

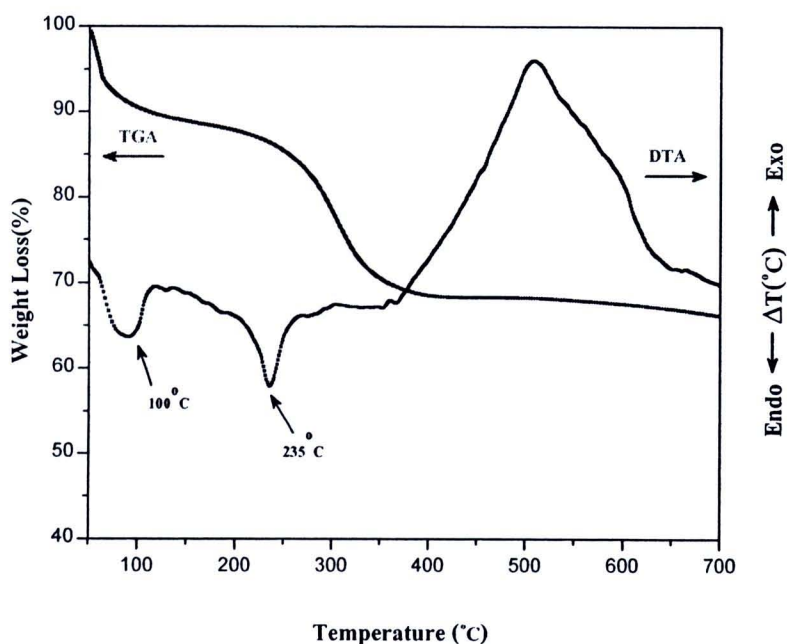
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงละเอียดและฟิล์มบางของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยเจ็ดตั้งต้นของ TiO_2 จะถูกตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน เพื่อให้ทราบช่วงอุณหภูมิโดยประมาณสำหรับการเผาแคลไซน์ ผงละเอียดของ TiO_2 ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วจะถูกนำมาตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์และตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาค ซึ่งข้อมูลที่ได้จะถูกใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงในการเตรียมฟิล์มบางของ TiO_2 และฟิล์มบางของ TiO_2 ที่เตรียมได้จะถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคและศึกษาสมบัติทางแสง ดังรายงานต่อไป

4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจ็ดตั้งต้นของ TiO_2

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



รูปที่ 4.1 แผนภาพ TGA/DTA ของเจ็ดตั้งต้น TiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 M

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA/DTA ของเจลตั้งต้นของ TiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 M ดังรูปที่ 4.1 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อนที่เด่นชัดอยู่ 2 ช่วง อุณหภูมิคือ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 70°C - 150°C มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นร้อยละ 11.5 ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการสูญเสียน้ำที่อยู่ในรูปของน้ำผลึกที่ถูกดูดซับไว้ในเจลตั้งต้น ส่วนในช่วงอุณหภูมิ 150°C - 350°C มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นอีกประมาณร้อยละ 22.5 เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งประกอบด้วย ไอโซโพรพานอล กรดอะซิติก และอะซิติดอะซิโตน เมื่อพิจารณาลักษณะพีคของการดูดกลืนพลังงานจะพบว่าพลังงานที่สารดูดกลืนเข้าไปนั้นมีค่าไม่มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยาดังแสดงไว้ในสมการที่ (4.1-4.3) ซึ่งมีทั้งแบบดูดพลังงานและแบบคายพลังงานทำให้ผลลัพธ์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อนที่ได้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวไม่เด่นชัดเท่าที่ควร

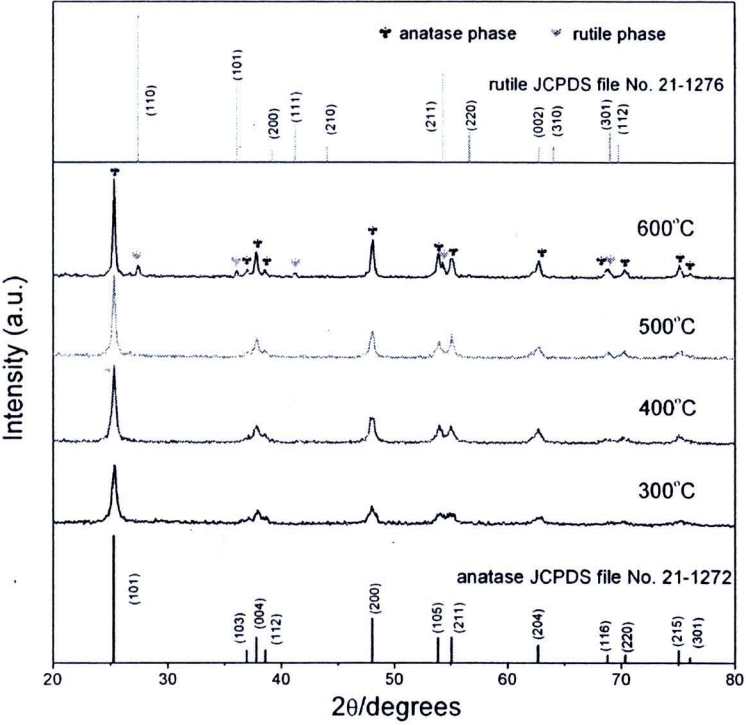
สมการการสลายตัวของสารอินทรีย์

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

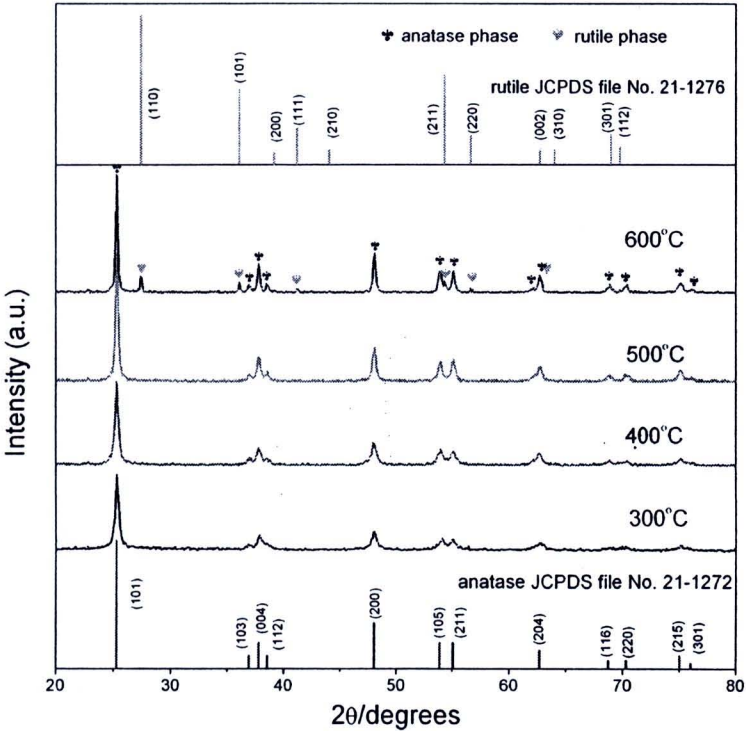
4.2 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงละเอียด TiO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

4.2.1 ผงละเอียด TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

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

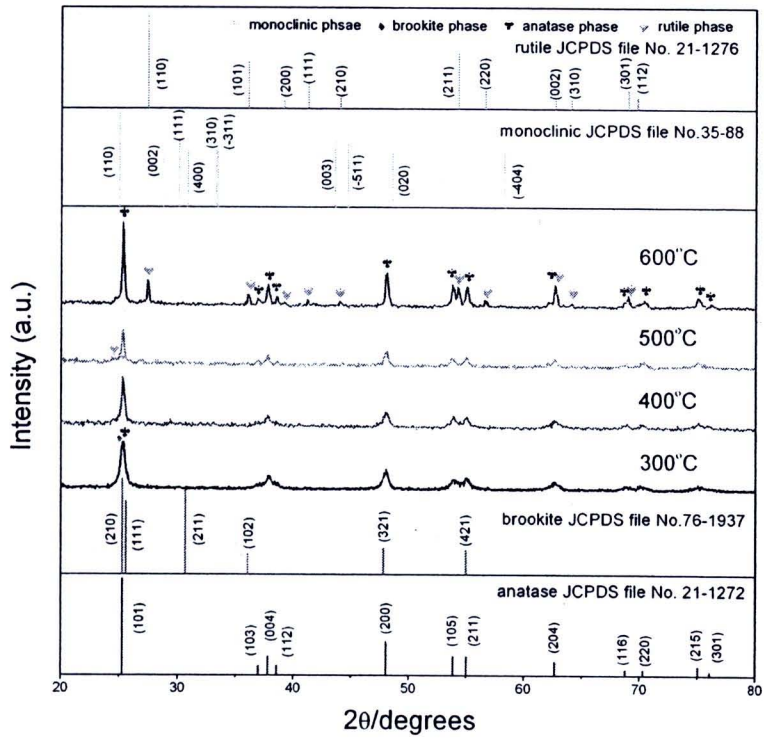


(ก)

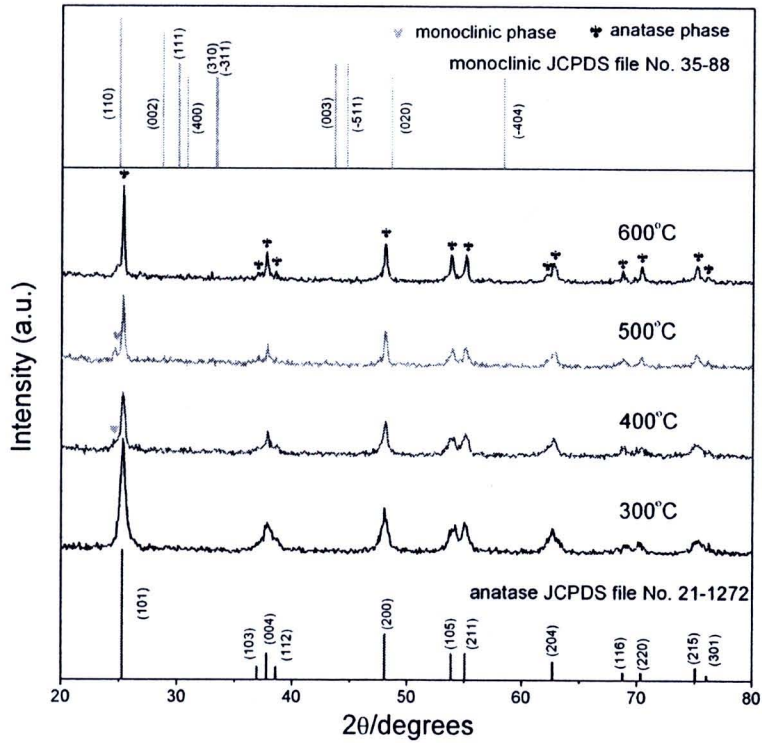


(ข)

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 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์เจลตั้งต้นที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 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] ที่เป็นพีกหลักของโครงสร้างแบบรูไทล์ แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.15 โมลาร์ มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบว่า TiO_2 ที่ได้จากเจลตั้งต้นที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05 0.1 และ 0.15 โมลาร์ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น แสดงว่าโครงสร้างแบบอะนาเทสมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าแบบรูไทล์ เพราะเมื่อให้ความร้อนสูงขึ้นยังคงพบโครงสร้างแบบอะนาเทสอยู่ในขณะที่โครงสร้างแบบรูไทล์หายไป 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 ที่ได้จากเจลตั้งต้นที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 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 สำหรับเจลตั้งต้นที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ ยังคงมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างแบบอะนาเทสของ TiO_2

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C พบว่า TiO_2 ที่ได้จากเจลดั้งเดิมที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.05 และ 0.1 โมลาร์ ยังมีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทส และเริ่มปรากฏฟีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของระนาบ (110) ที่ 2θ เท่ากับ 27.45° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1276] เพิ่มขึ้นมา แสดงว่ามีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดปนกับโครงสร้างแบบอะนาเทส และเมื่อพิจารณาฟีกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) ของโครงสร้างแบบอะนาเทส พบว่าความเข้มของฟีกลดลงเมื่อปรากฏฟีกหลักของโครงสร้างแบบรูไทล์ แสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์เกิดขึ้น ส่วนที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมของเจลดั้งเดิมเป็น 0.15 โมลาร์ พบว่ามีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทส ส่วนฟีกของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกจะหายไปและเริ่มปรากฏฟีกที่เกิดจากโครงสร้างแบบรูไทล์เพิ่มขึ้นมา สำหรับเจลดั้งเดิมที่มีความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ พบว่าฟีกหลักของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกหายไป เหลือแต่ฟีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเท่านั้น

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

ข้อมูลที่ได้จากผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นอกจากจะใช้ระบุชนิดของโครงสร้างของสารแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาขนาดอนุภาคของ TiO_2 ค่าเศษส่วนโดยมวลของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ได้ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

4.2.2 ขนาดอนุภาคของ TiO_2

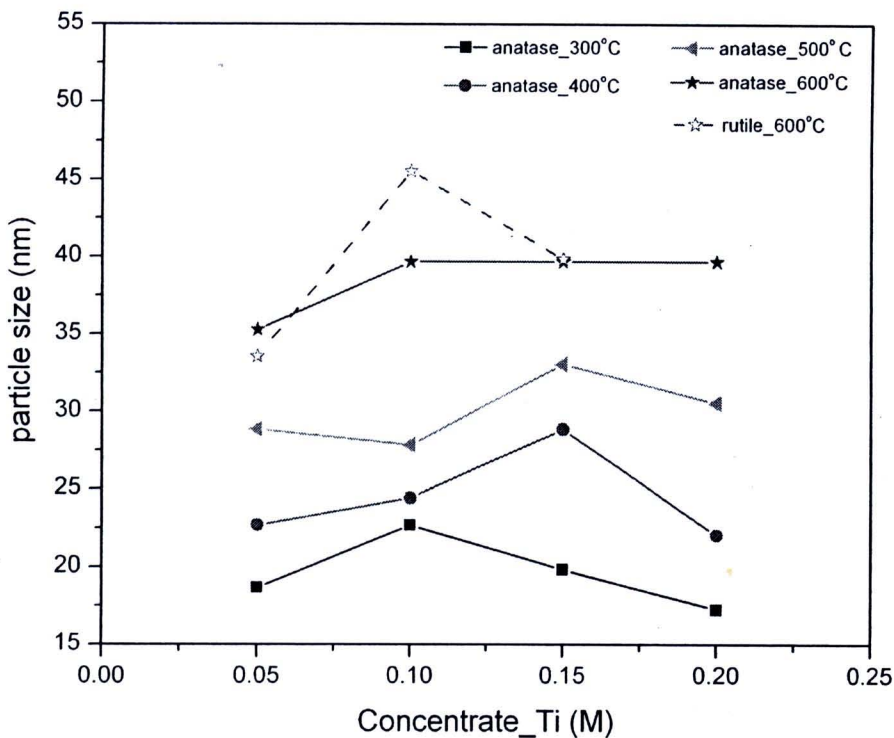
การคำนวณขนาดอนุภาค (Particle size) ของ TiO_2 สามารถคำนวณโดยใช้สมการของเชียวเลอร์ (สมการที่ 3.4) ซึ่งผลการคำนวณขนาดอนุภาคของทั้งโครงสร้างแบบอะนาเทสและโครงสร้างแบบรูไทล์ได้รายงานไว้ในตารางที่ 4.1

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

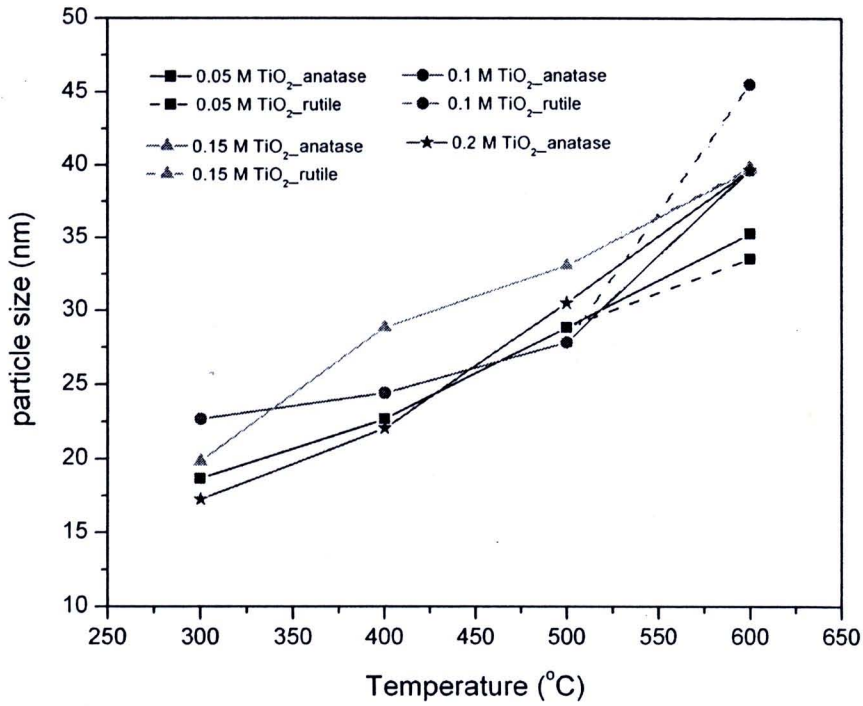
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ TiO_2 กับความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 จะสังเกตเห็นว่าที่ทุกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์การเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมจะเป็นไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ แสดงว่าผลของความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิมมีผลต่อขนาดอนุภาคของ TiO_2 น้อยมาก



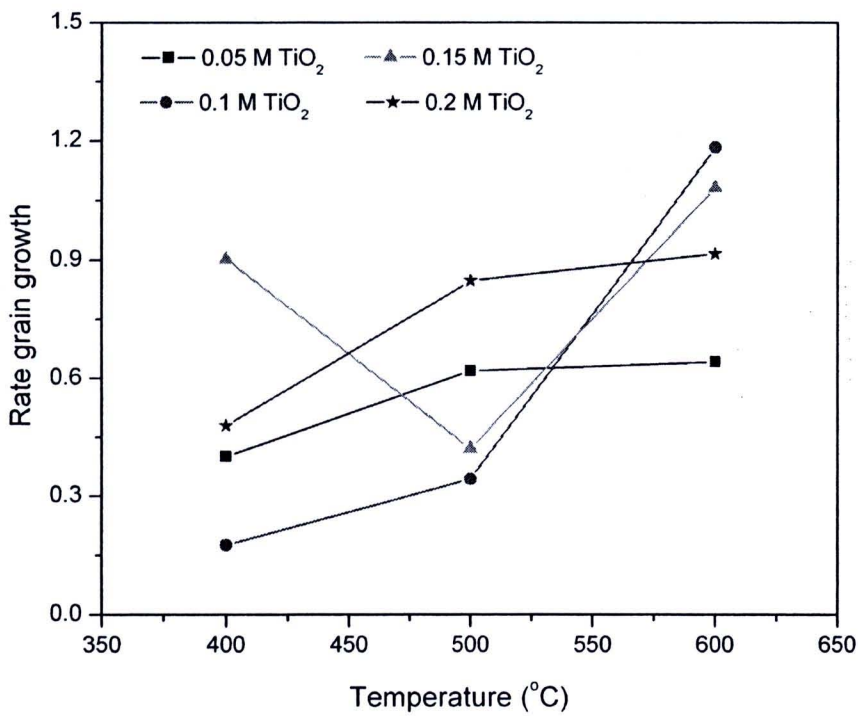
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์กับความเข้มข้นของไทเทเนียมในเจลดั้งเดิม

4.2.2.2 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาค (อธิบายแนวโน้มที่ 0.15M ที่แปลงขนาดรูไทล์)

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



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ TiO_2 เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของ TiO_2 เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์

ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคสามารถอธิบายได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.1 ซึ่งเป็นสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

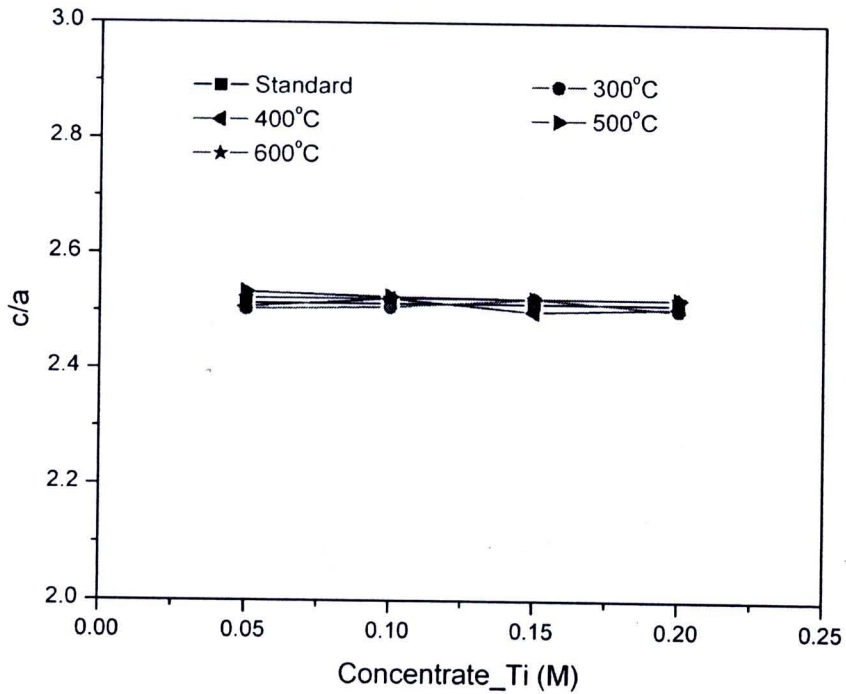
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

- 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 ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิต่ำๆเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นการเพิ่มขึ้นของขนาดอนุภาคจะเป็นไปอย่างช้าๆ 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 ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญแสดงว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์และความเข้มข้นของไทเทเนียมไม่มีผลทำให้โครงสร้างผลึกอะนาเทสของ TiO_2 เปลี่ยนแปลง

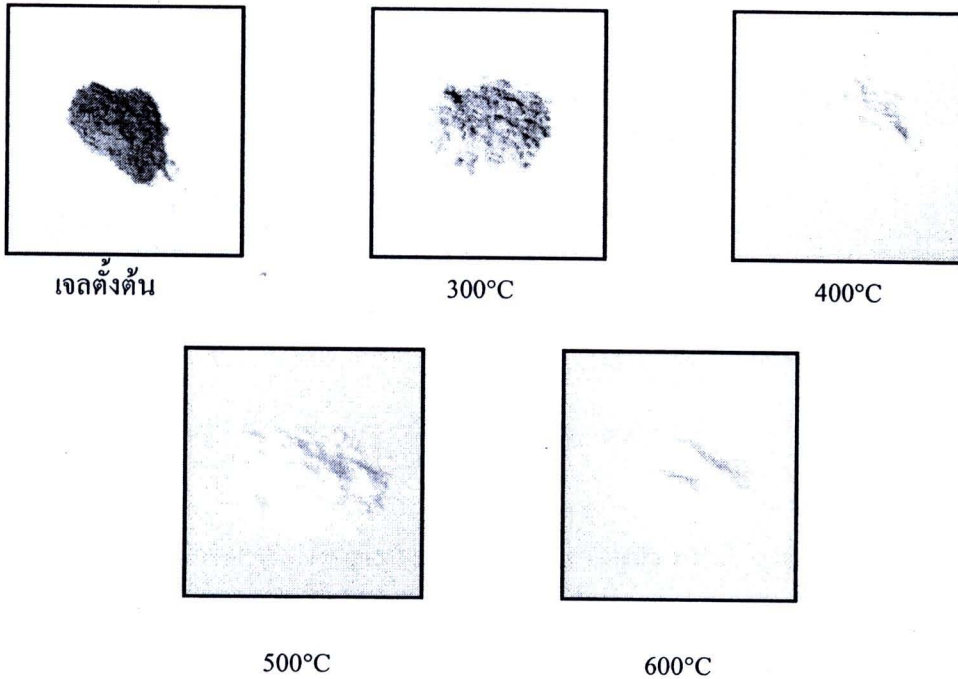


รูปที่4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างอะนาเทซของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน เทียบกับความเข้มข้นของไทเทเนียม

4.2.4 เศษส่วนโดยมวลของรูไทล์

เศษส่วนโดยมวล (Mass fraction; X_R) ของรูไทล์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.2) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากตารางจะเห็นว่าที่ความเข้มข้น 0.05 – 0.15 M ปริมาณการเกิดรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไทเทเนียมเพิ่มขึ้น ส่วนที่ความเข้มข้น 0.2 M ไม่พบการเกิดขึ้นของโครงสร้างแบบรูไทล์เนื่องจาก.....

4.3 ลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้นก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์

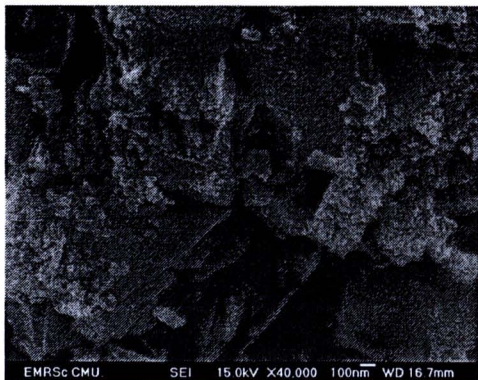


รูปที่ 4.7 รูปแสดงลักษณะทางกายภาพของเจลตั้งต้นของ TiO_2 ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผาแคลไซน์ และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

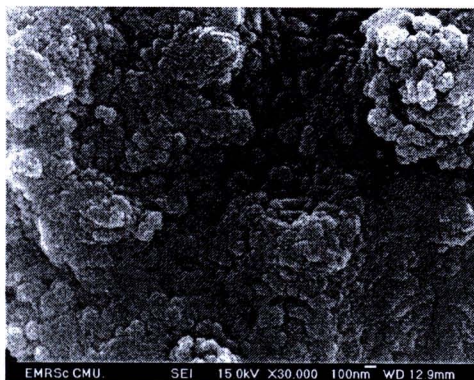
ผงไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีเหลือง โดยการกระจายตัวของผงไทเทเนียมไดออกไซด์จะค่อนข้างสม่ำเสมอแต่บางส่วนเกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกัน ดังรูปที่ 4.1(ก) และเมื่อนำไปผงไทเทเนียมไดออกไซด์เผาไล่สารอินทรีย์ออกจนกลายเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แล้ว ลักษณะของผงที่ได้จะเป็นผงละเอียดสีขาว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



4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



TiO_2 500°C



TiO_2 600°C

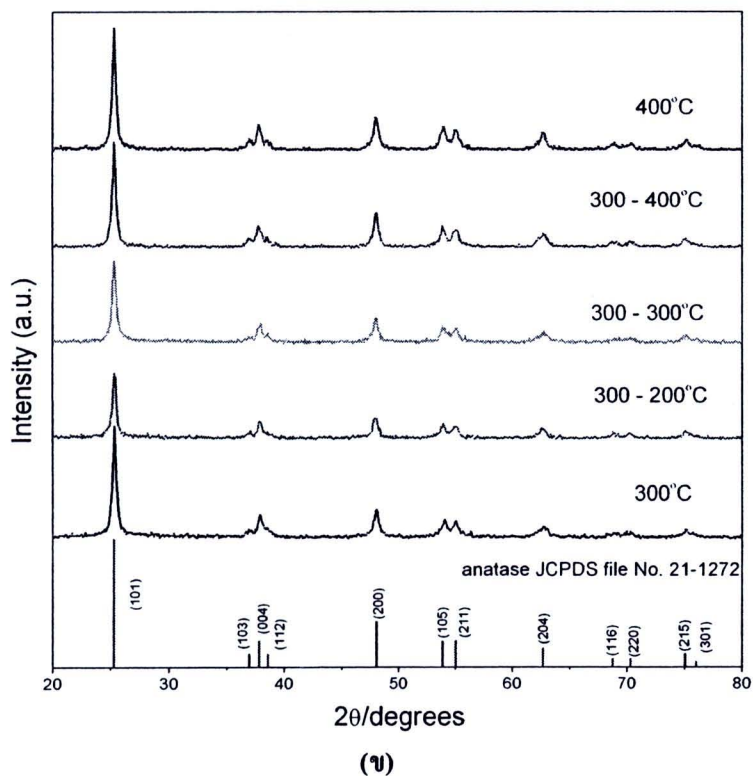
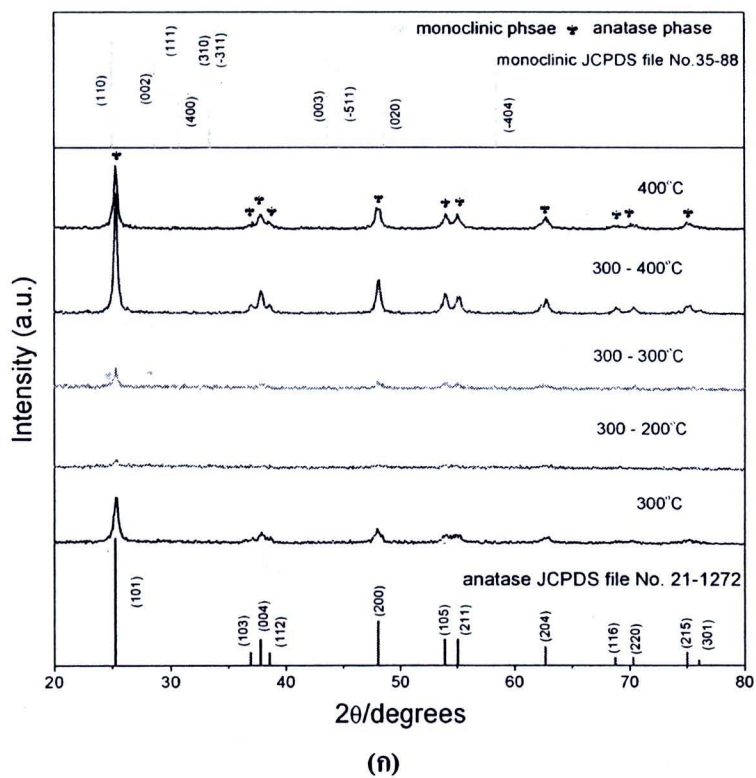
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของผงละเอียด TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 500°C
(ข) 600°C

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 เพื่อให้สารที่ทำการแคลไซน์เหลือลง 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 และความเข้มของพิกหลักที่เกิดจากระนาบ (101) มีค่าน้อยกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เป็น 300°C ($300-300^\circ\text{C}$) พบว่าโครงสร้างหลักของ TiO_2 ยังคงเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพิกที่ 2θ เท่ากับ 24.7° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] แสดงว่ามีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส และความเข้มของพิกหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าเพิ่มขึ้นจากการเผาแคลไซน์แบบ $300-200^\circ\text{C}$ แต่ยังคงน้อยกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C เมื่ออุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มถึง 400°C ($300-400^\circ\text{C}$) พบว่าโครงสร้างแบบโมโนคลินิกหายไปเหลือแต่โครงสร้างแบบอะนาเทสเท่านั้น และความเข้มของพิกหลักมีค่าสูงขึ้นมากกว่าการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน ที่ 300°C และ 400°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์แบบ $300-400^\circ\text{C}$ มีความเป็นผลึกที่สูงกว่า



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

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

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

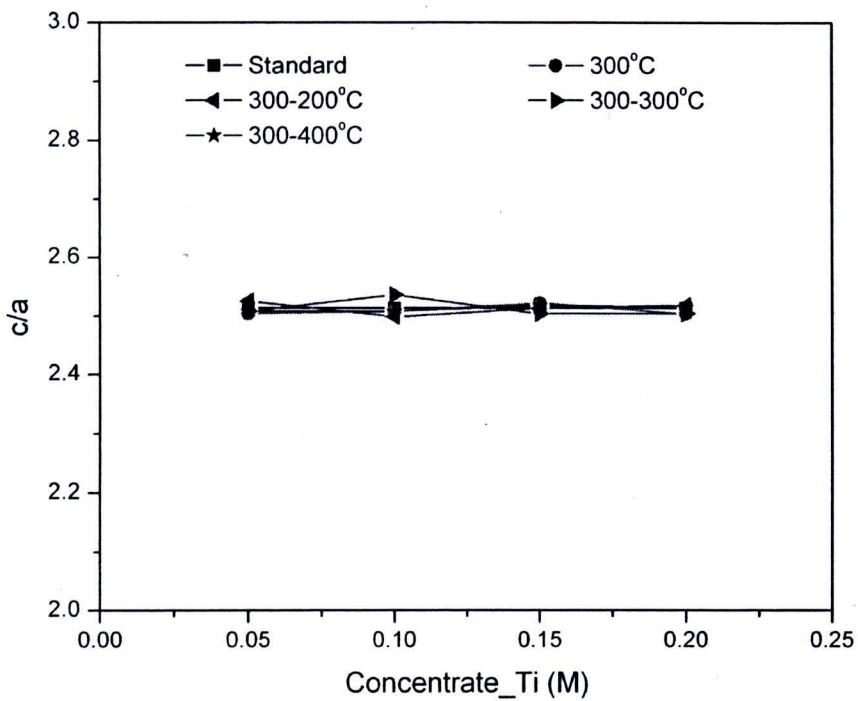
ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.2 โมลาร์ พบว่าการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C และ 300-300°C จะปรากฏฟลักซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] [76-1937] และ [21-1272] ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า TiO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก บรูคไคท์ และอะนาเทสเกิดปนกัน เมื่อพิจารณาความเข้มของฟลักหลักของแต่ละโครงสร้างพบว่า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

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์ผ่านการเผาคัลเซียมแบบ 2 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ti (M)	อุณหภูมิเคลือบ (°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

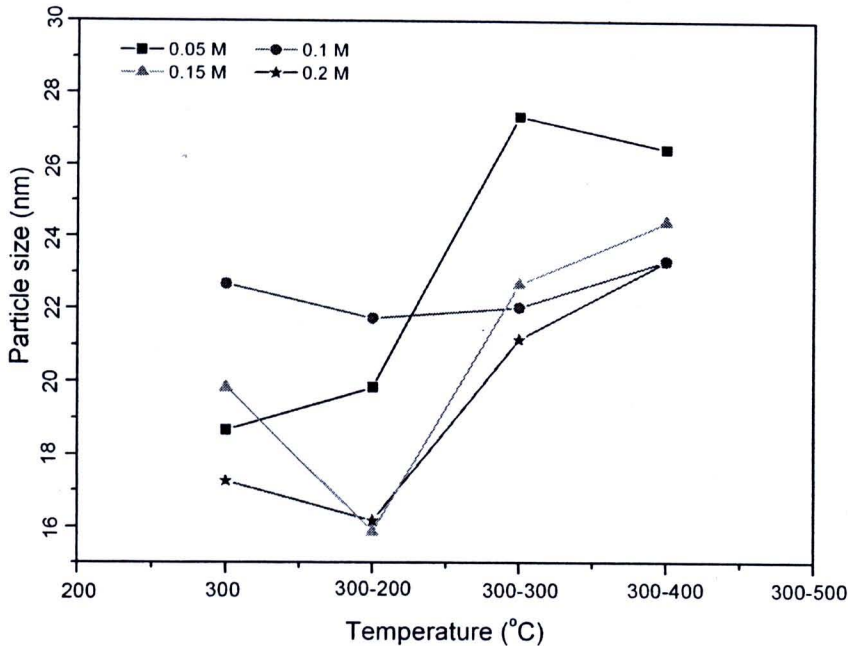
ในการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนพบว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงรีเปา



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 จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการของเชียเลอร์ได้รายงานไว้ในตารางที่ 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 ส่วนหนึ่งจะถูกใช้ในการละลาขอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่ารัศมีวิกฤต ส่งผลให้พลังงานสำหรับการขยายขนาดอนุภาคลดลง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะมีขนาดเพิ่มขึ้นช้ากว่าอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเผาแคลไซน์แบบ 1 ขั้นตอน

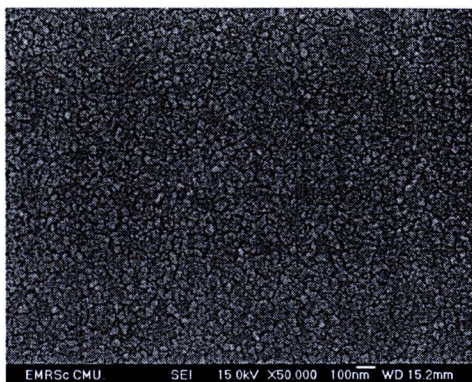
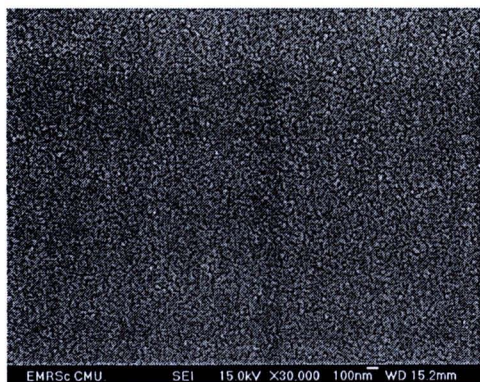
ตารางที่ 4.3 อัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ผ่านการเผาเคลือบด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน และแบบ 2 ขั้นตอน

ความเข้มข้นของ Ti (M)	การเผาเคลือบแบบ 1 ขั้นตอน		การเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน	
	อุณหภูมิเคลือบ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค	อุณหภูมิเคลือบ (°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		
0.15	600	0.0881		
	300	-	300-200	
	400	0.090189921	300-300	0.068015585
	500	0.042052439	300-400	0.017432387
0.2	600	0.066136428		
	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

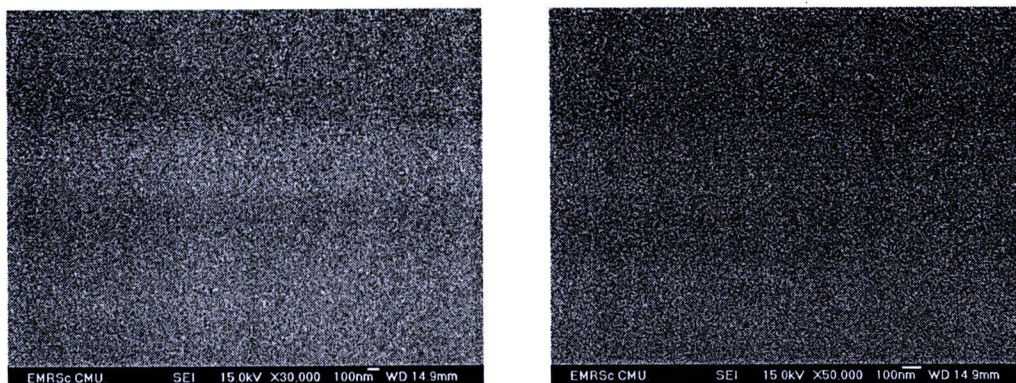


TiO_2 15 ชั้น 500°C

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



4.8.2 ฟิล์มบางของ TiO_2 ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน



TiO_2 15 ชั้น 300-400°C

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

4.9 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง TiO_2 ด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer)

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานแถบช่องว่างของฟิล์มบางที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน และแบบ 2 ขั้นตอน

