระจกเพื่อให้ฟิล์มยึดติดกับวัสดุรองรับได้ดีขึ้น
 6. ทำการล้างอีกครั้งในเครื่องอัลตราโซนิกโดยใช้น้ำปราศจากไอออน 3-4 ครั้ง
 7. ทำการล้างด้วยอะซิโตน 4-3 ครั้ง
 8. เมื่อทำการล้างแล้วให้เก็บกระจกโดยการแช่ในอะซิโตนเพื่อป้องกันผิวกระจกจากสิ่งสกปรกและการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ
 9. ก่อนนำไปใช้งานทุกครั้งต้องนำกระจกไปทำการอบในเตาที่อุณหภูมิ $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที
- ขั้นตอนการเตรียมวัสดุรองรับ (กระจก) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงการเตรียมวัสดุรองรับ (กระจก)

3.3.5.2 การขึ้นรูปฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

1. ขึ้นรูปฟิล์มบางโดยปั่นเคลือบสารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ทุกความเข้มข้นบนกระจกที่เตรียมไว้ โดยใช้อัตราเร็วในการปั่นเคลือบ 7000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 25 วินาที
2. นำกระจกที่เคลือบแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 3 นาที
3. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-2 จนได้จำนวนชั้นของฟิล์มตามต้องการคือ 5 10 และ 15 ชั้น
4. นำกระจกที่ผ่านการปั่นเคลือบด้วยโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ตามจำนวนชั้นที่ต้องการ ไปอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. ทำการเผาแคลไซน์กระจกที่เคลือบด้วยโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยทำการเผาด้วยวิธีการทั้ง 2 แบบและใช้เงื่อนไขในการเผาแคลไซน์เช่นเดียวกับการเผาผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมฟิล์มแสดงดังรูปที่ 3.6
6. ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrometer) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM)



รูปที่ 3.6 แสดงการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์

3.3.6 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายโซลเจลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

ทำการเตรียมโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินร้อยละ 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 โดยโมล ในปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมที่ให้ผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ การเตรียมสารละลายโซลเจลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินมีขั้นตอนดังนี้

1. ผสมไอโซโพรพานอลประมาณ 50 มิลลิลิตร กรดอะซิติกปริมาตร 10 มิลลิลิตร อะซิติกอะซิโตนปริมาตร 2 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ปิเปตไทเทเนียม(IV)ไอโซโพรพอกไซด์ลงในสารละลายผสมในข้อที่ 1
3. ละลายซิลเวอร์ไนเตรดในน้ำปราศจากไอออนโดยใช้น้ำในปริมาตรที่น้อยที่สุด ปริมาณซิลเวอร์ไนเตรดที่ใช้ในการเจือแสดงดังตารางที่ 3.2

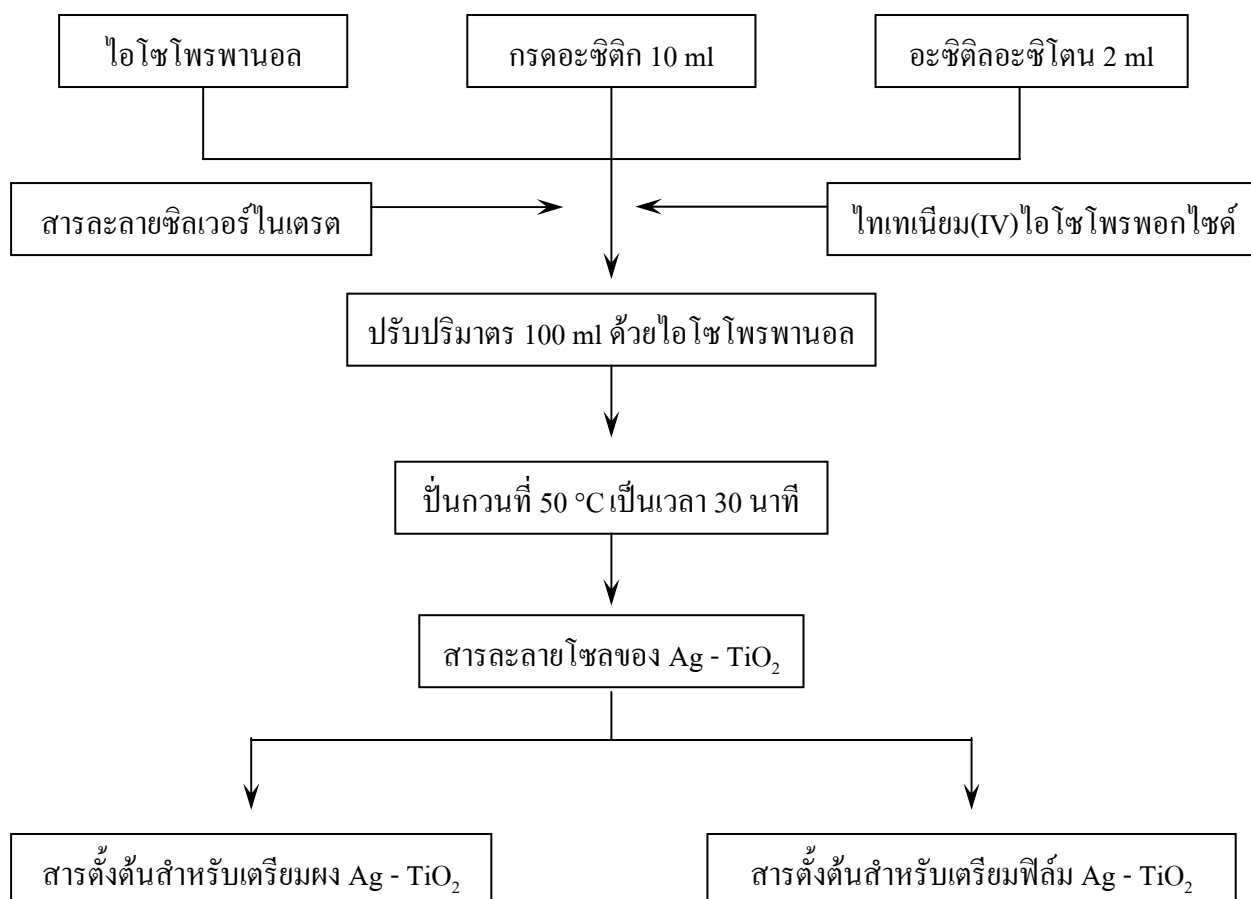
ตารางที่ 3.2 ปริมาณ AgNO_3 ที่ใช้ในการเจือสารละลายโซลเจล 0.1 M ไทเทเนียมที่ร้อยละของการเจือ Ag ต่างๆ

ร้อยละโดยโมลของ Ag	ปริมาณ AgNO_3 (g)
0.5	0.0085
1.0	0.0170
1.5	0.0255
2.0	0.0340

4. ผสมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดที่ได้ในข้อ 3 ลงในสารละลายข้อที่ 2 แล้วปรับปริมาตรสารละลายให้มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร ด้วยไอโซโพรพานอล

5. ทำการปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 30 นาที

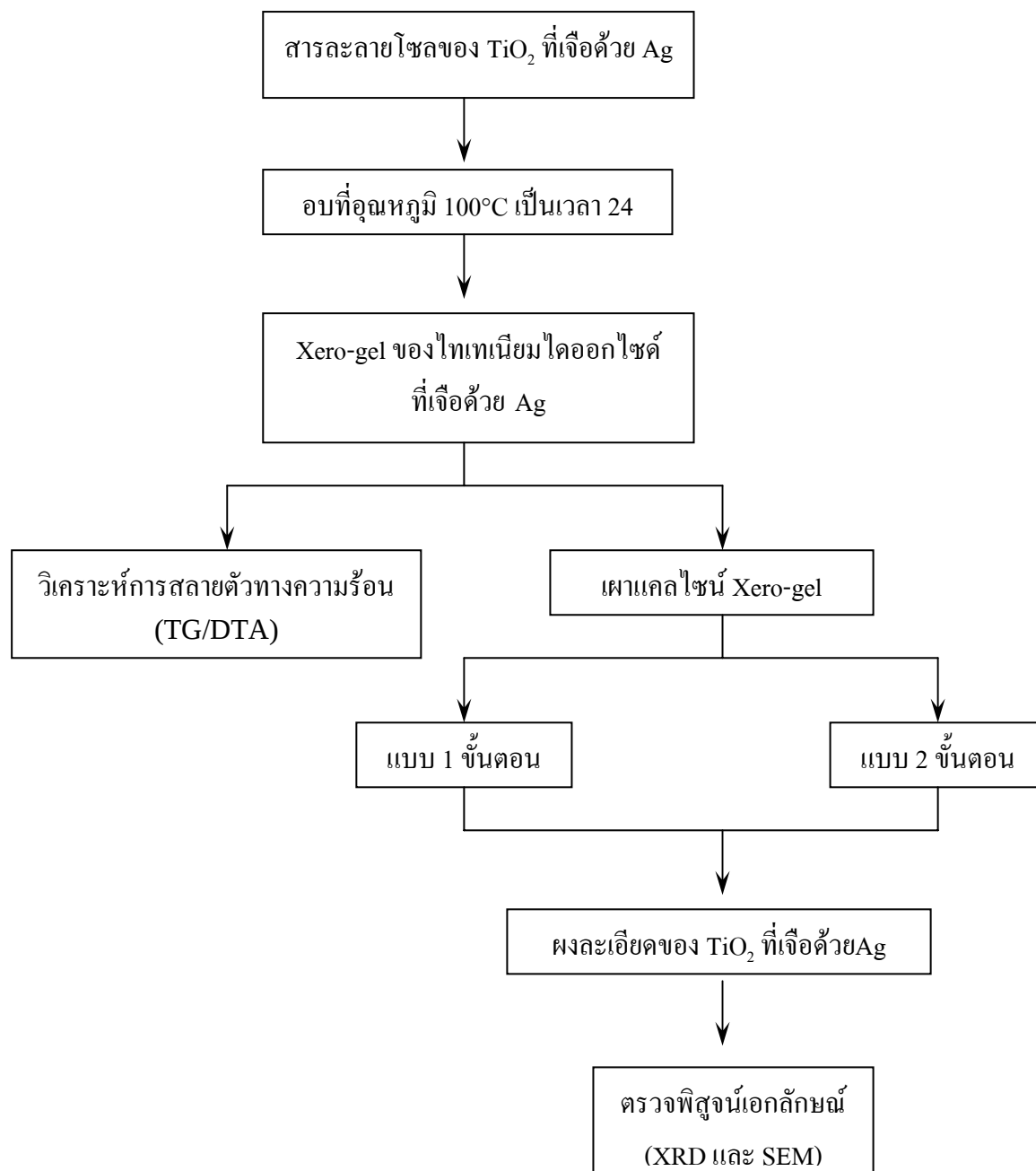
สารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินในปริมาณต่างๆ จะถูกนำไปใช้เป็นสารละลายตั้งต้น (Precursor solution) ในการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางเช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์



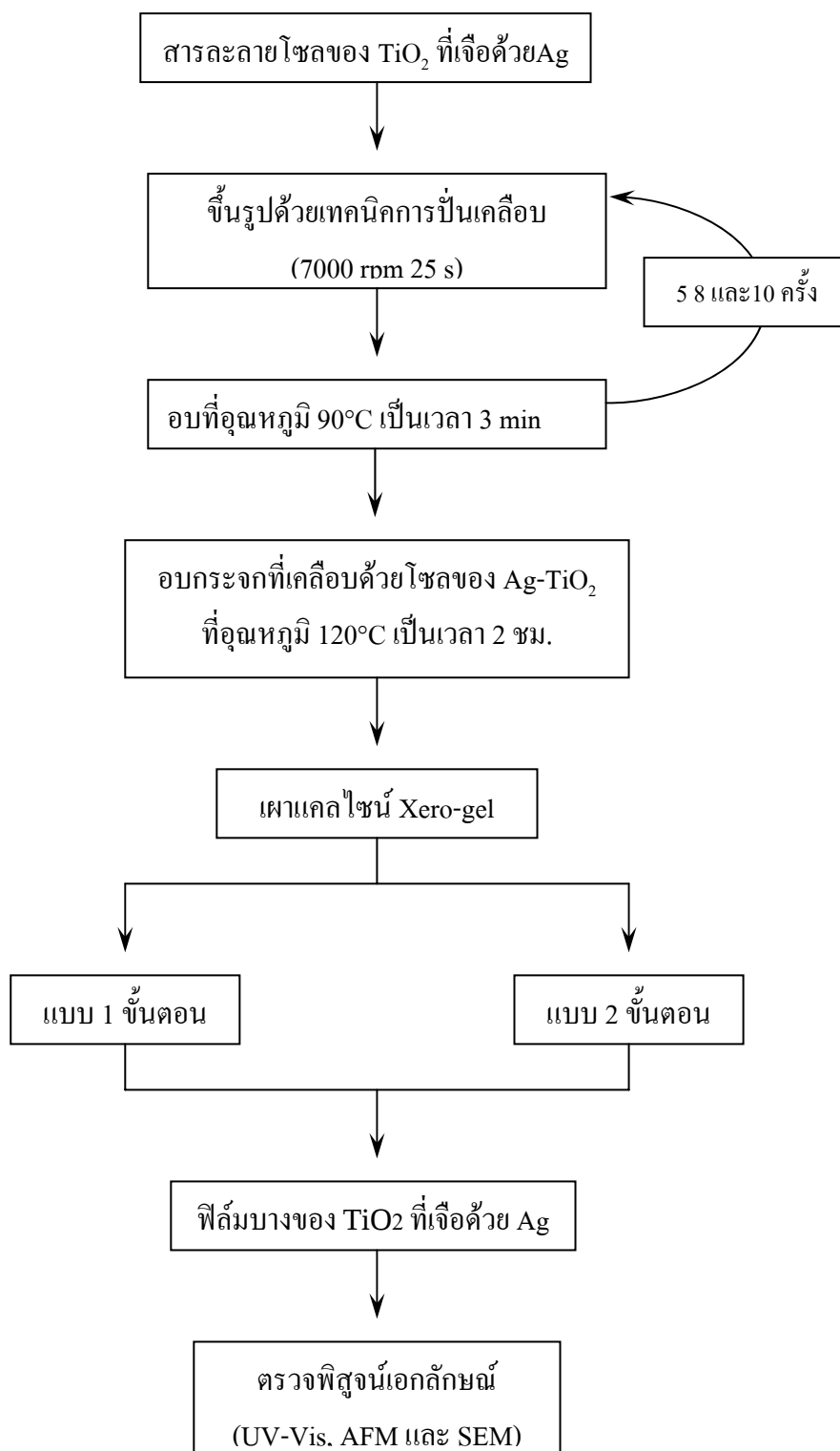
รูปที่ 3.7 แสดงการเตรียมสารละลายโซลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

3.3.7 ขั้นตอนการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

การเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน จะมีวิธีการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ แต่สำหรับการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน จำนวนครั้งในการเคลือบเพื่อขึ้นรูปฟิล์มจะเป็น 5 8 และ 10 ชั้น ส่วนขั้นตอนและเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ ยังคงดำเนินงานในลักษณะเดียวกันกับผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินแสดงได้ดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 ตามลำดับ



รูปที่ 3.8 แผนภาพแสดงการเตรียมผงละเอียดของ TiO_2 ที่เจือด้วยโลหะเงิน



รูปที่ 3.9 แสดงการเตรียมฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

3.3.8 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสารนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้น ซึ่งความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (DTA) ส่วนพฤติกรรมการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนของสารสามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์จะทำให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณในการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสาร ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะใช้เป็นช่วงอุณหภูมิสำหรับการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารด้วยเครื่อง TG/DTA ที่มีสถานะในการวิเคราะห์ ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์	50-700 °C
อัตราการให้ความร้อน	10°C/min
อัตราการไหลก๊าซไนโตรเจน	20 มิลลิลิตร/min
ปริมาณสารตัวอย่าง	20-30 mg
บรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์	ไนโตรเจน

3.3.9 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

เจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วจะนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อให้ทราบถึงชนิดและปริมาณของโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นในผงละเอียดไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน เนื่องจากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity; I) กับค่ามุม 2θ ในสมการของแบรกก์ (สมการที่ 3.1) นั้นมีความจำเพาะเจาะจงต่อโครงสร้างผลึกแต่ละชนิด

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ θ	คือ มุมที่รังสีเอกซ์ตกกระทบและเลี้ยวเบนกับระนาบของผลึก (hkl)
n	คือ เลขใด ๆ $n = 1, 2, 3, \dots$
λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 06Å)

d คือ ค่ำระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)

นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าเศษส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

3.3.9.1 การคำนวณหาค่าเศษส่วนโดยมวลของรูไทล์ (Mass fraction; X_R)

เศษส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของพีกหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทส (I_A) และความเข้มของพีกหลักของโครงสร้างแบบรูไทล์ (I_R) (ref 1)

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8(I_A / I_R)} \quad (3.2)$$

3.3.9.2 การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

สำหรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ของ TiO_2 ที่มีระบบผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.3)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

เมื่อ hkl คือ ระนาบของผลึก

a และ c คือ แลตทิซพารามิเตอร์ ซึ่งในระบบผลึกแบบเตตระโกนอลมีลักษณะของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ดังนี้ $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

3.3.9.3 การคำนวณขนาดของอนุภาค (Particle size)

การคำนวณขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการของเชียร์ (Scherer equation) ดังสมการที่ (3.4)

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

เมื่อ τ คือ ขนาดอนุภาค

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 06 Å)

β คือ ความกว้างของพีคที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (FWHM)

ในงานวิจัยนี้ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD ซึ่งมีสถานะในการวิเคราะห์ ดังนี้

2 θ เริ่มต้น-สิ้นสุด	20°-80°
Step size	0.100°
Time/step	3 sec

3.3.10 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน

1. ศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
2. ศึกษาโครงสร้างในระดับจุลภาคและขนาดความต่ำเสมอของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)
3. ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer) โดยวัดเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสีในช่วงความยาวคลื่น 200 nm ถึง 500 nm

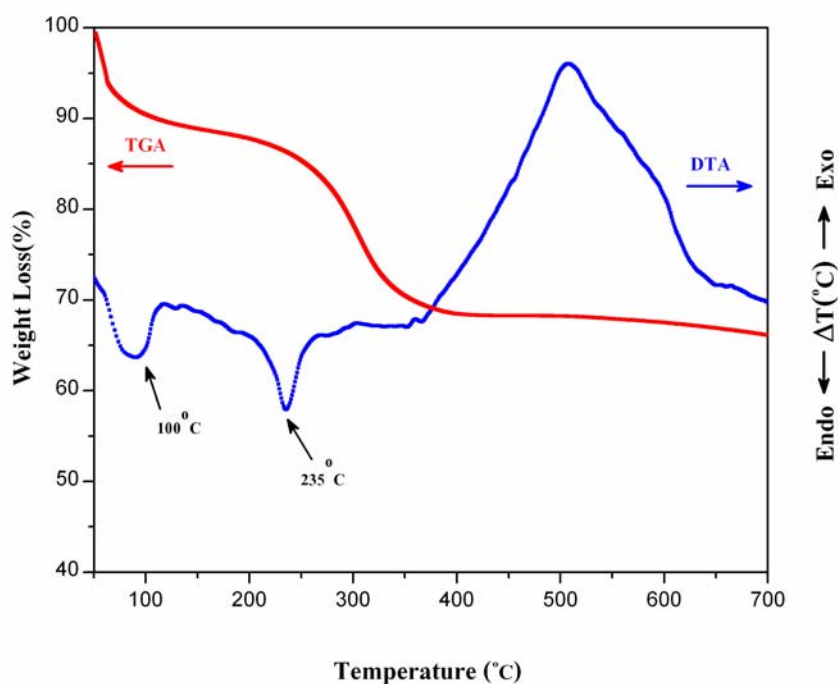
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยเจลดั้งเดิมของ TiO_2 จะถูกตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน เพื่อให้ทราบช่วงอุณหภูมิโดยประมาณสำหรับการเผาแคลไซน์ ผงละเอียดของ TiO_2 ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วจะถูกนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาค ซึ่งข้อมูลที่ได้จะถูกใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงในการเตรียมฟิล์มบางของ TiO_2 และฟิล์มบางของ TiO_2 ที่เตรียมได้จะถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคและศึกษาสมบัติทางแสง ดังรายงานต่อไป

4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลดั้งเดิมของ TiO_2

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสารนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกิดขึ้น ซึ่งความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นสามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (DTA) เมื่อศึกษาพร้อมกับพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TGA) จะทำให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณในการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสาร ซึ่งข้อมูลดังกล่าวจะใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิสำหรับการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิมของ TiO_2



รูปที่ 4.1 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลดั้งเดิม TiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 M

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA/DTA ของเจลดั้งเดิมของ TiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 M ดังรูปที่ 4.1 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อนที่เด่นชัดอยู่ 2 ช่วง อุณหภูมิคือ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ $70^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นร้อยละ 11.5 ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการสูญเสียที่อยู๋ในรูปของน้ำผลึกที่ถูกดูดซับไว้ในเจลดั้งเดิม ส่วนในช่วงอุณหภูมิ $150^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นอีกประมาณร้อยละ 22.5 เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งประกอบด้วย ไอโซโพรพานอล กรดอะซิติก และอะซิติดอะซิโตน เมื่อพิจารณาลักษณะพิกของการดูดกลืนพลังงานจะพบว่าพลังงานที่สารดูดกลืนเข้าไปนั้นมีค่าไม่มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยาดังแสดงไว้ในสมการที่ (4.1-4.3) ซึ่งมีทั้งแบบดูดพลังงานและแบบคายพลังงานทำให้ผลลัพธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อนที่ได้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวไม่เด่นชัดเท่าที่ควร

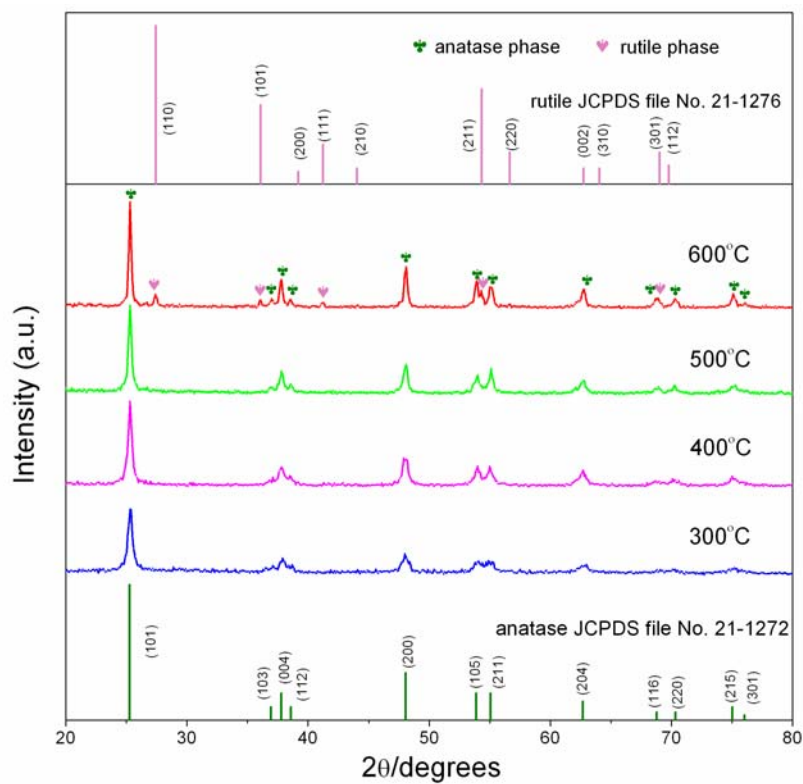
สมการการสลายตัวสารอินทรีย์

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400°C พบว่าจะไม่เกิดการสูญเสียน้ำหนักของเจลดั้งเดิม แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบคายความร้อนอย่างชัดเจนในช่วงที่กว้างที่อุณหภูมิ $350 - 650^\circ\text{C}$ ซึ่งคาดว่า การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นโดยไม่มีการสูญเสียน้ำหนักนี้น่าจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟสของ TiO_2 ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนจึงเลือกช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิมของ TiO_2 ที่อุณหภูมิ $300-600^\circ\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น $3^\circ\text{C}/\text{min}$ และอัตราการลงของอุณหภูมิเป็น $1^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำผงละเอียดที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

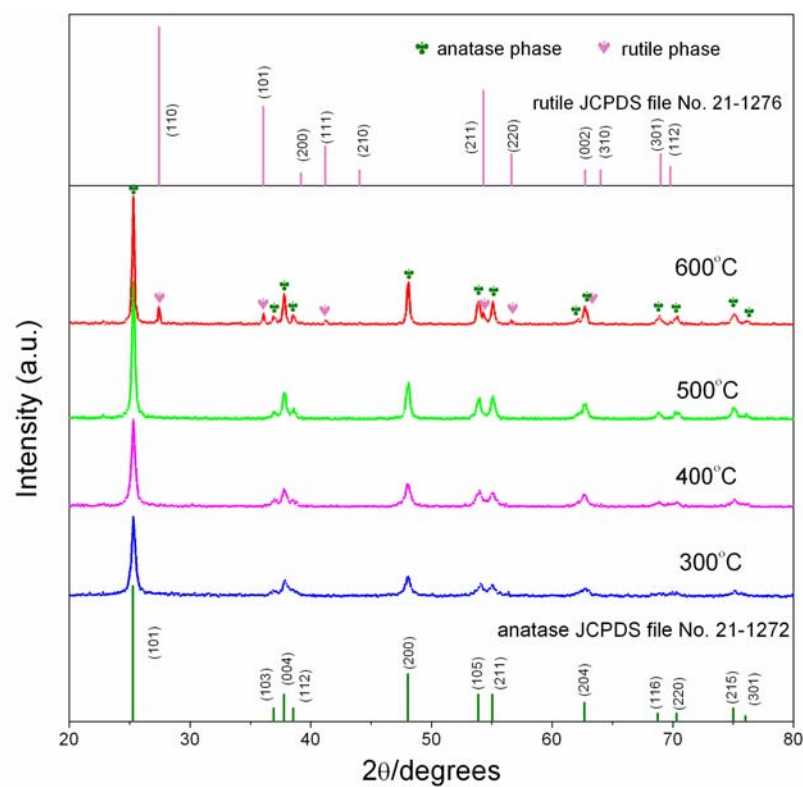
4.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด TiO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

4.2.1 ผงละเอียด TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

เมื่อทำการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิมของ TiO_2 ที่ช่วงอุณหภูมิและภายใต้สภาวะเงื่อนไขที่กำหนด (ทำการเผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ $300-600^\circ\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น $3^\circ\text{C}/\text{min}$ และอัตราการลงของอุณหภูมิเป็น $1^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ผงละเอียดที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิมที่อุณหภูมิต่างๆ จะถูกนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และการเปลี่ยนเฟสของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาออกแบบการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนต่อไป ซึ่งผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วในทุกความเข้มข้นที่ทำการศึกษาได้แสดงดังรูปที่ 4.2

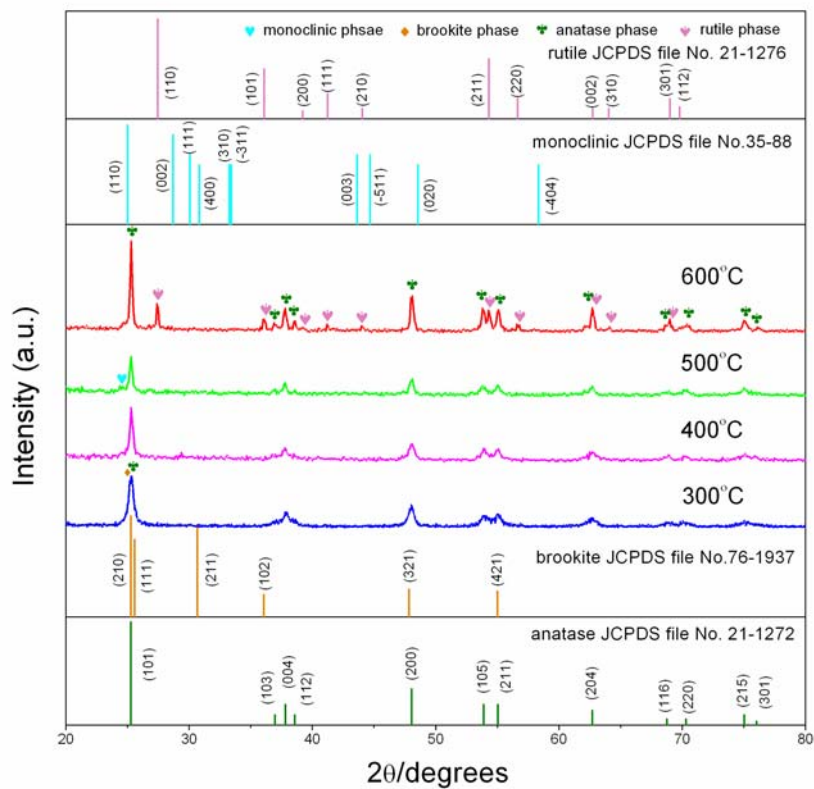


(ก)

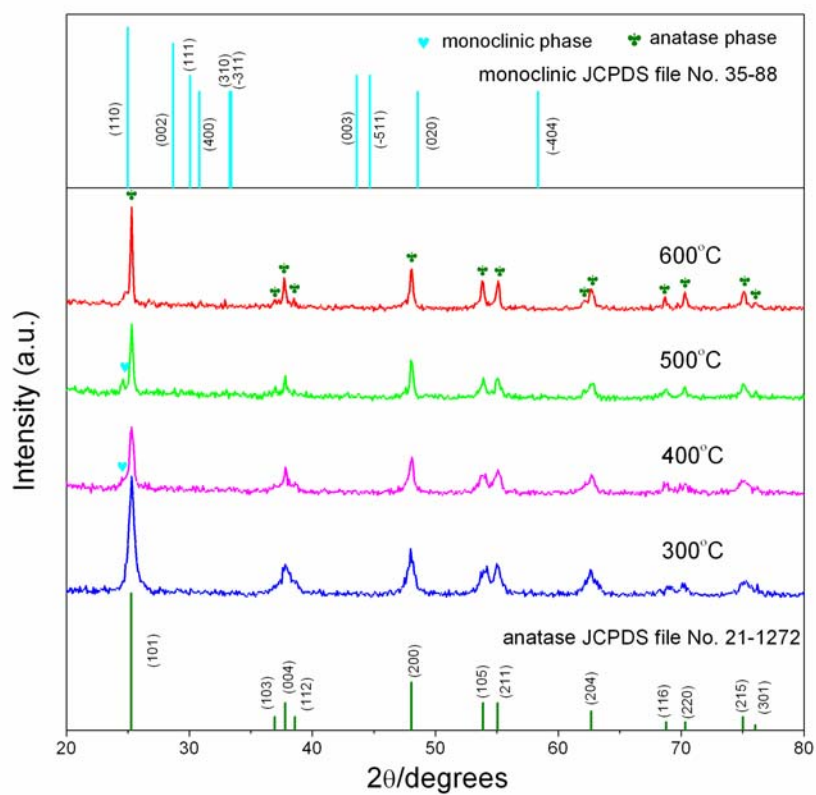


(ข)

รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และที่ความเข้มข้นของ Ti เป็น (ก) 0.05 M (ข) 0.1 M (ค) 0.15 M (ง) 0.2 M



(ก)



(ง)

รูปที่ 4.2 (ต่อ)

จากรูปที่ 4.2 (ก-ง) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด TiO_2 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2 โมลาร์ ในช่วงอุณหภูมิ 300-600°C

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นของทุกความเข้มข้น สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1272] ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ TiO_2 แต่เมื่อพิจารณาลักษณะของพีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ของโครงสร้างแบบอะนาเทสพบว่าที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.15 โมลาร์ มีลักษณะการแตกออกของยอดพีก ทั้งนี้จะเกิดจากการซ้อนทับของพีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 2θ เท่ากับ 25.2° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [76-1937] ที่เป็นพีกหลักของโครงสร้างแบบรูคไคท์ แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.15 โมลาร์ มีโครงสร้างผลึกแบบรูคไคท์เกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบว่า TiO_2 ที่ได้จากเจลตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05 0.1 และ 0.15 โมลาร์ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น แสดงว่าโครงสร้างแบบอะนาเทสมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าแบบรูคไคท์ เพราะเมื่อให้ความร้อนสูงขึ้นยังคงพบโครงสร้างแบบอะนาเทสอยู่ในขณะที่โครงสร้างแบบรูคไคท์หายไป และเมื่อพิจารณาลักษณะของพีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ที่ 2θ เท่ากับ 25.32° ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส พบว่าความเข้ม (Intensity) ของพีกหลักมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 300°C เป็น 400°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแนวโน้มความเป็นผลึก (Crystallinity) ของ TiO_2 จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีก (Full width at half-maximum; FWHM) จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น อีกด้วย สำหรับ TiO_2 ที่ได้จากเจลตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ พบว่ามีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนที่เกิดจากระนาบ (110) ที่ 2θ เท่ากับ 24.7° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] ซึ่งเป็นพีกหลักของโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของพีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าลดลง ส่วนความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีกยังคงลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C พบว่าโครงสร้างผลึกของ TiO_2 ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05 และ 0.1 โมลาร์ ยังคงเป็นแบบอะนาเทส ส่วนที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.15 โมลาร์ พบว่าโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพีกที่เกิดจากโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเกิดขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของพีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าลดลง สำหรับเจลตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ ยังคงมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างแบบอะนาเทสของ TiO_2

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C พบว่า TiO_2 ที่ได้จากเจลดั้งเดิมที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียม เป็น 0.05 และ 0.1 โมลาร์ ยังมีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทส และเริ่มปรากฏฟีกที่เกิดจากการ เลี้ยวเบนของระนาบ (110) ที่ 2θ เท่ากับ 27.45° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1276] เพิ่มขึ้นมา แสดงว่ามีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดปนกับโครงสร้าง แบบอะนาเทส และเมื่อพิจารณาฟีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ของโครงสร้างแบบอะนาเทส พบว่าความเข้มของฟีกลดลงเมื่อปรากฏฟีกหลักของโครงสร้างแบบรูไทล์ แสดงให้เห็นว่ามีการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เกิดขึ้น ส่วนที่ความเข้มข้นของไทเทเนียม ของเจลดั้งเดิมเป็น 0.15 โมลาร์ พบว่ามีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทส ส่วนฟีกของโครงสร้าง ผลึกแบบโมโนคลินิกจะหายไปและเริ่มปรากฏฟีกที่เกิดจากโครงสร้างแบบรูไทล์เพิ่มขึ้นมา สำหรับ เจลดั้งเดิมที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ พบว่าฟีกหลักของโครงสร้างผลึกแบบโม โนคลินิกหายไป เหลือแต่ฟีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากโครงสร้างผลึกแบบอะ นาเทสเท่านั้น

จากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด TiO_2 ที่ได้จะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ $400-600^{\circ}\text{C}$ ไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องซึ่งจะสอดคล้อง กับข้อมูลที่ได้จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนที่ปรากฏฟีกการคายพลังงานในช่วงอุณหภูมิ $350-650^{\circ}\text{C}$

ข้อมูลที่ได้จากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นอกจากจะ ใช้ระบุชนิดของโครงสร้างของสารแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของ TiO_2 ค่าเศษส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ และค่าเลดทิกซพารามิเตอร์ ได้ดังจะกล่าว ในหัวข้อถัดไป

4.2.2 ขนาดอนุภาคของ TiO_2

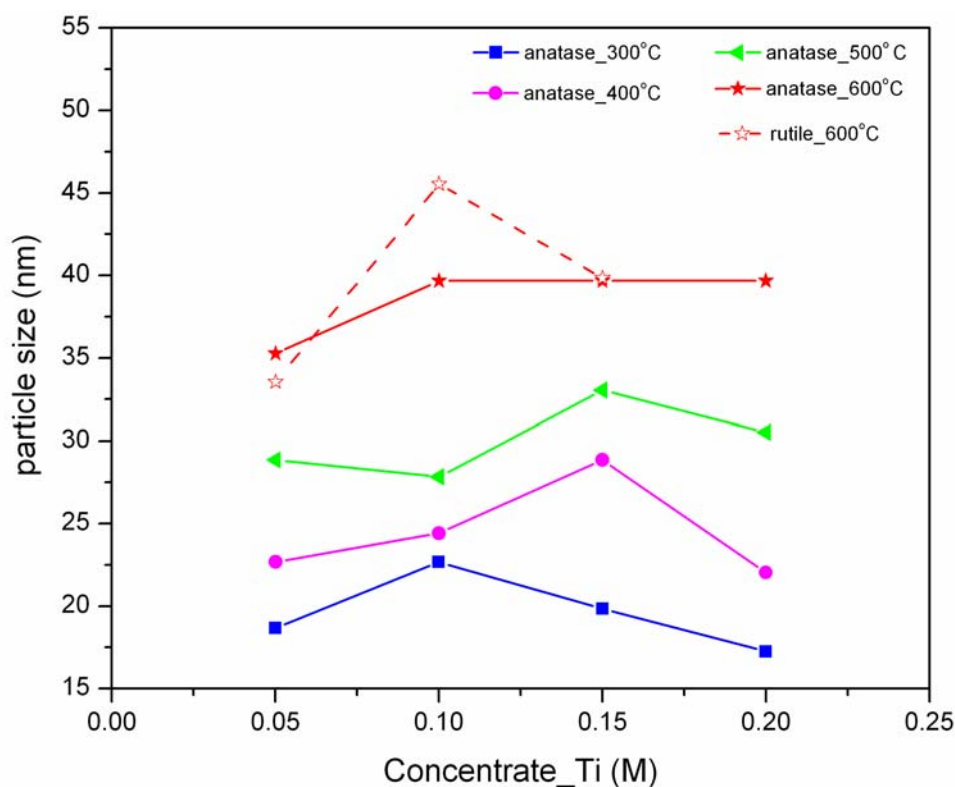
การคำนวณขนาดอนุภาค (Particle size) ของ TiO_2 สามารถคำนวณโดยใช้สมการของเชียวเลอร์ (สมการที่ 3.4) ซึ่งผลการคำนวณขนาดอนุภาคของทั้งโครงสร้างแบบอะนาเทสและโครงสร้างแบบ รูไทล์ได้รายงานไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าเศษส่วนโดยมวลของรูไทล์ แลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ti (M)	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	เศษส่วนโดยมวลของรูไทล์ (ร้อยละ)	แลตทิซพารามิเตอร์						ขนาดอนุภาค	
			อะนาเทส			รูไทล์				
			a = b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	a = b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	อะนาเทส (nm)	รูไทล์ (nm)
0.05	300	-	3.788	9.484	136.058	-	-	-	18.671	-
	400	-	3.784	9.489	135.861	-	-	-	22.673	-
	500	-	3.780	9.574	136.819	-	-	-	28.855	-
	600	14.23	3.784	9.543	136.636	4.596	2.961	62.562	35.267	33.557
0.1	300	-	3.784	9.489	135.861	-	-	-	22.673	-
	400	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	24.416	-
	500	-	3.780	9.546	136.427	-	-	-	27.844	-
	600	15.35	3.784	9.543	136.636	4.591	2.957	62.338	39.676	45.542
0.15	300	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	19.838	-
	400	-	3.784	9.460	135.456	-	-	-	28.857	-
	500	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	33.062	-
	600	28.10	3.784	9.543	136.636	4.591	2.957	62.338	39.676	39.851
0.2	300	-	3.788	9.484	136.058	-	-	-	17.250	-
	400	-	3.784	9.489	135.861	-	-	-	22.043	-
	500	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	30.520	-
	600	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	39.676	-

4.2.2.1 ผลของความเข้มข้นของไทเทเนียมต่อขนาดอนุภาค

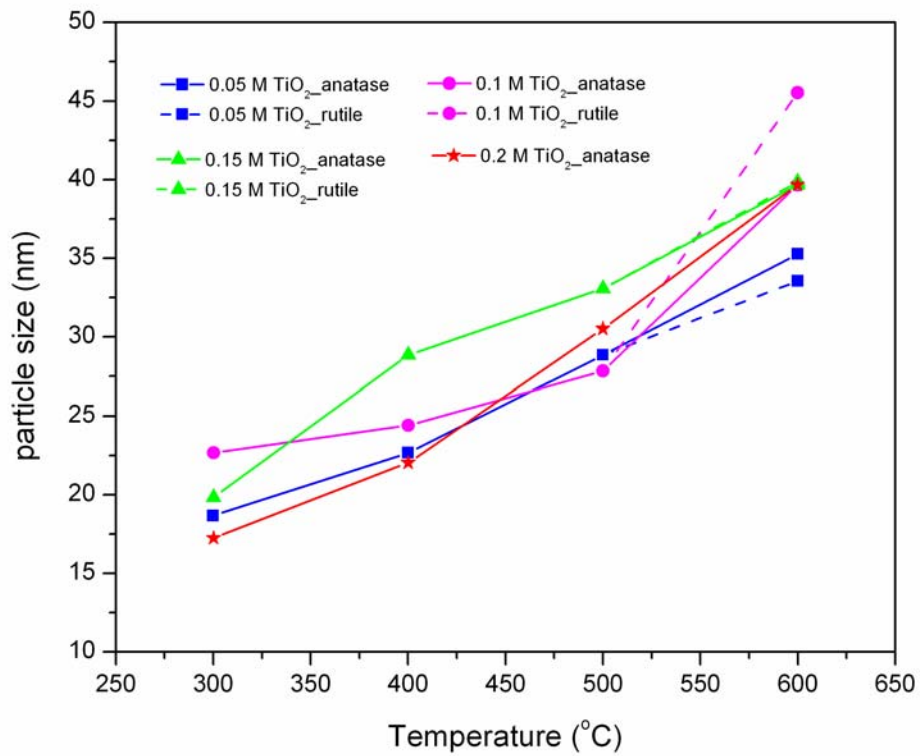
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ TiO_2 กับความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 จะสังเกตเห็นว่าที่ทุกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์การเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมจะเป็นไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ แสดงว่าผลของความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมมีผลต่อขนาดอนุภาคของ TiO_2 น้อยมาก



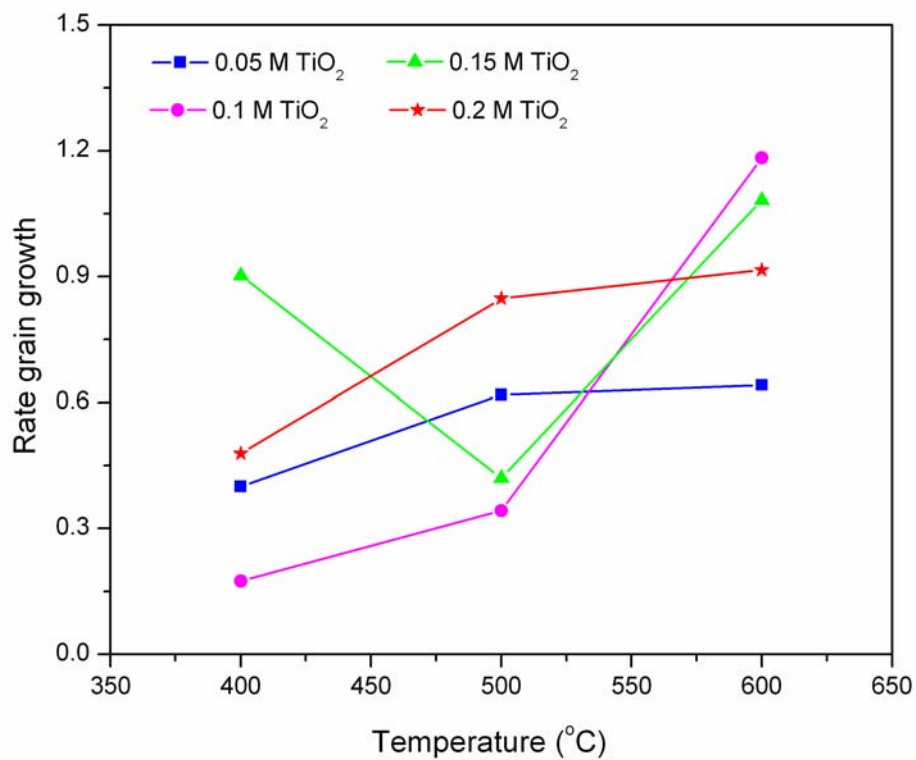
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์เทียบกับความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิม

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาค (อธิบายแนวโน้มที่ 0.15M ที่แปลงขนาดรูไทล์)

เมื่อนำขนาดอนุภาคของ TiO_2 ที่คำนวณได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาพลอตกราฟเทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าที่ทุกความเข้มข้นขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ โดยขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ที่ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่ำๆ และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงๆ และเมื่อทำการคำนวณอัตราการเติบโตของขนาดอนุภาค พบว่าอัตราการเติบโต (Rate grain growth) ของอนุภาคจะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ TiO₂ เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของ TiO₂ เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์

ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคสามารถอธิบายได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.1 ซึ่งเป็นสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

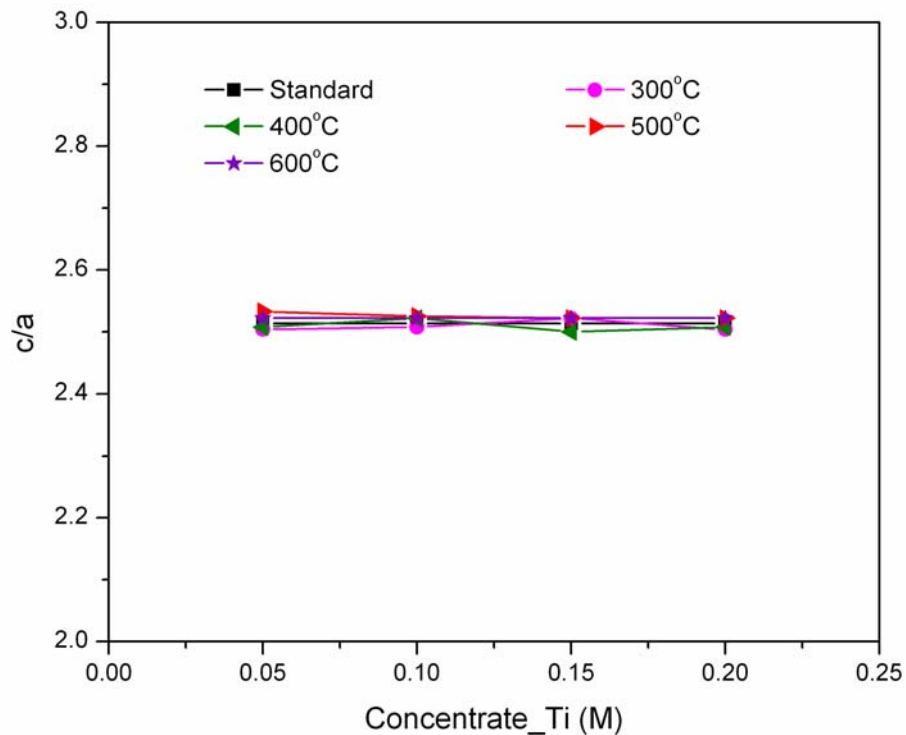
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

- เมื่อ k คือ ค่าคงที่อัตรา (Rate constant)
 A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor)
 E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas constant)
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature)

พิจารณาสมการของอาร์เรเนียสในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ พบว่าค่าคงที่อัตราจะมีค่าน้อยส่งผลให้อัตราการเติบโตของอนุภาคมีค่าน้อยเช่นกัน ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคจะเป็นไปอย่างช้าๆ แต่เมื่อพิจารณาสมการในช่วงอุณหภูมิสูงๆ พบว่าค่าคงที่อัตราจะมีค่าสูงส่งผลให้อัตราการเติบโตของอนุภาคมีค่าสูงไปด้วย ดังนั้นขนาดอนุภาคจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิสูงๆ

4.2.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์

สำหรับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์ของ TiO_2 สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.3) โดยสรุปค่าแลตทิซพารามิเตอร์ต่างๆ ไว้ในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของแต่ละอุณหภูมิเทียบกับความเข้มข้นของไทเทเนียมในรูปที่ 4.6 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ TiO_2 ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์และความเข้มข้นของไทเทเนียมไม่มีผลทำให้โครงสร้างผลึกอะนาเทสของ TiO_2 เปลี่ยนแปลง

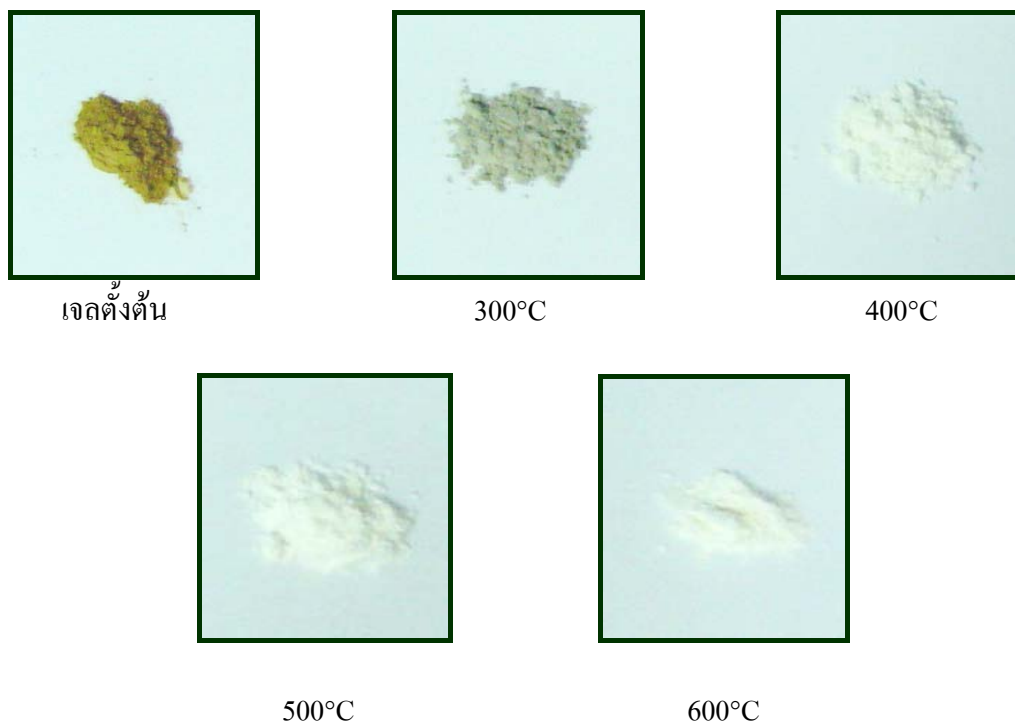


รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างอะนาเทสของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน เทียบกับความเข้มข้นของไทเทเนียม

4.2.4 เศษส่วนโดยมวลของรูไทล์

เศษส่วนโดยมวล (Mass fraction; X_R) ของรูไทล์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากตารางจะเห็นว่าที่ความเข้มข้น $0.05 - 0.15 \text{ M}$ ปริมาณการเกิดรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ส่วนที่ความเข้มข้น 0.2 M ไม่พบการเกิดขึ้นของโครงสร้างแบบรูไทล์เนื่องจาก.....

4.3 ลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้นก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์

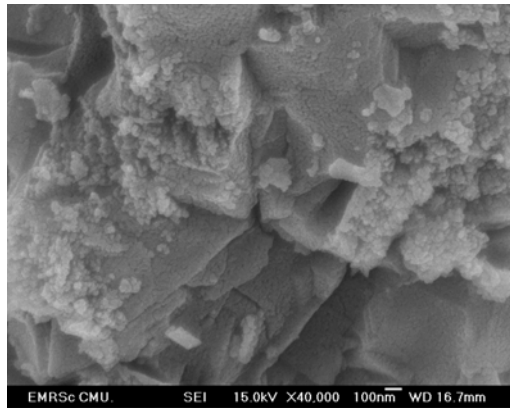


รูปที่ 4.7 รูปแสดงลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้นของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผาแคลไซน์ และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

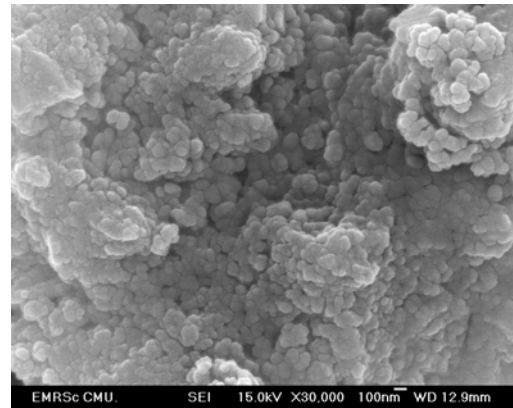
ผงไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีเหลือง โดยการกระจายตัวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จะค่อนข้างสม่ำเสมอแต่บางส่วนเกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกัน ดังรูปที่ 4.1(ก) และเมื่อนำไปผงไทเทเนียมไดออกไซด์เผาไล่สารอินทรีย์ออกจนกลายเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แล้ว ลักษณะของผงที่ได้จะเป็นผงละเอียดสีขาว ดังรูปที่ 4.1 (ข) เนื่องจากเมื่อนำผงไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปเผาจะทำให้เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนได้สารผลิตภัณฑ์เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์และน้ำในสถานะแก๊ส ดังสมการที่ 4.1



4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



$\text{TiO}_2_{500^\circ\text{C}}$



$\text{TiO}_2_{600^\circ\text{C}}$

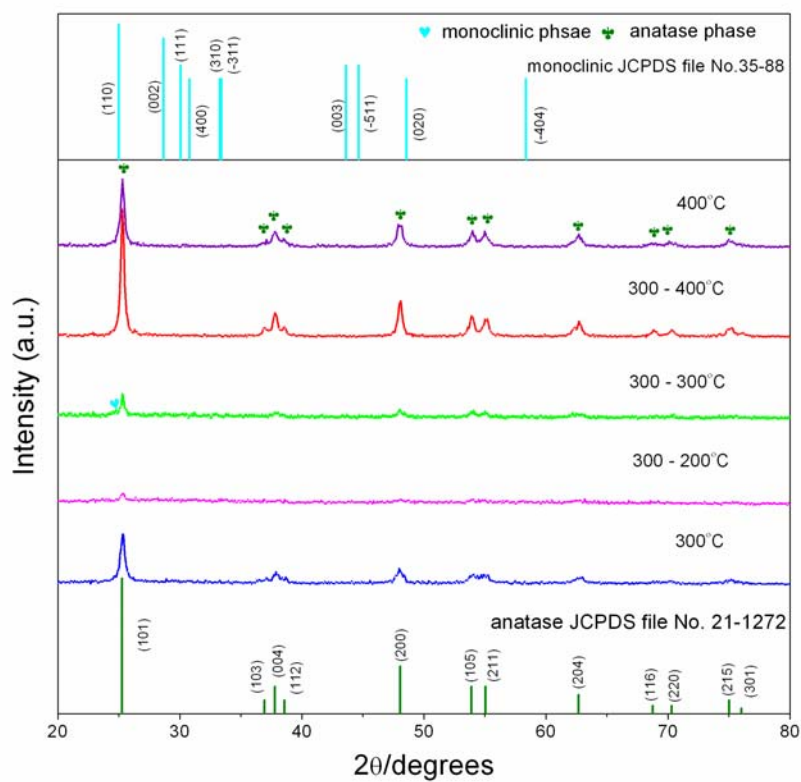
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของผงละเอียด TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 500°C
(ข) 600°C

4.5 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

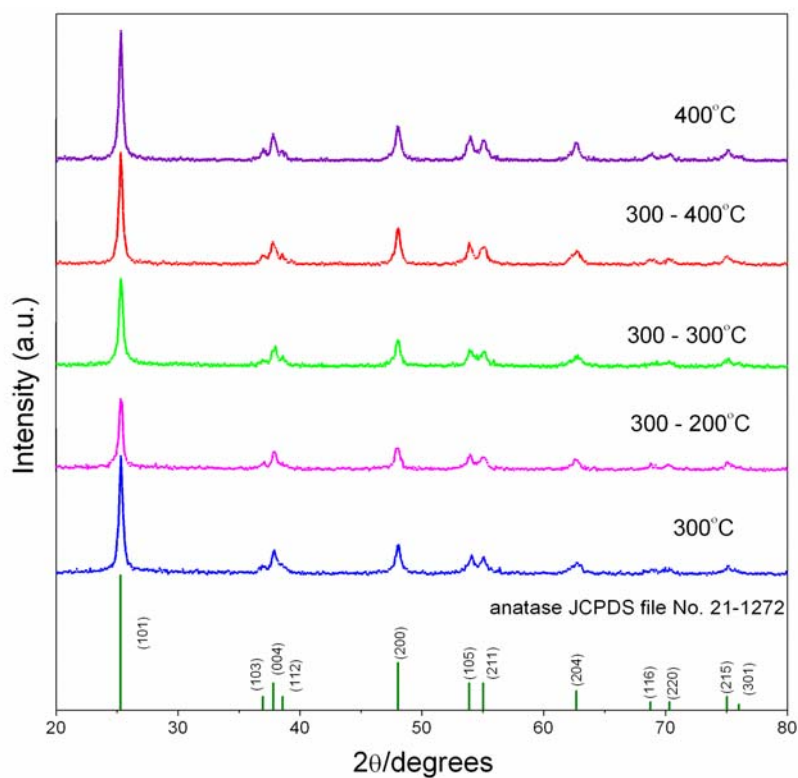
จากผลตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดของ TiO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดและมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้น ดังนั้นในกระบวนการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น $3^\circ\text{C}/\text{min}$ จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิลงมาที่ 25°C เพื่อให้สารที่ทำการแคลไซน์เนื่อยลง ด้วยอัตราการลงของอุณหภูมิเป็น $1^\circ\text{C}/\text{min}$ แล้วให้ความร้อนขึ้นอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2 โดยเลือกใช้อุณหภูมิที่ 200°C 300°C และ 400°C และทำการบ่มไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิเหมือนกับในขั้นตอนที่ 1 จากนั้นนำผงละเอียดของ TiO_2 ที่ได้มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.7

จากรูปที่ 4.7 (ก-ง) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด TiO_2 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลดั้งเดิมที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2 โมลาร์ ด้วยวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน เปรียบเทียบกับการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 300°C และ 400°C

ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05 โมลาร์ พบว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิในขั้นตอนแรกเป็น 300°C และขั้นตอนที่ 2 เป็น 200°C ($300-200^\circ\text{C}$) จะมีโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เป็นแบบอะนาเทส และความเข้มของพีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) มีค่าน้อยกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เป็น 300°C ($300-300^\circ\text{C}$) พบว่าโครงสร้างหลักของ TiO_2 ยังคงเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพีกที่ 2θ เท่ากับ 24.7° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] แสดงว่ามีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส และความเข้มของพีกหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าเพิ่มขึ้นจากการเผาแคลไซน์แบบ $300-200^\circ\text{C}$ แต่ยังคงน้อยกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C เมื่ออุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มถึง 400°C ($300-400^\circ\text{C}$) พบว่าโครงสร้างแบบโมโนคลินิกหายไปเหลือแต่โครงสร้างแบบอะนาเทสเท่านั้น และความเข้มของพีกหลักมีค่าสูงขึ้นมากกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C และ 400°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์แบบ $300-400^\circ\text{C}$ มีความเป็นผลึกที่สูงกว่า

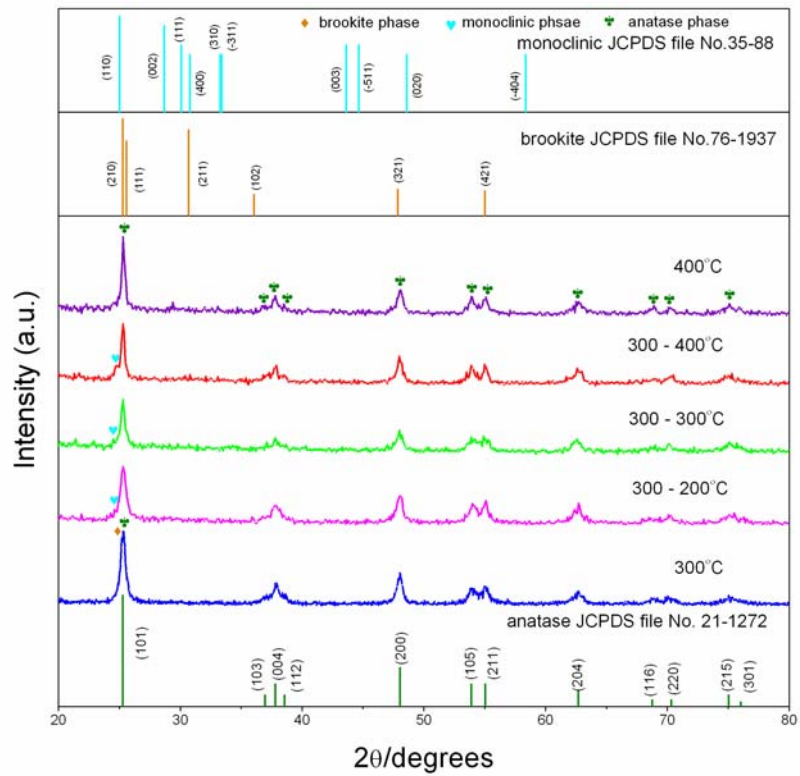


(ก)

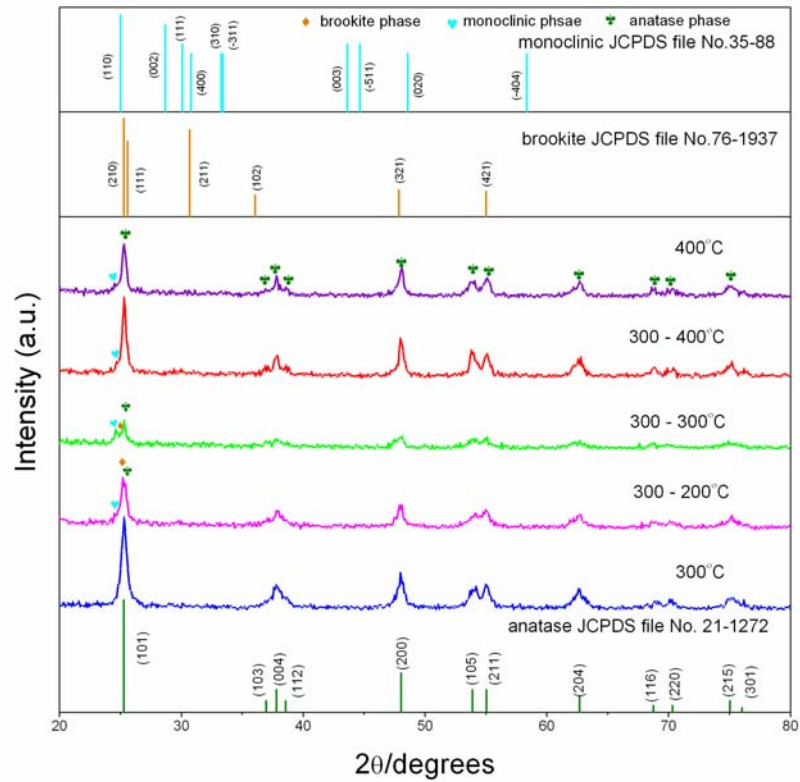


(ข)

รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาเคลือบด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน ที่ความเข้มข้นของ Ti เป็น (ก) 0.05 M (ข) 0.1 M (ค) 0.15 M (ง) 0.2 M



(ก)



(ง)

รูปที่ 4.9 (ต่อ)

ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.1 โมลาร์ พบว่าที่ทุกอุณหภูมิมีโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเท่านั้น ความเข้มของฟลักหลักจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิการเผา 300-200°C และ 300-300°C มีความเข้มของฟลักหลักน้อยกว่า การเผาแบบ 1 ขั้นตอนที่ 300°C ส่วนที่อุณหภูมิการเผา 300-400°C มีความเข้มของฟลักหลักมากกว่าการเผาแบบ 1 ขั้นตอนที่ 300°C แต่น้อยกว่าการเผาแบบ 1 ขั้นตอนที่ 400°C

ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.15 โมลาร์ พบว่าที่ทุกอุณหภูมิจะมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างหลักแบบอะนาเทส และปริมาณของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 สูงขึ้น ส่วนแนวโน้มความเป็นผลึกของการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะน้อยกว่าการเผาแบบ 1 ขั้นตอนที่ 300°C และ 400°C เนื่องจากความเข้มของฟลักหลักมีค่าน้อยกว่า

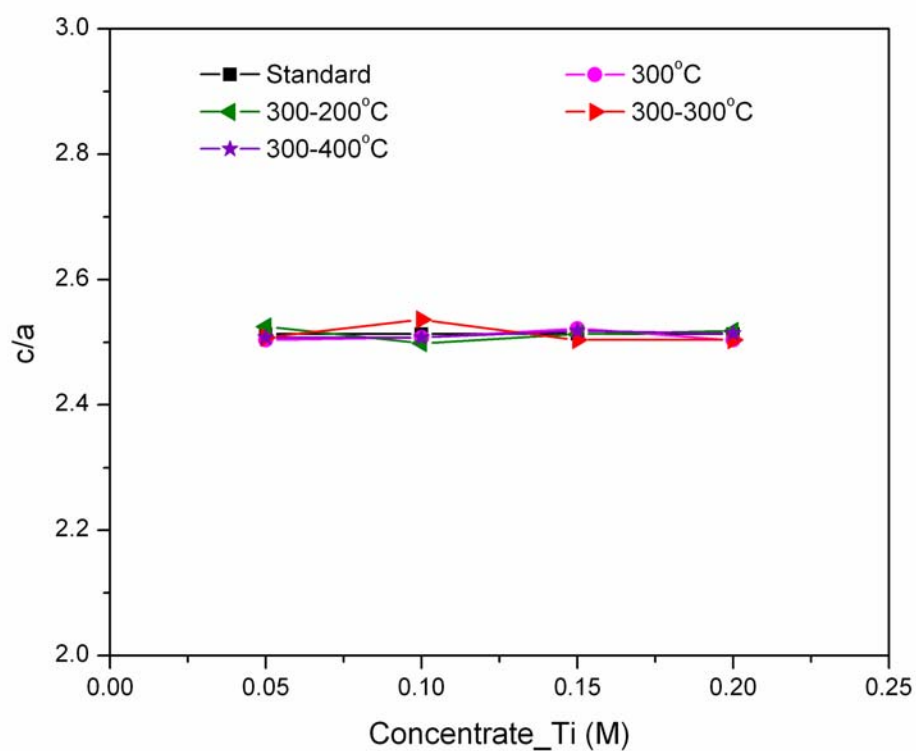
ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ พบว่าการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C และ 300-300°C จะปรากฏฟลักซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] [76-1937] และ [21-1272] ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า TiO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก บรูกไคท์ และอะนาเทสเกิดปนกัน เมื่อพิจารณาความเข้มของฟลักหลักของแต่ละโครงสร้างพบว่า ความเข้มของฟลักหลักของโครงสร้างแบบบรูกไคท์และอะนาเทสมีค่าลดลง แต่ความเข้มของฟลักหลักของโครงสร้างแบบโมโนคลินิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มขึ้น ส่วนที่การเผาแบบ 300-400°C พบว่าฟลักที่เกิดจากโครงสร้างแบบบรูกไคท์หายไป ปรากฏเฉพาะฟลักที่เกิดจากโครงสร้างแบบอะนาเทสและโมโนคลินิกเท่านั้น ความเข้มของฟลักหลักของโครงสร้างแบบโมโนคลินิกลดลง แต่ความเข้มของฟลักหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่าความเข้มของฟลักหลักที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C และ 400°C

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ti (M)	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดอนุภาค (nm)
		a = b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	
0.05	300-200	3.78033	9.54646	136.42746	19.839
	300-300	3.78396	9.48861	135.86127	27.364
	300-400	3.78396	9.48861	135.86127	26.452
0.1	300-200	3.78582	9.45944	135.57679	22.353
	300-300	3.78396	9.59766	137.42269	22.460
	300-400	3.78396	9.48861	135.86127	23.340
0.15	300-200	3.78582	9.51302	136.34472	15.870
	300-300	3.78768	9.48367	136.05766	22.672
	300-400	3.78768	9.53762	136.83165	24.415
0.2	300-200	3.78768	9.53762	136.83165	16.171
	300-300	3.78768	9.48367	136.05766	21.160
	300-400	3.78396	9.51395	136.22410	23.339

4.6 ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ TiO_2

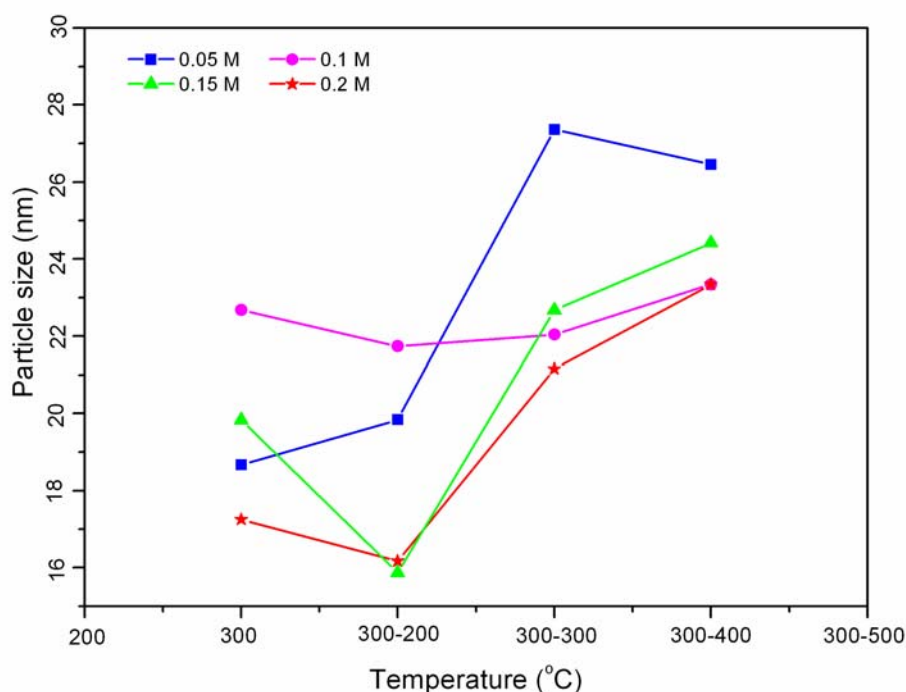
ในการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนพบว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงรีเฟลา



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างอะนาเทสของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน เทียบกับความเข้มข้นของไทเทเนียม

4.7 ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาค (อธิบายที่ 0.5 M 34)

การคำนวณขนาดอนุภาค (Particle size) ของ TiO_2 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการของเชยเลอร์ได้รายงานไว้ในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคอะนาเทสของ TiO_2 เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน

จากรูปที่ 4.8 เมื่อพิจารณาแนวโน้มของขนาดอนุภาคที่แต่ละความเข้มข้นพบว่า ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.1-0.2 M ขนาดอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 300°C ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากอนุภาคที่ได้จากการเผาแคลไซน์ในขั้นตอนแรก (ที่อุณหภูมิ 300°C) มีขนาดรัศมีของอนุภาคเล็กกว่ารัศมีวิกฤต (Critical radius) ดังนั้นเมื่ออนุภาคได้รับพลังงานในขั้นตอนที่ 2 (ที่อุณหภูมิ 200°C) อนุภาคนั้นจะไม่เกิดการเติบโต กลับเกิดการละลายกลายเป็นของเหลวก่อน จากนั้นจะมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้น และค่อยเกิดการเติบโตของอนุภาค ทำให้ขนาดอนุภาคที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C เล็กกว่าอนุภาคที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C ด้วยวิธีการเผาแบบ 1 ขั้นตอน จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเผาแบบ 300-300°C และ 300-400°C พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาอัตราการเติบโตของอนุภาคในตารางที่ 4.3 พบว่าอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน มีอัตราการเติบโตที่ช้ากว่าอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน เนื่องจากพลังงานที่ให้กับระบบใน

ขั้นตอนที่ 2 ส่วนหนึ่งจะถูกใช้ในการละลายอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่ารัศมีวิกฤต ส่งผลให้พลังงานสำหรับการขยายขนาดอนุภาคลดลง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะมีขนาดเพิ่มขึ้นช้ากว่าอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

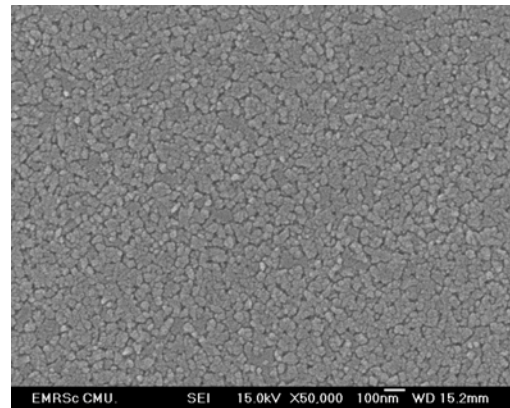
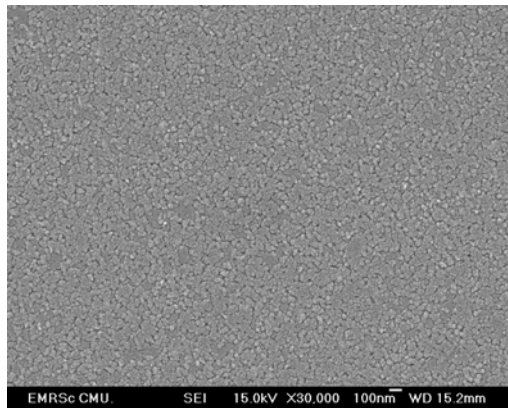
ตารางที่ 4.3 อัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน และแบบ 2 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ti (M)	การเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน		การเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน	
	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค
0.05	300	-	300-200	-
	400	0.040018462	300-300	0.075250212
	500	0.061823055	300-400	-0.009121238
	600	0.0641		
0.1	300	-	300-200	-
	400	0.017430599	300-300	0.001068872
	500	0.034279275	300-400	0.008792947
	550	0.148500152		
	600	0.0881		
0.15	300	-	300-200	
	400	0.090189921	300-300	0.068015585
	500	0.042052439	300-400	0.017432387
	600	0.066136428		
0.2	300	-	300-200	-
	400	0.0479	300-300	0.049889571
	500	0.084768223	300-400	0.021787553
	600	0.091559441		

4.8 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

4.8.1 ฟิล์มบางของ TiO_2 ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน

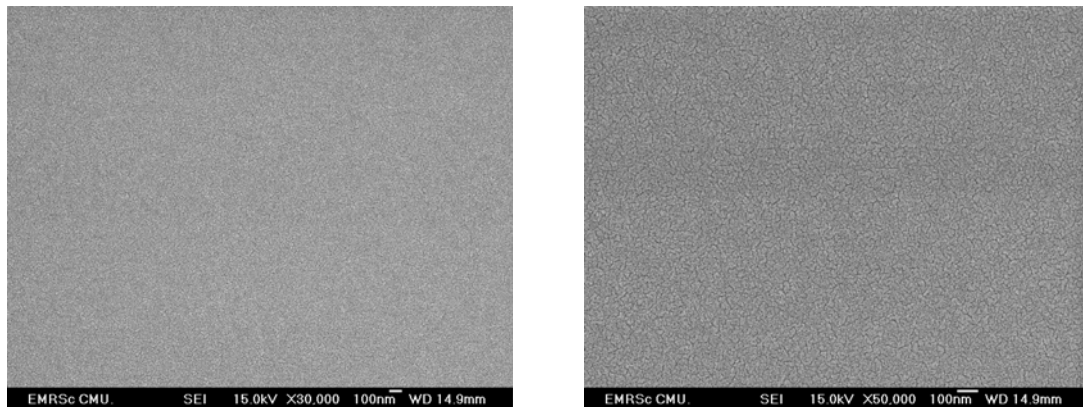
TiO_2 15 ชั้น 400°C



TiO_2 15 ชั้น 500°C

รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 400°C
(ข) 500°C

4.8.2 फिल्मบางของ TiO_2 ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน



TiO_2 15 ชั้น 300-400°C

รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของ TiO_2 ที่ใช้วิธีการเผาเคลือบ (ก) แบบ 1 ขั้นตอน
(ข) แบบ 2 ขั้นตอน

4.9 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer)

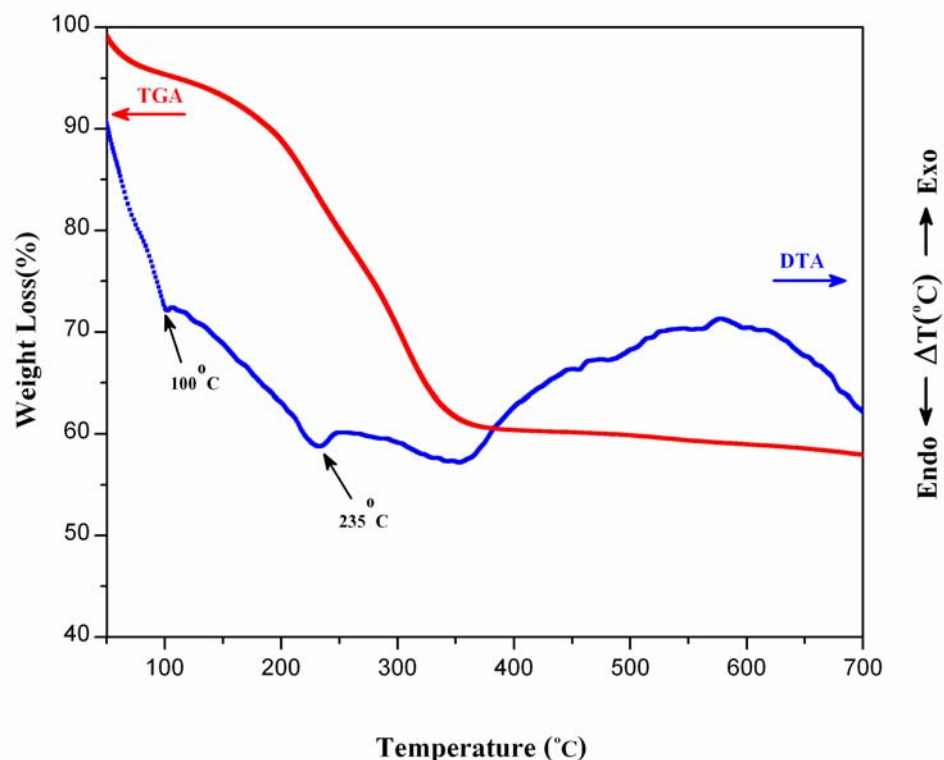
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการแบบ 1 ชั้นตอน และแบบ 2 ชั้นตอน

บทที่ 5

ผลการทดลองและอภิปรายผลในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ เจือด้วยโลหะเงิน

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงิน (Ag-TiO_2) ร้อยละ 0.5, 1.0, 1.5, และ 2.0 โดยโมลที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.1 โมลาร์ ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์เช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ คือตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้น ตรวจสอบพิกัดเอกลักษณะและตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียดของ Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว พร้อมทั้งตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคและศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางของ Ag-TiO_2

5.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นของ Ag-TiO_2

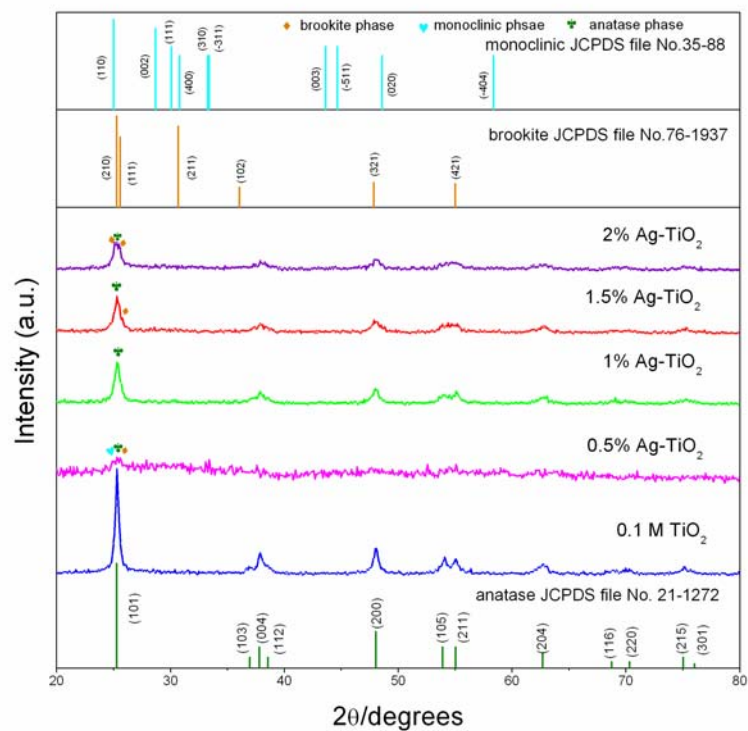


รูปที่ 5.1 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลตั้งต้น Ag-TiO_2 ที่เจือโลหะเงิน 1% โดยโมล

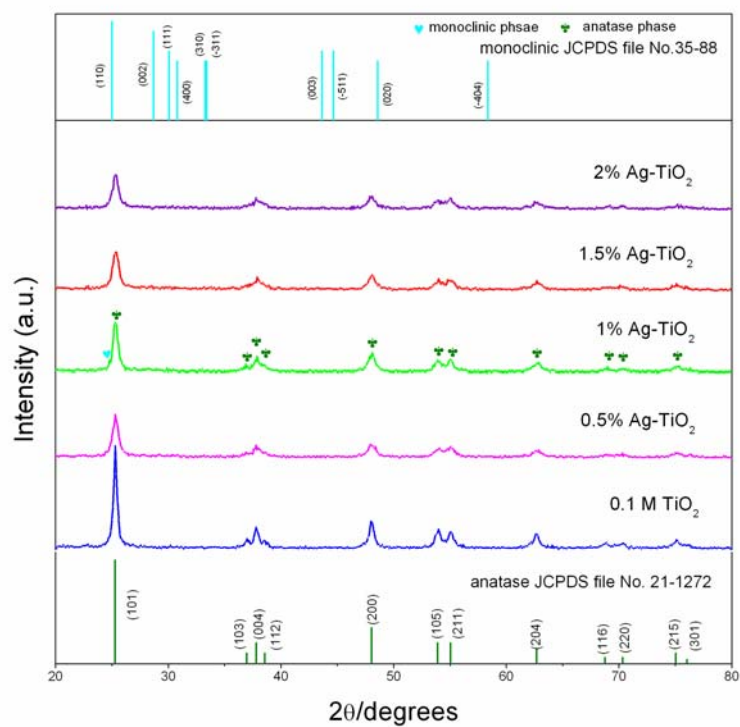
จากรูปที่ 5.1 แสดงแผนภาพการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล พบว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกือบทั้งหมดเหมือนกับ TiO_2 คือมีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิประมาณ 100°C และ 235°C ที่เกิดจากการสูญเสียน้ำและการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ $350\text{--}700^\circ\text{C}$ จะพบความแตกต่างของลักษณะการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้น คือความสูงของพีคของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบคายความร้อนของ Ag-TiO_2 ลดต่ำลงเมื่อเทียบกับ TiO_2 ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจาก ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนเฟสของ TiO_2 ซึ่งมีการคายพลังงานความร้อนออกมาโลหะเงินที่ทำการเจือลงไปจะดูดพลังงานความร้อนบางส่วนไว้ จึงทำให้ปริมาณความร้อนที่คายออกมาของระบบลดลง ดังนั้นลักษณะพีคของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบคายความร้อนจึงมีความสูงของพีคที่ลดต่ำลงเมื่อเทียบกับ TiO_2 จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นของ Ag-TiO_2 ทำให้ทราบว่าช่วงอุณหภูมิและสถานะเงื่อนไขที่ใช้สำหรับการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของ Ag-TiO_2 จะเหมือนกับที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของ TiO_2

5.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เมื่อทำการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นของ Ag-TiO_2 ที่ช่วงอุณหภูมิและภายใต้สถานะเงื่อนไขที่กำหนด (ทำการเผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ $300\text{--}600^\circ\text{C}$ ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น $3^\circ\text{C}/\text{min}$ และอัตราการลงของอุณหภูมิเป็น $1^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ผงละเอียดที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นที่อุณหภูมิต่างๆ จะถูกนำมาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์และการเปลี่ยนเฟสของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาออกแบบการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนต่อไป ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดของ Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วได้แสดงดังรูปที่ 5.2

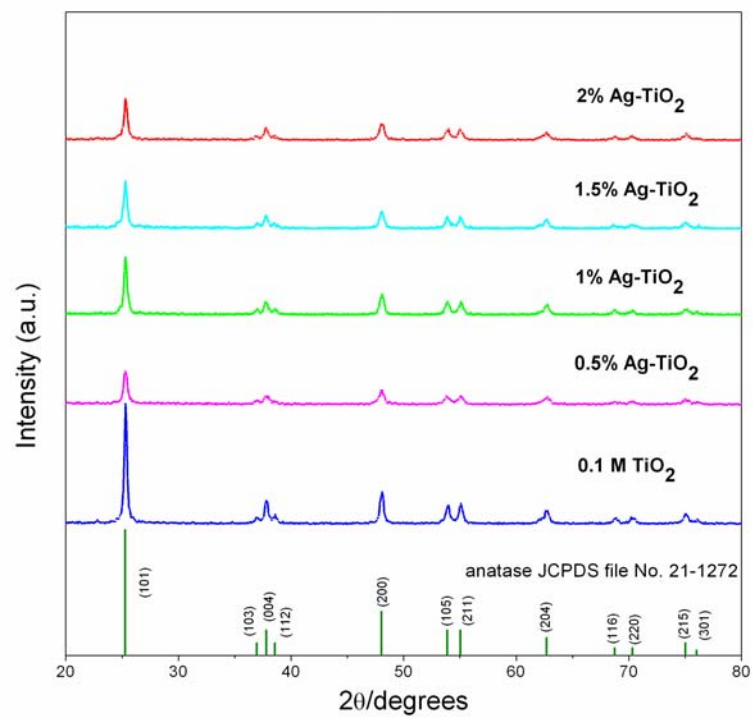


(ก)

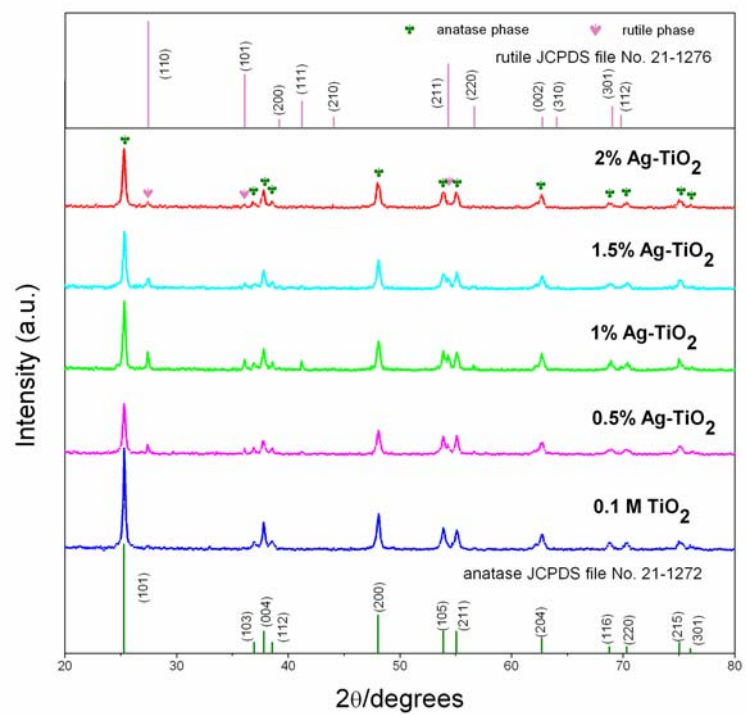


(ข)

รูปที่ 5.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเจลดั้งเดิมของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ
(ก) 300°C (ข) 400°C (ค) 500°C (ง) 550°C (จ) 600°C

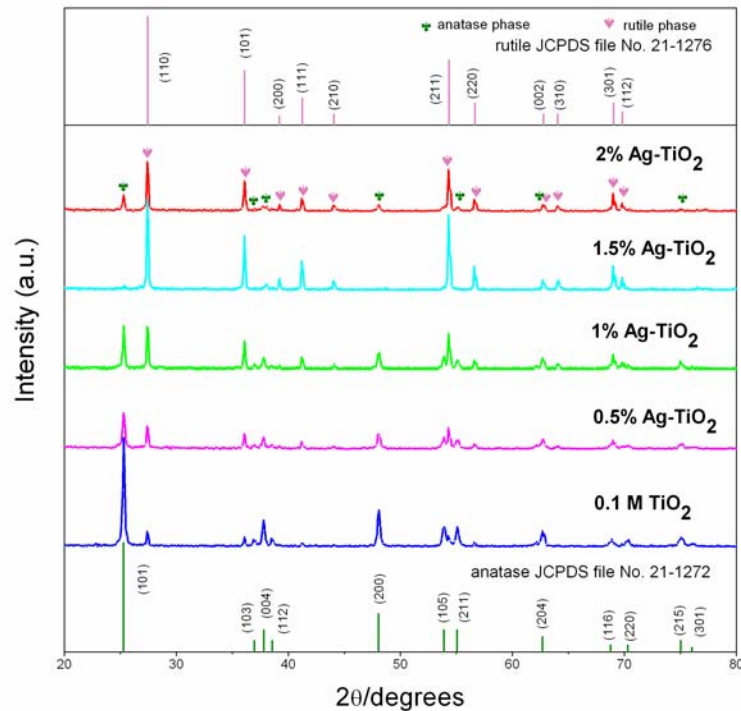


(ก)



(ง)

รูปที่ 5.2 (ต่อ)



(จ)

รูปที่ 5.2 (ต่อ)

จากรูปที่ 5.2 (ก-จ) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด Ag-TiO_2 ที่ได้จากการแคลไซน์เจลตั้งต้นที่ทำการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 1 1.5 และ 2 โดยโมล ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.1 โมลาร์ ในช่วงอุณหภูมิ 300-600°C

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C พบว่าเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงในเจือตั้งต้นของ TiO_2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จะต่างไปจากไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์คือ ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล จะปรากฏพีกหลักที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] [21-1272] และ [76-1937] แสดงว่า TiO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก อะนาเทสและบรูกไคท์เกิดขึ้นตามลำดับ เมื่อเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 1 โดยโมล พบว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และเมื่อทำการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นอีกเป็นร้อยละ 1.5 และ 2 โดยโมล พบว่าพีกหลักที่ได้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของโครงสร้างแบบอะนาเทสและบรูกไคท์ แสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและบรูกไคท์เกิดปนกัน

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบว่า Ag-TiO_2 ที่เจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล มีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและปรากฏพีกที่เกิดจากโมโนคลินิกเกิดขึ้น ส่วน Ag-TiO_2 ที่เจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 1.5 และ 2 โดยโมล จะมีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C พบว่า Ag-TiO_2 ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 550°C พบว่า Ag-TiO₂ ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพีคที่ 2θ เท่ากับ 27.45° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1276] เพิ่มขึ้นมา แสดงว่าเริ่มมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดขึ้นมา ในขณะที่ TiO₂ ยังไม่ปรากฏพีคหลักของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเจือโลหะเงินมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มการเกิดรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.5 ถึง 1 โดยโมล จากนั้นจะกลับพบแนวโน้มการเกิดรูไทล์ลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.5 ถึง 2 โดยโมล ซึ่งผลของการเจือโลหะเงินลงใน TiO₂ ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ และผลของปริมาณการเจือโลหะเงินที่มีต่อแนวโน้มการเกิดรูไทล์นั้นจะกล่าวในรายละเอียดในหัวข้อ 5.4

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C พบว่าทั้ง TiO₂ และ Ag-TiO₂ ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์เกิดปนกัน และปริมาณรูไทล์ของ Ag-TiO₂ ที่เกิดขึ้นจะสูงกว่าปริมาณรูไทล์ของ TiO₂ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณการเกิดรูไทล์จะสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การเผาแคลไซน์ที่ 550°C และแนวโน้มการเกิดรูไทล์จะต่างกันคือ ปริมาณการเกิดรูไทล์จะสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 1.5 โดยโมล จากนั้นจึงพบแนวโน้มการเกิดรูไทล์ลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นถึง 2 โดยโมล

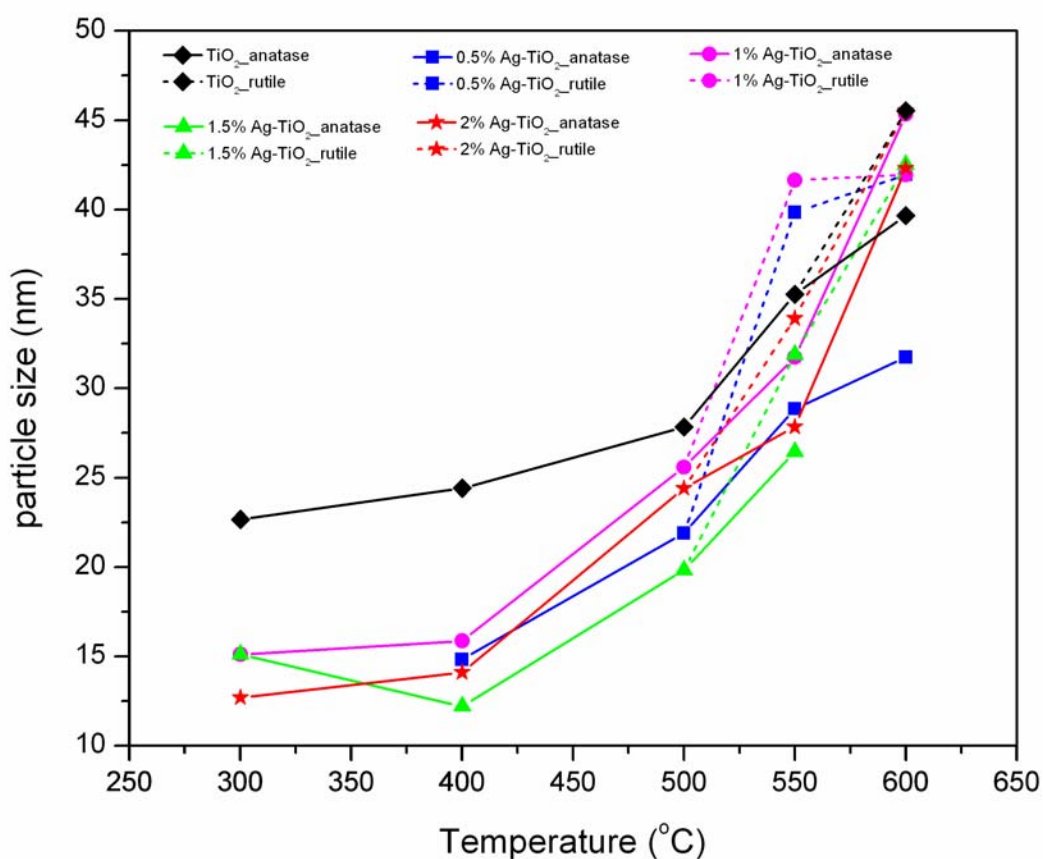
นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นว่าพีคหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสของ Ag-TiO₂ ในทุกปริมาณการเจือโลหะเงินจะมีความเข้มข้นน้อยกว่าพีคหลักที่ได้จาก TiO₂ บริสุทธิ์ และยังพบว่าพีคหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสของ Ag-TiO₂ มีความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีคมากกว่า TiO₂ แต่ที่ 600°C การเจือโลหะเงินในปริมาณร้อยละ 0.1 และ 0.2 กลับมีค่าน้อยกว่า แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงใน TiO₂ จะมีผลต่อความเป็นผลึกและขนาดอนุภาคของ TiO₂

ตารางที่5.1 แสดงค่าเศษส่วนโดยมวลของรูไทล์ แลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ag (mol%)	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	โดยมวลของรูไทล์ (ร้อยละ)	แลตทิซพารามิเตอร์						ขนาดอนุภาค	
			อะนาเทส			รูไทล์				
			a=b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	a=b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	อะนาเทส (nm)	รูไทล์ (nm)
0.5	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	400	-	3.788	9.484	136.058	-	-	-	14.833	-
	500	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	21.890	-
	550	20.993	3.780	9.546	136.427	4.593	2.959	62.431	28.856	39.851
	600	44.105	3.782	9.488	135.727	4.596	2.956	62.425	31.743	41.948
1	300	-	3.788	9.431	135.296	-	-	-	15.115	-
	400	-	3.780	9.546	136.427	-	-	-	15.871	-
	500	-	3.780	9.546	136.427	-	-	-	25.598	-
	550	25.824	3.780	9.546	136.427	4.596	2.958	62.465	31.742	41.945
	600	54.901	3.782	9.517	136.135	4.591	2.957	62.338	45.346	41.948
1.5	300	-	3.788	9.431	135.296	-	-	-	15.115	-
	400	-	3.780	9.546	136.427	-	-	-	12.208	-
	500	-	3.784	9.489	135.861	-	-	-	19.839	-
	550	20	3.780	9.518	136.016	4.596	2.951	62.348	26.452	31.880
	600	96.564	-	-	-	4.596	2.956	62.442	-	42.506
2	300	-	3.780	9.546	136.427	-	-	-	12.697	-
	400	-	3.784	9.543	136.636	-	-	-	14.107	-
	500	-	3.782	9.517	136.135	-	-	-	24.417	-
	550	15.478	3.784	9.598	137.423	4.591	2.961	62.418	27.842	33.915
	600	79.211	3.782	9.517	136.135	4.593	2.957	62.371	42.323	45.543

5.3 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อขนาดอนุภาคของ TiO_2

ผลการคำนวณขนาดอนุภาคของ TiO_2 ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินต่างๆ ในแต่ละอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 5.1 เมื่อนำขนาดอนุภาคของ TiO_2 ที่ได้จากการคำนวณมาพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 5.3 เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO_2 เทียบกับขนาดอนุภาคอะนาเทสของ TiO_2 จะพบแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน 2 ช่วงคือ ช่วงอุณหภูมิ 300-550°C และที่อุณหภูมิ 600°C



รูปที่ 5.3 แสดงขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ในช่วงอุณหภูมิ 300°C ถึง 550°C พบว่าขนาดอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO_2 ที่ได้เล็กกว่าขนาดอะนาเทสของ TiO_2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีผลไปยับยั้งการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสทั้งนี้เนื่องมาจากรัศมีไอออนของ Ag^+ (1.26 Å) มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีไอออนของ Ti^{4+} (0.68Å) ทำให้การเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลเจล ไอออนของโลหะเงินไม่สามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของ TiO_2 เพื่ออยู่ในรูปสารละลายของแข็งได้ ดังนั้นในขณะที่ทำการเผาแคลไซน์ไอออนของโลหะเงินที่กระจายตัว

อยู่โดยมีเกรนของ TiO_2 ล้อมรอบจะค่อยๆ เคลื่อนที่ไปยังบริเวณผิวหน้าของเกรน ซึ่งไอออนของโลหะเงินจะไปรบกวนการแพร่และการจัดเรียงตัวของไอออน Ti^{4+} และ O^{2-} ที่บริเวณขอบเกรน ส่งผลให้การเติบโตของผลึกช้าลงขนาดของผลึกที่จึงมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ไอออนของโลหะเงินยังเคลื่อนที่ต่อไปตามขอบของเกรนไปยังผิวหน้าของผงละเอียด TiO_2 ทำให้ต้องใช้พลังงานในการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเพิ่มขึ้นส่งผลให้แรงขับเคลื่อน (Driving force) สำหรับการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเพื่อเพิ่มขนาดเกรนนั่นลดลง ดังนั้นขนาดอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO_2 จึงมีขนาดเล็กกว่าขนาดอะนาเทสของ TiO_2

เมื่อพิจารณาถึงอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก Ag-TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 300°C ถึง 550°C พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300°C เป็น 400°C อัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก Ag-TiO_2 จะน้อยกว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก TiO_2 เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นช่วงอุณหภูมิที่ออกไซด์ของโลหะเงินเกิดการสลายตัวกลายเป็นโลหะเงินบริสุทธิ์ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดกลืนพลังงาน ทำให้พลังงานที่ใส่เข้าไปในระบบส่วนหนึ่งถูกใช้ไปในการสลายออกไซด์ของโลหะเงิน ดังนั้นพลังงานสำหรับการขยายตัวของอนุภาคจึงลดลง ขนาดอนุภาคจึงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนที่อุณหภูมิ $400-550^\circ\text{C}$ พบว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่เจือด้วยโลหะเงินกลับมีค่าสูงกว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจาก Ag^+ ที่อยู่บริเวณผิวหน้าของเกรนบางส่วนถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของโลหะเงิน (Ag^0) มีความสามารถในการนำความร้อนที่ดีทำให้อนุภาคอะนาเทสมีโอกาสได้รับพลังงานมากขึ้นอัตราการ

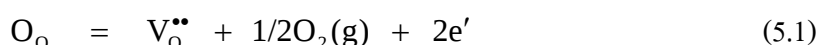
ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าขนาดอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล มีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จากการเจือในปริมาณร้อยละ 1 และ 2 โดยโมล อย่างชัดเจน ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจากที่โลหะเงินมักจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนได้ง่าย ดังนั้นเมื่อปริมาณ Ag^+ มากขึ้นการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของโลหะเงินในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ที่มีการใส่พลังงานเข้าไปในระบบมากๆ ก็จะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการลดการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของโลหะเงินสิ้นสุดลงเร็ว จากรูปที่ 5.3 จะเห็นว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 600°C การเจือโลหะเงินในปริมาณน้อยจะมีผลต่อการลดการเติบโตของอนุภาคได้ดีกว่าการเจือโลหะเงินในปริมาณสูง นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินในปริมาณร้อยละ 1 และ 2 มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จาก TiO_2 ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์อุณหภูมิ 600°C เหมาะสำหรับการเกิดโครงสร้างแบบรูทล์ ดังนั้นพลังงานที่ให้กับระบบส่วนหนึ่งจะถูกใช้ไปกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นรูทล์ ขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินมีพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดโครงสร้างแบบรูทล์ต่ำกว่าโดยจะเกิดที่อุณหภูมิ 550°C ดังนั้นเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่

อุณหภูมิ 600°C พลังงานที่ใส่เข้าไปในระบบจึงมากพอที่จะทำให้เกิดการเพิ่มขนาดอนุภาคได้ จึงมีโอกาที่จะพบว่าขนาดอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

สำหรับขนาดอนุภาคของรูไทล์พบว่าจะมีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาคอะนาเทส เนื่องจาก

5.4 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ TiO_2

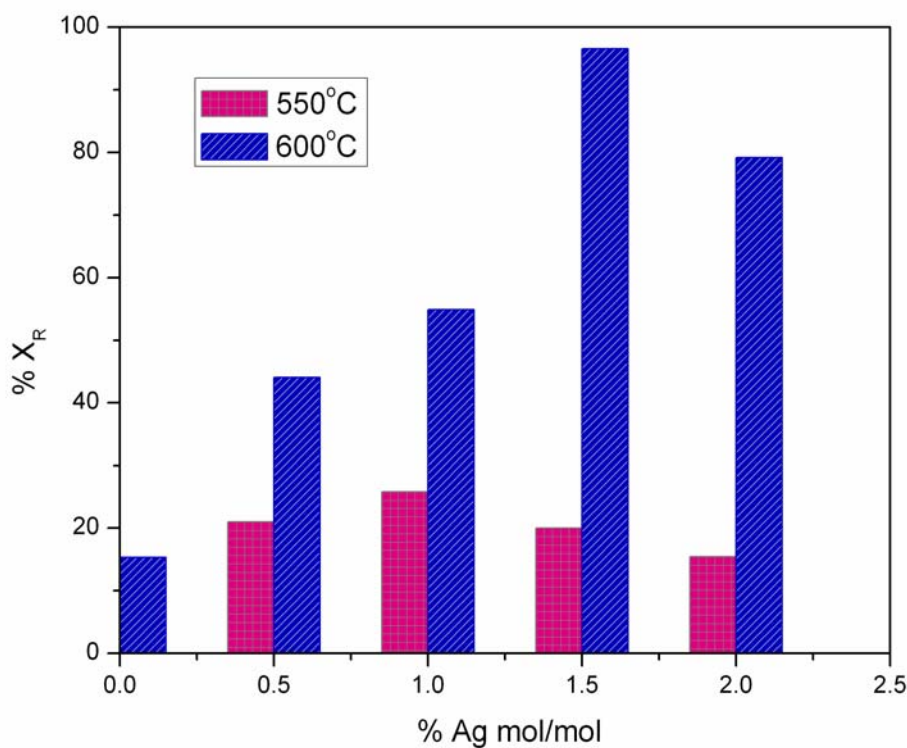
จากรูปที่ 5.4 แสดงร้อยละโดยมวลของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินในปริมาณต่างๆ พบว่าการเจือโลหะเงินลงใน TiO_2 จะมีผลทำให้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของการเจือโลหะเงินทำให้ขนาดอนุภาคอะนาเทสลดลงจึงส่งผลให้พลังงานโดยรวมที่บริเวณขอบเกรนของผงละเอียด TiO_2 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แรงผลักดันในการเกิดโครงสร้างแบบรูไทล์มากขึ้น และเป็นการกระตุ้นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ นอกจากนี้การเจือโลหะเงินมีผลต่อการเกิดช่องว่างในผลึกในตำแหน่งออกซิเจน (Oxygen vacancies) เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ag^+ ไม่สามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ TiO_2 ได้ และ Ag^+ มีศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์สูง (Redox potential) เมื่อได้รับพลังงานและ TiO_2 เกิดโฟโตคะตะไลติกิริคักชัน Ag^+ จะถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของ Ag^0 จากนั้นจะเกิดการชดเชยประจุโดยการเกิดช่องว่างในผลึกในตำแหน่งออกซิเจนดังแสดงในสมการที่ 5.1 ซึ่งจะส่งผลให้การแตกพันธะของโครงสร้างอะนาเทสและการเคลื่อนที่ของไอออนเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างแบบรูไทล์เกิดได้ง่ายขึ้น



เมื่อพิจารณาถึงปริมาณการเจือโลหะเงินที่มีต่อแนวโน้มการเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์พบว่า

ที่อุณหภูมิ 550°C แนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 1 โดยโมล เนื่องจากไอออนของโลหะเงิน (Ag^+) ที่กระจายตัวอยู่ในบริเวณขอบเกรนถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของโลหะเงินได้ง่าย และเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้อนุภาคอะนาเทสมีโอกาได้รับพลังงานความร้อนได้มากขึ้นเนื่องจากค่าการนำความร้อนที่ดีของโลหะเงิน จึงส่งผลให้การเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เกิดได้ดีขึ้นเมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินสูงขึ้นจากร้อยละ 0.5 เป็น ร้อยละ 1 โดยโมล แต่เมื่อทำการเจือโลหะเงินเพิ่มสูงขึ้นอีกเป็นร้อยละ 1.5 และ 2 พบว่าแนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์กลับลดลง ซึ่งน่าจะเกิดจากปริมาณการเจือโลหะเงินที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้โอกาสที่โลหะเงินจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนสูงขึ้น ประสิทธิภาพในการส่งผ่านความร้อนของโลหะเงินไปยังอนุภาคอะนาเทสลดลง

นาเทสในระบบจึงลดลง แนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์เมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นจึงมีแนวโน้มที่ลดลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ 550°C การเจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล จะทำให้การเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เกิดได้มากที่สุด

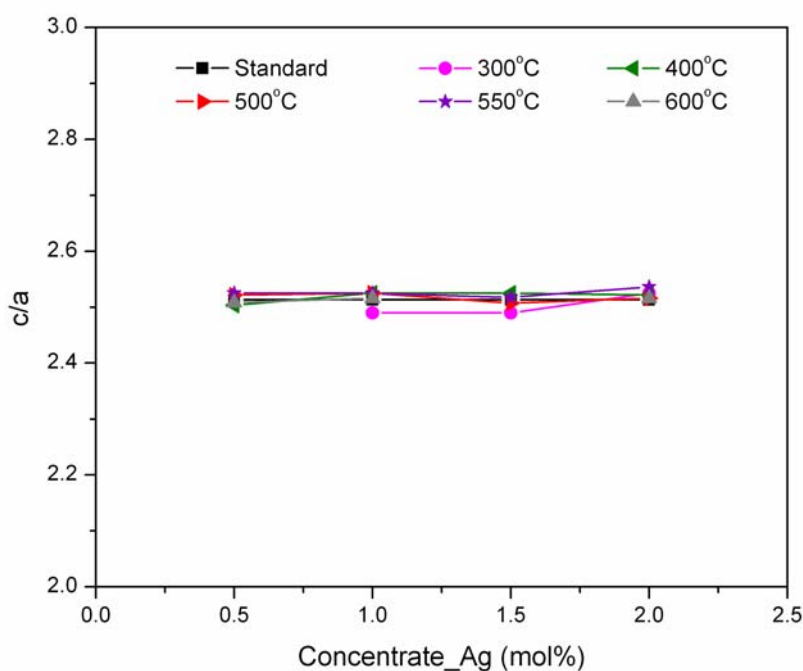


รูปที่ 5.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยมวลของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์กับปริมาณโลหะเงินที่ทำการเจือ

ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าปริมาณการเจือโลหะเงินที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้มากที่สุดกลับสูงขึ้นเป็นร้อยละ 1.5 โดยโมล เนื่องจากการให้พลังงานกับระบบที่สูงขึ้นจะส่งผลให้โลหะเงินที่ทำการเจือลงไปปริมาณร้อยละ 1.5 โดยโมล เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนและมีการขยายขนาดของอนุภาคได้มากกว่าการเจือที่ร้อยละ 1 โดยโมล และเมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคอะนาเทสของการเจือร้อยละ 1.5 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 550°C พบว่ามีขนาดเล็กกว่าอนุภาคของการเจือร้อยละ 1 โดยโมล จากผลดังกล่าวทำให้แต่ละอนุภาคอะนาเทสของการเจือร้อยละ 1.5 โดยโมล มีโอกาสที่จะได้รับพลังงานจากการส่งผ่านความร้อนของโลหะเงินได้ดีกว่า การเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์จึงเกิดได้ดีที่สุด

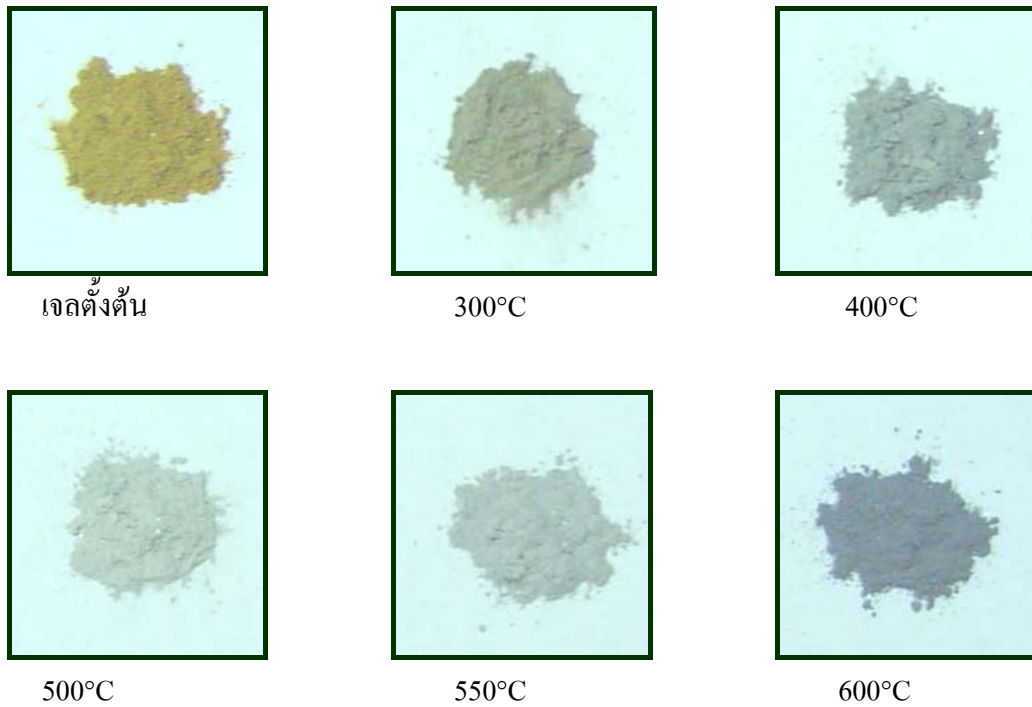
5.5 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ TiO_2

ผลการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผงละเอียด Ag-TiO_2 ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินต่างๆ ดังรูปที่ 5.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของแต่ละอนุกรมเทียบกับปริมาณการเจือโลหะเงินลงในของไทเทเนียมไดออกไซด์ พบว่าโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ Ag-TiO_2 ที่ผ่านอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400-600°C ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าการเจือโลหะเงินไม่มีผลต่อโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากผลของความแตกต่างของขนาดรัศมีไอออน และเลขออกซิเจนในสภาวะปกติ ($\text{Ag}^+ = 1.26 \text{ \AA}$, $\text{Ti}^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$) ส่วนที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C พบว่าโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสของ Ag-TiO_2 มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย จากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด Ag-TiO_2 พบว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นช่วงที่สารเริ่มเกิดโครงสร้างแบบอะนาเทส ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่อุณหภูมิดังกล่าวการจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกยังไม่สมบูรณ์และทำให้ไอออนของโลหะเงินมีโอกาสที่จะเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของอะนาเทสได้ จึงสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอะนาเทสเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 300°C



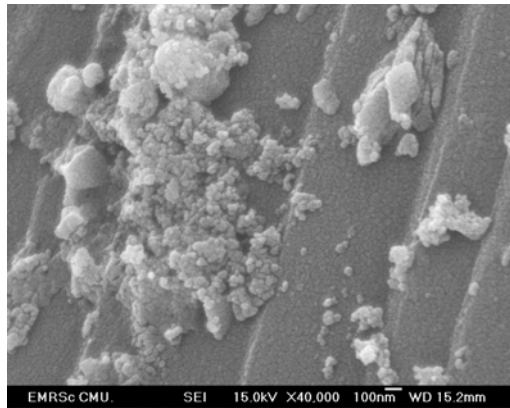
รูปที่ 5.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสในผงละเอียด Ag-TiO_2 กับปริมาณการเจือโลหะเงิน

5.6 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งต้น Ag-TiO₂ ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์

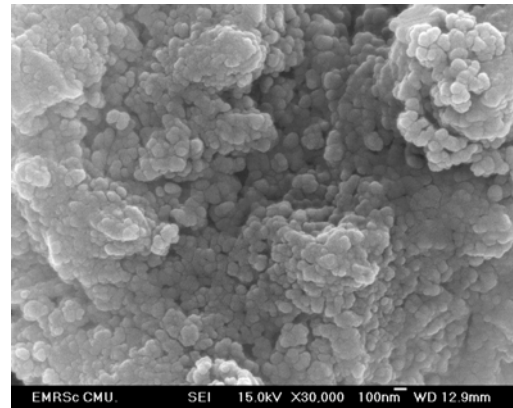


รูปที่ 5.6 รูปแสดงลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งต้นของ Ag-TiO₂ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

5.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด Ag-TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



Ag-TiO_2 _600°C



TiO_2 _600°C

รูปที่ 5.7 ภาพถ่าย SEM ของผงละเอียด TiO_2 และ Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C

5.8 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากผลตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดของ Ag-TiO₂ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดและมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้นเช่นเดียวกับ TiO₂ ดังนั้นในกระบวนการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะใช้สภาวะเงื่อนไขและช่วงอุณหภูมิในแต่ละขั้นตอนที่เหมือนกับการเผาแคลไซน์ TiO₂ จากนั้นนำผงละเอียดของ Ag-TiO₂ ที่ได้มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.6

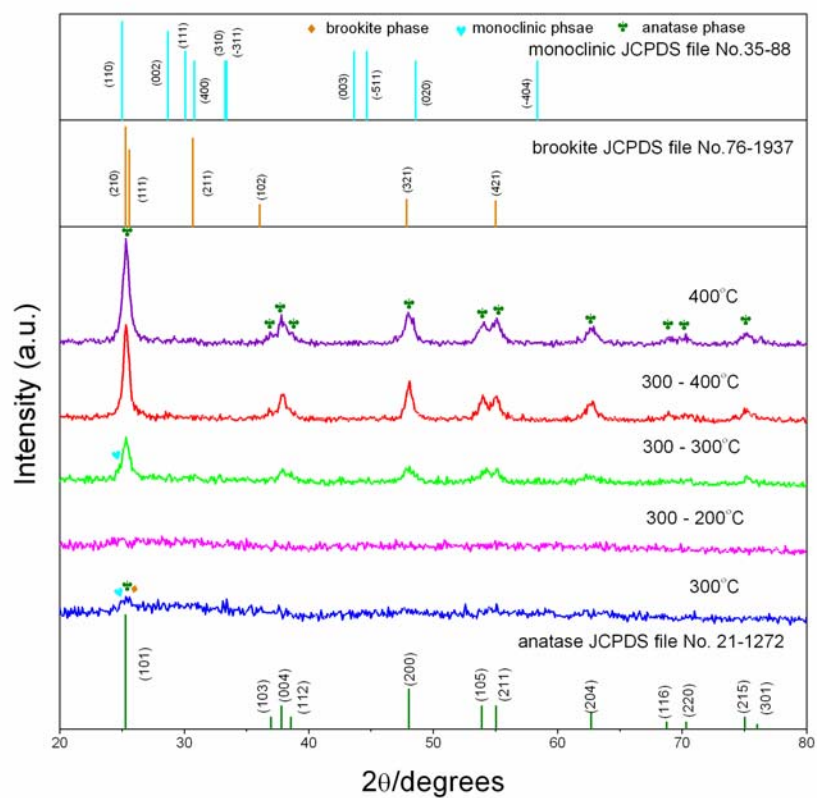
จากรูปที่ 5.6 (ก-ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด Ag-TiO₂ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน พบว่า

ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ 300-200°C จะเห็นว่ายังไม่ปรากฏพิกัดขึ้นแสดงว่าผงละเอียด Ag-TiO₂ ยังอยู่ในรูปอสัณฐาน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 300-300°C จะปรากฏพิกัดที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1272] และ [35-88] แสดงว่า TiO₂ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จนถึง 300-400°C พบว่าพิกัดที่เกิดจากโครงสร้างแบบโมโนคลินิกหายไปเหลือแต่พิกัดที่เกิดจากโครงสร้างแบบอะนาเทสเท่านั้น และพบว่าความเข้มของพิกัดหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มขึ้น

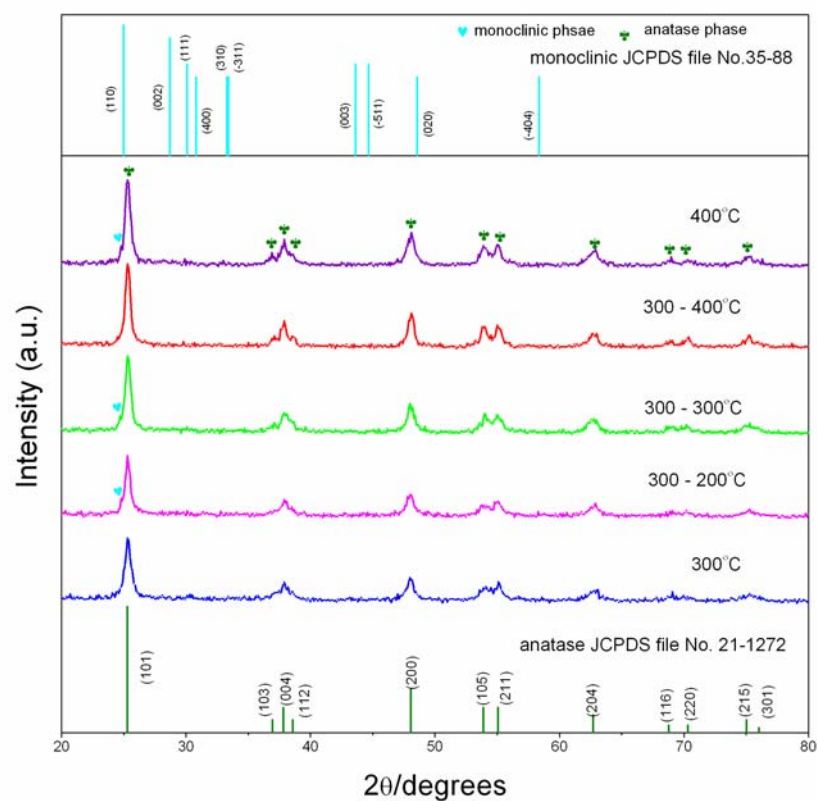
ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 300-200°C และ 300-300°C พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างหลักที่เป็นแบบอะนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จนถึง 300-400°C พบว่าโครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และความเข้มของพิกัดหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสยังมีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 1.5 โดยโมล พบว่าการเผาแคลไซน์ที่ 300-200°C และ 300-300°C จะมีโครงสร้างแบบรูคโคเกิดปนกับโครงสร้างหลักแบบอะนาเทส และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 300-400°C โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

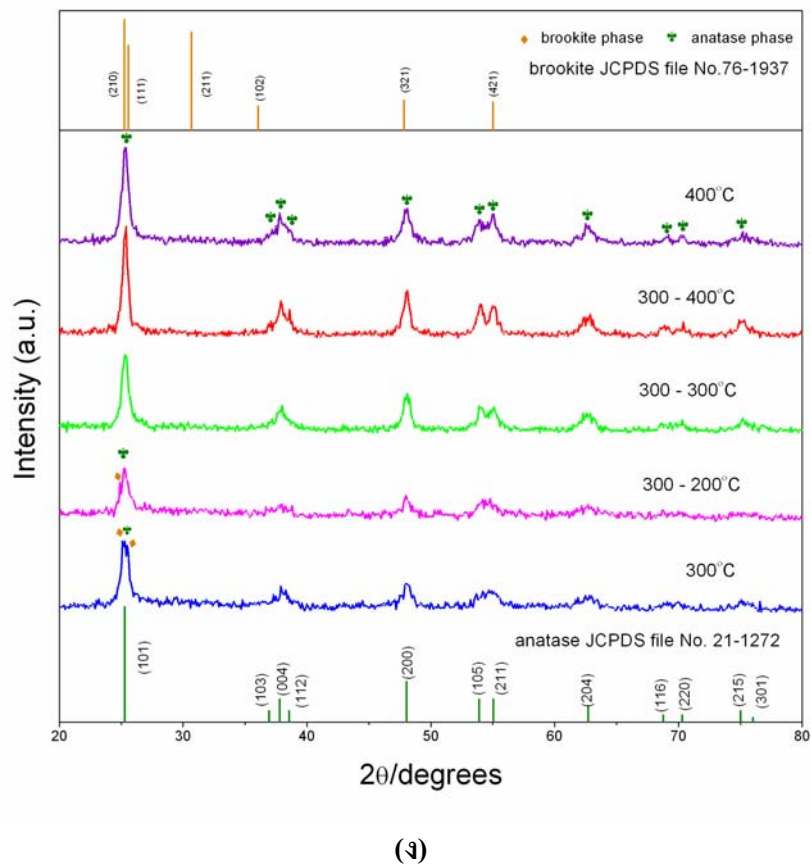
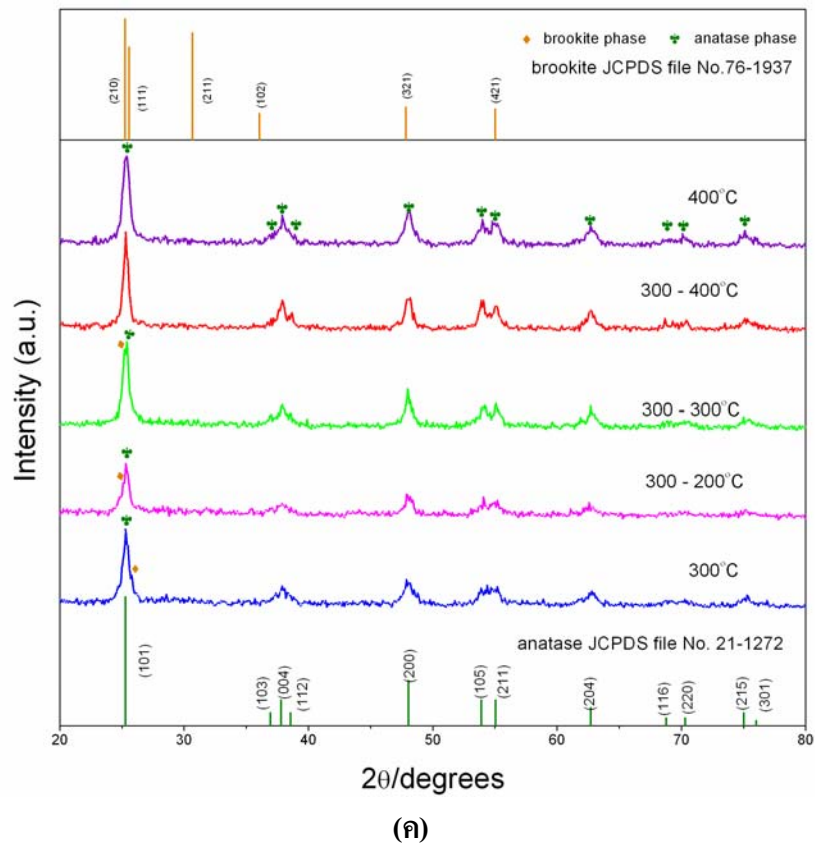
ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 2 โดยโมล พบว่าการเผาแคลไซน์ที่ 300-200°C จะมีโครงสร้างแบบรูคโคเกิดปนกับโครงสร้างหลักแบบอะนาเทส และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 300-300°C และ 300-400°C โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และมีความเข้มของพิกัดหลักสูงขึ้น



(n)



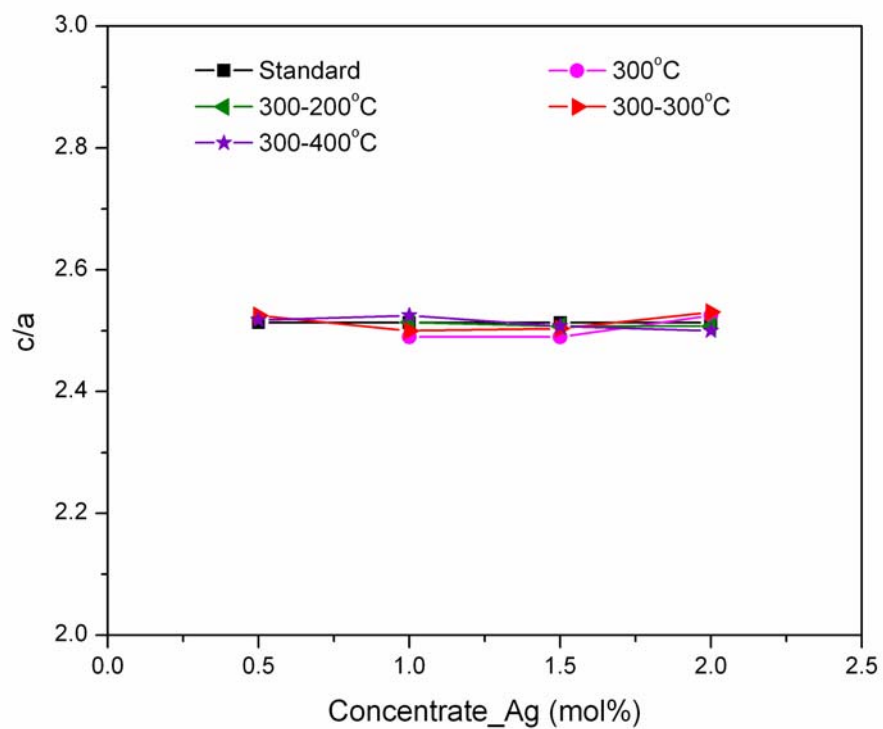
(u)



รูปที่ 5.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินในปริมาณ (ก) 0.5% mol (ข) 1% mol (ค) 1.5% mol (ง) 2% mol ที่เผาแคลไซน์ด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน

5.9 ผลของวิธีการเผาที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ Ag-TiO₂

ในการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอนพบว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงรีเฟอ

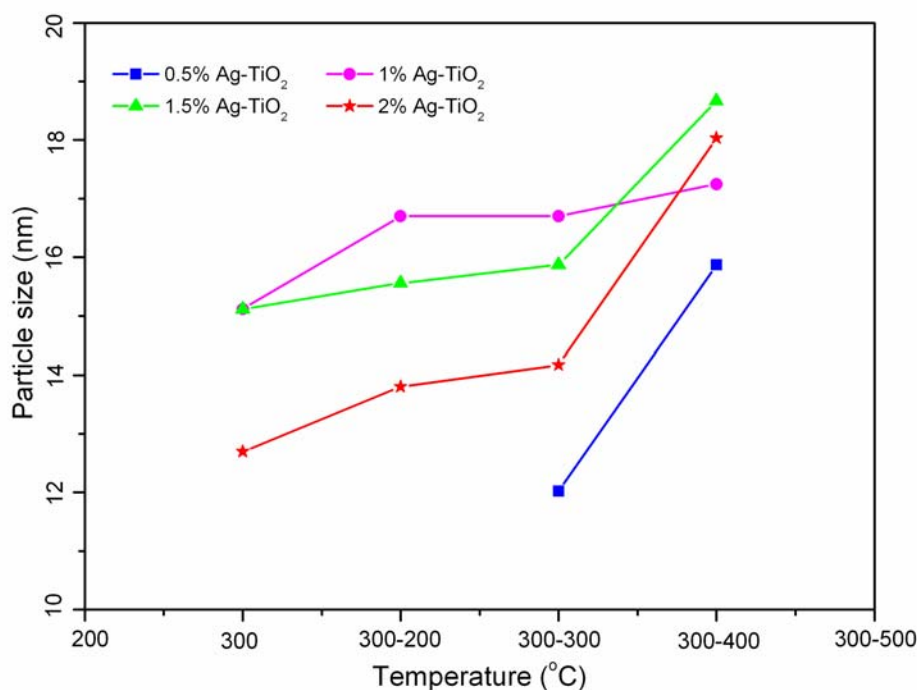


รูปที่ 5.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างอะนาเทสของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน เทียบกับปริมาณการเจือโลหะเงิน

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ag (mol%)	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดอนุภาค (nm)
		a = b (Å)	c (Å)	ปริมาตรหน่วยเซลล์ (Å ³)	
0.5	300-200	-	-	-	-
	300-300	3.78033	9.54646	136.42746	12.02345
	300-400	3.78033	9.51766	136.01588	15.87128
1	300-200	3.78396	9.51395	136.22410	16.70592
	300-300	3.78396	9.46034	135.45649	16.70661
	300-400	3.78033	9.54646	136.42746	17.25104
1.5	300-200	3.78396	9.48861	135.86127	15.55976
	300-300	3.78768	9.48367	136.05766	15.8703
	300-400	3.78396	9.48861	135.86127	18.67171
2	300-200	3.78396	9.48861	135.86127	13.80083
	300-300	3.78219	9.57123	136.91607	14.16991
	300-400	3.78396	9.46034	135.45649	18.03554

5.10 ผลของวิธีการเผาที่มีต่อขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂



รูปที่ 5.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ เทียบกับ อุณหภูมิการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน

จากรูปที่ 5.10 พบว่าการเจือโลหะเงินในปริมาณร้อยละ 1-2 โดยโมล ขนาดอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอนจะมีขนาดใหญ่กว่าการเผาเคลือบแบบ 1 ขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 300°C และมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิการเผาเคลือบในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่เกิดขึ้นจากการเผาเคลือบในขั้นตอนแรกมีขนาดรัศมีที่ใหญ่กว่าขนาดรัศมีวิกฤต จึงพบว่าขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่ได้ใหญ่กว่าอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 300°C ด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน ส่วนอัตราการเติบโตของอนุภาคที่แสดงไว้ในตารางที่ 5.3 พบว่าค่าอัตราการเติบโตของการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน จะน้อยกว่าค่าอัตราการเผาเคลือบแบบ 1 ขั้นตอน เนื่องจากอนุภาคที่เกิดขึ้นจากการเผาเคลือบในขั้นตอนแรกจะคายพลังงานที่สะสมอยู่ออกมาในขณะที่ทำการลดอุณหภูมิลงเพื่อลดความเครียดในโครงสร้างส่งผลให้ไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผลึกอะนาทาสที่ได้เล็กลง ดังนั้นเมื่อมีการให้พลังงานกับระบบอีกครั้งในขั้นตอนที่ 2 จึงพบว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน ช้ากว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบแบบ 1 ขั้นตอน

ส่วนที่การเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล พบว่ามีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคและอัตราการเติบโตที่คล้ายกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบ

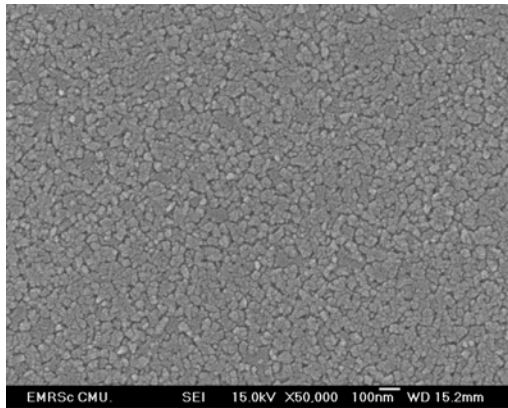
ในขั้นตอนแรก (ที่อุณหภูมิ 300°C) มีขนาดรัศมีของอนุภาคเล็กกว่ารัศมีวิกฤต และเกิดการละลายกลายเป็นของเหลวก่อนที่จะมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นเช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ แต่จะต่างกันที่ระบบของการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล ยังไม่พบการเกิดนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นในการเผาแคลไซน์ขั้นตอนที่ 2 ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นซึ่งสังเกตได้จากผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงละเอียดของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C ไม่ปรากฏฟีกที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบอะนาเทส ส่วนผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C ปรากฏฟีกที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบอะนาเทส ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจากโลหะที่ทำการเจือลงไปสามารถที่จะดูดพลังงานที่ให้กับระบบไว้ได้บางส่วน ทำให้พลังงานที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับไม่เพียงพอสำหรับการเกิดนิวเคลียสใหม่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 สูงขึ้นเป็น 300°C และ 400°C พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้นและการขนาดเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 5.3 แสดงขนาดและอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน และแบบ 2 ขั้นตอน

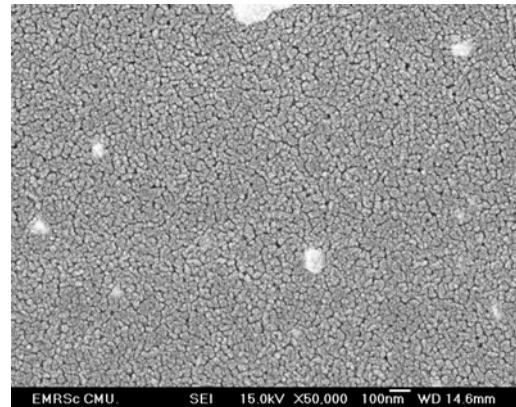
ปริมาณ Ag (mol%)	เผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน		เผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน	
	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค	อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค
0.5	300	-	300-200	
	400	-	300-300	
	500	0.070574062	300-400	0.038478293
	550	0.139324125		
	600	0.057725572		
1	300	-	300-200	
	400	0.007557597	300-300	0.000006849
	500	0.097273587	300-400	0.005444271
	550	0.1228719		
	600	0.272073492		
1.5	300	-	300-200	
	400	-0.029067681	300-300	0.003105445
	500	0.076302662	300-400	0.028014072
	550	0.132268792		
	600	-		
2	300	-	300-200	
	400	0.014101731	300-300	0.003690842
	500	0.103099158	300-400	0.038656309
	550	0.0685		
	600	0.289615245		

5.11 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของฟิล์มบาง Ag-TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

5.11.1 ฟิล์มบางของ Ag-TiO_2 ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน



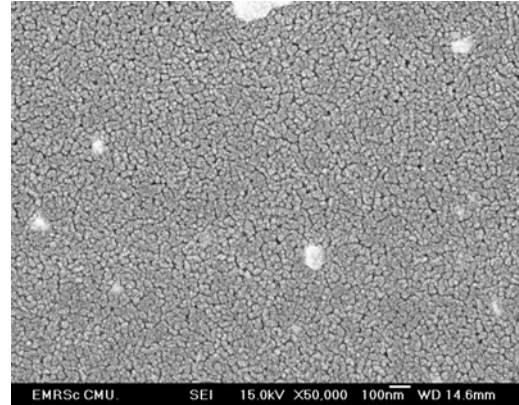
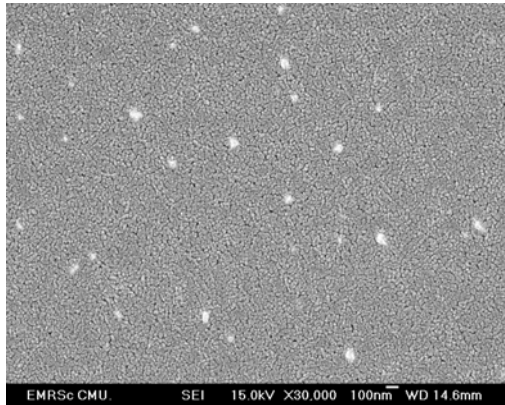
TiO_2 _500°C



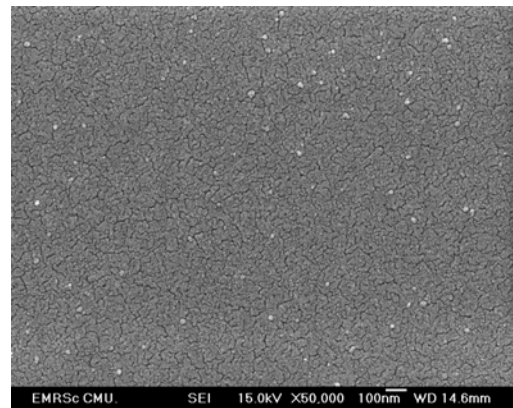
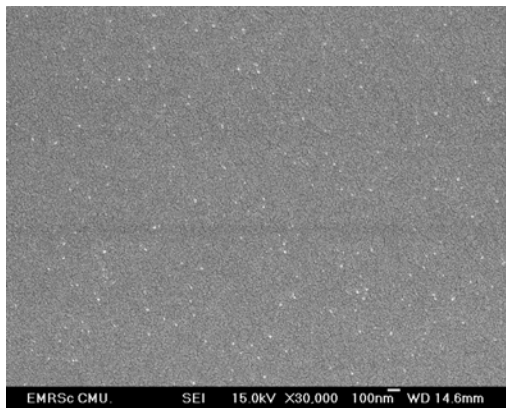
Ag-TiO_2 _500°C

รูปที่ 11 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของ TiO_2 และ Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C

5.11.2 फिल्मบางของ Ag-TiO₂ ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน



Ag-TiO₂ 10 ชั้น 500°C



Ag-TiO₂ 10 ชั้น 400-500°C

รูปที่ 5.12 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบางของ TiO₂ ที่ใช้วิธีการเผาเคลสไลน์ (ก) แบบ 1 ขั้นตอน
(ข) แบบ 2 ขั้นตอน

เอกสารอ้างอิง

1. O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller. 2004. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". **Progress in Solid State Chemistry**. Volume 32, 33-177
2. **The TiO₂ group is composed of rutile, anatase, and brookite**. [online]. Available ; <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, 14/06/48
3. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima and K. Hashimoto. 1999. "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass". **Thin Solid Films**. Volume 351, 260-263
4. A. Fujishima, T. N. Rao and D.A. Tryk. 2000. "Titanium dioxide photocatalysis". **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. Volume 1, 1-21
5. M. Langlet, S. Permpoon, G. Berthome, E. Pernot and J.C. Joud. 2006. "Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films". **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Volume 181, 203-214
6. **Poto Catalyst**. [online]. Available ; <http://www.nanobest.co.kr/product-photocatalyst-m.html>
7. **Silver**. [online]. Available ; <http://www.iqm.unicamp.br/web-elements-I/Ag.html>
8. **Band Theory For Solids**. [online]. Available ; <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/band.html>
9. มานพ ตันตระกูล. 2548. **วัสดุวิศวกรรม**. พิมพ์ครั้งที่ 12 กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น)
10. H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang and A. Larbot. 2003. "Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder". **Journal of the European Ceramic Society**. Volume 23, 1457-1464
11. สุพล อนันตตาม. 2543. **กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง**. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
12. นราธิป วิทยากร. 2549. **การเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีการโซล-เจล**. LAB. TODAY, 38 (ธค.): 47-51
13. **Sol-Gel Technology**. [Online] Available: <http://www.chemat.com/htmilitidit/solgel.html>
14. [online]. Available ; http://www.thaiscience.com/lab_vol/p16.html
15. [online]. Available ; http://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide/Ln_oxides_folder/Ln_oxides.html

16. [online]. Available ; <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/ormosil/spin.html>
17. **Processing**. [online]. Available ;
<http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/WWW/faculty/plawsky/Research/Processing.htm>
18. B. Li, X. Wang, M. Yan and L. Li. 2002. "Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder". **Materials Chemistry and Physics**. Volume 78, 184-188
19. Y. Gao, Y. Masuda, W. Seo, H. Ohta and K. Koumoto. 2004. "TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution". **Ceramics International**. Volume 30, 1365-1368
20. M. Sreemany and S. Sen. 2007. "Influence of calcinations ambient and film thickness on the optical and structural properties of sol-gel TiO₂ thin films". **Materials Research Bulletin**. Volume 42, 177-189
21. B.R. Sankapal, M.Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui. 2005. "Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films". **Applied Surface Science**. Volume 239, 165-170
22. Y. Hu and C. Yuan. 2005. "Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols". **Journal of Crystal Growth**. Volume 274, 563-568
23. R.S. Sonawane, S.G. Hegde and M.K. Dongare. 2002. "Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating". **Materials Chemistry and Physics**. Volume 77, 744-750
24. J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao. 2001. "Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method". **Materials Chemistry and Physics**. Volume 69, 25-29
25. K.R. Patil, S.D. Sathaye, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, N.R. Pawaskar and A.B. Mandale. 2003. "Preparation of TiO₂ thin films by modified spin-coating method using an aqueous precursor". **Materials Letters**. Volume 57, 1775-1780
26. M.R. Mohammadi, D.J. Fray and M.C. Cordero-Cabrera. 2007. "Sensor performance of nanostructured TiO₂ thin films derived from particulate sol-gel route and polymeric fugitive agents". **Sensors and Actuators B**. Volume 124, 74-83
27. Y. Liu, C. Liu, Q. Rong and Z. Zhang. 2003. "Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles". **Applied Surface Science**. Volume 220, 7-11
28. S.W. Ryu, E.J. Kim, S.K. Ko and S.H. Hahn. 2004. "Effect of calcinations on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering". **Materials Letters**. Volume 58, 582-587

29. C.He, Y.Yu, X. Hu and A. Larbot. 2002. "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films". **Applied Surface Science**. Volume 200, 239-247
30. C.C. Chang, C.K. Lin, C.C. Chan, C.S. Hsu and C.Y. Chen.2006. "Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 thin film with Ag additions". **Thin Solid Films**. Volume 494, 274-278
31. M. Jerman and D. Mergel. 2007. "Structural investigation of thin TiO_2 films prepared by evaporation and post-heating". **Thin Solid Films**. Volume 515, 6904-6908
32. H.T. Kim and Y.H. Han. 2004. "Sintering of nanocrystalline BaTiO_3 ". **Ceramics International**. Volume 30, 1719-1723

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1) International Symposium on Functional Nanomaterials 2007 (ID : Conf -248)

“Phase Transformation of Nano-Grain Size Titanium Dioxide Films”

2) 6th Asian Meeting on Electroceramics 2008 (ID : P-A-59)

“The influence of calcination method on optical properties and nanostructure of sol-gel Ag-TiO₂ films”