

อิทธิพลของสารเจือทั้งสแตนที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและเทอร์โมโครมิกของวานาเดียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Effect of tungsten dopant on structural and thermochromic properties of vanadium dioxide synthesized by hydrothermal method

กรองทิพย์ เต็มเกาะ¹, กิตติยา ปลื้มใจ, วรพงษ์ เจนธนกิจ¹, กรองกาญจน์ ศิริनुกุลวัฒนา¹
Krongtip Termkoa¹, Kittiya Plemjai, Woraphong janetanakit¹, Krongkran Sirinukunwattana¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือโดยโมลทั้งสแตน (W) ที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนและรูปร่างโครงสร้างของวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) โดยใช้สารตั้งต้นวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) และกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) เป็นตัวรีดิวซ์ด้วยอัตราส่วนโมเลกุล 1:3 เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 26°C และเจือทั้งสแตนปริมาณที่แตกต่างกันเพื่อลดอุณหภูมิทรานซิชัน หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง สาร VO_2 และสารที่เจือทั้งสแตนที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), และ Scanning Electron Microscope (SEM) ผลจากเทคนิค DSC แสดงให้เห็นว่าการเจือทั้งสแตนสามารถลดค่าอุณหภูมิทรานซิชันขึ้นอยู่กับปริมาณทั้งสแตนที่เจือลงไป โดยค่าอุณหภูมิทรานซิชันลดลงไปถึง 35°C เมื่อเจือทั้งสแตนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

Abstract

The research is to investigate effect of tungsten (W) dopant on thermal and structural properties of synthesized vanadium dioxide (VO_2). VO_2 was synthesized using vanadium pentoxide (V_2O_5) as a precursor and oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) as a reducing agent with 1:3 molar ratios by hydrothermal method at 260°C . W with different weight ratios were added to the initial solution to reduce the phase transition temperature and a subsequent thermal annealing. The as-prepared VO_2 and W-doped VO_2 powder were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscope (SEM). DSC results showed that W doping can decrease phase transition temperature depending on concentration of W. The phase transition temperature was decreased to 35°C when VO_2 was doped with the 5 wt. % W.

คำสำคัญ : กระดาษอัจฉริยะเทอร์โมโครมิก วานาเดียมไดออกไซด์ อุณหภูมิทรานซิชัน

Keywords : Thermochromic smart glass, Vanadium dioxide, Transition temperature

¹ กรมวิทยาศาสตร์บริการ กองวัสดุวิศวกรรม

*Corresponding author e-mail address: krongtip@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

ภาวะโลกร้อน (Global warming) หรือการเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศ (Climate change) คือ การที่อุณหภูมิเฉลี่ยของโลกเพิ่มสูงขึ้นเนื่องมาจากภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) ซึ่งเกิดจากกิจกรรมชีวิตประจำวันของมนุษย์ เช่น การใช้ไฟฟ้า เครื่องปรับอากาศ การขนส่ง และขบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม กิจกรรมเหล่านี้ได้เพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซกลุ่มไนตรัสออกไซด์ และคลอโรฟลูโอโรคาร์บอน (CFC) [1] ทำให้ก๊าซเรือนกระจกเหล่านี้ลอยขึ้นไปรวมตัวกันอยู่บนชั้นบรรยากาศของโลก ส่งผลให้รังสีจากดวงอาทิตย์ที่ควรจะสะท้อนกลับออกไปในปริมาณที่เหมาะสม กลับถูกก๊าซเรือนกระจกเหล่านี้กักเก็บไว้ ส่งผลให้อุณหภูมิของโลกค่อย ๆ สูงขึ้นจากเดิม ผลกระทบของภาวะโลกร้อนนี้ก็มีให้เราเห็นกันอยู่บ่อย ๆ เช่น สภาพลมฟ้าอากาศที่ผิดปกติไปจากเดิม ภัยธรรมชาติที่รุนแรงมากขึ้น น้ำท่วม แผ่นดินไหว พายุที่รุนแรง อากาศที่ร้อนผิดปกติ ซึ่งในอนาคตคาดว่าผลกระทบของภาวะโลกร้อนจะรุนแรงมากขึ้นเรื่อย ๆ

กระจกเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่ได้รับคามนิยมนำมาใช้ในงานก่อสร้างอาคาร ทั้งที่ใช้เป็นผนังภายนอกของอาคาร หน้าต่าง ประตู ทั้งนี้รวมถึงอุตสาหกรรมรถยนต์ เนื่องจากกระจกมีความโปร่งใส ช่วยเพิ่มแสงสว่างภายในอาคาร นอกจากนี้ ยังช่วยในการมองเห็นทัศนียภาพภายนอกได้ด้วย แต่ข้อเสียของกระจกก็คือนอกจากแสงผ่านเข้ามาได้แล้วมันยังนำความร้อนเข้ามาในตัวอาคารด้วย ส่งผลทำให้มีการใช้เครื่องปรับอากาศมากขึ้น สิ้นเปลืองพลังงาน เพิ่มการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่บรรยากาศ ที่เป็นสาเหตุทำให้เกิดภาวะโลกร้อน

กระจกอัจฉริยะ (Smart glass) เป็นกระจกที่ช่วยในการประหยัดพลังงานเหมือนกระจกฉนวนทั่วไป แต่มีความพิเศษกว่าที่สามารถเปลี่ยนความใสของกระจกเป็นทึบแสงหรือเปลี่ยนสีตามสารเจือที่เติมลงไปอย่างอัตโนมัติเมื่อมีปัจจัยภายนอกมากระตุ้น แบ่งได้เป็น 2 ประเภท [2] คือ

1. กระจกอัจฉริยะแบบ Active จะตอบสนองต่อแรงดันไฟฟ้าหรือกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปแล้วสามารถเปลี่ยนกระจกใสให้ทึบแสงตามที่ต้องการ อาทิ เช่น กระจกอัจฉริยะอิเล็กโตรโครมิก

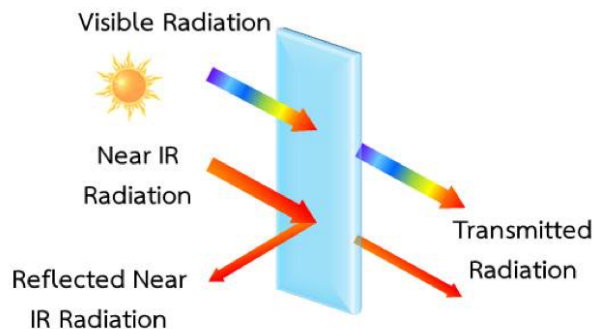
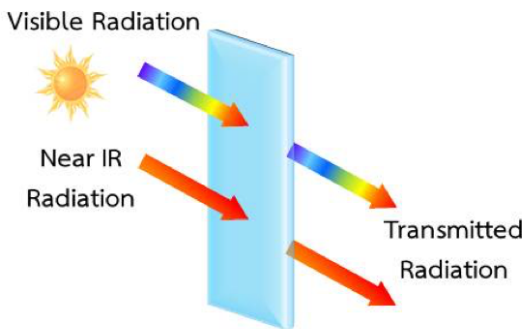
(Electrochromic smart glass) และกระจกอัจฉริยะผลึกของเหลว (Liquid crystals smart glass) ซึ่งกระบวนการการผลิตกระจกประเภทนี้ค่อนข้างซับซ้อน และการติดตั้งเพื่อนำไปใช้งานตามอาคารบ้านเรือนค่อนข้างยากเนื่องจากมีระบบไฟฟ้ามาเกี่ยวข้อง

2. กระจกอัจฉริยะแบบ Passive จะตอบสนองต่อสภาพแวดล้อมภายนอก เช่น ความร้อนและแสง เช่น กระจกอัจฉริยะเทอร์โมโครมิก (Thermochromic smart glass) และกระจกอัจฉริยะโฟโตโครมิก (Photochromic smart glass) ซึ่งมีกระบวนการผลิตไม่ซับซ้อน และการติดตั้งง่ายกว่าแบบ Active โดยกระจกอัจฉริยะโฟโตโครมิกจะเปลี่ยนสมบัติทางแสงก็ต่อเมื่อมีปริมาณของแสงเหนือม่วง (Ultraviolet light) ผ่านเข้ามา ซึ่งเหมาะกับการทำเลนส์กระจกวุ้นตาเปลี่ยนสีได้ ส่วนกระจกอัจฉริยะเทอร์โมโครมิกจะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางแสงอัตโนมัติเมื่อมีความร้อนเป็นตัวกระตุ้น

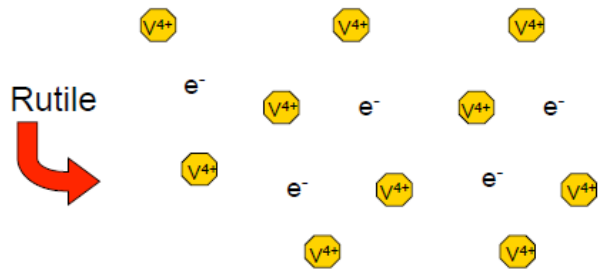
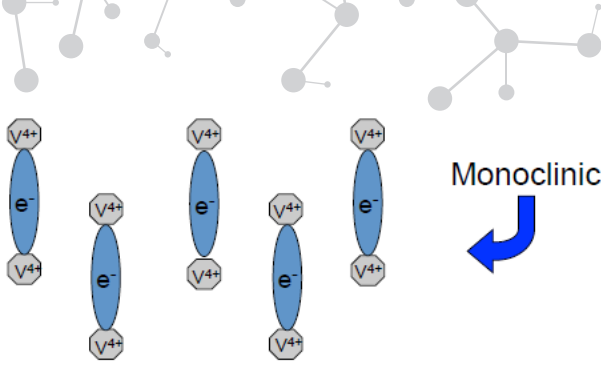
จากเหตุผลที่กล่าวมาเบื้องต้นว่าประเทศไทยเป็นประเทศเมืองร้อนและมีแนวโน้มร้อนเพิ่มขึ้นทุก ๆ ปี กระจกอัจฉริยะประเภทเทอร์โมโครมิกจึงมีความเหมาะสมกับประเทศไทย เพราะสามารถเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่สูง ทำให้ความร้อนจากแสงอาทิตย์หรือแสงในช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near infrared; NIR) ที่ส่องผ่านเข้ามาภายในอาคารหรือที่อยู่อาศัยถูกลดทอนลงหรือกั้นไม่ให้เข้ามาได้ ผลดีที่ได้ตามมาก็คือ ไม่ต้องติดมู่ลี่หรือผ้าม่านและประหยัดพลังงานไฟฟ้าและลดการใช้เครื่องปรับอากาศ

กระจกอัจฉริยะเทอร์โมโครมิกเป็นกระจกที่สามารถเปลี่ยนสีจากกระจกใสเปลี่ยนให้เป็นทึบแสงกลับไปกลับมาได้โดยมีความร้อนเป็นตัวกระตุ้น รูปที่ 1 แสดงกลไกการทำงานของกระจกเมื่อด้านหนึ่งของกระจกถูกเคลือบด้วยวัสดุเทอร์โมโครมิก รูปทางด้านซ้ายมือแสดงเมื่ออุณหภูมิ (T) ต่ำกว่าอุณหภูมิทรานซิชัน (Transition temperature, T_c) ทั้งแสงที่มองเห็นได้ (Visible) ที่มีความยาวคลื่น 380-780 nm และแสงช่วง NIR ที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 780 nm สามารถผ่านกระจกไปอีกด้านหนึ่งได้ แต่ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิของกระจกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิทรานซิชันรังสี NIR บางส่วนจะสะท้อนกลับ

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีสมบัติเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิและให้ผลด้านการสะท้อนคลื่นความร้อนได้แก่กลุ่มออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน



รูปที่ 1 แสดงการทำงานของกระจก (ซ้าย) $T > T_c$ และ (ขวา) $T < T_c$



รูปที่ 2 โครงสร้าง VO_2 (ซ้าย) $T > T_c$ เฟส Monoclinic และเมื่อได้รับความร้อน (ขวา) $T < T_c$ เฟสเปลี่ยนเป็น Rutile [3]

เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) ซึ่งโลหะออกไซด์ดังกล่าวจะมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่อุณหภูมิห้อง และเปลี่ยนเป็นสถานะโลหะ (Metallic) ที่อุณหภูมิทรานซิชัน สาร VO_2 จัดได้ว่ามีความน่าสนใจสูง นักวิจัยนิยมศึกษาสารนี้กันมากเพราะอุณหภูมิทรานซิชันมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุด VO_2 ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างเฟสโมโนคลินิก (Monoclinic) และจะเปลี่ยนเฟสหรืออุณหภูมิ ทรานซิชัน (T_c) อุณหภูมิที่ 68°C [3-4] โดยมีการเปลี่ยนไปเป็นเฟสรูไทล์ (Rutile) ดังแสดงในรูปที่ 2 ส่งผลให้สีและสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสงเปลี่ยนไป สามารถสะท้อน NIR ได้ เพราะการเปลี่ยนเฟสเป็นเฟสรูไทล์ทำให้โครงสร้างของวาเนเดียมไดออกไซด์ มีสมบัติเป็นโลหะ เมื่อคลื่นความร้อนในช่วง NIR กระแทบบนกระจก จะเกิดการสะท้อนกลับออกไปได้มากขึ้น [3]

ถึงแม้ว่า VO_2 จะมีอุณหภูมิทรานซิชันใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดแต่ยังมีค่าที่สูงอยู่ จึงมีความพยายามลดอุณหภูมิ ทรานซิชันลง ซึ่งอุณหภูมิทรานซิชันสามารถลดลงได้ด้วยการเจือสาร (Doping) โดยไอออนที่มีค่าวาเลนซ์ (Valence) สูงกว่าจะทำให้ T_c ลดลง เช่น ทังสเตน (W) ซึ่งอุณหภูมิเปลี่ยนเฟสจะมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของสารเจือที่เติมลงไป [4] จากเหตุผลที่กล่าวมาเบื้องต้นนี้ งานวิจัยนี้ต้องการพัฒนากระบวนการผลิตกระจกอัจฉริยะแบบเทอร์โมโครมิกที่สามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันลง เพื่อให้ตอบสนองกับอุณหภูมิแท้จริงในประเทศไทย ทำให้กระจกสามารถช่วยในการประหยัดพลังงาน ลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่บรรยากาศ แก้ปัญหาภาวะโลกร้อนอย่างยั่งยืน

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 วิธีการสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method)

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการสังเคราะห์สารโดยใช้ความร้อนและความดันทำให้สารละลายทำปฏิกิริยาได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีความบริสุทธิ์สูงโดยจะได้สารละลายหรือสารแขวนลอย ซึ่งมีตัวแปรในการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญหลายตัว เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา ระยะเวลาให้ความร้อน pH ของสารละลาย เป็นต้น [5-6] งานวิจัยนี้สังเคราะห์วาเนเดียมได

ออกไซด์ได้จากการวาเนเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) ในที่นี้เป็นสารตั้งต้นและรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ด้วยอัตราส่วนโดยโมล (1:3) $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ละลายในน้ำกลั่น สามารถเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

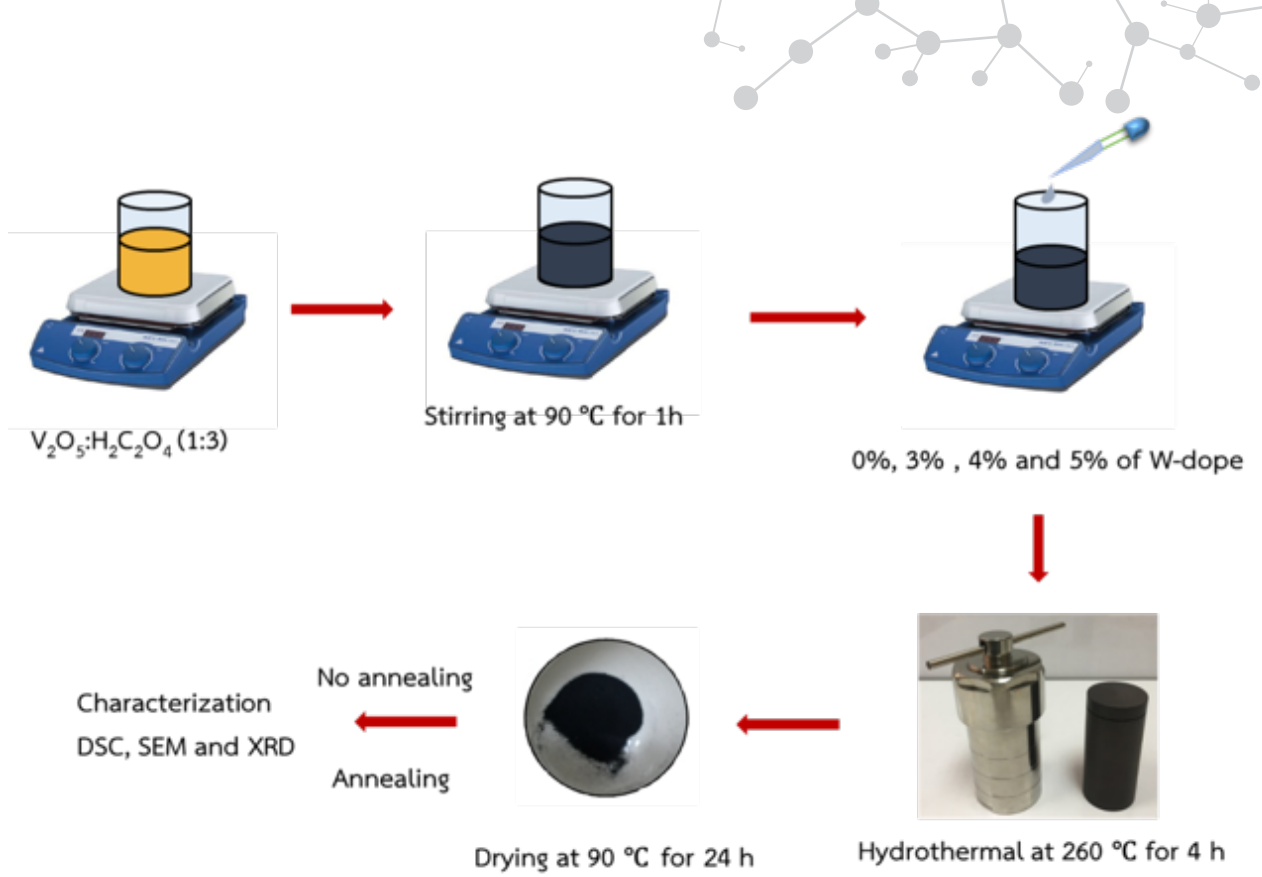


ในขั้นตอนนี้กรดออกซาลิกจะสลายตัวทางความร้อนให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของวาเนเดียมจาก V^{5+} เป็น V^{4+} [7] สารละลาย (1:3) $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ถูกกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 90°C ความเร็วรอบ 1,000 rpm เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สารละลายจะเปลี่ยนจากสีส้มเป็นสีน้ำเงินเข้ม จากนั้นเจือสารทังสเตนในสารละลายเพื่อลดอุณหภูมิ ทรานซิชันโดยใช้กรดทังสติก (Tungstic Acid ; H_2WO_4) ด้วยอัตราส่วน (0, 3, 4 และ 5 wt. % W) โดยทำการละลาย H_2WO_4 ในสารละลายแอมโมเนีย (NH_4OH) ที่อุณหภูมิ 90°C จนได้สารละลายใสไม่มีสี นำสารละลายใสที่ได้เติมไปในสารละลาย $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมได้ จากนั้นนำสารละลายสีน้ำเงินเข้มที่ได้บรรจุในภาชนะเทฟลอนออคโตเคลปขนาดปริมาตร 250 ml แล้วนำเข้าไปอบที่อุณหภูมิ 260°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง ทิ้งให้สารละลายตกตะกอน แล้วนำไปอบไล่ให้แห้งที่ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์คุณสมบัติลักษณะด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) Differential Scanning Calorimeter (DSC) และ X-ray diffraction (XRD) และตัวอย่างอีกส่วนหนึ่งไปเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 450°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สาร VO_2 เปลี่ยนเฟสที่มีความเสถียรมากขึ้น แล้ววิเคราะห์คุณสมบัติลักษณะด้วยเทคนิค SEM DSC และ XRD ดังแสดงในรูปที่ 3

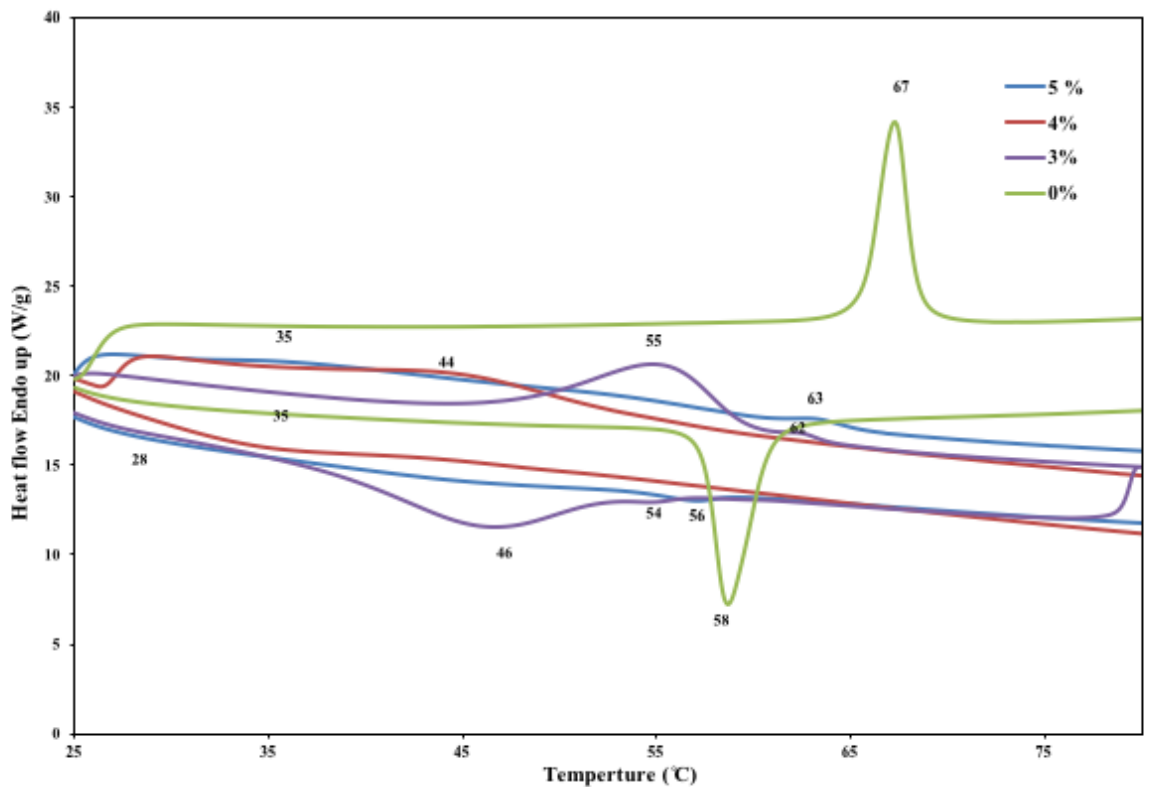
3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

3.1 สมบัติความเป็นเทอร์โมโครมิก

จากการทดลองสังเคราะห์วาเนเดียมไดออกไซด์ โดยศึกษาตัวแปรปริมาณการเจือสารทังสเตนเพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมโครมิกให้มีค่าอุณหภูมิทรานซิชันลดลงแล้ว ได้นำผงที่สังเคราะห์ได้ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 450°C มาวิเคราะห์คุณสมบัติลักษณะด้วยเทคนิค



รูปที่ 3 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของสารที่เจือด้วย H_2WO_3 ด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน และเผาที่ 450°C

Scanning Electron Microscope (SEM) Differential Scanning Calorimeter (DSC) และ X-ray diffraction (XRD) ได้ผลการวิเคราะห์ผลดังนี้

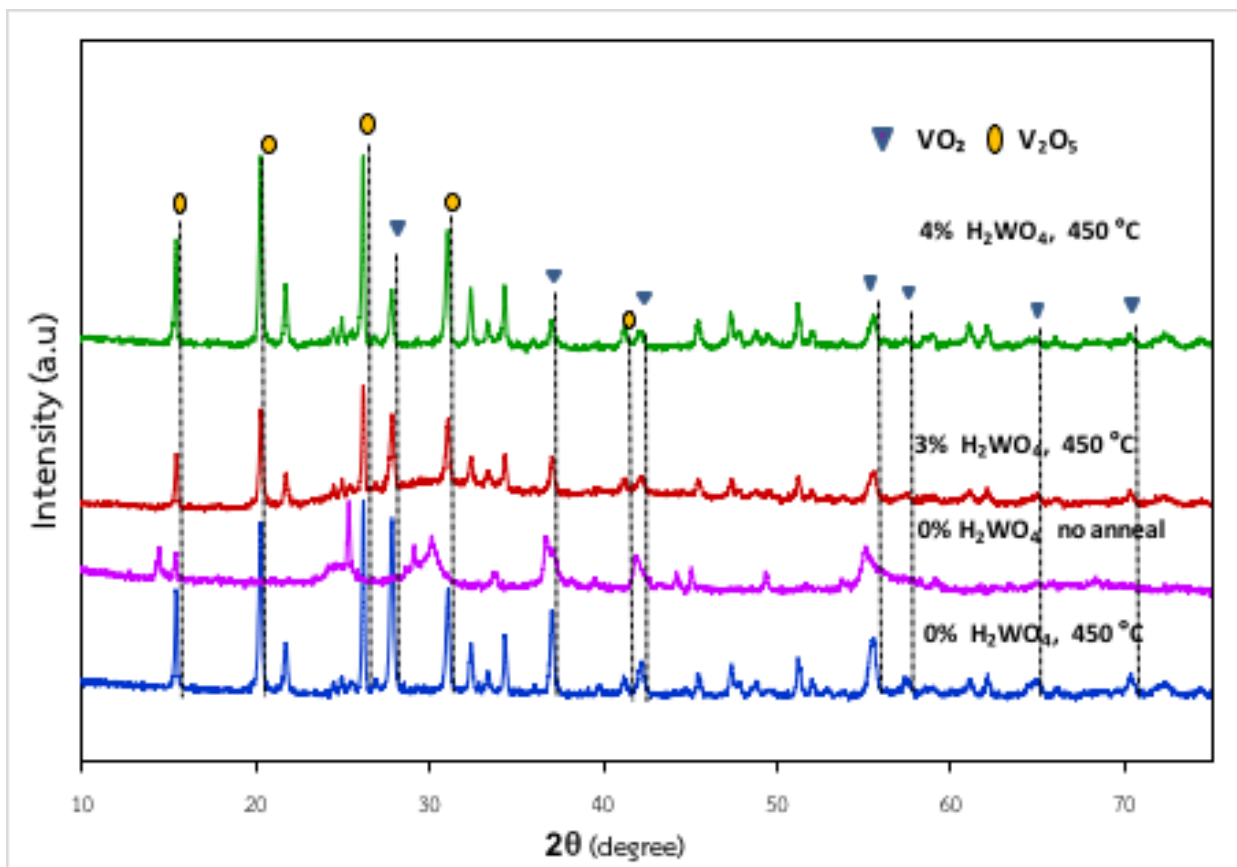
3.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC

ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลก่อนและหลังเผาที่ 450°C ที่มีการเจือสารทั้งสแตนในสารละลาย 1:3 V_2O_5 : $H_2C_2O_4$ (ด้วยอัตราส่วน 0, 3, 4 และ 5 wt. % W) ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC โดยให้อุณหภูมิจาก 25°C ถึง 80°C หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 25°C จากผลการวิเคราะห์พบว่าผงก่อนเผาทั้งผงที่เจือและไม่เจือสารทั้งสแตนไม่มีสมบัติทางเทอร์โมโครมิก คือไม่พบพีคระหว่างอุณหภูมิ 25-80°C ส่วนผลการวิเคราะห์ของผงหลังเผาที่เจือสารทั้งสแตน ด้วยอัตราส่วนที่ต่างกันแสดงดังในรูปที่ 4 จากกราฟผงที่ไม่เจือสารทั้งสแตนพบพีคหรือค่าอุณหภูมิทรานซิชันที่ 68°C ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี [3-4] ส่วนผงที่เจือด้วยทั้งสแตนพบว่าสารทั้งสแตนสามารถลดค่าอุณหภูมิทรานซิชัน โดยการเจือที่อัตรา 5 wt.% W อุณหภูมิทรานซิชันลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 35°C และที่ 5 wt.% W ยังพบพีคที่ 63°C อีก 1 พีค เช่นเดียวกับกับผลการวิเคราะห์การเจือสารทั้งสแตนที่ 3 wt.% W พบพีคที่ 55°C และ 62°C การเกิดพีคสองจุดนี้เกิดจากผงที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคหรือ

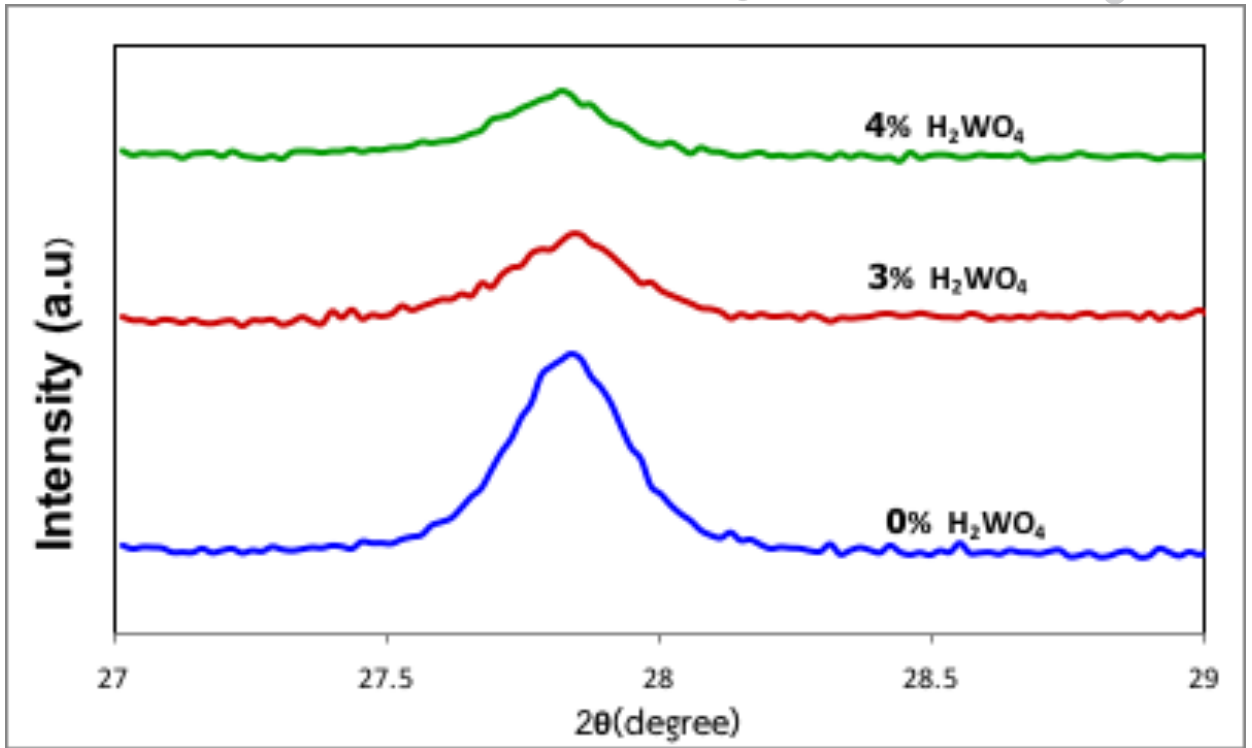
ลักษณะที่ต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับวิจัยของ Lei Dai และคณะ [8] ส่วนการเจือที่ 4 wt. % W พบพีคที่ 44°C และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาจะพบพีคที่ ประมาณ 35°C อุณหภูมิทรานซิชันของ VO_2 ที่เจือด้วยทั้งสแตนลดลงเนื่องจากไอออน W^{6+} มีประจุบวกสูง แพร่เข้าไปแทนที่ไอออน V^{4+} ในโครงสร้างผลึกของ VO_2 ทำให้เกิดอิเล็กตรอน 2 ตัวจากชั้น d ของไอออน W เคลื่อนไปแทนที่ไอออน V ใกล้เคียงหรือกล่าวได้ว่า W เข้าไปสลายพันธะ $V^{4+}-V^4$ และเกิดพันธะคู่ใหม่คือ $V^{3+}-W^{6+}$ และ $V^{3+}-V^{4+}$ การสูญเสียขั้วเหมือน (Homo-polar) ของพันธะ $V^{4+}-V^4$ นี้ทำให้ชั้นพลังงาน (Band gap) ของ VO_2 ลดลง และเฟสสารกึ่งตัวนำไม่เสถียรส่งผลให้อุณหภูมิทรานซิชันลดลง [9-11]

3.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำผงที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 5 หลังการเผาที่ 450°C ผลการวิเคราะห์พบว่าผงที่เจือทั้งสแตนด้วยอัตราส่วน 0, 3, และ 4 wt. % W จะพบพีค diffraction angle, 2θ ประมาณที่ 27.8° 36.9° 42.1° 55.5° 57.4° และ 57.4° แสดงให้เห็นว่าผงที่สังเคราะห์ได้เป็นสาร $VO_2(M)$ (JCPDS 43-1051) ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Xiudi Xiao และคณะ [11] นอกจากนี้ผล XRD ยังพบเฟสของ V_2O_5 ที่พีคประมาณ 15.3° 20.1° 21.8° 26.2° 31.1° 32.5° 34.0° และ 41.6° [12-14]



รูปที่ 5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผงก่อนเผาที่ไม่ได้เจือทั้งสแตนและหลังเผาที่เจือทั้งสแตนด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน



รูปที่ 6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผงเจือสารทังสเทน

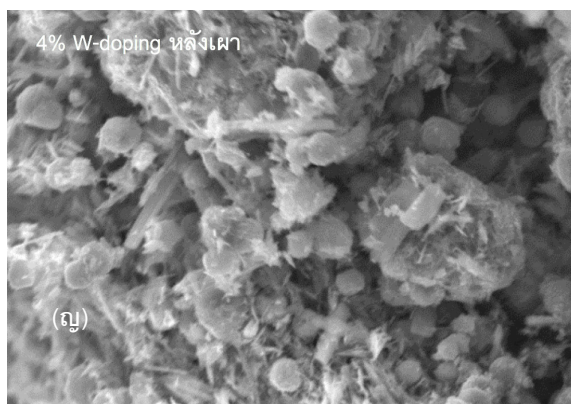
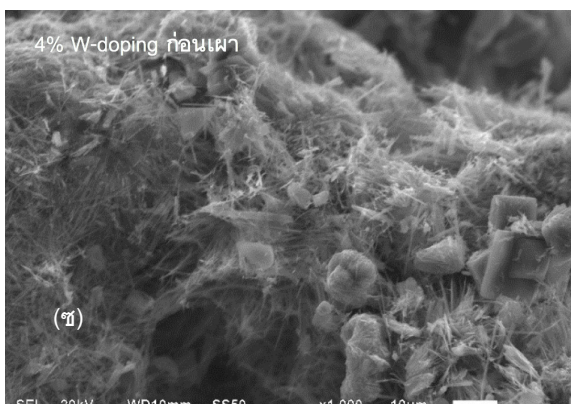
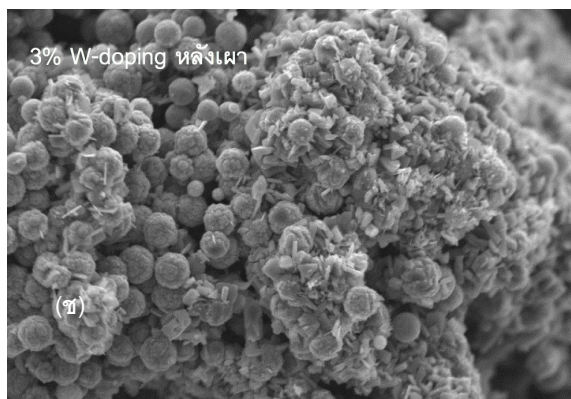
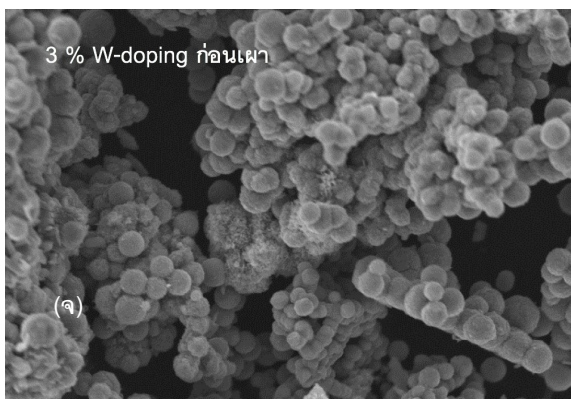
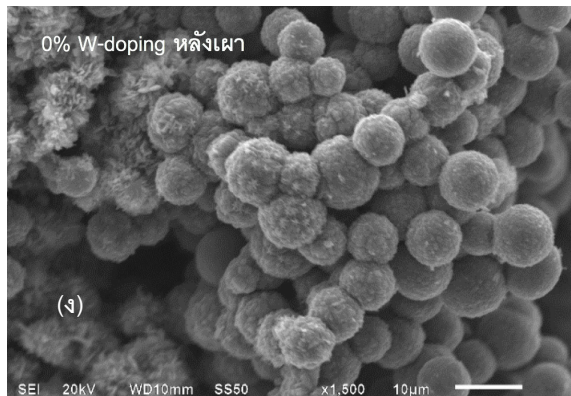
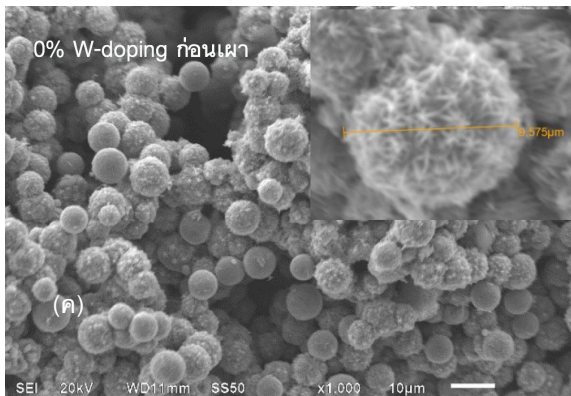
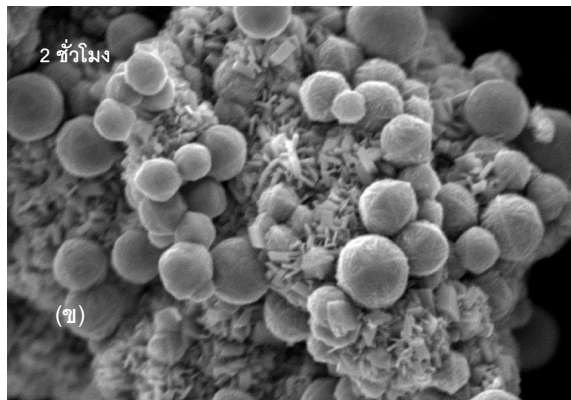
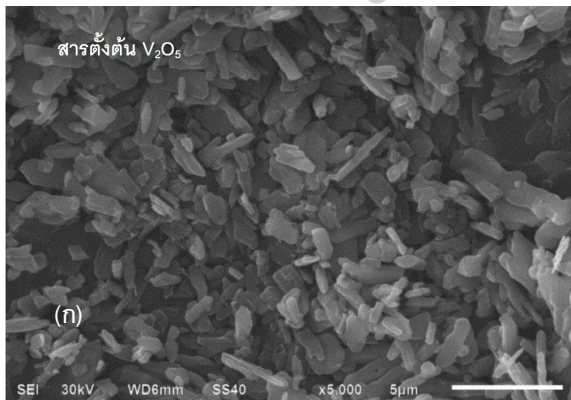
นอกจากนี้ จะพบว่าหลังการเผาผงสีดำเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเหลือง เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิ 450°C ภายใต้สภาวะบรรยากาศ VO_2 ไม่เสถียรจากการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation) คือสารทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ ทำให้ผงบางส่วนได้เปลี่ยนกลับมาเป็น V_2O_5 อีกครั้ง และเมื่อเปรียบเทียบกับผงที่ไม่ได้เจือสารทังสเทนก่อนและหลังเผาพบพีคทั้ง VO_2 และ V_2O_5 แต่ผงก่อนเผาไม่พบพีคที่ 20.1° และ 27.8° ของ VO_2 V_2O_5 ตามลำดับ ทั้งนี้ยังพบว่าสารเจือทังสเทนมีผลต่อการเปลี่ยนตำแหน่งพีค 2θ ของ 27.8° ตามรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่าการเจือสารทังสเทนที่ 3 wt. % ตำแหน่งพีค 2θ เลื่อนขึ้นทางด้านขวาเล็กน้อยแต่ผงของเจือสาร 4 wt. % ตำแหน่ง 2θ จะเยื้องมาทางซ้าย สอดคล้องกับสมการ Bragg คือ $2d\sin\theta = \lambda$, โดยที่ λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบอะตอมทำมุม θ และ d เป็นระยะห่างระหว่างอะตอม เมื่อมุมตกกระทบสูงขึ้น d จะน้อย ในขณะที่มุมตกกระทบน้อย d จะสูงขึ้น ผลของ d ที่แตกต่างกันนี้มีผลจาก W^{6+} มีรัศมีใหญ่กว่า V^{4+} เมื่อ W^{6+} แพร่ไปที่โครงสร้างผลึก VO_2 แทนที่ V^{4+} ทำให้ระยะ d เพิ่มขึ้น [11-12,15]

3.2 สมบัติทางโครงสร้าง

3.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

รูปที่ 7 (ก) แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของสารตั้งต้น V_2O_5 จะเห็นได้ว่า V_2O_5 มีลักษณะเป็นแท่ง มีขนาดความยาวประมาณ 0.5 - 5 μm เมื่อทำศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาการทำไฮโดรเทอร์มอล โดยเวลาไฮโดรเทอร์มอล 2 ชั่วโมงจาก

4 ชั่วโมงมาเป็น แสดงดังรูป 7 (ข) จากภาพถ่าย SEM จะเห็นว่าอนุภาคบางส่วนรูปร่างทรงกลมผิวไม่เรียบและมีลายที่ฝังทรงกลม นอกจากนั้นยังพบอนุภาคที่เป็นแท่งเกาะกันเป็นก้อนโดยมีการรวมกันของเส้นม้วนกันจนเป็นทรงกลม และบางส่วนเป็นแท่งที่ไม่จับตัวเป็นก้อน จากผลการศึกษานี้จะเห็นว่าระยะเวลาการทำไฮโดรเทอร์มอลมีผลลักษณะโครงสร้างของอนุภาค รูปที่ 7 (ค) - (ง) แสดงการเปรียบเทียบผลวิเคราะห์ด้วย SEM ของผงที่เจือสารทังสเทน 0 wt. % 3 wt. % และ 4 wt. % ก่อนและหลังที่อุณหภูมิที่ 450°C ผลการวิเคราะห์ของผงที่เจือสารทังสเทน 0 wt. % และ 3 wt. % พบว่าอนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็นทรงกลมผิวไม่เรียบขนาดประมาณ 2-10 μm โดยบางส่วนจะมีความขรุขระที่ผิวมีลักษณะคล้ายดอกไม้ ในรูปที่ 7 (ค) มุมขวาบนแสดงภาพขยายของอนุภาคที่เป็นทรงกลมที่มีการรวมตัวกันอนุภาคเป็นแท่งและแผ่นที่ผิวทำให้มีลักษณะคล้ายดอกไม้ แสดงให้เห็นว่าระหว่างขั้นตอนไฮโดรเทอร์มอลสารละลายได้ทำปฏิกิริยากันเกิดการรวมตัวของอนุภาคจับเป็นก้อน (Agglomeration) และเมื่อเปรียบเทียบกับผงหลังเผาที่อุณหภูมิที่ 450°C พบอนุภาคทรงกลมจับกันเป็นก้อนใหญ่ดังรูปที่ 7 (ง) สำหรับผงที่เจือสารทังสเทนที่ 3% บางส่วนมีรูปร่างทรงกลมที่ผิวมีอนุภาคเป็นแท่งและแผ่นเกาะรวมตัวคล้ายดอกไม้ จะพบมากในมุมซ้ายบนของภาพซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jinxing Wang และคณะ แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 7 (จ-ข) ก่อนและหลังเผาพบว่ามีอนุภาคลักษณะเป็นแท่งที่ผิวอนุภาคทรงกลมมากขึ้นและอนุภาค



รูปที่ 7 ภาพถ่าย SEM (ก) สารตั้งต้น V_2O_5 (ข) ไฮโดรเทอร์มอล ที่ 260°C ระยะเวลา 2 ชั่วโมง (ค)-(ญ) ผงที่เจือสารทั้งสเดน 0% 3% 4% ไฮโดรเทอร์มอล ที่ 260°C ระยะเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนและหลังเผา

ทรงกลมเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ แต่เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ของผงเจือสารที่ 4% ดังแสดงในรูปที่ 7 (ข) จะพบอนุภาคเป็นเส้นใย และมีรูปทรงกลม และลักษณะเป็นแผ่นเล็กน้อย โดยจะพบอนุภาคทรงกลมมากขึ้นหลังเผาตามในรูปที่ 7 (ญ) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM นี้แสดงให้เห็นการเผาจะทำให้อนุภาคจับกันเป็นก้อนมากขึ้นและการเจือสารทั้งสองชนิดทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนรูปร่างทรงกลมน้อยลงและเป็นเส้นและแผ่น เนื่องจากรัศมีของไอออน W^{6+} มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีของไอออน V^{4+} และเมื่อ W แทนที่ใน VO_2 ซึ่งสอดคล้องกับในการวิเคราะห์ผลด้วย XRD และงานวิจัยของ David Aillie และคณะ [7]

4. สรุป (Conclusion)

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารเทอร์โมโครมิก VO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลซึ่งจะได้สารเป็นผงสีดำ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ผงที่ได้หลังการเผาที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ โดยไม่มีการเจือสารทั้งสองชนิดอุณหภูมิทรานซิชันอยู่ที่ประมาณ $68^\circ C$ และเมื่อเจือสารทั้งสองชนิด 5 wt. % สามารถลดอุณหภูมิทรานซิชันลงมาได้ถึง $35^\circ C$ เนื่องจากชั้นพลังงาน (band gap) ลดลงจากการที่ไอออน W เข้าไปแทนที่ V ใน VO_2 และเฟสสารกึ่งตัวนำไม่เสถียรส่งผลให้อุณหภูมิทรานซิชันลดลง ส่วนการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค XRD จะพบว่าผงก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิที่ $450^\circ C$ ภายใต้สภาวะบรรยากาศ สาร VO_2 บางส่วนเปลี่ยนเฟสกลับเป็น V_2O_5 เนื่องจากเกิดการ oxidation การการเจือสารทั้งสองชนิดทำให้ตำแหน่งพีค 2θ เลื่อนขึ้นทางด้านซ้ายเล็กน้อย นอกจากนี้ภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ที่ไม่มีการเติมทั้งสองชนิดรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดประมาณ 2-10 μm เป็นอนุภาคแท่งและแผ่นมาเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนที่ผิวคล้ายดอกไม้ แต่เมื่อเจือทั้งสองชนิดด้วยอัตรา 4 wt.% ผงที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นเส้นยาวที่มีขนาดความยาวที่แตกต่างกันประมาณ 1-5 μm และมีบางที่เป็นทรงกลม

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณกรมวิทยาศาสตร์บริการที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ และขอขอบคุณ รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา วิทยาลัยนาโนพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับคำปรึกษาและช่วยอนุเคราะห์ให้ใช้ชุดไฮโดรเทอร์มอล

6. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย [ออนไลน์]. [อ้างถึงวันที่ 15 มกราคม 2562]. เข้าถึงจาก: <https://www.tmd.go.th/info/info.php?FileID=20>

[2] *Type of Smart Glass* [online]. 2013. [viewed 15 January 2019]. Available from: <https://www.slideshare.net/glassapps/>

electrochromic-glass

[3] SAELI, M., C. PICCIRILLO, M.E.A. WARWICK and R. BINIONS. Thermochromic thin films: synthesis, properties and energy consumption modelling. *Material and process for energy*. 2013, pp. 736-746.

[4] JI, SHIDONG, FENG ZHANG and PING JIN. Preparation of high performance pure single phase VO_2 nanopowder by hydrothermally reducing the V_2O_5 gel. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, 95(12), 3520-3526.

[5] LIVAGE, JACQUES. Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides. *Material*. 2010, 3(8), 4175-4195

[6] OSMOLOVSKAYA, O.M., I.V. MURIN, V.M. SMIRNOV and M.G. OSMOLOVSKY. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanopowders : a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*. 2014, 36(1), 70-74.

[7] ALIE, DAVID, LYNN GEDVILAS, ZHIWEI WANG, ROBERT TENENT, CHAIWAT ENGTRAKUL, YANFA YAN, SEAN E. SHAHEEN, ANNE C. DILLON and CHUNMEI BAN. Direct synthesis of thermochromic VO_2 through hydrothermal reaction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014, 212, 237-241.


[8] DAI, LEI, CHUANXIANG CAO, YANFENG GAO and HONGJIE LUO. Synthesis and phase transition behavior of undoped VO_2 with a strong nano-size effect. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011, 95(2), 712-715.

[9] ZHAO, LILI, LEIMIAO, SAKAETANEMURA, JIANHUAZHOU, LIHUA CHEN, XIUDI XIAO and GANG XU. A low cost preparation of VO_2 thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process. *Thin Solid Films*. 2013, 543, 157-161.

[10] ROMANYUK, ANDRIY, ROLAND STEINER, LAURENT MAROT and PETER OELHAFEN. Temperature-induced metal-semiconductor transition in W-doped VO_2 films studied by photoelectron spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007, 19(23), 1831-1835.

[11] XIAO, XIUDI., HUA ZHANG, GUANQI CHAI, YAOMING SUN, TAO YANG, HAOLIANG CHENG, LIHUA CHEN, LEI MIAO and GANG XU. A cost-effective process to prepare VO_2 (M) powder and films with superior thermochromic properties. *Materials Research Bulletin*. 2014, 51, 6-12.

[12] LI, WENJING., SHIDONG JI, YAMEI LI, AIBIN HUANG, HONGJIE LUO and PING JIN. Synthesis of VO_2



nanoparticles by a hydrothermal assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications.

Royal Society of Chemistry Advances, 2014, (25), 13026.

- [13] WANG, JINXING. WEIJIE YU, SHUN XU, SONGYAN DAI, JIADONG WANG, CHENXI WANG, WEN ZENG and PEISHAN CAO. A study on the precursor of vanadium pentoxide by the hydrothermal method. *Ceramics International*. 2014, 40(1) Pt. A, 317–321.

- [14] AKL, A. ALAA. Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of sprayed V_2O_5 thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010, 7(3), 223–229.

- [15] ZOU, JIAN, XUANYANCHEN and LEIXIAO. Phase transition performance recovery of W-doped VO_2 by annealing treatment. *Mater. Res. Express*. 2018, 5(6), 065055.