



ผลของอัตราส่วนโดยโมลของแอมโมเนียมวานาเดตต่อกรดอินทรีย์  
ในน้ำสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวและพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีต่อ  
โครงสร้างของอนุภาคนาโนวานาเดียมไดออกไซด์เจือทั้งสแตนและ  
พฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส

The Effect of Ammonium Vanadate to Tamarind Fruit  
Aqueous Extract and PEG Mole Ratios on the Structure of  
W Doped VO<sub>2</sub> Nanoparticles and Phase Transition Behavior

อรัญญา บัวเกต<sup>1</sup>, กาญจนา ก้อนคง<sup>1</sup>, สำเรียง นราแก้ว<sup>1</sup>, พิภพ นราแก้ว<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>สาขาวิชาเคมีและเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง ลำปาง 52100

<sup>2</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปาง ลำปาง 52100

Aranya Buaket<sup>1</sup>, Kanjana Koncong<sup>1</sup>, Samroeng Narakaew<sup>1</sup>, Phiphop Narakaew<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Applied Chemistry, Faculty of Science,

Lampang Rajabhat University, Lampang 52100

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Lampang Rajabhat University, Lampang 52100

Received 6 January 2021; Received in revised from 16 June 2021; Accepted 12 July 2021

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของแอมโมเนียมวานาเดต : สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว : พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีต่อโครงสร้างผลึก รูปร่าง และขนาดของอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยอะตอม ภายใต้วิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้แอมโมเนียมวานาเดตเป็นแหล่งวานาเดียม (+5) สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวเป็นตัวรีดิวซ์ และพอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวช่วยควบคุมรูปแบบของผลึก และหาลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ชนิดฟิวอิมัลชัน การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ และการวัดค่าความต่างความร้อน จากผลการวิจัย พบว่า ที่อัตราส่วน

โดยโมล 5:0.01:0.2 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีน้ำเงินอมดำของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ จัดโครงสร้างผลึกอยู่ในเฟส เอ็ม เฟสบีและเฟสพี โดยรูปร่างผลึกมีลักษณะคล้ายกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 16 นาโนเมตร แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวที่อัตราส่วนโดยโมลของแอมโมเนียมวานาเดต : สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว : พอลิเอทิลีน ไกลคอล เท่ากับ 5:0.5:0.1 5:1:0.1 5:1.1:0.4 และ 5:2.2:0.4 ได้ผลึกวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ จัดโครงสร้างอยู่ในเฟสผสมบีและพี นอกจากนี้เทคนิควัดค่าความต่างความร้อนได้ยืนยันพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของวานาเดียมไดออกไซด์ จากเฟสเอ็มเปลี่ยนเป็นเฟสอาร์หรือเฟสย้อนกลับ ปรากฏในช่วงอุณหภูมิ 21-35 และ 36 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 87 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีเฟสผสมของเฟสบีและเฟสพี ซึ่งผลึกของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้สามารถประยุกต์งานเป็นฟิล์มกันร้อนได้ดีใกล้กับอุณหภูมิแวดล้อม

**คำสำคัญ:** อนุภาคนาโนวานาเดียมไดออกไซด์เจือทั้งสแตน; กรดอินทรีย์ในน้ำสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว

## Abstract

This work aims to study the effects of ammonium vanadate : aqueous extract from tamarind pulp (TA) : polyethylene glycol (PEG) mole ratios on the crystal shape, size, and structure of 2% atomic tungsten doping vanadium dioxide (W doped  $\text{VO}_2$ ) nanoparticles by using one-step hydrothermal method. The ammonium vanadate acts as the vanadium (+5) source. The TA and PEG act as the reducing agent and the particle distribution. The obtained products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and differential scanning calorimetry (DSC). From the results showed that at the mole ratio of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :TA:PEG 5:0.01:0.2, the mixed phases of  $\text{VO}_2$  (M) with  $\text{VO}_2$  (B) and  $\text{VO}_2$  (P) with 16 nm particle diameter of dark-blue spherical-like were crystallized. Meanwhile TA was increased at the mole ratios of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :TA:PEG of 5:0.5:0.1, 5:1:0.1, 5:1.1:0.4, and 5:2.2:0.4, observed only  $\text{VO}_2$ (B) and  $\text{VO}_2$ (P) phases. DSC confirmed phase transition temperature (PTT) of  $\text{VO}_2$ (M)  $\rightarrow$   $\text{VO}_2$ (R) appeared at the range of 21-35°C and reversible phase of  $\text{VO}_2$ (R)  $\rightarrow$   $\text{VO}_2$ (M) at 36°C. In addition, observed PTT at 87°C due to mixed-phases of  $\text{VO}_2$ (B) and  $\text{VO}_2$ (P). Hence, the as-prepared W doped  $\text{VO}_2$  can be applied for well infrared smart films at ambient temperature.

**Keywords:** W doped  $\text{VO}_2$  nanoparticles; Aqueous extract from tamarind pulp

## 1. บทนำ

เนื่องจากประเทศไทยมีที่ตั้งอยู่ในแนวเส้นศูนย์สูตรของโลก และจากกิจกรรมของมนุษย์ส่งผลต่อสภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางร้อนขึ้น ปัจจุบันอุณหภูมิแวดล้อมสูงถึง 43 องศาเซลเซียสในช่วงฤดูร้อน รวมทั้งโครงสร้างอาคารสมัยใหม่จะนิยมใช้กระจกเป็นส่วนประกอบของผนังภายนอกตัวอาคารทำให้เห็นทิวทัศน์ได้ชัดเจน แต่ปัญหาที่ตามมา คือ การได้รับการแผ่รังสีความร้อนโดยตรงจากแสงอาทิตย์ คนยุคใหม่ยังนิยมติดตั้งเครื่องปรับอากาศมากขึ้น ส่งผลต่อการใช้พลังงานโลกมากขึ้นตามมา ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีวัสดุสำหรับอาคาร เช่น กระจก โพลีเมอร์ และผิวเคลือบที่มีการเปล่งแสงความร้อนต่ำเข้ามามีบทบาทอย่างมากเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงาน อนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ ( $\text{VO}_2$ ) มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้หลายรูปแบบ แต่ที่พบและเหมาะสมกับการเป็นวัสดุสำหรับอาคาร คือ มีจัดตัวในระบบผลึกแบบโมโนคลินิก มีคุณสมบัติเป็นฉนวนกันความร้อนที่ดีในการสร้างเป็นฟิล์มกระจกอัจฉริยะประเภทเทอร์โมโครมิก โดยสามารถปรับเปลี่ยนสีและการกรองคลื่นความร้อน ณ อุณหภูมิเปลี่ยนใกล้เคียงกับอุณหภูมิแวดล้อม (~68 องศาเซลเซียส) แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่าจะมีจัดเรียงตัวในระบบผลึกแบบรูไทต์จะมีคุณสมบัติเหมือนโลหะ นอกจากนี้ อนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ยังมีความเสถียรต่อสภาวะอากาศ และสามารถผลิตได้ในปริมาณมาก [1-2] ซึ่งเหมาะสมนำมาใช้ในการลดความร้อนภายในอาคาร วานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ ( $\text{VO}_2$ ) ที่มีการเจือด้วยธาตุโลหะและธาตุโลหะชนิดอื่นๆ จะส่งผลต่อการส่งผ่านความสว่าง (Luminous Transmittance) และค่าการส่งผ่านรังสีอาทิตย์ (Solar transmittance) ทั้งในทิศทางเพิ่มขึ้นหรือลดลง [2] ในปี ค.ศ. 2016 Hu, และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือโลหะทั้งสแตน ร้อยละ 2 พบว่า ค่าการส่งผ่านความสว่างร้อยละ 45.1 และค่าการส่งผ่านรังสีอาทิตย์ร้อยละ 6.9 และในปีถัดมา Liang, S. และ

คณะ [4] ได้ทำรายงานการเตรียมผลึกอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือโลหะทั้งสแตน (W doped  $\text{VO}_2$ ) ร้อยละ 1.5 โดยใช้กรดทาร์ทาริกเป็นตัวรีดิวซ์ภายใต้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล สามารถลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสี ณ อุณหภูมิ 37.3 องศาเซลเซียส และการกรองคลื่นความร้อนได้เพิ่มขึ้นร้อยละ 31 เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่ไม่ได้เจือ แต่อย่างไรก็ตามกรดทาร์ทาริกที่นิยมใช้เป็นแบบสังเคราะห์มีราคาแพง เมื่อเปรียบเทียบกับสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว (TA) ประกอบไปด้วยกรดทาร์ทาริกร้อยละ 12 [5] ผลมะขามเปรี้ยวนั้นหาได้ง่ายจากธรรมชาติ และขั้นตอนการสกัดสารโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายทำได้ง่าย และยังปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้คณะผู้วิจัยจึงสนใจนำสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แทนกรดทาร์ทาริกสังเคราะห์ และพอลิเอทิลีนไกลคอลทำหน้าที่เป็นตัวช่วยควบคุมรูปแบบของผลึกและการเกิดเป็นรูพรุน [6] สำหรับการเตรียมอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือโลหะทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยอะตอม และศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ

### 2.1 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารละลายสกัดน้ำจากผลมะขามเปรี้ยว

นำเนื้อในฝักมะขามเปรี้ยวที่แก่จัด (ร้านค้าตลาดสดกาดเมฆ อำเภอเมืองลำปาง จังหวัดลำปาง) น้ำหนัก 100 กรัม ไปแช่ในน้ำกลั่นปริมาตร 200 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบเวลา นำไปกรองแยกกากและบีบเอาสารละลายสกัดน้ำจากผลมะขามเปรี้ยวที่กรองได้ ปริมาตร 20.00 มิลลิลิตร ไปทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ที่ความเข้มข้น 0.10 โมลาร์ แล้วทำการวัดค่าพีเอชของสารละลายผสมด้วยเครื่องวัดพีเอช จำนวน 3 ซ้ำ นำค่าพีเอชเฉลี่ยและปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน  $\text{NaOH}$  ที่ใช้ในการ

ไทเทรตไปสร้างกราฟการไทเทรตตั้งรูปที่ 1 อ่านปริมาตร ณ จุดสมมูล และนำไปคำนวณหาความเข้มข้นของ สารละลายสกัดน้ำจากผลมะขามเปรี้ยว (Titratable acidity, TA) โดยการแทนค่าในรูปกรดทาร์ทริก ดัง สมการที่ (1) [7]

$$TA (\%w/v) = \frac{N \times V_1 \times Eq.wt.}{10 \times V_2} \quad (1)$$

เมื่อ N = ความเข้มข้นของสารละลาย มาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์

$V_1$  = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตจนถึงจุดสมมูล (มิลลิลิตร)

$V_2$  = ปริมาตรของตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

Eq.wt. = น้ำหนักกรัมสมมูลของกรดทาร์ทริก

จากการคำนวณปริมาณกรดที่ไทเทรตได้ตาม สมการที่ 1 พบว่า สารละลายสกัดน้ำจากผลมะขาม เปรี้ยวมีปริมาณกรดที่ไทเทรตได้ร้อยละ 0.54 โดย น้ำหนักต่อปริมาตร จากอัตราส่วนเนื้อในฝักมะขาม เปรี้ยวที่แก่จัด (กรัม) ต่อ น้ำกลั่น (มิลลิลิตร) เท่ากับ 1:2

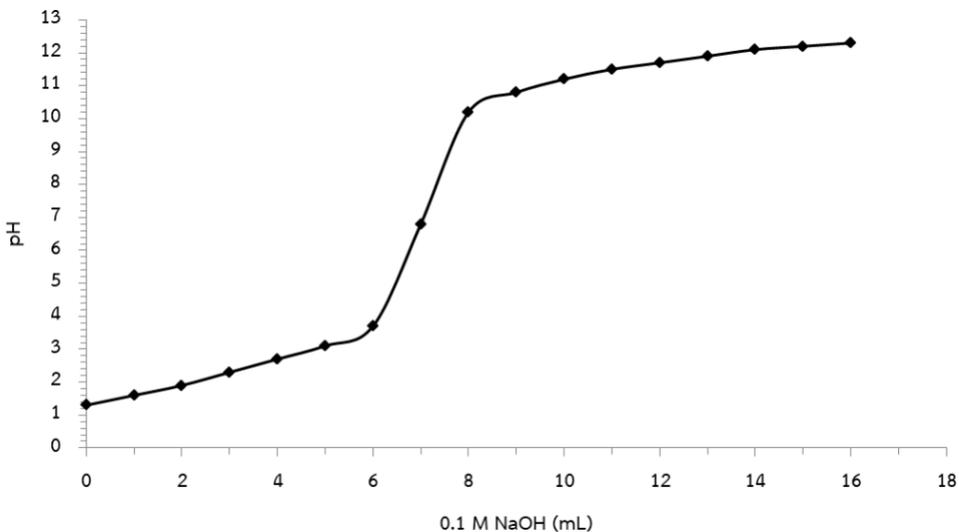


Figure 1 Titration curve between organic acids in aqueous extract from tamarind pulp and 0.10 M NaOH

### 2.2 การเตรียมอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ เจือทั้งสแตนภายใต้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล

ซึ่งน้ำหนักแอมโมเนียมเมทาวานาเดตจำนวน 0.58 กรัม และแอมโมเนียมพาราทังสแตนจำนวน 0.30 กรัม เติมลงในสารละลายสกัดน้ำจากผลมะขามเปรี้ยว (TA) ซึ่งมีค่าพีเอช 1.3 ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ซึ่งมีปริมาณ กรดทาร์ทริกที่ไทเทรตได้ จำนวน 0.081 กรัม โดย เตรียมจากเนื้อในฝักมะขามเปรี้ยวที่แก่จัด (กรัม) ต่อน้ำ

กลั่น (มิลลิลิตร) เท่ากับ 7.5:15 แล้วนำไปคนด้วยเครื่อง กวนแบบแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติม พอลิเอทิลีนไกลคอล (มวลโมเลกุล 1,500 กรัมต่อโมล) จำนวน 0.15 กรัม และคนต่อด้วยเครื่องกวนแบบแม่ เหล็ก 5 นาที นำสารละลายผสมเทลงในถ้วยเทฟลอน ขนาด 23 มิลลิลิตร พร้อมปิดฝาเทฟลอนแล้ว นำไปใส่ ชุดเครื่องมือไฮโดรเทอร์มอลสแตนเลสสตีลและล๊อคให้ แน่น นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อครบเวลารอให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กรองผลึกที่ได้ของตัวอย่าง V1 (อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{TA}:\text{PEG}$  เท่ากับ 5:0.5:0.1) ล้างด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง และเอทานอล 1 ครั้ง แล้วนำผลึกไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ส่วนตัวอย่างอื่นๆ V2-V6 ทำได้ในทำนองเดียวกัน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{TA}:\text{PEG}$  เท่ากับ 5:1:0.1 (V2) 5:1.1:0.4 (V3) 5:2.2:0.4 (V4) 5:0.01:0.1 (V5) และ 5:0.01:0.2 (V6) ตามลำดับ โดยทุกสภาวะจะใช้สารละลายสกัดน้ำจากผลมะขามเปรี้ยว (TA) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ซึ่งมีปริมาณกรดทาร์ทาริกที่ไทเทรตได้จำนวน 0.162 0.081 0.162 0.015 และ 0.015 กรัม โดยเตรียมจากเนื้อในฝักมะขามเปรี้ยวที่แก่จัด (กรัม) ต่อน้ำกลั่น (มิลลิลิตร) เท่ากับ 15:15 7.5:15 1.5:15 และ 1.5:15 ตามลำดับ

### 2.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน

สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ด้วยวิธีอัดเม็ด KBr แล้วนำไปวิเคราะห์แสงอินฟราเรดพลังงานช่วงเลขคลื่นในช่วง 400-4000 ต่อเซนติเมตร และความละเอียด (resolution) เท่ากับ 4.0 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ทำการวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ ในช่วงมุม  $2\theta = 10-80$  องศา โดยใช้รังสีเอกซ์ของทองแดงที่มีความยาวคลื่น 1.54 อังสตรอม และทำการวัดค่าความเข้มของรังสีทุกๆ 0.02 องศา และเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ส่วนการคำนวณหาขนาดของผลึก ทำได้โดยการเลือกพีค X-ray Diffraction (XRD) ที่มีความเข้มที่สูงสุดที่ระนาบ (002) ของเฟสบี และ (-211) ของเฟสเอ็ม หลังจากนั้นทำการวัดความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของค่าความสูงพีค และนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาขนาดของผลึก ( $D_{hkl}$ ) ตามสมการของเดอบาย-เชอร์เรอ ดังสมการที่ (2) [8]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

- เมื่อ  $\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร)  
 $\beta_{hkl}$  = ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของค่าความสูงของพีค XRD ที่มีความเข้มที่สูงสุด (เรเดียน)  
 $\theta$  = มุมรังสีตกกระทบหรือสะท้อนที่มีความเข้มที่สูงสุด  
 $K$  = ค่าคงที่ 0.89

ส่วนการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว รูปร่าง ขนาดของผลึกและธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค FE-SEM/EDX

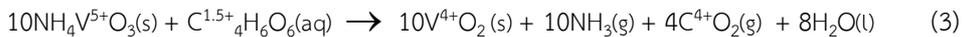
### 2.4 การวิเคราะห์พฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงเฟสของอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน

เลือกสภาวะที่เกิดอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เฟสโมโนคลินิก (V6 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{TA}:\text{PEG}$  เท่ากับ 5:0.01:0.2) โดยทำการชั่งน้ำหนัก ~2 มิลลิกรัมใส่ในถ้วยอะลูมิเนียม และถ้วยอะลูมิเนียมเป็นสารอ้างอิง ควบคุมการให้ความร้อนกับภาตทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 เคลวินต่อนาที ณ ช่วงอุณหภูมิ 20-115 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิ 8-350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 40 มิลลิลิตรต่อนาที และ 60 มิลลิลิตรต่อนาที หลังจากเพิ่มอุณหภูมิจะครบ 115 องศาเซลเซียส จะทำการลดอุณหภูมิลงจนกลับมาที่ 25 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการลดความร้อน 10 เคลวินต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ติดตามพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงเฟสของอนุภาคนาโนวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ จากกระบวนการดูด (Endothermic Process, Heating Curve) หรือคายความร้อน (Exothermic Process, Cooling Curve) ของสาร

### 3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

#### 3.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และธาตุองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว (TA) ประกอบไปด้วยกรดทาร์ทาริกร้อยละ 12 [5] เป็นกรดอินทรีย์หลัก กรดทาร์ทาริกทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (กรดทาร์ทาริก 1 โมลสามารถให้จำนวน



จากผลสังเคราะห์สารวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :TA:PEG เท่ากับ 5:0.5:0.1 (V1) 5:1:0.1 (V2) 5:1.1:0.4 (V3) 5:2.2:0.4 (V4) 5:0.01:0.1 (V5) และ 5:0.01:0.2 (V6) ตามลำดับ และปริมาณทั้งสแตนเจือที่ร้อยละ 2 โดยอะตอม โดยในงานวิจัยนี้ใช้สารสกัดจากเนื้อผลมะขามเปรี้ยวที่ความเข้มข้นมากเกินพอเพื่อควบคุมการรีดิวซ์ของวานาเดียมจาก (+5)  $\rightarrow$  (+4) พบว่า ตัวอย่างผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นผงสีน้ำเงินอมดำ จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 2 พบพิกปรากฏที่เลขคลื่น 931 และ 516 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน V=O และการบิดงอของหมู่ฟังก์ชัน V—O—V ของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่มีเฟสเป็นโมโนคลินิก (เฟสบีและเอ็ม) [4] และยังพบพิกเลขคลื่น 2,312 และ 2,330 ต่อเซนติเมตร แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=O ของคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่ถูกดูดซับด้วย

10 อิเล็กตรอน โดยเปลี่ยนอยู่ในรูปก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์) ส่วนแอมโมเนียมเมทาวานาเดตเป็นแหล่งวานาเดียม (+5) ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ ดังนั้นปฏิกิริยารีดอกซ์ตามทฤษฎีจะต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  เท่ากับ 10:1 หรือ 5:0.5 ดังสมการที่ (3)

อสังฐานแกรไฟต์ที่เจือปนผลิตภัณฑ์วานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ แต่แกรไฟต์จะไม่ปรากฏพิกอินฟราเรด สอดคล้องกับการรายงานของ V. Tucureanu และคณะ (2016) [6] สารเจือปนแกรไฟต์ที่พบนี้ยืนยันจากผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายตัวของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4 นอกจากพบธาตุวานาเดียมออกซิเจน และทั้งสแตนที่ยืนยันผลิตภัณฑ์หลักของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน ยังพบธาตุคาร์บอนที่เป็นธาตุองค์ประกอบของแกรไฟต์มาจากการสลายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลภายใต้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล สอดคล้องกับ Z. Peng และคณะ (2020) [9] ซึ่งได้รายงานการเตรียม carbon-dot จากการสลายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลภายใต้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล สำหรับงานวิจัยนี้ พบว่า แกรไฟต์จัดอยู่ในรูปอสังฐานแกรไฟต์ จากการยืนยันด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3) ไม่ปรากฏพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta = 26.50$  องศา ตามที่รายงานในงานวิจัยของ M. Bera และคณะ (2018) [10]

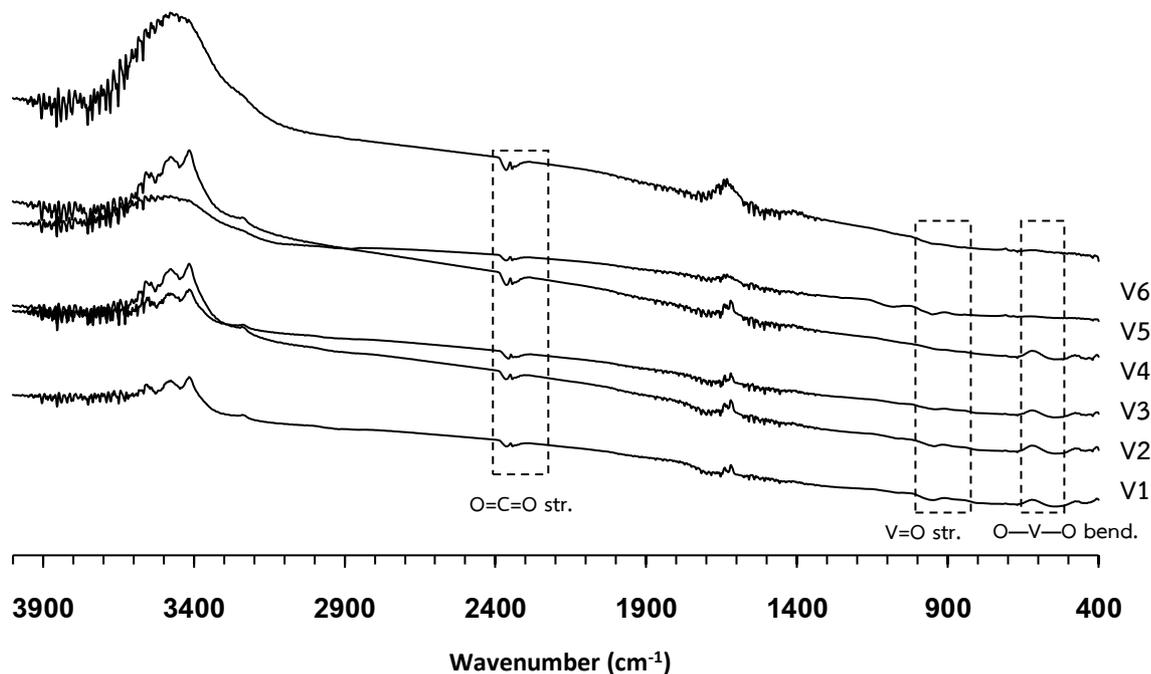
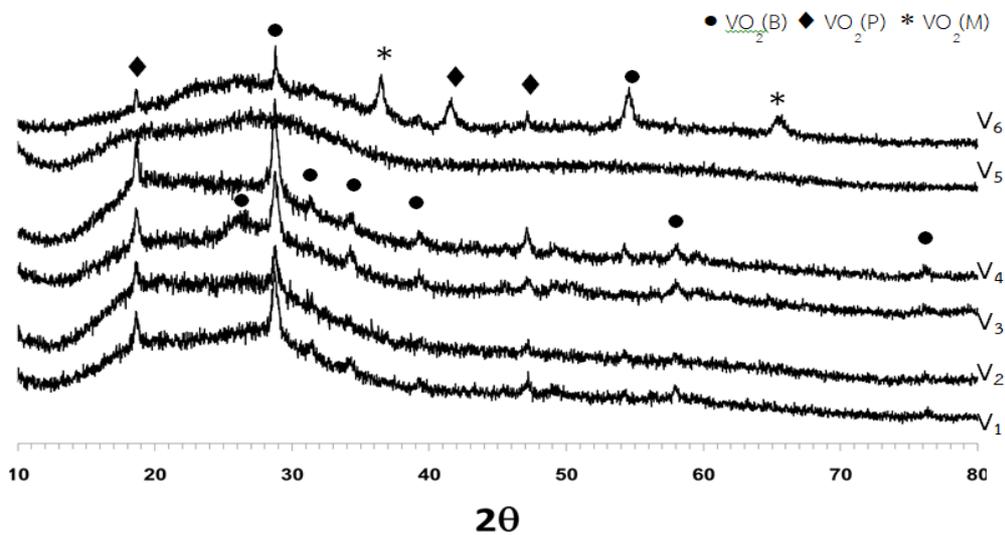


Figure 2 The FTIR spectra of as-synthesized W doped  $\text{VO}_2$  with various mole ratios under hydrothermal method at  $240^\circ\text{C}$  for 2 days

### 3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้าง รูปร่าง และขนาดผลึกของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงสีน้ำเงินอมดำของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน ดังแสดงในรูปที่ 3 และตารางที่ 1 พบว่าการใช้ปริมาณสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว มากเกินพอรวมทั้งการเพิ่มปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลเป็น 4 เท่า จะได้ผลิตภัณฑ์วานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตนที่มีเฟสผสม โดยมีทั้งจัดโครงสร้างผลึกอยู่ในรูปแบบออร์โทโรมบิก กลุ่มปริภูมิแบบ Pbnm มีหน่วยเซลล์  $a = 4.89$   $b = 9.39$  และ  $c = 2.93$  อังสตรอม สอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิง JCPDS 73-051 หรือ  $\text{VO}_2(\text{P})$  และเฟสโมโนคลินิก ปริภูมิแบบ  $\text{C}2/m$  มีหน่วยเซลล์  $a = 12.03$

$b = 3.693$   $c = 6.42$  อังสตรอม และมุม  $\beta = 106.97$  องศา หรือ  $\text{VO}_2(\text{B})$  สอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิง JCPDS 65-7960 แต่เมื่อลดปริมาณสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว 50 เท่าของสภาวะ V1 จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะอสัณฐาน ในขณะที่ลดปริมาณสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว 50 เท่าและเพิ่มปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอลเป็น 2 เท่าของสภาวะ V1 จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างของผลึกแบบโมโนคลินิก กลุ่มปริภูมิแบบ  $\text{P}2_1/c$  มีหน่วยเซลล์  $a = 5.74$   $b = 4.52$   $c = 5.38$  อังสตรอม และมุม  $\beta = 122.6$  องศา หรือ  $\text{VO}_2(\text{M})$  ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 36.38$  และ  $65.24$  องศา สอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิง JCPDS 72-0514 และงานวิจัยที่เผยแพร่มาก่อน [1, 3-4, 11-14]



**Figure 3** XRD patterns of as-synthesized W doped VO<sub>2</sub> with various mole ratios under hydrothermal method at 240°C for 2 days

**Table 1** The crystalline size of as-synthesized W doped VO<sub>2</sub> were calculated by Debye-sherrer equation

Samples	Crystalline diameter sizes ( $D_{hkl}$ )
V1	13 nm at (002) VO <sub>2</sub> (B)
V2	15 nm at (002) VO <sub>2</sub> (B)
V3	14 nm at (002) VO <sub>2</sub> (B)
V4	14 nm at (002) VO <sub>2</sub> (B)
V5	N/A
V6	16 nm at (-211) VO <sub>2</sub> (M)

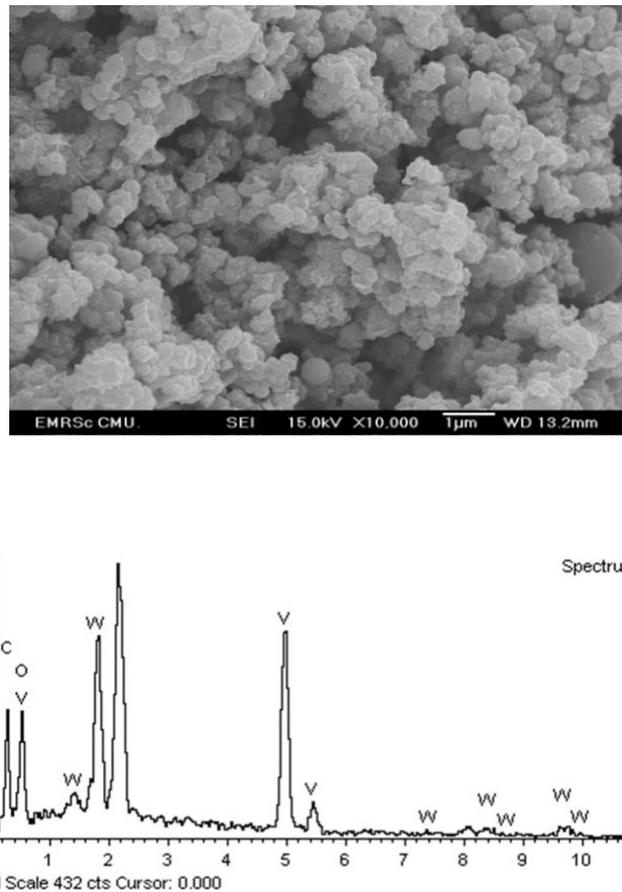


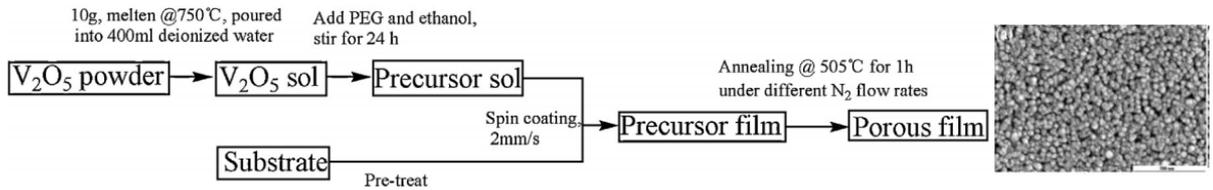
Figure 4 The selected SEM/EDX images of the as-synthesized W doped VO<sub>2</sub> (V6) with mole ratio of 5:0.01:0.2

จากผลการคำนวณขนาดผลึกของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตตามสมการของเดอบาย-เซอร์เรอตั้งสมการที่ (1) โดยการเลือกพิก XRD ที่มีความเข้มที่สูงสุดที่ระนาบ (002) และ (-211) ของ VO<sub>2</sub>(B) และ VO<sub>2</sub>(M) ตามลำดับ ทำการวัดความกว้างของพิกที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของค่าความสูงพิก ( $\beta_{hkl}$ ) และนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาขนาดของผลึก ( $D_{hkl}$ ) พบว่า ผลึกมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 13-16 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งพอลิเอทิลีนไกลคอลสามารถควบคุมรูปแบบของผลึกได้ดีทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดสเกลนาโนเมตร และรูป

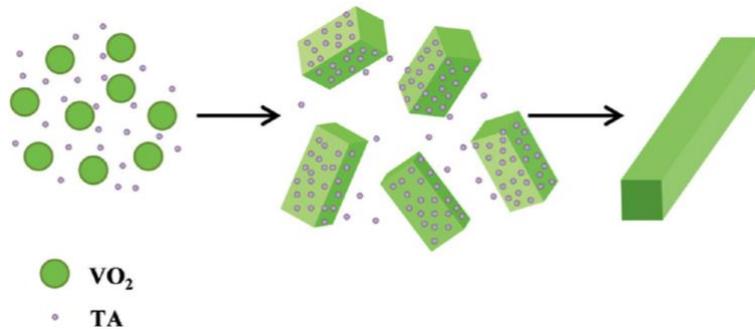
ร่างผลึกมีลักษณะคล้ายกลมดังรูปที่ 4 (บน) สอดคล้องกับงานวิจัย [11] แต่มีกระบวนการเตรียมผลึกดังกล่าวแตกต่างกัน Y. Xu และคณะ (2013) [11] ได้เตรียมภายใต้เทคนิคซอลของวานาเดียมเพนตะออกไซด์ด้วยกระบวนการเตรียม 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ (1) วานาเดียมเพนตะออกไซด์ถูกหลอมที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (2) เติมพอลิเอทิลีนไกลคอลและคนต่อเนื้อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ (3) เคลือบฟิล์มด้วยแป้นหมุนควบคู่กับการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 505 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหลเท่ากับ 30

มิลลิลิตรต่อนาที จึงทำให้สามารถเตรียมวานเดียมไดออกไซด์เฟสเอ็ม ( $\text{VO}_2(\text{M})$ ) ที่มีความบริสุทธิ์ ขณะที่ S. Liang และคณะ (2016) [4] และงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลขั้นตอนเดียว อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมงเหมือนกัน แต่โครงสร้างและรูปร่างของผลึก  $\text{VO}_2$  แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดย S. Liang และคณะ (2016) [4] ไม่มีการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอลในการควบคุมการเกิดผลึก และผลึกวานเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นมีเฟสต่างกันขึ้นกับปริมาณอะตอมของทั้งสแตนท์ที่เจือ โดยเจืออะตอมของทั้งสแตนท์ที่ร้อยละไม่เกิน 1 จะได้ผลึกเฟสเอ ( $\text{VO}_2(\text{A})$ ) แต่ถ้าเจืออะตอมของทั้งสแตนท์ร้อยละ 1.5 ขึ้นไปจะได้ผลึกเป็นเฟสเอ็ม ( $\text{VO}_2(\text{M})$ ) และรูปร่างผลึกคล้ายสายรัดเข็มขัด ซึ่งมีด้านกว้าง 200-300 นาโนเมตร และด้านยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร ขณะที่งานวิจัยนี้สามารถเตรียมผลึกวานเดียม (+4) ไดออกไซด์เฟสเอ็ม ( $\text{VO}_2(\text{M})$ ) ผสมเฟสบี ( $\text{VO}_2(\text{B})$ ) และเฟสพี ( $\text{VO}_2(\text{P})$ ) และผลึกที่มีรูปร่างผลึกมีลักษณะคล้ายกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 13-16

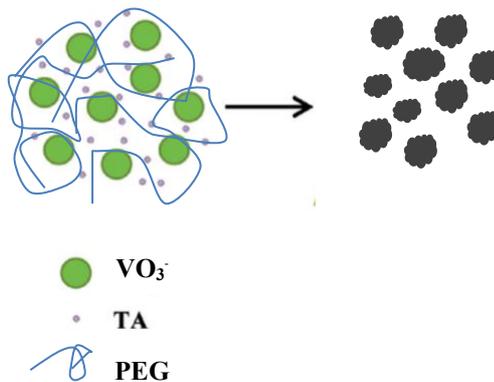
นาโนเมตร จากการควบคุมของพอลิเอทิลีนไกลคอลผลิตภัณฑ์วานเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่มีหลายเฟสผสมในงานวิจัยนี้ อาจเป็นไปได้จากหลายปัจจัย ได้แก่ สารสกัดจากเนื้อผลมะขามเปรี้ยวประกอบด้วยประกอบกรดหลายชนิด ถึงแม้จะมีกรดทาร์ทาริกเป็นองค์ประกอบหลัก แต่มีเพียงร้อยละ 12 สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวยังประกอบด้วยกรดอินทรีย์ชนิดอื่นๆ แต่มีปริมาณน้อย ได้แก่ กรดมาลิก กรดซัคซินิก กรดออกซาลิก กรดซิตริก และกรดฟumaric และสารอินทรีย์ชนิดอื่นผสม [5] สารอินทรีย์เหล่านี้อาจเข้าไปขัดขวางการจัดเรียงตัวของอะตอมวานเดียมและออกซิเจนทำให้ได้ผลึกวานเดียม (+4) ไดออกไซด์ที่มีหลายเฟส รวมทั้งชุดไฮโดรเทอร์มอลที่มีขนาดต่างกัน (100 มิลลิลิตร และ 23 มิลลิลิตร ตามลำดับ) จะส่งผลต่อการระเหย การควบแน่น และความดันภายในระบบได้แตกต่างกัน แผนภาพแสดงการเตรียมวานเดียม (+4) ไดออกไซด์บริสุทธิ์และเจือทั้งสแตนท์ ดังแสดงในรูปที่ 5



3 steps : sol-gel, film and calcination process (Y. Xu และคณะ (2013) [6])



One step : hydrothermal process (S. Liang และคณะ (2016) [4])



One step : hydrothermal process (This work)

Figure 5 The Schematic flow chart outlines the synthesis procedures for pure VO<sub>2</sub> and W doped VO<sub>2</sub>

### 3.3 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของวาเนเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตน

รูปที่ 6 แสดงเฉพาะอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของผลิตภัณฑ์จากสภาวะ (V6) ด้วยเทคนิค DSC จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของวาเนเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตนของ VO<sub>2</sub>(M B

และ P) เมื่อให้ความร้อนช่วง 20-150 องศาเซลเซียส ปรากฏอุณหภูมิทรานซิชันของ VO<sub>2</sub>(M → R) ที่ช่วง 21-35 และ 87 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมิทรานซิชันที่ต่ำกว่า 68 องศาเซลเซียส เนื่องจากทั้งสแตนเจือในโครงสร้างของวาเนเดียม (+4) ไดออกไซด์ปริมาณร้อยละ 2 โดยอะตอม การลดลงของอุณหภูมิทรานซิชันของ

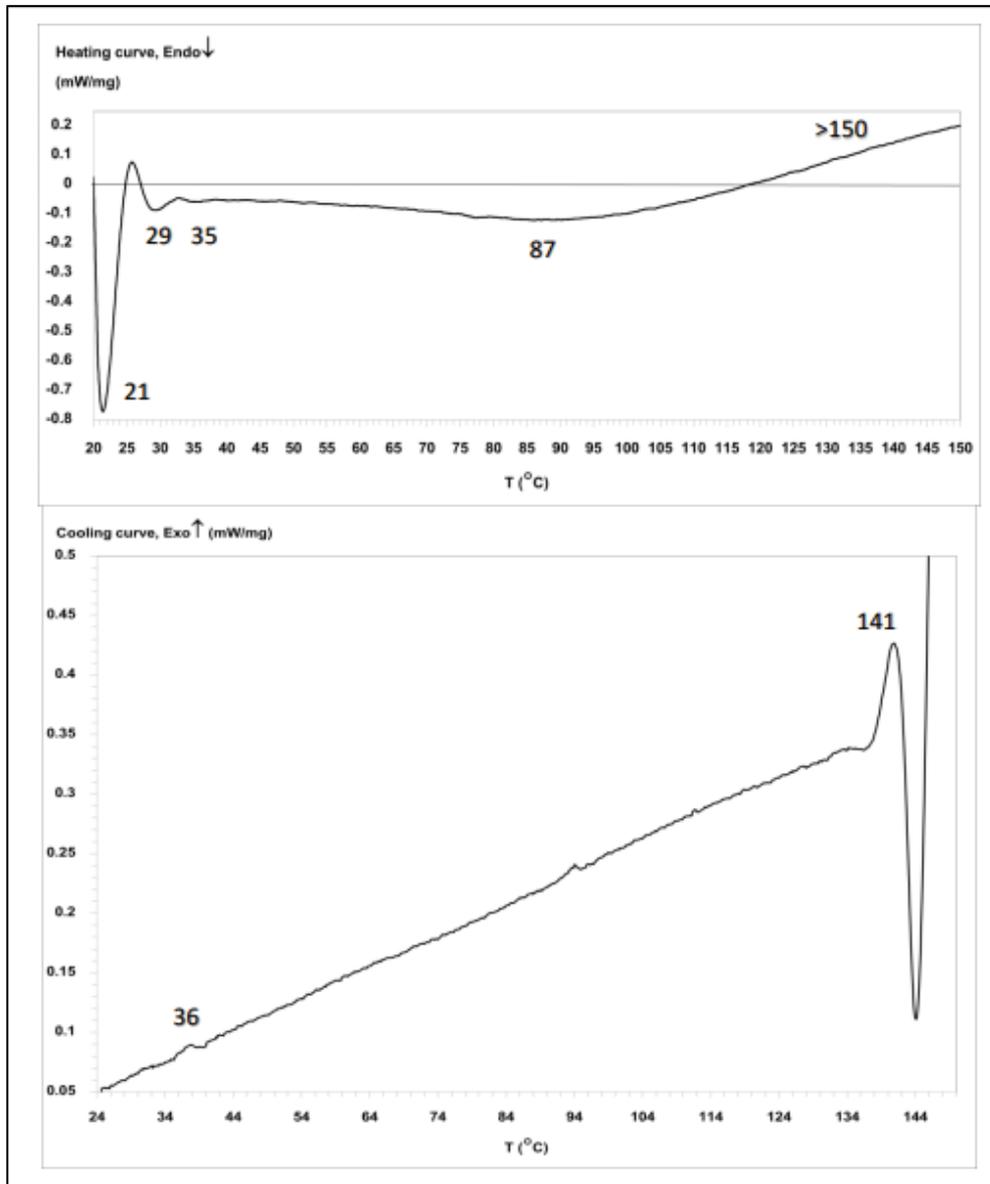


Figure 6 DSC Curves : heating (upper) and cooling (lower) as-synthesized W doped VO<sub>2</sub> (V6) with mole ratio of 5:0.01:0.2 under hydrothermal method

VO<sub>2</sub>(M → R) ข้างต้นสอดคล้องกับผลการวิจัยของ S. Liang และคณะ (2016) [4] เกี่ยวกับปริมาณการเจือ ทั้งสแตนมากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 0.5 โดยอะตอมใน โครงสร้างของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์ จะส่งผลต่อ การลดลงของอุณหภูมิทรานซิชันของ VO<sub>2</sub>(M → R) ซึ่ง

อุณหภูมิทรานซิชันของ VO<sub>2</sub> (M → R) บริสุทธิ์ โดย ทั่วไปปรากฏที่ ~68 องศาเซลเซียส ในขณะที่ช่วง อุณหภูมิทรานซิชันที่สูงกว่า 68 และ 87 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีเฟส VO<sub>2</sub>(B) และ VO<sub>2</sub>(P) ผสม โดย อุณหภูมิทรานซิชันของ VO<sub>2</sub>(B → M) ที่ 426 องศา

เซลเซียส สอดคล้องกับ [14] และอุณหภูมิทรานซิชันของ  $\text{VO}_2(\text{P} \rightarrow \text{R})$  ที่ 400 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับ [15] นอกจากนี้ยังพบอุณหภูมิทรานซิชันของ  $\text{VO}_2(\text{B} \rightarrow \text{A})$  ที่สูงกว่า 150 องศาเซลเซียส ซึ่ง S. Liang และคณะ (2016) [4] รายงานผลการเปลี่ยนเฟสจาก  $\text{VO}_2(\text{A} \rightarrow \text{M})$  ที่ 162 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 6 (บน) เมื่อทำการลดอุณหภูมิหรือคายความร้อนจากช่วง 150-24 องศาเซลเซียส ปรากฏอุณหภูมิทรานซิชันของ  $\text{VO}_2(\text{B} \rightarrow \text{A})$  ที่ 141 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิทรานซิชันของ  $\text{VO}_2(\text{R}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{M})$  ที่ 36 องศาเซลเซียส แต่สัญญาณค่อนข้างต่ำ ดังรูปที่ 6 (ล่าง) เนื่องจากเฟส  $\text{VO}_2(\text{M})$  มีความเป็นผลึกต่ำ (รูปที่ 3)

#### 4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมผลึกของวานาเดียม (+4) ไดออกไซด์เจือทั้งสแตนร้อยละ 2 โดยอะตอมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 นาโนเมตรได้สำเร็จจากการใช้ตัวรีดิวซ์จากสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวปริมาณต่ำ (อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นวานาเดียม (+5) : สารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยว เท่ากับ 5:0.01 ตามทฤษฎี 5:0.5) และพอลิเอทิลีนไกลคอลช่วยควบคุมขนาดอนุภาคผลึกภายใต้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลขั้นตอนเดียว ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส  $\text{VO}_2(\text{M} \rightarrow \text{R})$  ที่ช่วง 21-35 องศาเซลเซียส และ  $\text{VO}_2(\text{R} \rightarrow \text{M})$  ที่ 36 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานเป็นฟิล์มกันร้อนได้ดีใกล้เคียงอุณหภูมิแวดล้อม ข้อดีของสารสกัดจากผลมะขามเปรี้ยวมีราคาถูก และปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรีดิวซ์สังเคราะห์

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

คณะวิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานนโยบายและแผนพลังงานในการสนับสนุนเงินทุนวิจัย ปีงบประมาณ 2562 และคณาจารย์และเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏลำปางในการให้คำแนะนำในการทำวิจัย

#### 6. References

- [1] Chang, T.-C., Cao, X., Bao, S.-H., Ji, S.-D., Luo, H.-J. and Jin, P., 2018, Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application, *Adv. Manuf.* 6: 1-19 and reference therein.
- [2] Cui, Y., Ke, Y., Liu, C., Gao, Y., Chen, Z., Wang, N., Zhang, L., Zhou, Y., Wang, S., Gao, Y. and Long, Y., 2018, Review: thermochromic  $\text{VO}_2$  for energy-efficient smart windows, *Joule* 2: 1-40.
- [3] Hu, L., Tao, H.Z., Chen, G.H., Pan, R., Wan, M.N., Xiong, D.H., and Zhao, X.J., 2016, Porous W-doped  $\text{VO}_2$  films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 7(1): 85-93.
- [4] Liang, S., Shi, Q., Zhu, H., Peng, B. and Huang, W., 2016, One-step hydrothermal synthesis of W-Doped  $\text{VO}_2$  (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows, *ACS Omega* 1: 1139-1148.
- [5] Chaipornpokin, W. (2008). Quantitative analysis of organic acids in aqueous extracts of Tamarindus Indica pulp and preparation of tamarind powders, Master Thesis (M.Sc.), Chulalongkorn University, Bangkok, 112 p.
- [6] Tucureanu, V., Matei, A. and Avram, A. M., 2016, FTIR spectroscopy for carbon family study, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 46(6): 502-520.
- [7] Tsegay, Z. T., 2020, Total titratable acidity and organic acids of wines

- produced from cactus pear (*Opuntia-ficus-indica*) fruit and *Lantana camara* (*L. Camara*) fruit blended fermentation process employed response surface optimization, *Food Sci Nutr.* 8(8): 4449-4462.
- [8] Au-pree, S., Narakaew, P., Thungprasert, S., Promanan, T., Chaisena, A. and Narakaew, S., 2021, Enhanced photocatalytic activity of C-doped  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation: a comparison of corn starch, honey, and polyethylene glycol as a carbon sources, *Eng. J.* 25(1): 53-68.
- [9] Peng, Z., Ji, C., Zhou, Y., Zhao, T. and Leblanc, R. M., 2020, Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: preparation and applications, *Appl.Mater. Today* 20 (100677): 1-16.
- [10] Bera, M., Yadav, C., Gupta, P. and Maji, P. K., 2018, Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18(2) : 902-912.
- [11] Xu, Y., Huang, W., Shi, Q., Zhang, Y., Wu, J. and Song, L., 2013, Shape-dependent thermochromic phenomenon in porous nanostructured  $\text{VO}_2$  films, *Mater. Res. Bull.* 48: 4146-4149.
- [12] Li, M., Magdassi, S., Gao, Y. and Long, Y., 2017, Hydrothermal synthesis of  $\text{VO}_2$  polymorphs: advantages, challenges and prospects for the application of energy efficient smart windows, *Small*: 1701147.
- [13] Zou, J., Peng, Y. and Lin, H., 2013, A low-temperature synthesis of monoclinic  $\text{VO}_2$  in an atmosphere of air, *J. Mater. Chem. A* 2013 (1): 4250-4254.
- [14] Zhang, Y., 2016,  $\text{VO}_2(\text{B})$  conversion to  $\text{VO}_2(\text{A})$  and  $\text{VO}_2(\text{M})$  and their oxidation resistance and optical switching properties, *Mater. Sci.-Poland* 34(1): 169-176.
- [15]. Wu, C., Feng, F., Feng, J., Dai, J., Yang, J. and Xie, Y., 2011, Ultrafast solid-state transformation pathway from new-phased goethite  $\text{VOOH}$  to paramontroseite  $\text{VO}_2$  to rutile  $\text{VO}_2(\text{R})$ , *J. Phys. Chem.* 115(3): 791-799.