

# บทที่ 1 ความสำคัญของปัญหาและที่มาของงานวิจัย

## 1.1 ความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )<sup>1</sup> กันอย่างแพร่หลาย เช่น เคลือบบนวัสดุ เพื่อให้วัสดุนั้นสะอาดได้โดยไม่ต้องดูแลรักษา (Self-cleaning)<sup>2</sup> และปราศจากเชื้อโรค (Self-sterilizing)<sup>3</sup>, การบำบัดอากาศ-น้ำเสีย (Air-water purification)<sup>4,5</sup>, ป้องกันการเกิดสนิม (Metal protection)<sup>6</sup> และอื่น ๆ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำงานได้ในที่มีแสงเท่านั้น กล่าวคือ เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่เหมาะสม (แสงอัลตราไวโอเล็ต) จะให้อิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโฮล (hole) เกิดขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นอาจนำไปสู่การเกิดปฏิกิริยาคาโทดรีดักชัน (Cathodic reductions) หรืออาจถูกนำไปใช้เพื่อเป็นแหล่งพลังงาน ในขณะที่โฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Anodic oxidations) ซึ่งส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ รวมไปถึงการเกิดผลิตภัณฑ์ (Active species:  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ) ซึ่งมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูง ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ

อย่างไรก็ตาม ไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถทำงานได้ในที่มืด ดังนั้น เพื่อเป็นการขยายขอบเขตการใช้งานของไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งในที่ที่มีแสงและในที่มืด ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ (Energy storage photocatalysts)<sup>7</sup> จึงได้ถูกพัฒนาขึ้น

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ๆ คือ สารกึ่งตัวนำ (Semi-conductor) ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดพลังงาน (อิเล็กตรอน) เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )<sup>7</sup>, สตรอนเชียมไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{SrTiO}_3$ )<sup>8</sup> และตัวเก็บพลังงาน (อิเล็กตรอน) เช่น ทังสเตนไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3$ )<sup>7</sup>, โมลิบดีนัมไดออกไซด์ ( $\text{MoO}_3$ )<sup>9</sup>, ฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด (Phosphotungstic acid;  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )<sup>10</sup> กลไกการทำงานของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ คือ ในที่มีแสง ไททาเนียมไดออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้บางส่วนจะถูกใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาคาโทดิก (Cathodic reactions) และอิเล็กตรอนส่วนที่เหลือจะถูกเก็บในตัวเก็บพลังงาน ในที่มีอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บไว้ในตัวเก็บพลังงานจะถูกนำมาใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาคาโทดิกอย่างต่อเนื่อง แม้จะไม่มีอิเล็กตรอนซึ่งกำเนิดจากไททาเนียมไดออกไซด์

ระบบ  $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$  ซึ่งเป็นหนึ่งในตัวอย่างของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ สามารถนำไปประยุกต์ใน 1) ป้องกันการเกิดสนิมของโลหะที่มีความเสถียรต่ำ เช่น สแตนเลสสตีล ชนิด 304 ในสารละลาย 3 wt% NaCl, pH = 5 ได้ แม้ในที่มืด หลังจากทีระบบได้เก็บพลังงานในที่ที่มีแสงแล้ว โดยการป้องกันสนิมเป็นแบบคาโทดิก (Cathodic protection)<sup>7</sup> 2) การเคลือบบนวัสดุเพื่อกำจัดเชื้อโรค เช่น กำจัดเชื้ออีโคไล (E.Coli) ได้โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ทั้งในที่ที่มีแสงและในที่มืด<sup>11</sup> 3) ใช้เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนสีได้ด้วยการ

กระตุ้นด้วยแสง (Photochromic material) เช่น สมาร์ทวินโดว์ (Smart windows) เนื่องจากตัวเก็บพลังงานเป็นสารที่เปลี่ยนสีได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอน (Electrochromic material)<sup>12</sup>

ยิ่งไปกว่านั้นพบว่า ระบบ  $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$  ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาเฉพาะในสารละลายที่นำไฟฟ้าได้เท่านั้น แต่ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในอากาศอีกด้วย<sup>13</sup> อย่างไรก็ตาม แม้ว่าคณะผู้วิจัยได้พัฒนาระบบ  $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$  เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานมากที่สุด โดยมีสัดส่วนโมลของ W ต่อ Ti (W/Ti mole ratio) ที่เหมาะสมมีค่าเท่ากับ 0.5 ได้ค่าควอนตัมยิลด์ (Quantum yield) เท่ากับ 8% ที่ความหนาของฟิล์ม  $\geq 10 \mu\text{m}$  และมีค่าความจุจำเพาะ ( $x$  ใน  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ;  $0 \leq x \leq 1$ )  $\sim 0.1$ <sup>14</sup> ซึ่งค่าความจุจำเพาะนี้เองเป็นค่าชี้วัดถึงความสามารถในการรับอิเล็กตรอนของตัวเก็บพลังงาน (ในกรณีของ  $\text{WO}_3$  สามารถรับอิเล็กตรอนได้มากที่สุดเท่ากับ  $1e^-$  ต่อ mol ของ  $\text{WO}_3$  ซึ่งจะมีการเปลี่ยนออกซิเดชันสเตต (Oxidation state) จาก  $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{4+}$  หรือ  $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{3+}$ )<sup>15</sup>

ดังนั้นการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานมากยิ่งขึ้น อาจทำได้โดย 2 วิธีการ

#### 1) การเลือกใช้ตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่

สารที่เลือกใช้ควรมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนต่อโมลสูงขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าสารที่มีออกซิเดชันสเตตหลายค่ามีแนวโน้มที่จะรับอิเล็กตรอนต่อโมลสูงขึ้น ได้แก่

วานาเดียมเพนทอกไซด์ (Vanadium pentoxide;  $\text{V}_2\text{O}_5$ )<sup>16-18</sup> ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น ลิเทียมแบตเตอรี่ (Lithium battery) ซึ่งพบว่า  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>19</sup> มีค่าความจุจำเพาะ ( $x$  ใน  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ) เท่ากับ 2.5 โดยเฉพาะอย่างยิ่งการประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุเสมือน (Pseudocapacitor) ซึ่งทำหน้าที่เก็บอิเล็กตรอนได้ในช่วงความต่างศักย์ที่กว้าง เนื่องจากวานาเดียมมีออกซิเดชันสเตตหลายค่า  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{0+}$

ซีเรียมไดออกไซด์ (Cerium oxide;  $\text{CeO}_2$ )<sup>20-22</sup> ได้รับความนิยมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นแบตเตอรี่เช่นกัน เนื่องจาก สามารถเกิดการรับและจ่ายอิเล็กตรอนได้ดี โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะเกิดการรับและจ่ายอิเล็กตรอน ซึ่งแตกต่างจากทังสเตนไดรอกไซด์ แม้ว่า  $\text{CeO}_2$  มีการเปลี่ยนแปลงออกซิเดชันสเตต  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  อย่างไรก็ตามความสามารถในการเก็บประจุ (Cathodic charge density) มีค่าสูงถึง  $23 \text{ mC/cm}^2$  สำหรับฟิล์มที่ประกอบด้วยซีเรียมออกไซด์กับไททาเนียมออกไซด์ในอัตราส่วน 25:75

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จะเลือกทดสอบความเป็นไปได้ในการใช้  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{CeO}_2$  เป็นตัวเก็บพลังงานในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ เปรียบเทียบกับ  $\text{WO}_3$

## 2) สังเคราะห์ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ให้มีขนาดนาโน

### 1. สังเคราะห์ตัวเก็บพลังงานให้มีขนาดนาโน

จากการศึกษากลไกการเก็บพลังงานของระบบ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  ในที่ที่มีแสง<sup>23</sup> พบว่า การเข้าถึงของอินเตอร์คาเรทแคทไอออน (Intercalated cation) เพื่อให้ทั้งสเดนไดรออกไซด์เกิดความเสถียรในขณะรับอิเล็กตรอน กับปฏิกิริยาการกำจัดโฮลด้วยการรีดิวซ์น้ำ ทั้งสองปฏิกิริยานี้จัดเป็นกลไกสำคัญในการเก็บพลังงานของระบบนี้

ดังนั้น การทำให้ตัวเก็บพลังงานมีขนาดเล็กลง จึงน่าจะทำให้การเข้าถึงของอินเตอร์คาเรทแคทไอออนเกิดได้ง่ายขึ้น ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของตัวเก็บพลังงานลดลง และการเคลื่อนที่ของโปรตอน (Proton conductivity) มีมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้อัตราเร็วในการเก็บพลังงานเพิ่มขึ้น

### 2. สังเคราะห์สารกึ่งตัวนำที่มีขนาดนาโน

จากที่กล่าวมาแล้ว เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่เหมาะสม จะให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาของทั้งอิเล็กตรอนและโฮลจะเป็นกลไกสำคัญในการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนและโฮลอาจเกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (Electron-hole recombination) ทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกลดลง ดังนั้น การลดขนาดของไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีขนาดนาโน จะทำให้พลังงานแบนแกพ (Band-gap energy) มีค่าสูงขึ้น ซึ่งจะให้อัตราการกลับมารวมตัวกันของอิเล็กตรอนกับโฮลลดลง<sup>24</sup>

ดังนั้น งานวิจัยนี้จะแบ่งการทดลองออกเป็น 5 บท

บทที่ 1 ความสำคัญของปัญหาและที่มาของงานวิจัย

บทที่ 2 การคัดเลือกตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่

บทที่ 3 การทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเก็บพลังงานร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์

บทที่ 4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของตัวเก็บพลังงานที่อยู่ร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์

บทที่ 5 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่กับทั้งสเดนไดรออกไซด์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อหาตัวเก็บพลังงานตัวใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานที่ดีขึ้น ในแง่ของอัตราเร็วในการเก็บพลังงาน อัตราเร็วในการปล่อยพลังงาน ค่าความจุจำเพาะของฟิล์ม และค่าควอนตัมยิลด์ เป็นต้น เปรียบเทียบกับ  $\text{WO}_3$  ซึ่งเป็นตัวเก็บพลังงานเดิมในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้

2. เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานของระบบ  $\text{TiO}_2$ -ตัวเก็บพลังงานทางเลือก เพื่อเพิ่มความสามารถในการป้องกันสนิมของโลหะที่มีความเสถียรต่ำ โดยจะทำการศึกษา ปัจจัยของขนาดของแหล่งกำเนิดพลังงาน สัดส่วนของตัวเก็บพลังงานเทียบกับแหล่งกำเนิดพลังงาน ความหนาของชั้นฟิล์ม เป็นต้น

### 1.3 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก นับตั้งแต่ Fujishima และ Honda ได้ค้นพบว่า การกระตุ้นไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยแสงอุลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet; UV) สามารถทำให้น้ำแตกตัวเกิดเป็นก๊าซออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) และก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ )<sup>1</sup> ดังนั้น นักวิจัยจึงพยายามศึกษาและทำความเข้าใจถึงกระบวนการพื้นฐานของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์

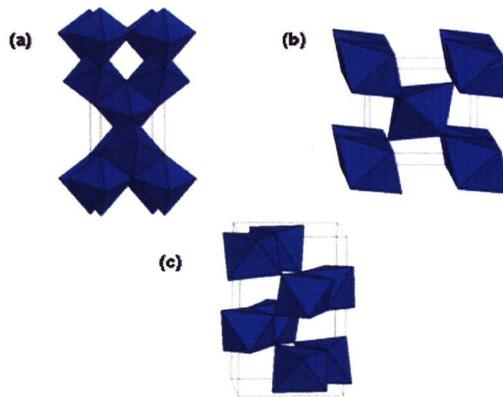
#### 1.3.1 ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )

##### 1) โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ลักษณะโครงสร้างหลักๆ อยู่ 3 รูปแบบ คือ

- 1) อนาเทส (Anatase) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)
- 2) รูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)
- 3) บรูคไคท์ (Brookite) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)

โครงสร้างผลึกอนาเทส, รูไทล์, และบรูคไคท์ สามารถแสดงได้ในรูปของ  $\text{TiO}_2$ <sup>6</sup> ที่เป็นปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมสองอันประกบกันหรือออกตะฮีดรอล (Octahedral) โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดนี้มีความแตกต่างกัน เนื่องมาจากการบิดตัวของแต่ละออกตะฮีดรอลที่เรียงต่อกัน (ดังรูปที่ 1.1) โดยโครงสร้างผลึกอนาเทสเกิดมาจากการเรียงตัวกันของส่วนยอดของแต่ละออกตะฮีดรอล ในขณะที่โครงสร้างผลึกรูไทล์เกิดมาจากการเรียงตัวกันของขอบแต่ละออกตะฮีดรอล และโครงสร้างผลึกบรูคไคท์เกิดมาจากการเรียงตัวต่อกันโดยใช้ทั้งส่วนยอดและส่วนขอบของแต่ละออกตะฮีดรอล

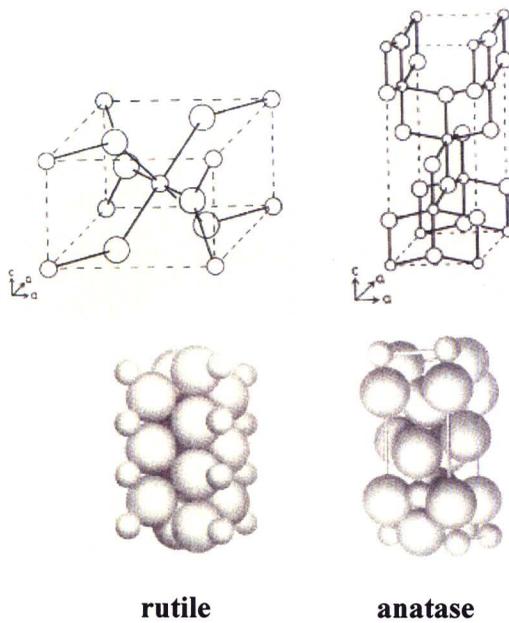


รูปที่ 1.1 โครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์: (a) อนาเทส (b) รูไทล์ และ (c) บรูคไคท์

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์มีอยู่หลายชนิดตามที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์เป็นโครงสร้างผลึกที่พบเป็นส่วนใหญ่ โดยปกติแล้วโครงสร้างผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิมากกว่า  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  จนถึงปัจจุบัน งานวิจัยทางด้านไฟฟ้าเคมีส่วนใหญ่จะใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบรูไทล์หรือ

อนาเทส หรือโครงสร้างทั้งสองชนิดรวมกัน<sup>25</sup> ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมและการปรับสภาพให้เหมาะสมก่อนนำไปประยุกต์ใช้

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์มีหน่วยเซลล์ (Unit cell) เป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งภายในประกอบไปด้วย  $TiO_6$  ออกตะฮีดรอล ที่มีลักษณะบิดตัวดังรูปที่ 1.2 และความยาวพันธะของอนาเทสและรูไทล์จะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่อนาเทสจะมีการบิดตัวของมุมมากกว่า ดังนั้นโครงสร้างผลึกอนาเทสจึงมีโครงสร้างเป็นแบบเปิดมากกว่า กล่าวคือ มีโมลาร์โวลุ่ม (Molar volume) สูงกว่า และมีความหนาแน่นต่ำกว่าโครงสร้างรูไทล์ ความแตกต่างของโครงสร้างทั้งสองนี้นำไปสู่ความแตกต่างของคุณสมบัติทางกายภาพ (ตารางที่ 1.1)



รูปที่ 1.2 การเปรียบเทียบโครงสร้างผลึกอนาเทสและรูไทล์<sup>26</sup>

ตาราง 2.1 การเปรียบเทียบคุณสมบัติของรูไทล์และอะนาเทส<sup>26</sup>

| Properties         | Rutile     | Anatase   |
|--------------------|------------|---|
| Crystalline form   | Tetragonal | Tetragonal  |
| Lattice constant a | 4.58Å      | 3.78Å   |
| Lattice constant b | 2.95       | 9.49  |
| Specific gravity   | 4.2        | 3.9   |
| Refractive index   | 2.71       | 2.52  |
| Hardness           | 6.0-7.0    | 5.5-6.0   |
| Permittivity       | 114        | 31  |
| Melting point      | 1858 °C    | Changes to rutile at high temperature( > 500 °C ) |

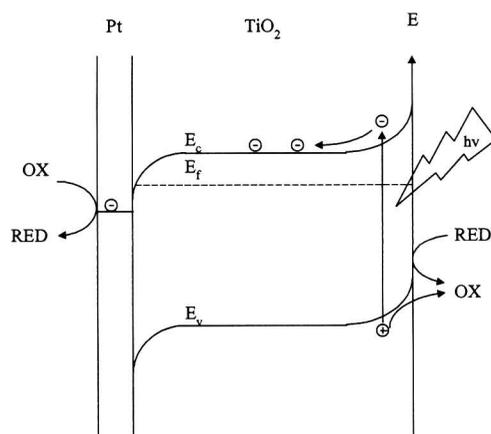
การศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากอนาเทสเป็นโครงสร้างรูไทล์ พบว่า ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้าง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ความไม่สมบูรณ์ของผลึก และขนาดของผลึก เป็นต้น และโครงสร้างผลึกอนาเทส นับเป็นโครงสร้างที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก (Photocatalytic reactions) ได้สูงกว่าโครงสร้างผลึกรูไทล์ อย่างไรก็ตาม ในบางปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกรูไทล์หรือโครงสร้างผลึกผสมระหว่างอนาเทสและรูไทล์ จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการมีโครงสร้างผลึกอนาเทสเพียงชนิดเดียว ทั้งนี้ ปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพในการปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติก จะขึ้นอยู่กับ พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ขนาดของอนุภาคผลึก และที่สำคัญคือวิธีการในการสังเคราะห์ผลึกไททาเนียมไดออกไซด์

## 2) ผลของแสงที่มีต่อสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นในสารละลายนำไฟฟ้าได้

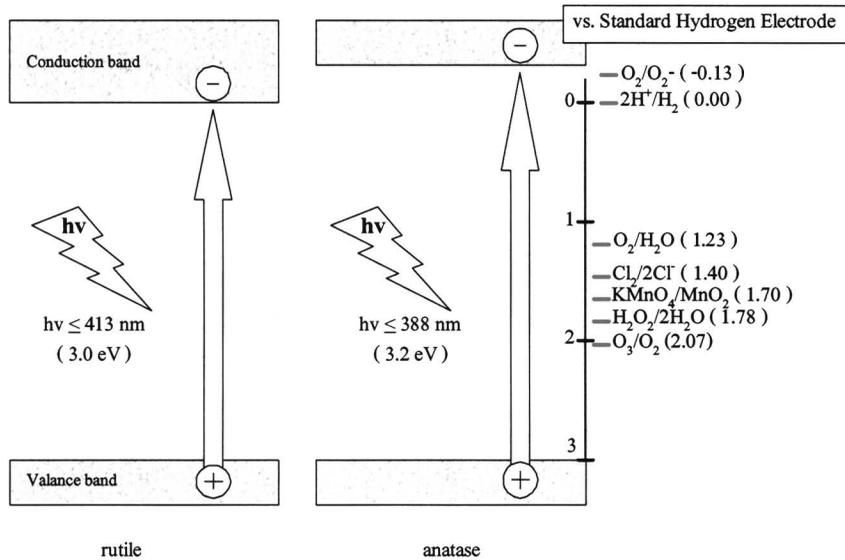
ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) ที่สั้นกว่าความยาวคลื่นมาตรฐานของสารกึ่งตัวนำ ( $\lambda_{bg}$ ) กรณีที่ ( $\lambda < \lambda_{bg}$ ) สารกึ่งตัวนำจะให้กระแสไฟฟ้าแบบแอโนดิก (Anodic photocurrent) โดยที่ค่าความยาวคลื่นมาตรฐานของสารกึ่งตัวนำสามารถหาได้ดังสมการ 1.1

$$\lambda_{bg} = 1240/E_{bg} \quad (1.1)$$

หลังจากที่ไททาเนียมไดออกไซด์ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมแล้ว จะเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole) โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ (Conduction band) ในขณะที่โฮลจะเกิดขึ้นในแถบวาเลนซ์ (Valence band) ของไททาเนียมไดออกไซด์ (ดังรูป 1.3) จากนั้นอิเล็กตรอนในแถบการนำจะเคลื่อนที่ไปในสารกึ่งตัวนำ (Bulk) และไหลผ่านวงจรภายนอกไปยังขั้วไฟฟ้าอื่นๆ ที่ซึ่งปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reactions) จะเกิดขึ้น ในขณะที่โฮลในแถบวาเลนซ์จะเคลื่อนที่ไปยังผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำ และมีความสามารถในการออกซิไดซ์ (Oxidative activity) เทียบเท่ากับค่าศักย์ไฟฟ้าของแถบวาเลนซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีความรุนแรงมากพอที่จะออกซิไดซ์สารใดๆ ที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ (Redox potential) น้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของแถบวาเลนซ์ เช่น การเสียอิเล็กตรอนของน้ำ (ดังรูป 1.4)



รูปที่ 1.3 การเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลในไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง



รูปที่ 1.4 ความสามารถในการออกซิไดซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์

จากที่ได้กล่าวมาแล้ว ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกจะเริ่มจากการดูดกลืนแสง (Absorption) โดยการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ จะขึ้นอยู่กับ ประสิทธิภาพการดูดกลืน (Absorption coefficient;  $\alpha$ )<sup>27</sup> ดังสมการ

$$\alpha = A(h\nu - E_{bg})^{m/2} / h\nu \quad (1.2)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่

m = 1 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดไดเร็กแบนแกป (Direct band gap semiconductor)

m = 4 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดอินไดเร็กแบนแกป (Indirect band gap semiconductor)

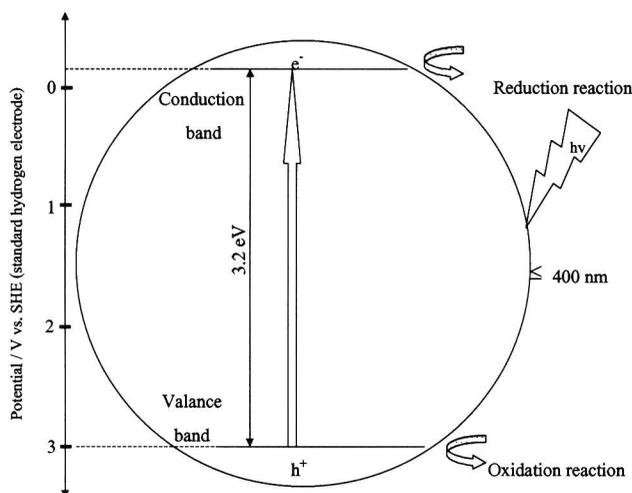
โดยที่ สารกึ่งตัวนำชนิดไดเร็กแบนแกป จะสร้างอิเล็กตรอนและโฮล ในขณะที่ สารกึ่งตัวนำชนิดอินไดเร็กแบนแกป จะสร้างโฮล อิเล็กตรอน และโฟนอน (Phonon)

### 3) ปฏิกริยาโฟโตแคตาไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub> Photocatalytic reactions)

ไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเหมาะสม ( $\lambda < \lambda_{bg}$ ) หรือถูกกระตุ้นด้วยโฟตอน (Photons) ที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานแบนแกป (Energy band gap;  $E_{bg}$ ) ( $h\nu \geq E_{bg}$ ) โดยที่พลังงานแบนแกปของอนาเทสและรูไทล์เท่ากับ 3.2 และ 3.02 eV ตามลำดับ การดูดกลืนโฟตอนนำไปสู่การเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (ดังสมการ 1.3) ซึ่งจะแยกตัวออกเป็นอิเล็กตรอนที่ในแถบการนำ และโฮลในแถบวาเลนซ์



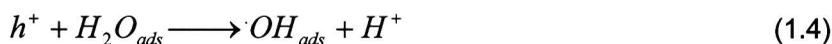
ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่อยู่ในวัฏภาคของไหล (ก๊าซหรือของเหลว) จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเคลื่อนที่ไปให้อิเล็กตรอนแก่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor molecule) ในขณะที่โฮลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเคลื่อนที่ไปรับอิเล็กตรอนจากตัวให้อิเล็กตรอน (Donor molecule) (ดังรูป 1.5) โดยมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง ดังนี้



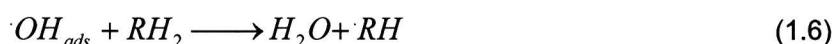
รูปที่ 1.5 การแยกประจุของอิเล็กตรอนและโฮลในดีฟลิทชันเลเยอร์

### - ปฏิกิริยาของโฮล

โฮลที่เกิดขึ้นสามารถออกซิไดซ์น้ำที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ เกิดเป็นไฮดรอกซิลแรดดิคัล (Hydroxyl radical) (ดังสมการ 1.4)<sup>28</sup> และโฮลยังสามารถออกซิไดซ์น้ำเกิดเป็นออกซิเจน (ดังสมการ 1.5)<sup>1</sup>



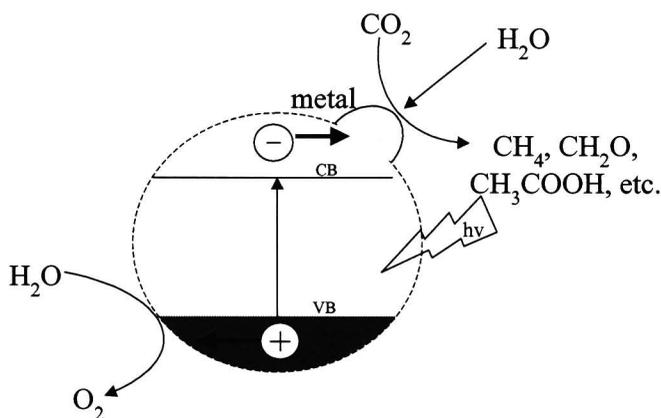
ไฮดรอกซิลแรดดิคัล ( $\cdot OH_{ads}$ ) ที่เกิดขึ้นนี้ เป็นตัวการสำคัญในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ ( $RH_2$ ) ดังสมการ 1.6



$\cdot RH$  แรดดิคัล จะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง ในที่สุดสารอินทรีย์ทั้งหมดจะถูกย่อยสลายกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และสารอนินทรีย์ประจุลบ (Inorganic anion) ที่ไม่เป็นอันตราย

- ปฏิกริยาของอิเล็กตรอน

อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นอาจจะนำมาใช้เป็นพลังงานไฟฟ้า หรือถูกจับอยู่ที่พื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์โดยตัวดูดซับ, หรือถูกเก็บไว้ที่โลหะที่เติมลงไป (ดังรูปที่ 1.6)



รูปที่ 1.6 อิเล็กตรอนที่ถูกจับโดยโลหะที่เติมในไททาเนียมไดออกไซด์

ในสภาวะที่มีออกซิเจน อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่ายเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล (ดังสมการ 1.7) และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องดังสมการ 1.8 และ 1.9 เกิดเป็นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) และไฮดรอกซิลเรดิคัล ซึ่งทั้งสองสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้เช่นกัน



#### 4) การประยุกต์

การนำปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกมาประยุกต์ใช้นั้น สามารถจำแนกออกเป็น 2 กรณี คือ

- การนำโพลมาประยุกต์ใช้

ไททาเนียมไดออกไซด์ถูกนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการบำบัดอากาศและน้ำเสีย (Water and air purification)<sup>4-5</sup> เนื่องจากโพลมีความสามารถในการออกซิไดซ์สูง เช่น การปนเปื้อนของกลุ่มสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ ( $NO_x$ ) จากการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอน สามารถถูกกำจัดได้โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบบนถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) โดยความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ จะลดลงจาก 0.1 ppm เป็น 0.06 ppm ในเวลา 25 นาที<sup>29</sup>

ยิ่งไปกว่านั้น โพลที่เกิดขึ้นยังสามารถเปลี่ยนโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ได้โดยอิเล็กตรอนและโพลจะถูกจับโดย  $Ti^{4+}$  และ  $O_2^-$  ไปเป็น  $Ti^{3+}$  และ  $\cdot O_2^-$  (Oxygen defect) ตามลำดับ<sup>30</sup> ซึ่ง

ปรากฏการณ์นี้นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์จากคุณสมบัติการไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ไปเป็นชอบน้ำ (Hydrophilic) ซึ่งเรียกว่า การเปลี่ยนพื้นผิวให้มีสมบัติชอบน้ำโดยการกระตุ้นด้วยแสง (Photoinduced hydrophilic conversion)<sup>2</sup> พื้นผิวที่เคลือบด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ จะมีคอนแทคแองเกิล (Contact angle) เกือบจะเป็นศูนย์ แสดงว่า พื้นผิววัสดุนั้นมีสมบัติการชอบน้ำอย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะเรียกว่า “ซูเปอร์ไฮโดรฟิลิก” (Superhydrophilic) จึงมีการประยุกต์ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เคลือบบนวัสดุเพื่อป้องกันการเกิดฝ้า (Anti-fogging) และทำให้วัสดุสะอาดได้โดยไม่ต้องดูแลรักษา (Self-cleaning)

#### -การนำอิเล็กตรอนมาประยุกต์ใช้

การป้องกันสนิมแบบคาโทดิก (Cathodic anti-corrosion) เป็นหนึ่งในวิธีป้องกันสนิมที่นิยมซึ่งทำได้โดย 2 วิธี คือ การจ่ายกระแสไฟฟ้าจากภายนอกให้แก่โลหะ (External power supply) หรืออีกวิธีหนึ่งคือใช้โลหะที่มีความเสถียรต่ำกว่าโลหะที่ต้องการป้องกันมาใช้ควบคู่กัน (Sacrificial anode) เพื่อให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะอยู่ในช่วงที่ไม่เกิดสนิม อย่างไรก็ตาม วิธีข้างต้นมีข้อเสียคือ ค่าใช้จ่ายในการผลิตกระแสไฟฟ้า และจะต้องมีการเปลี่ยนโลหะที่มีความเสถียรต่ำกว่าเมื่อถูกกัดกร่อนจนหมดไปตามลำดับ<sup>31</sup> การนำไททาเนียมไดออกไซด์มาใช้ป้องกันสนิมแบบคาโทดิก ทำโดยการใช้อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกจ่ายให้แก่โลหะแทนแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนดังที่กล่าวข้างต้น ซึ่งโพลที่เกิดขึ้นพร้อมกับอิเล็กตรอนนั้น จะไม่ย่อยสลายไททาเนียมไดออกไซด์แต่จะออกซิไดซ์น้ำ ดังนั้นฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์จึงถูกเรียกว่า อาโนดที่ไม่เกิดการกัดกร่อน (Non-sacrificial anode)<sup>32</sup> เช่น ทองแดงที่เคลือบด้วยฟิล์มของไททาเนียมไดออกไซด์จะไม่เกิดการกัดกร่อนในสภาวะที่มีแสง<sup>33</sup> อีกทั้งฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ยังสามารถที่ฆ่าเชื้อโรค (Sterilization and disinfection)<sup>3</sup> ได้อีกด้วย เช่น เชื้ออีโคไล (E.Coli) ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญในการเสียชีวิตประชากรญี่ปุ่นอย่างมากในฤดูร้อนของปี 1996 การเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นโลหะแล้วนำไปสัมผัสกับเชื้ออีโคไล พบว่า เชื้ออีโคไลจำนวน  $3 \times 10^4$  เซลล์ ถูกกำจัดภายใต้สภาวะที่มีการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งมีความเข้มแสงเพียง  $1 \text{ mW/cm}^2$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

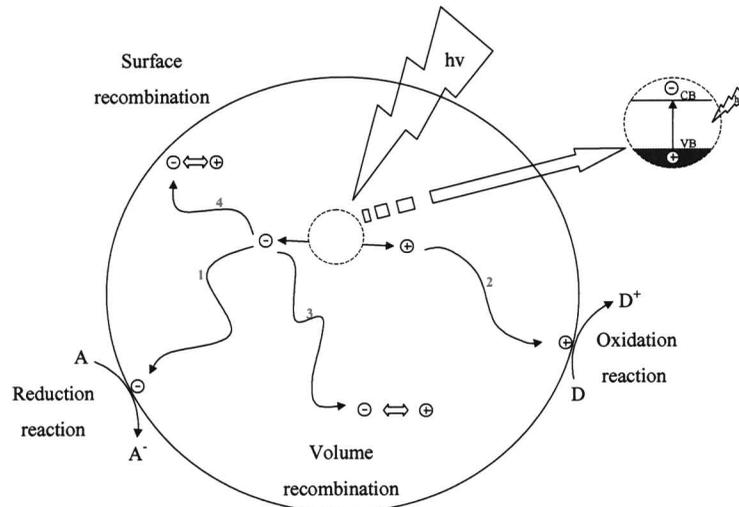
### 5) ปัญหาของไททาเนียมไดออกไซด์

จากที่กล่าวมาแล้ว ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย อย่างไรก็ตาม ปัญหาในการนำไททาเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์ใช้ มีดังนี้

#### 1.การกลับมารวมกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล (Electron-hole recombination)

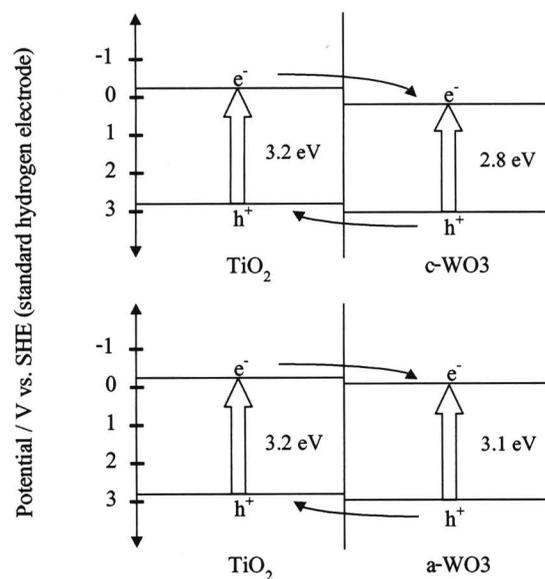
อิเล็กตรอนและโฮลของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นเมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสง จะถูกแยกออกจากกันในตัวลิททชันเลเยอร์ และเคลื่อนที่ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (ตามเส้นทางที่ 1 ดังรูป 1.7) และตัวให้อิเล็กตรอน (ตามเส้นทางที่ 2 ดังรูป 1.7) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเกิดการกลับมารวมกันใหม่ของอิเล็กตรอน-โฮล ภายในปริมาตรของอนุภาคของสารกึ่งตัวนำ (Volume recombination) (ตามเส้นทางที่ 3 ดังรูป 1.7) หรือบนพื้นผิว (Surface recombination)

(ตามเส้นทางที่ 4 ดังรูป 1.7) ซึ่งการรวมตัวดังกล่าวจะให้ความร้อนออกมา และทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกลดลง



รูปที่ 1.7 แผนภาพแสดงเส้นทางเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮล

การแก้ปัญหาข้างต้นทำได้หลายวิธี เช่น การป้อนตัวให้อิเล็กตรอนและตัวรับอิเล็กตรอนไปควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อกำจัดโฮลหรือจับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น ก่อนการกลับมารวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนกับโฮล ดังนั้นจะทำให้การแยกกันของประจุทั้งสองมีประสิทธิภาพดีขึ้น อีกวิธีหนึ่งคือการนำโลหะมีตระกูล (Noble metal) เช่น Pd หรือ Au มาวางบนผิวหน้าของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะวิ่งไปรวมอยู่ที่โลหะมีตระกูล ส่งผลให้เกิดการระงับการกลับมารวมตัวของอิเล็กตรอนกับโฮลได้เป็นอย่างดี ยิ่งไปกว่านั้น การจับคู่กันของสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดที่มีระดับศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมกัน จะทำให้ประสิทธิภาพในการแยกประจุสูง เช่น  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  (ดังรูป 1.8)



รูปที่ 1.8 การแยกอิเล็กตรอนและโฮลโดยใช้สารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดควบคู่กัน

## 2. เกิดปฏิกิริยาภายใต้การฉายแสงอุลตราไวโอเลตเท่านั้น

ไททาเนียมไดออกไซด์ มีพลังงานแบนแกปสูง ( $E_{bg} \sim 3.2 \text{ eV}$ ) นั้นแสดงว่า ความยาวคลื่นที่สั้นที่สุด ที่มีพลังงานมากพอในการกระตุ้นไททาเนียมไดออกไซด์ คือ แสงอุลตราไวโอเลต ( $\lambda < 380$ ) ฉะนั้นการใช้งานไททาเนียมไดออกไซด์ภายใต้แสงอาทิตย์จะทำได้ในช่วงที่แคบ เนื่องจากแสงอาทิตย์จะมีแสงอัลตราไวโอเลตอยู่ในช่วงสั้นๆ ดังนั้น ความพยายามขยายขอบเขตการรับแสงเพื่อให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) ซึ่งเป็นแสงที่มีอยู่ในช่วงกว้างในแสงอาทิตย์ เช่น การโด๊ป (Dope) โนโตรเจนบนไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) จะทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงได้ที่มีความยาวคลื่นมากขึ้น ( $\lambda < 500$ )

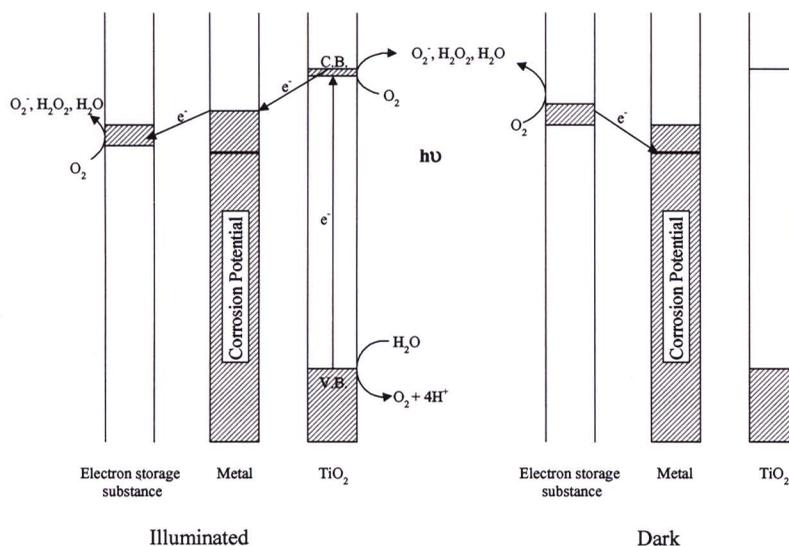
## 3. ไม่เกิดปฏิกิริยาในที่มืด

อย่างไรก็ตาม ไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ในที่มืด จึงมีการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ (Photocatalysis systems with energy storage ability) ขึ้นมา เพื่อขยายขอบเขตการทำงานของไททาเนียมไดออกไซด์ในที่มืด<sup>7</sup>

### 1.3.2 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้

#### 1) กลไกของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ สารกึ่งตัวนำ (เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์, สตรอนเชียมไททาเนียมไดรอกไซด์ ( $\text{SrTiO}_3$ )<sup>8</sup>) ควบคู่กับตัวเก็บพลังงาน (เช่น ทังสเตนไดรอกไซด์) ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลต อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ ถูกใช้สำหรับปฏิกิริยาคาโธดิก และพร้อมๆ กันนั้น อิเล็กตรอนจะถูกเก็บไว้ในตัวเก็บพลังงาน เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บพลังงานเป็นบวกมากกว่าแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ ในที่มืด ไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถผลิตอิเล็กตรอนได้ อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาคาโธดิกจะยังคงดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง ด้วยอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บไว้ในตัวเก็บพลังงาน (ดังรูป 1.9)



รูปที่ 1.9 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้

## 2) การเลือกชนิดของกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนมีหลายชนิดเช่น  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnTe}$ ,  $\text{CdSe}$  เป็นต้น ซึ่งสารดังกล่าวมีค่าแถบพลังงานที่แตกต่างกัน จึงต้องการพลังงานโฟตอนที่แตกต่างกันในการกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 แถบพลังงานและช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสมในการกระตุ้นให้เกิด  $e^-$  และ hole ของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ

| สารกึ่งตัวนำ            | แถบพลังงาน (eV) | ช่วงความยาวคลื่นที่มีผลต่อแถบพลังงาน (nm) |
|-------------------------|-----------------|---|
| $\text{BaTi}_3$         | 3.3             | 375                                       |
| $\text{CdO}$            | 2.1             | 590                                       |
| $\text{CdS}$            | 2.5             | 497                                       |
| $\text{CdSe}$           | 1.7             | 730                                       |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2.2             | 565                                       |
| $\text{GaAs}$           | 1.4             | 887                                       |
| $\text{GaP}$            | 2.3             | 540                                       |
| $\text{SnO}_2$          | 3.9             | 318                                       |
| $\text{SrTiO}_3$        | 3.4             | 365                                       |
| $\text{TiO}_2$          | 3.2             | 390                                       |
| $\text{WO}_3$           | 2.8             | 443                                       |
| $\text{ZnO}$            | 3.2             | 390                                       |
| $\text{ZnS}$            | 3.7             | 336                                       |



ความสามารถของสารกึ่งตัวนำในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับอนุภาคที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวสารกึ่งตัวนำจะถูกควบคุมโดยตำแหน่งของแถบวาเลนซ์ ในขณะที่การถ่ายโอนโฮลให้กับอนุภาคที่ถูกดูดซับจะถูกควบคุมโดยตำแหน่งของแถบพลังงานคอนดักชัน

## 3) การเลือกชนิดของตัวเก็บพลังงาน

ตัวเก็บพลังงานที่เข้ากันได้กับระบบที่กล่าวมาแล้วนั้นเป็นสิ่งสำคัญ โดยลักษณะเฉพาะตัวของตัวเก็บพลังงานที่ต้องการ มีดังนี้

1. สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox activity)
2. ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของตัวเก็บพลังงาน จะต้องมากกว่าความต่างศักย์ของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำกล่าวคือ รีดิวซ์ฟอร์ม (Reduced form) จะรับอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำในที่ที่มีแสง
3. ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของตัวเก็บพลังงาน จะต้องน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง เช่น สำหรับการป้องกันสนิม ตัวเก็บพลังงานจะต้องมีศักย์ไฟฟ้าน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดสนิมของโลหะ (Corrosion potential) เพื่อให้สามารถป้องกันการเกิดสนิมของโลหะได้

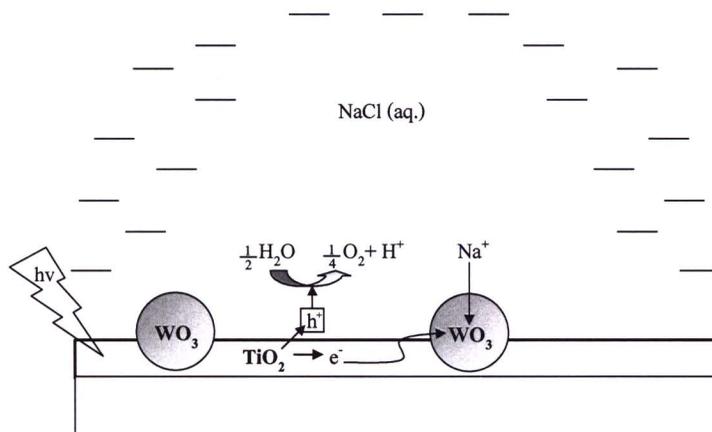
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ  
ห้องสมุดงานวิจัย  
วันที่..... 22 ส.ย. 2555 .....  
เลขทะเบียน..... 246168 .....  
เลขเรียกหนังสือ.....



โดยค่าของ  $x$  ใน  $M_xWO_3$  จะมีค่าอยู่ระหว่าง  $(0 < x \leq 1)$  ซึ่งค่า  $x$  นี้จะสัมพันธ์กับปริมาณของ อิเล็กตรอนที่ทั้งสแตนไดรออกไซด์ได้รับมา และสีของสารประกอบ  $M_xWO_3$  จะถูกกำหนดโดยค่า  $x$  ดังนั้น ฟิล์ม  $TiO_2-WO_3$  น่าจะนำมาประยุกต์ใช้เพื่อทำสมาร์ทวินโดว์ (Smart window) ได้

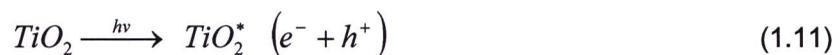
### 5) กลไกการเก็บพลังงานของฟิล์ม $TiO_2-WO_3$

การเสนอกลไกการเก็บพลังงานของฟิล์ม  $TiO_2-WO_3$  แสดงดังรูป 1.10 ภายใต้การฉายแสง อัลตราไวโอเลต<sup>7</sup> ไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกกระตุ้นด้วยแสงเกิดเป็นอิเล็กตรอนกับโฮล ดังสมการ 1.11 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์ จะเคลื่อนที่เข้าไปภายในไททาเนียมไดออกไซด์ ส่วนโฮลที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ลักษณะเช่นเดียวกับทั้งสแตนไดรออกไซด์ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะให้อิเล็กตรอนกับโฮลออกมาเช่นกัน โดยปริมาณอิเล็กตรอนส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 1.10 กลไกการเก็บพลังงานของฟิล์ม  $TiO_2 - WO_3$  ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

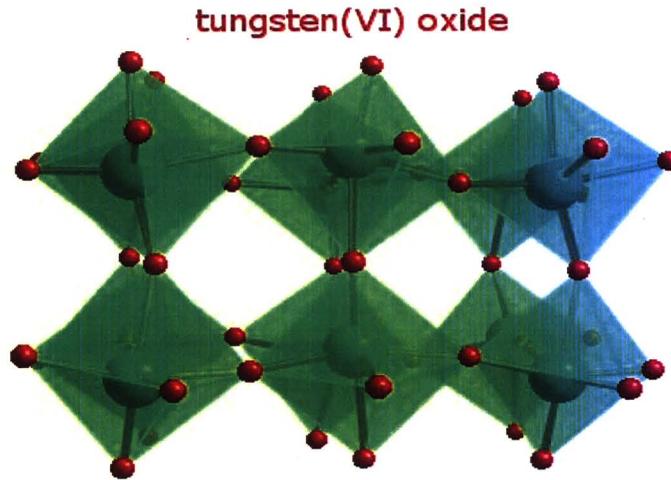
อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากไททาเนียมไดออกไซด์จะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำของทั้งสแตนไดรออกไซด์ เนื่องจากแถบการนำของทั้งสแตนไดรออกไซด์อยู่ต่ำกว่าแถบการนำของไททาเนียมไดออกไซด์ และเมื่อทั้งสแตนไดรออกไซด์รับอิเล็กตรอน จำเป็นต้องรับอินเตอร์คาเรทแคทไอออน (Cation intercalation) พร้อมๆ กันอีกด้วย เพื่อให้ประจุทางไฟฟ้าเป็นกลาง (ดังสมการ 1.12)



สำหรับกรณีนี้ อินเตอร์คาเรทแคทไอออน คือ  $Na^+$  ที่ได้มาจากสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ขณะเดียวกัน โฮลของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะออกซิไดซ์น้ำ เกิดเป็นออกซิเจน (ดังสมการ 1.13) จึงกล่าวได้ว่า การเข้าถึงของอินเตอร์คาเรทแคทไอออน เพื่อทำให้ทั้งสแตนไดรออกไซด์เสถียร กับปฏิกิริยาการกำจัดโฮลด้วยการรีดิวซ์น้ำ จัดเป็นตัวแปรสำคัญของระบบการเก็บพลังงานนี้

### 1.3.3 ทังสเทนไดรอกไซด์ (WO<sub>3</sub>)

ทังสเทนไดรอกไซด์ มีโครงสร้างแบบ ลูกบาศก์เพอโรฟสไคต์ (Cubic Perovskite) ซึ่งจะคล้ายกับว่าโครงสร้างจะเกิดจากการใช้มุมร่วมกันของ WO<sub>6</sub> ออกตะฮีดรอน (Octahedron) โดยออกซิเจนหนึ่งอะตอมจะอยู่ที่ตรงกลางหรือที่มุมของแต่ละออกตะฮีดรอน ดังรูป 1.11



รูปที่ 1.11 โครงสร้างผลึกของทังสเทนไดรอกไซด์

ทังสเทนไดรอกไซด์เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกหลายแบบ โดยโครงสร้างผลึกแต่ละแบบจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

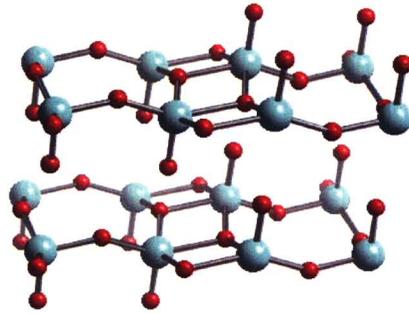
ตารางที่ 1.3 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของทังสเทนไดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

| เฟส                          | ลักษณะโครงสร้างผลึก | อุณหภูมิ (K) |
|------------------------------|---------------------|--------------|
| $\epsilon$ - WO <sub>3</sub> | โมโนคลินิก          | 0-230        |
| $\delta$ - WO <sub>3</sub>   | ไตรคลินิก           | 230-290      |
| $\gamma$ - WO <sub>3</sub>   | โมโนคลินิก          | 290-600      |
| $\beta$ - WO <sub>3</sub>    | ออร์โธโรมบิก        | 600-1170     |
| $\alpha$ - WO <sub>3</sub>   | เตตระกอนอล          | 1010-1170    |

ทังสเทนไดรอกไซด์จะมีโครงสร้างแบบไตรคลินิกและโมโนคลินิกที่อุณหภูมิต่ำ และมีจุดหลอมเหลวประมาณ 1700 K ค่าสภาพความนำไฟฟ้าของทังสเทนไดรอกไซด์จะลดลงจากประมาณ 2.0 ถึง 0.2 Ohm-cm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 293 ถึง 1123 K

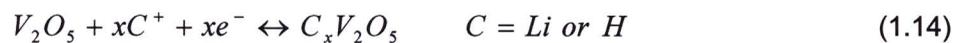
### 1.3.4 วานาเดียมเพนทอกไซด์ (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

วานาเดียมเพนทอกไซด์ (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) มีสถานะเป็นผลึกของแข็ง สีน้ำตาล-เหลือง ไม่มีกลิ่น มีน้ำหนักโมเลกุล 181.88 จุดเดือด 1750 องศาเซลเซียส จุดหลอมเหลวหรือจุดเยือกแข็ง 690 องศาเซลเซียส สามารถละลายตัวที่อุณหภูมิ 1750 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างดังรูป 1.12



รูปที่ 1.12 โครงสร้างวานาเดียมเพนทอกไซด์ (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> นิยมนำมาเป็นตัวเก็บพลังงานในรูปแบบของแบตเตอรี่ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนสีจากสีน้ำตาล-เหลืองเป็นสีน้ำตาล-เหลืองเข้ม ดังสมการ 2.16 – 2.18



เช่น

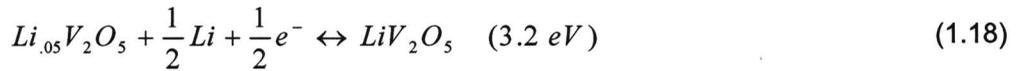


transparent                      yellow-gray

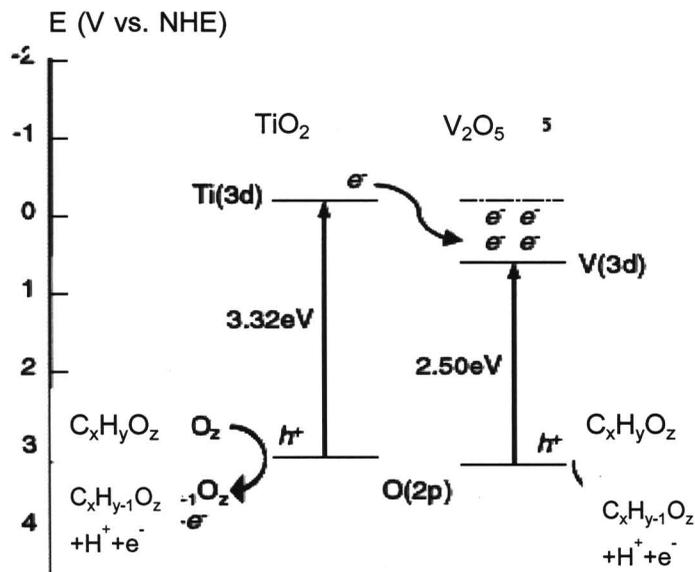


transparent                      dark yellow

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> มีคุณสมบัติการเปลี่ยนสีทางเคมี-ไฟฟ้าเป็นแบบผันกลับได้ และกระบวนการเปลี่ยนสีทางเคมีไฟฟ้านั้นเกิดจาก V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> รับอิเล็กตรอนและเคาเตอร์แคทไอออน(Counter cation) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการรีดักชัน ซึ่งเป็นผลให้เกิด Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> หรือบางครั้งเป็นผลให้เกิด V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>(OH)<sub>x</sub> จะเปลี่ยนจากสีน้ำตาล-เหลืองเป็นสีน้ำตาล-เหลืองเข้ม เมื่อมีการรับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น จากการเปรียบเทียบทางเคมีไฟฟ้ากับ Li/Li<sup>+</sup> ในวัฏจักรโวลทัมโมแกรม(Cyclic Voltamogram) (1 mV/s) พบว่า ฟิล์ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> มีค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ 3.0 - 3.6 eV ดังสมการ(1.17-1.18)



ค่าของ  $x$  ใน  $Li_xV_2O_5$  จะมีค่าอยู่ระหว่าง  $(0 < x \leq 2.5)$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่า  $V_2O_5$  มีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนได้มากกว่า  $WO_3$  ซึ่งมีค่า  $x$  ใน  $M_xWO_3$  อยู่ระหว่าง  $(0 < x \leq 1)$  ค่าแถบพลังงานของ  $V_2O_5$  มีค่าประมาณ 2.5 - 2.9 eV ซึ่งมีค่าต่ำกว่า  $WO_3$  ซึ่งคุณสมบัตินี้ น่าจะมีความเป็นไปได้ในการใช้  $V_2O_5$  เป็นตัวเก็บพลังงานซึ่งน่าจะให้ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานที่ดีกว่า ดังรูป 1.13



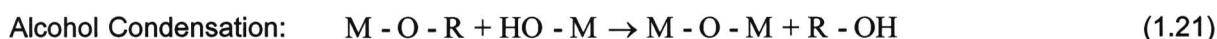
รูปที่ 1.13 ค่าแถบพลังงานที่ขอบบน - ล่างของ  $TiO_2-V_2O_5$   
(ที่มา : <http://www.vcharkarn.com/varticle/324>)

### 1.3.5 กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel technique)

เทคโนโลยีโซลเจล (Sol-gel technology) เป็นการผลิตสารหรือวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตัวหรือต้องการความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากเป็นการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุล ทำให้สามารถกำหนดสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้ง่าย โดยสภาวะการเตรียมที่เหมาะสม จะทำให้ลักษณะหรือสมบัติของสารที่ต้องการมีความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม แนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการโซลเจลเป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งสามารถสนองตอบความต้องการผู้บริโภคได้จริง

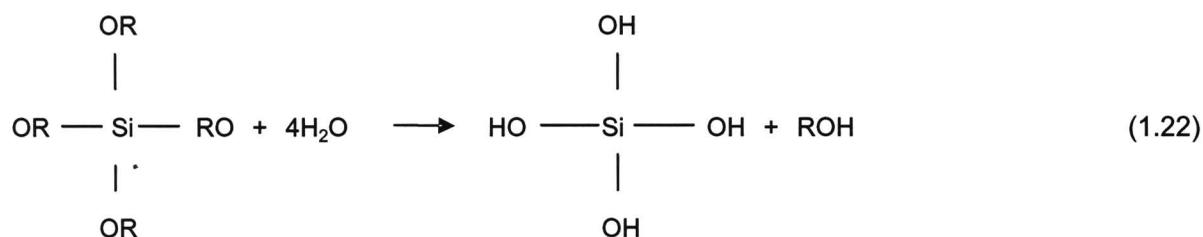
กระบวนการนี้จะเกิดสารในสถานะของเหลวที่เรียกว่า โซล (Sol) ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน และของแข็งที่เรียกว่า เจล (Gel)

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Water condensation และ Alcohol condensation ดังสมการ (2.21 – 2.23) โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้จะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน

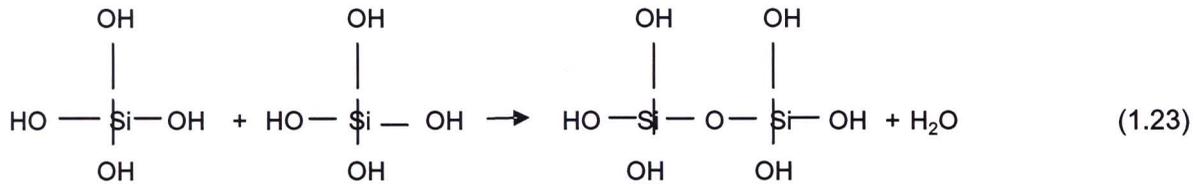


เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทน Alkoxy Group

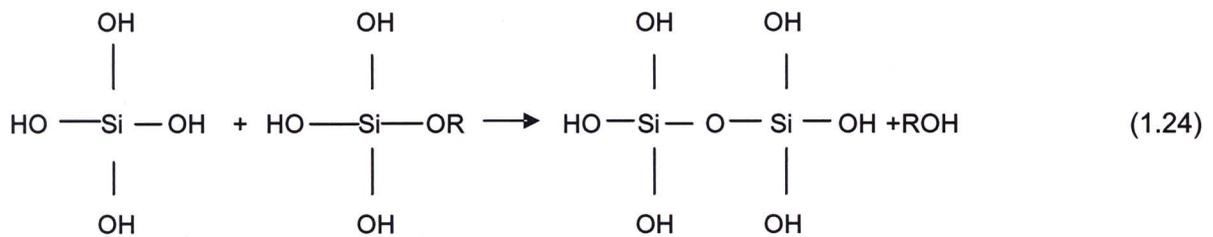
กระบวนการโซล - เจล เริ่มจากการผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจลเป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูงเนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วน Alkoxide ชนิดอื่น เช่น Aluminate, Titanate และ Borate มีใช้กันแพร่หลายโดยมักจะใช้ร่วมกับ TEOS เช่น  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ซึ่ง R คือ  $\text{CH}_3$ (TMOS),  $\text{C}_2\text{H}_5$ (TEOS) หรือ  $\text{C}_3\text{H}_7$  (TEOS) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้ำดังสมการ 1.22 – 1.24



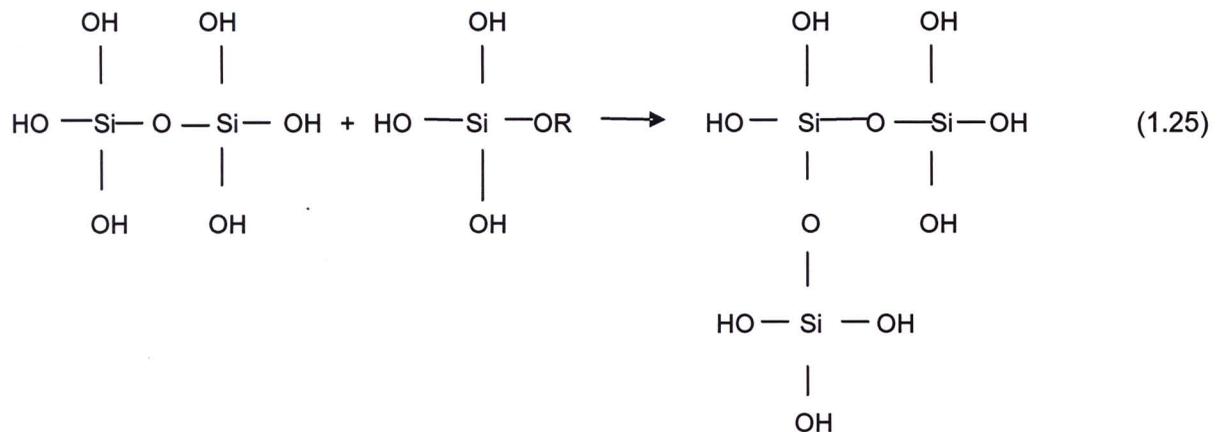
ในขณะเดียวกัน จะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน :Water Condensation Reaction



หรือ Alcohol Condensation Reaction



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันต่อไปจนกลายเป็น Silica network อยู่ในสภาวะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (Poly-condensation reaction) ดังสมการ 1.25



ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็น โซล และ เจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น Fiber, Aerogel, Xerogel, Powder และ Coating film เป็นวัสดุพิเศษสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆต่อไป

