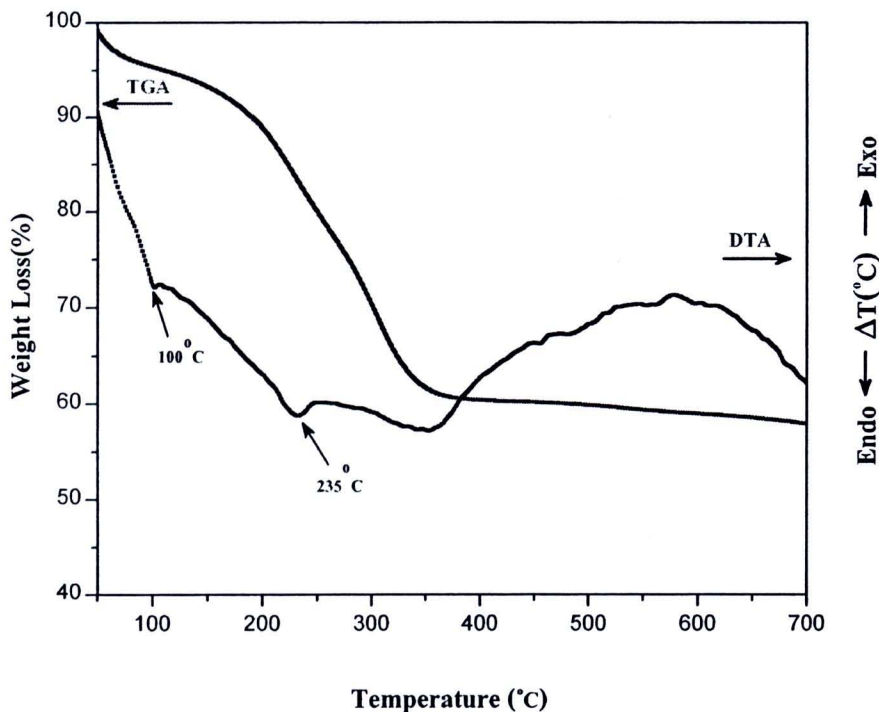


บทที่ 5

ผลการทดลองและอภิปรายผลในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ เจือด้วยโลหะเงิน

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

5.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเจลตั้งต้นของ Ag-TiO_2

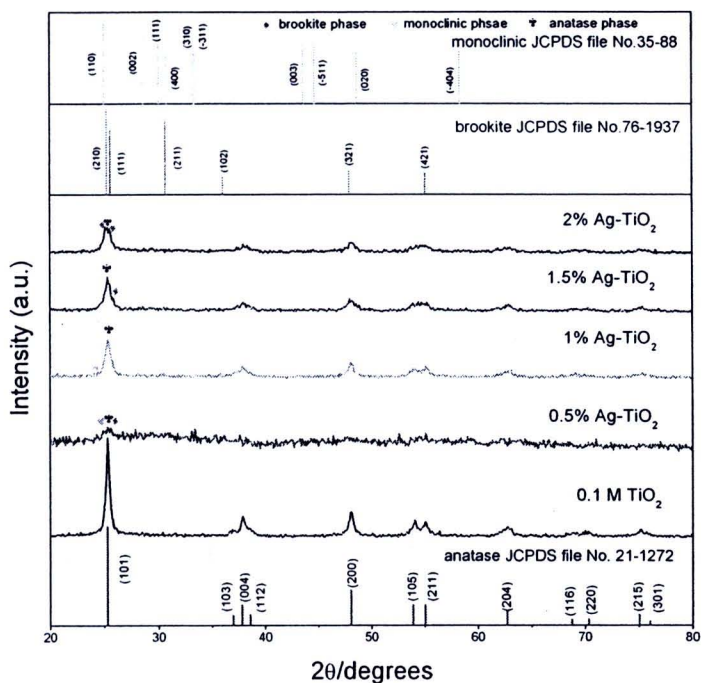


รูปที่ 5.1 แผนภาพ TGA/DTA ของเจลตั้งต้น Ag-TiO_2 ที่เจือโลหะเงิน 1% โดยโมล

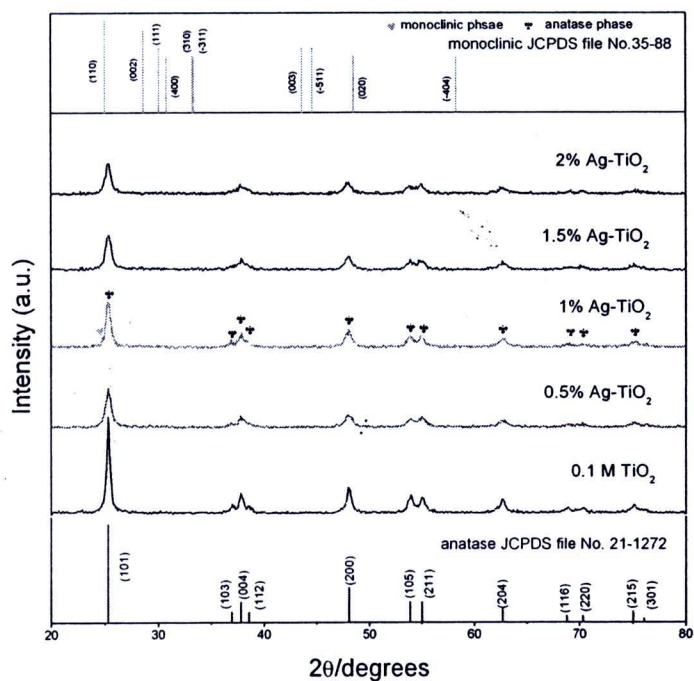
จากรูปที่ 5.1 แสดงแผนภาพการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA/DTA ของเจลตั้งต้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล พบว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเกือบทั้งหมดเหมือนกับ TiO_2 คือมีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิประมาณ 100°C และ 235°C ที่เกิดจากการสูญเสียน้ำและการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ตามลำดับ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

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

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

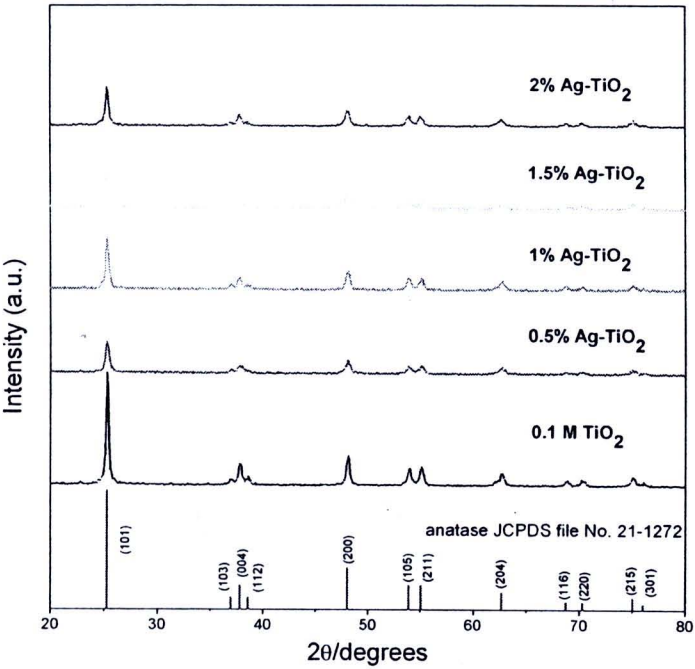


(ก)

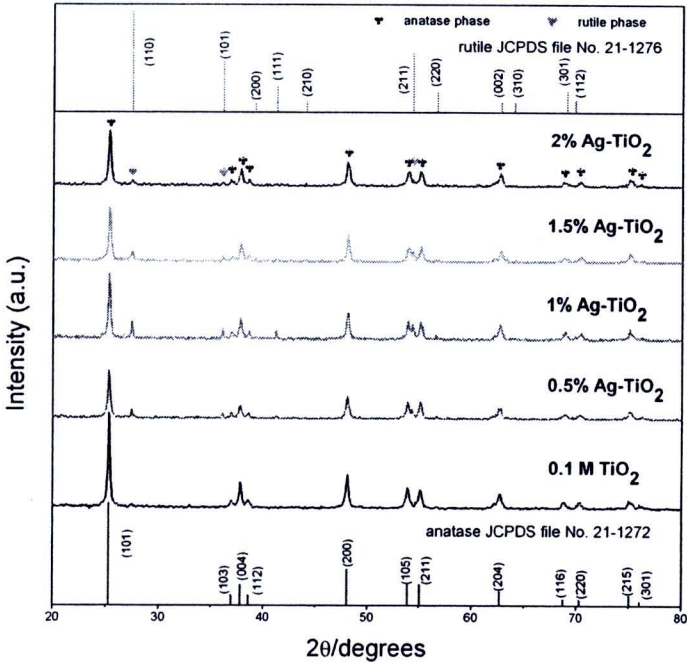


(ข)

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

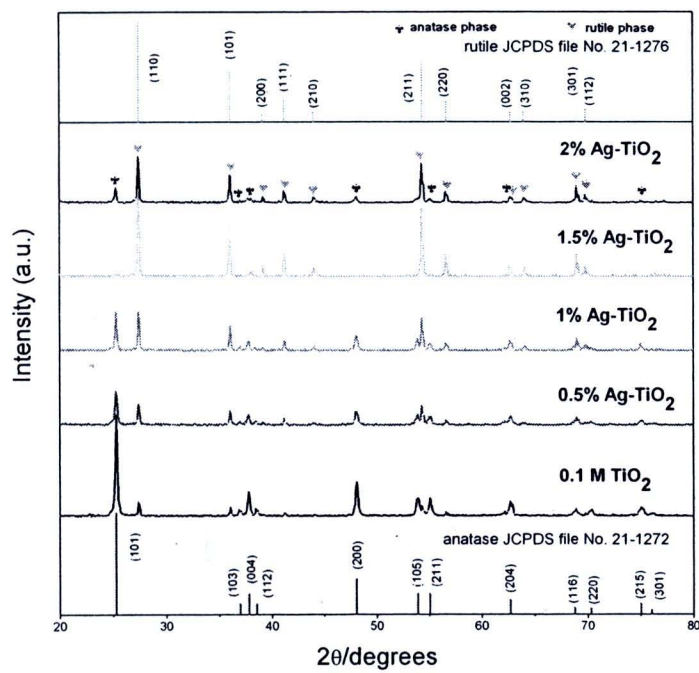


(ก)



(ง)

รูปที่ 5.2 (ต่อ)



(จ)

รูปที่ 5.2 (ต่อ)

จากรูปที่ 5.2 (ก-จ) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด Ag-TiO₂ ที่ได้จากการแคลไซน์เจลดั้งเดิมที่ทำการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 1 1.5 และ 2 โดยโมล ที่ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.1 โมลาร์ ในช่วงอุณหภูมิ 300-600°C

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C พบว่าเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงในเจลดั้งเดิมของ TiO₂ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จะต่างไปจากไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์คือ ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล จะปรากฏพีกหลักที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [35-88] [21-1272] และ [76-1937] แสดงว่า TiO₂ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก อะนาเทส และบรืคไคท์เกิดขึ้นตามลำดับ เมื่อเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 1 โดยโมล พบว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และเมื่อทำการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นอีกเป็นร้อยละ 1.5 และ 2 โดยโมล พบว่าพีกหลักที่ได้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของโครงสร้างแบบอะนาเทสและบรืคไคท์ แสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและบรืคไคท์เกิดปนกัน

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 400°C พบว่า Ag-TiO₂ ที่เจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล มีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและปรากฏพีกที่เกิดจากโมโนคลินิกเกิดขึ้น ส่วน Ag-TiO₂ ที่เจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 1.5 และ 2 โดยโมล จะมีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 500°C พบว่า Ag-TiO₂ ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 550°C พบว่า Ag-TiO_2 ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างหลักเป็นแบบอะนาเทสและเริ่มปรากฏพีกที่ 2θ เท่ากับ 27.45° ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1276] เพิ่มขึ้นมา แสดงว่าเริ่มมีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดขึ้นมา ในขณะที่ TiO_2 ยังไม่ปรากฏพีกหลักของโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเจือโลหะเงินมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มการเกิดรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.5 ถึง 1 โดยโมล จากนั้นจะกลับพบแนวโน้มการเกิดรูไทล์ลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.5 ถึง 2 โดยโมล ซึ่งผลของการเจือโลหะเงินลงใน TiO_2 ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ และผลของปริมาณการเจือโลหะเงินที่มีต่อแนวโน้มการเกิดรูไทล์นั้นจะกล่าวในรายละเอียดในหัวข้อ 5.4

ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600°C พบว่าทั้ง TiO_2 และ Ag-TiO_2 ที่ทุกปริมาณการเจือโลหะเงินมีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสและรูไทล์เกิดปนกัน และปริมาณรูไทล์ของ Ag-TiO_2 ที่เกิดขึ้นจะสูงกว่าปริมาณรูไทล์ของ TiO_2 นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณการเกิดรูไทล์จะสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การเผาแคลไซน์ที่ 550°C และแนวโน้มการเกิดรูไทล์จะต่างกันคือ ปริมาณการเกิดรูไทล์จะสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 1.5 โดยโมล จากนั้นจึงพบแนวโน้มการเกิดรูไทล์ลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นถึง 2 โดยโมล

นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นว่าพีกหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสของ Ag-TiO_2 ในทุกปริมาณการเจือโลหะเงินจะมีความเข้มน้อยกว่าพีกหลักที่ได้จาก TiO_2 บริสุทธิ์ และยังพบว่าพีกหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสของ Ag-TiO_2 มีความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีกมากกว่า TiO_2 แต่ที่ 600°C การเจือโลหะเงินในปริมาณร้อยละ 0.1 และ 0.2 กลับมีค่าน้อยกว่า แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงใน TiO_2 จะมีผลต่อความเป็นผลึกและขนาดอนุภาคของ TiO_2

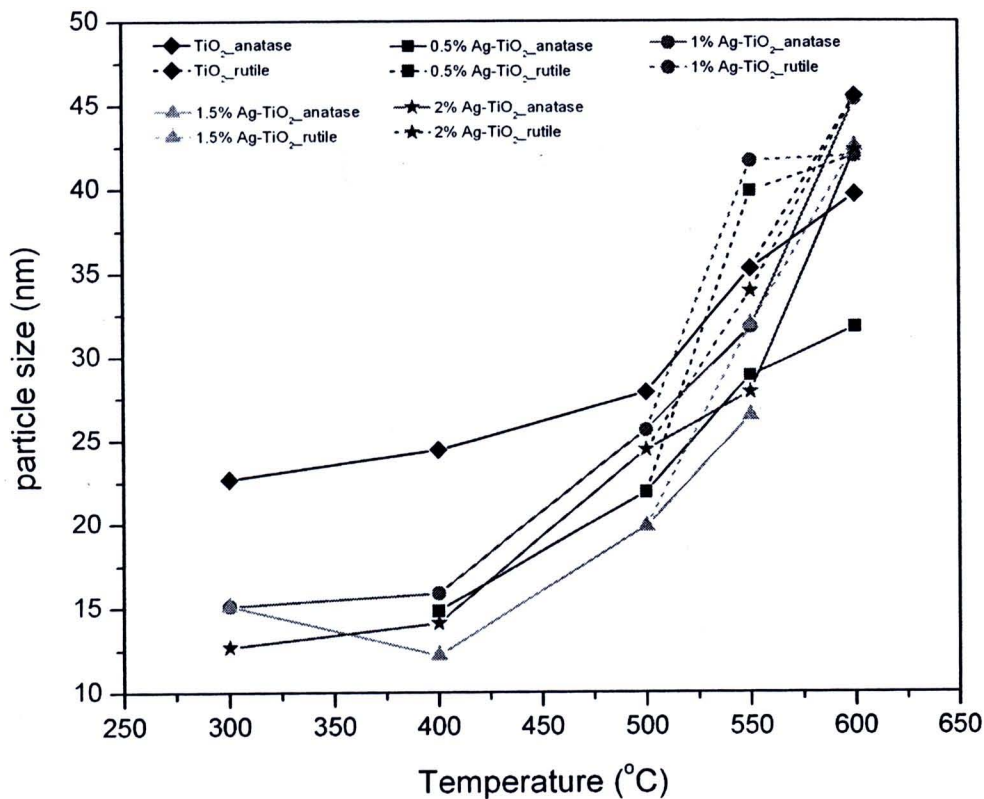
ตารางที่ 5.1 แสดงค่าเศษส่วนโดยมวลของรูไทล์ แลตทิซพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาเคลือบรูปแบบ 1 ขึ้นตอน

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



5.3 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อขนาดอนุภาคของ TiO_2

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



รูปที่ 5.3 แสดงขนาดอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

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

ล้อมรอบจะค่อยๆ เคลื่อนที่ไปยังบริเวณผิวหน้าของเกรน ซึ่งไอออนของโลหะเงินจะไปปรับกวนการแพร่ และการจัดเรียงตัวของไอออน Ti^{4+} และ O^{2-} ที่บริเวณขอบเกรนส่งผลให้การเติบโตของผลึกช้าลงขนาดของผลึกที่จึงมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ไอออนของโลหะเงินยังเคลื่อนที่ต่อไปตามขอบของเกรนไปยังผิวหน้าของผงละเอียด TiO_2 ทำให้ต้องใช้พลังงานในการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเพิ่มขึ้นส่งผลให้แรงขับเคลื่อน (Driving force) สำหรับการเคลื่อนที่ของขอบเกรนเพื่อเพิ่มขนาดเกรนนั่นลดลง ดังนั้นขนาดอนุภาคอะนาเทสของ $Ag-TiO_2$ จึงมีขนาดเล็กกว่าขนาดอะนาเทสของ TiO_2

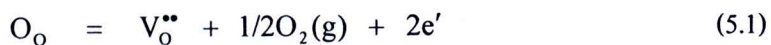
เมื่อพิจารณาถึงอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก $Ag-TiO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ $300^{\circ}C$ ถึง $550^{\circ}C$ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก $300^{\circ}C$ เป็น $400^{\circ}C$ อัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก $Ag-TiO_2$ จะน้อยกว่าอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสที่ได้จาก TiO_2 เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นช่วงอุณหภูมิที่ออกไซด์ของโลหะเงินเกิดการสลายตั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

ที่อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ พบว่าขนาดอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล มีขนาดเล็กกว่าขนาดอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จากการเจือในปริมาณร้อยละ 1 และ 2 โดยโมล อย่างชัดเจน ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจากที่โลหะเงินมักจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนได้ง่าย ดังนั้นเมื่อปริมาณ Ag^+ มากขึ้นการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของโลหะเงินในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ที่มีการใส่พลังงานเข้าไปในระบบมากๆ ก็จะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในการลดการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของโลหะเงินสิ้นสุดลงเร็ว จากรูปที่ 5.3 จะเห็นว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง $600^{\circ}C$ การเจือโลหะเงินในปริมาณน้อยจะมีผลต่อการลดการเติบโตของอนุภาคได้ดีกว่าการเจือโลหะเงินในปริมาณสูง นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินในปริมาณร้อยละ 1 และ 2 มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของอะนาเทสที่ได้จาก TiO_2 ซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากในระบบของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ เหมาะสำหรับการเกิดโครงสร้างแบบรูทล์ ดังนั้นพลังงานที่ให้กับระบบส่วนหนึ่งจะถูกใช้ไปกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นรูทล์ ขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินมีพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดโครงสร้างแบบรูทล์ต่ำกว่า โดยจะเกิดที่อุณหภูมิ $550^{\circ}C$ ดังนั้นเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ พลังงานที่ใส่เข้าไปในระบบจึงมากพอที่จะทำให้เกิดการเพิ่มขนาดอนุภาคได้ จึงมีโอกาสที่จะพบว่าขนาดอนุภาคอะนาเทสที่ได้จากการเจือโลหะเงินลงในไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่าไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

สำหรับขนาดอนุภาคของรูไทล์พบว่าจะมีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาคอะนาทาส เนื่องจาก

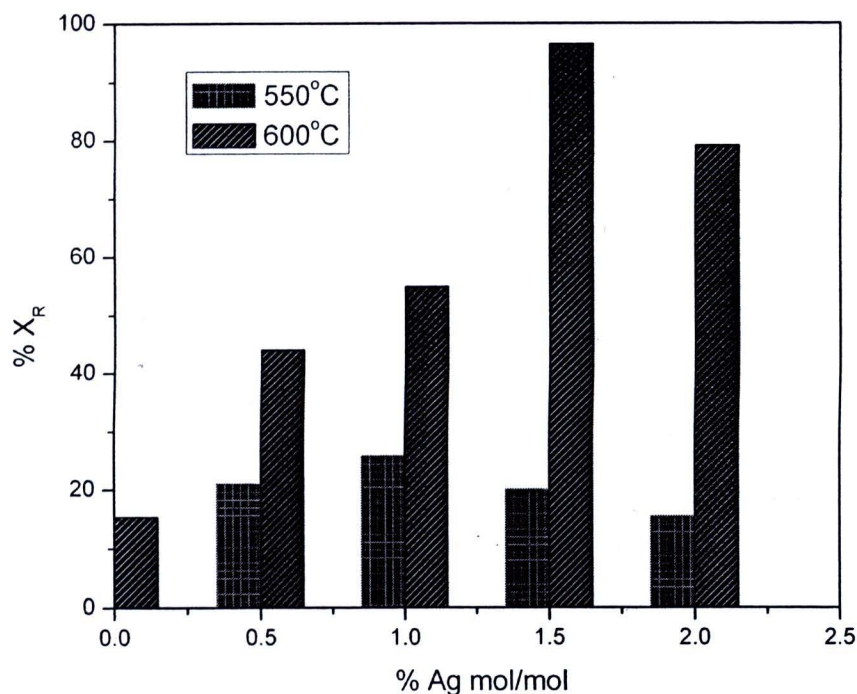
5.4 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ TiO_2

จากรูปที่ 5.4 แสดงร้อยละโดยมวลของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะเงินในปริมาณต่างๆ พบว่าการเจือโลหะเงินลงใน TiO_2 จะมีผลทำให้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาทาสไปเป็นรูไทล์เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของการเจือโลหะเงินทำให้ขนาดอนุภาคอะนาทาส ลดลง จึงส่งผลให้พลังงานโดยรวมที่บริเวณขอบเกรนของผงละเอียด TiO_2 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แรงผลักดันในการเกิดโครงสร้างแบบรูไทล์มากขึ้น และเป็นการกระตุ้นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอะนาทาสไปเป็นรูไทล์ นอกจากนี้การเจือโลหะเงินมีผลต่อการเกิดช่องว่างในผลึกในตำแหน่งออกซิเจน (Oxygen vacancies) เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ag^+ ไม่สามารถเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ TiO_2 ได้ และ Ag^+ มีศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์สูง (Redox potential) เมื่อได้รับพลังงานและ TiO_2 เกิดโฟโตคะตะไลติกรีดักชัน Ag^+ จะถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของ Ag^0 จากนั้นจะเกิดการชดเชยประจุโดยการเกิดช่องว่างในผลึกในตำแหน่งออกซิเจนดังแสดงในสมการที่ 5.1 ซึ่งจะส่งผลให้การแตกพันธะของโครงสร้างอะนาทาสและการเคลื่อนที่ของไอออนเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างแบบรูไทล์เกิดได้ง่ายขึ้น



เมื่อพิจารณาถึงปริมาณการเจือโลหะเงินที่มีต่อแนวโน้มการเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์พบว่า

ที่อุณหภูมิ 550°C แนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 1 โดยโมล เนื่องจากไอออนของโลหะเงิน (Ag^+) ที่กระจายตัวอยู่บริเวณขอบเกรนถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปของโลหะเงินได้ง่าย และเมื่อทำการเจือโลหะเงินลงในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้อนุภาคอะนาทาสมีโอกาสได้รับพลังงานความร้อนได้มากขึ้นเนื่องจากค่าการนำความร้อนที่ดีของโลหะเงิน จึงส่งผลให้การเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาทาสไปเป็นรูไทล์เกิดได้ดีขึ้นเมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินสูงขึ้นจากร้อยละ 0.5 เป็น ร้อยละ 1 โดยโมล แต่เมื่อทำการเจือโลหะเงินเพิ่มสูงขึ้นอีกเป็นร้อยละ 1.5 และ 2 พบว่าแนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์กลับลดลง ซึ่งน่าจะเกิดจากปริมาณการเจือโลหะเงินที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้โอกาสที่โลหะเงินจะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนสูงขึ้นประสิทธิภาพในการส่งผ่านความร้อนของโลหะเงินไปยังอนุภาคอะนาทาสในระบบจึงลดลง แนวโน้มการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์เมื่อปริมาณการเจือโลหะเงินเพิ่มขึ้นจึงมีแนวโน้มที่ลดลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ 550°C การเจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล จะทำให้การเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาทาสไปเป็นรูไทล์เกิดได้มากที่สุด

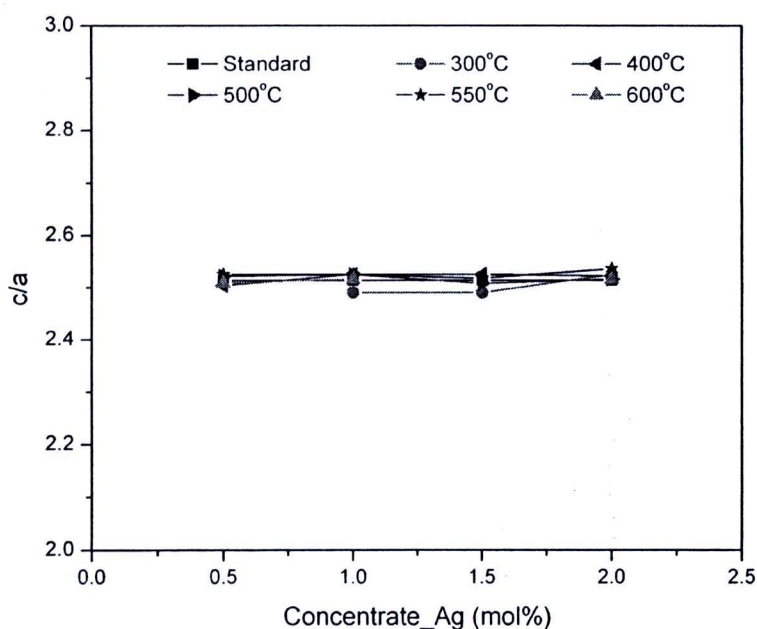


รูปที่ 5.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยมวลของรูไทล์ในผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์กับปริมาณโลหะเงินที่ทำการเจือ

ที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าปริมาณการเจือโลหะเงินที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้มากที่สุดกลับสูงขึ้นเป็นร้อยละ 1.5 โดยโมล เนื่องจากการให้พลังงานกับระบบที่สูงขึ้นจะส่งผลให้โลหะเงินที่ทำการเจือลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 1.5 โดยโมล เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนและมีการขยายขนาดของอนุภาคได้มากกว่าการเจือที่ร้อยละ 1 โดยโมล และเมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคอะนาเทสของการเจือร้อยละ 1.5 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 550°C พบว่ามีขนาดที่เล็กกว่าอนุภาคของการเจือร้อยละ 1 โดยโมล จากผลดังกล่าวทำให้แต่ละอนุภาคอะนาเทสของการเจือร้อยละ 1.5 โดยโมล มีโอกาสที่จะได้รับพลังงานจากการส่งผ่านความร้อนของโลหะเงินได้ดีกว่า การเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูไทล์จึงเกิดได้ดีที่สุด

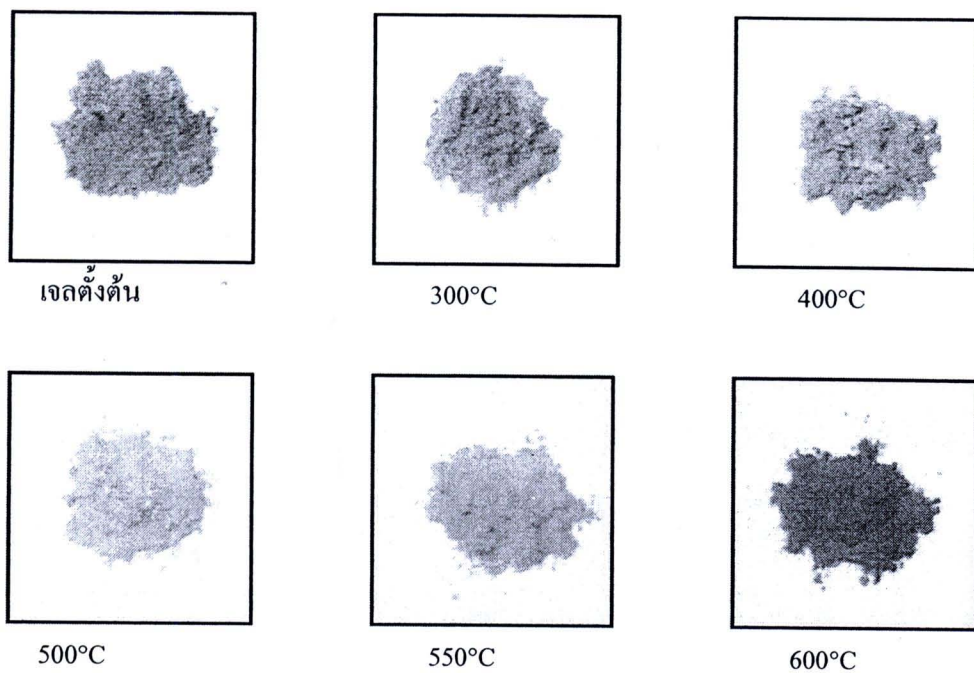
5.5 ผลของการเจือโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ TiO_2

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



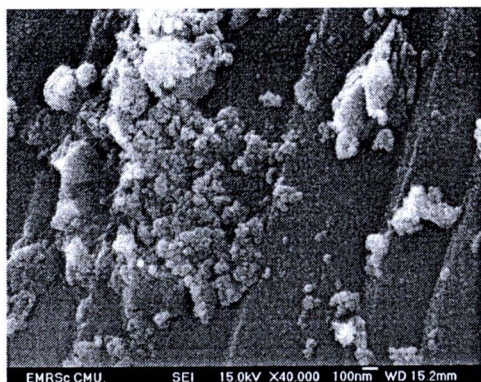
รูปที่ 5.5 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสในผงละเอียด Ag-TiO_2 กับปริมาณการเจือโลหะเงิน

5.6 ลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งต้น Ag-TiO₂ ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์

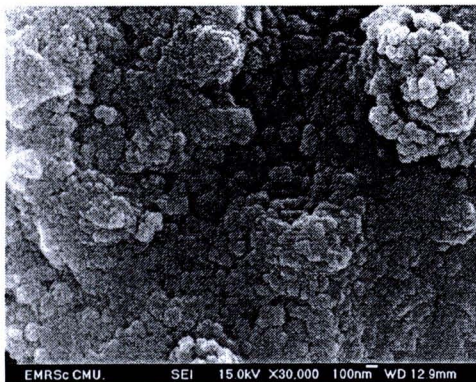


รูปที่ 5.6 รูปแสดงลักษณะทางกายภาพของเจลดั้งต้นของ Ag-TiO₂ ที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

5.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของผงละเอียด Ag-TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



Ag-TiO_2 _600°C



TiO_2 _600°C

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

5.8 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียด Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากผลตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดของ Ag-TiO_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C เป็นอุณหภูมิที่สารเกิดและมีการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้นเช่นเดียวกับ TiO_2 ดังนั้นในกระบวนการเผาแคลไซน์แบบ 2 ขั้นตอน จะใช้สภาวะเงื่อนไขและช่วงอุณหภูมิในแต่ละขั้นตอนที่เหมือนกับการเผาแคลไซน์ TiO_2 จากนั้นนำผงละเอียดของ Ag-TiO_2 ที่ได้มาตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.6

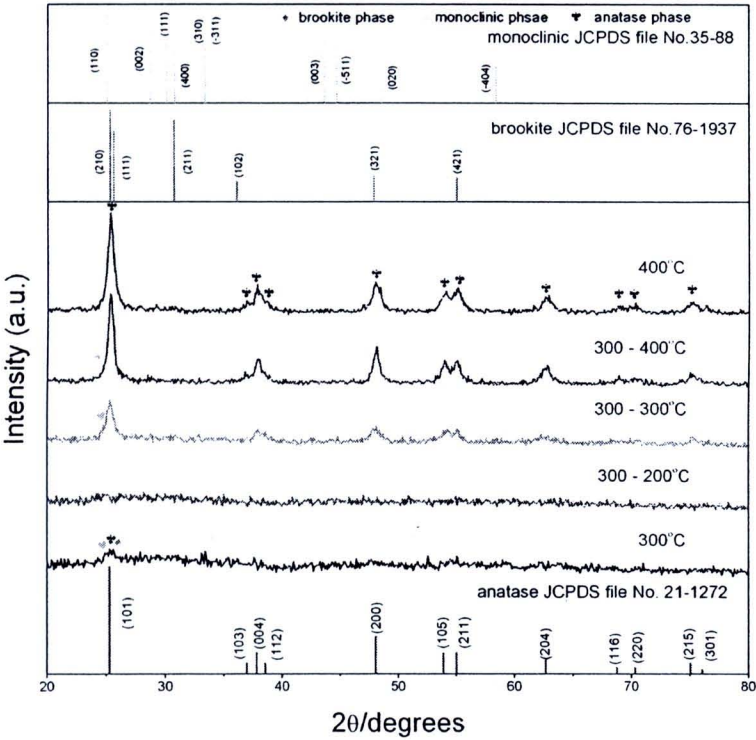
จากรูปที่ 5.6 (ก-ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงละเอียด Ag-TiO_2 ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการเผาแบบ 2 ขั้นตอน พบว่า

ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ $300-200^\circ\text{C}$ จะเห็นว่ายังไม่ปรากฏพิกัดขึ้นแสดงว่าผงละเอียด Ag-TiO_2 ยังอยู่ในรูปอสัณฐาน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น $300-300^\circ\text{C}$ จะปรากฏพิกัดที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข [21-1272] และ [35-88] แสดงว่า TiO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จนถึง $300-400^\circ\text{C}$ พบว่าพิกัดที่เกิดจากโครงสร้างแบบโมโนคลินิกหายไปเหลือแต่พิกัดที่เกิดจากโครงสร้างแบบอะนาเทสเท่านั้น และพบว่าความเข้มของพิกัดหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ในขั้นตอนที่ 2 เพิ่มขึ้น

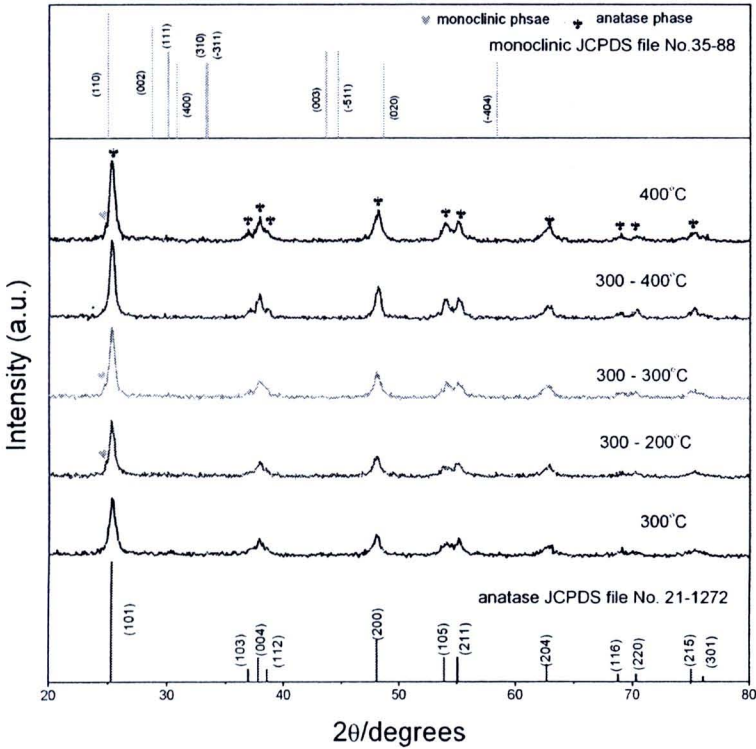
ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 1 โดยโมล เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่ $300-200^\circ\text{C}$ และ $300-300^\circ\text{C}$ พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเกิดปนกับโครงสร้างหลักที่เป็นแบบอะนาเทส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จนถึง $300-400^\circ\text{C}$ พบว่าโครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และความเข้มของพิกัดหลักของโครงสร้างแบบอะนาเทสยังมีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 1.5 โดยโมล พบว่าการเผาแคลไซน์ที่ $300-200^\circ\text{C}$ และ $300-300^\circ\text{C}$ จะมีโครงสร้างแบบรูคโคเกิดปนกับโครงสร้างหลักแบบอะนาเทส และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น $300-400^\circ\text{C}$ โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น

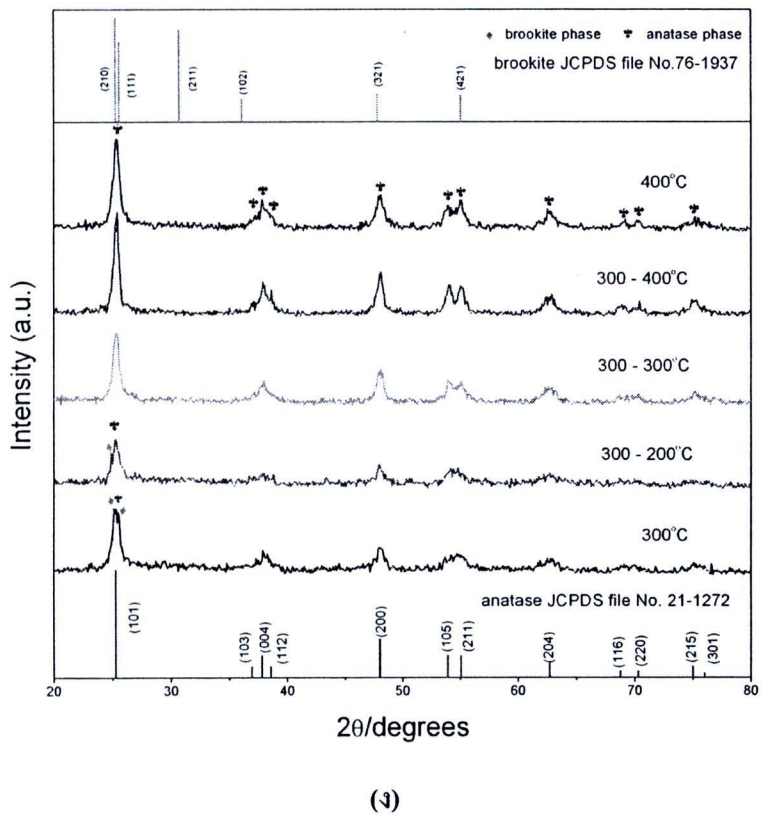
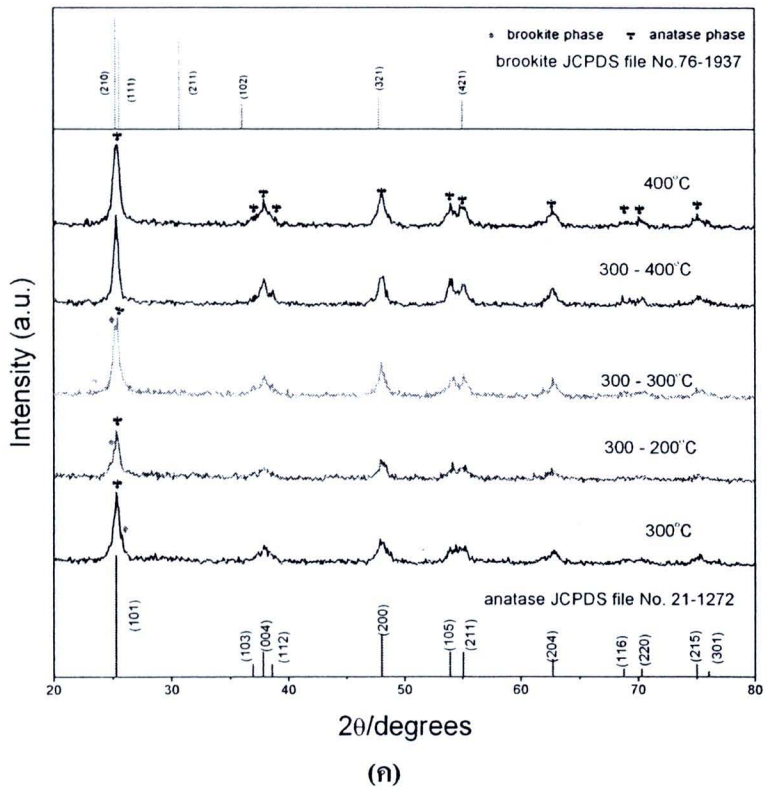
ที่ปริมาณการเจือโลหะเงินร้อยละ 2 โดยโมล พบว่าการเผาแคลไซน์ที่ $300-200^\circ\text{C}$ จะมีโครงสร้างแบบรูคโคเกิดปนกับโครงสร้างหลักแบบอะนาเทส และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น $300-300^\circ\text{C}$ และ $300-400^\circ\text{C}$ โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบอะนาเทสเท่านั้น และมีความเข้มของพิกัดหลักสูงขึ้น



(n)



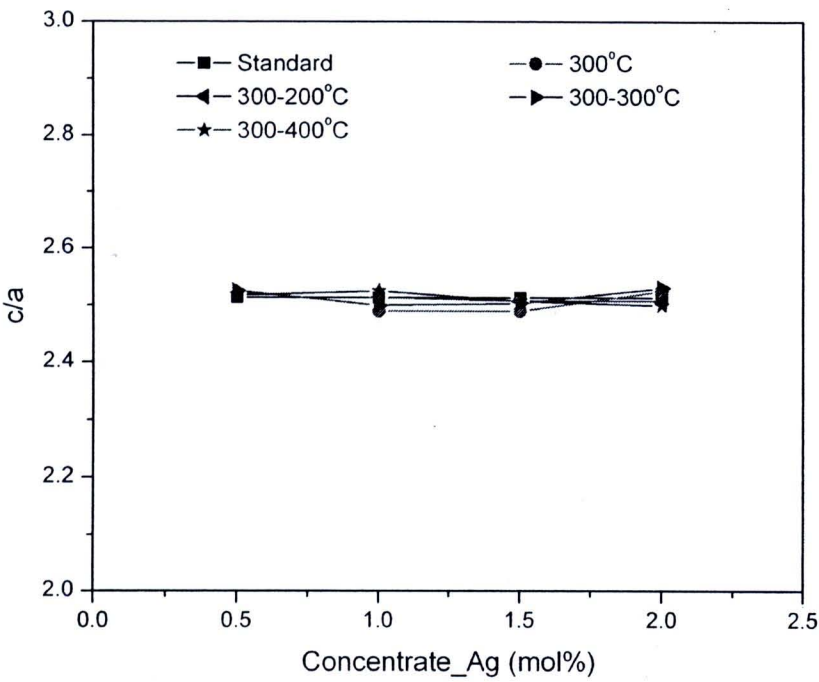
(u)



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

5.9 ผลของวิธีการเผาที่มีต่อโครงสร้างผลึกของ Ag-TiO₂

ในการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอนพบว่าไม่พบการเปลี่ยนแปลงรีเฟอ

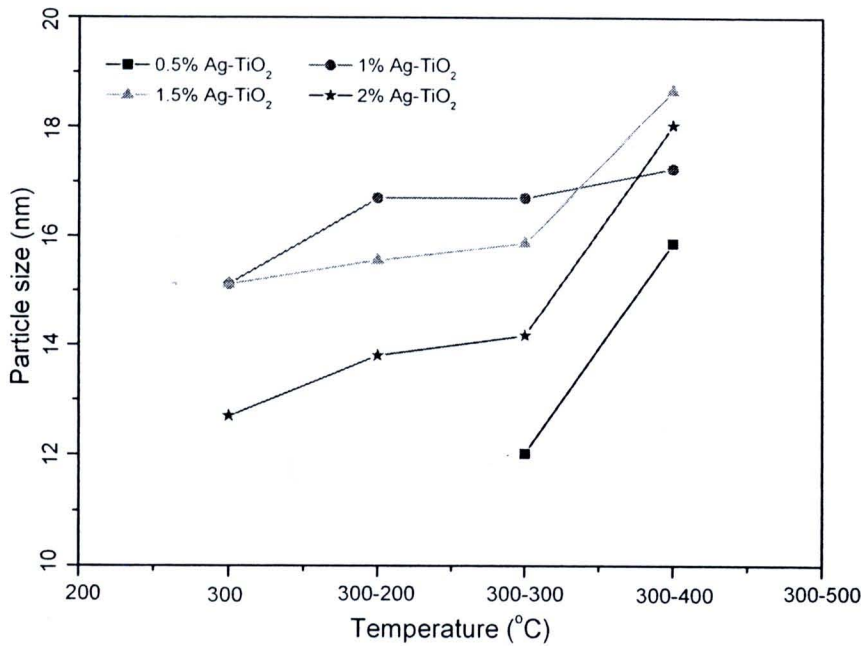


รูปที่ 5.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า c/a ของโครงสร้างอะนาเทสของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน เทียบกับปริมาณการเจือโลหะเงิน

ตารางที่ 5.2 แสดงค่าเสถียรภาพพารามิเตอร์ และขนาดอนุภาคของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน

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

5.10 ผลของวิธีการเผาที่มีต่อขนาดอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO₂



รูปที่ 5.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO₂ กับการเผาเคลือบแบบ 2 ขั้นตอน

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

ส่วนที่การเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล พบว่ามีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคและอัตราการเติบโตที่คล้ายกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ โดยอนุภาคที่ได้จากการเผาเคลือบ

ในขั้นตอนแรก (ที่อุณหภูมิ 300°C) มีขนาดรัศมีของอนุภาคเล็กกว่ารัศมีวิกฤต และเกิดการละลายกลายเป็นของเหลวก่อนที่จะมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นเช่นเดียวกับไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ แต่จะต่างกันที่ระบบของการเจือโลหะเงินร้อยละ 0.5 โดยโมล ยังไม่พบการเกิดนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นในการเผาแคลไซน์ขั้นตอนที่ 2 ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์จะมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นซึ่งสังเกตได้จากผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ผงละเอียดด้วยเทคนิค XRD พบว่าผงละเอียดของ Ag-TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C ไม่ปรากฏฟีกที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบอะนาเทส ส่วนผงละเอียดของไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์แบบ 300-200°C ปรากฏฟีกที่สอดคล้องกับโครงสร้างแบบอะนาเทส ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจากโลหะที่ทำการเจือลงไปสามารถที่จะดูดพลังงานที่ให้กับระบบไว้ได้บางส่วน ทำให้พลังงานที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ได้รับไม่เพียงพอสำหรับการเกิดนิวเคลียสใหม่ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2 สูงขึ้นเป็น 300°C และ 400°C พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทสเกิดขึ้นและการขนาดเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

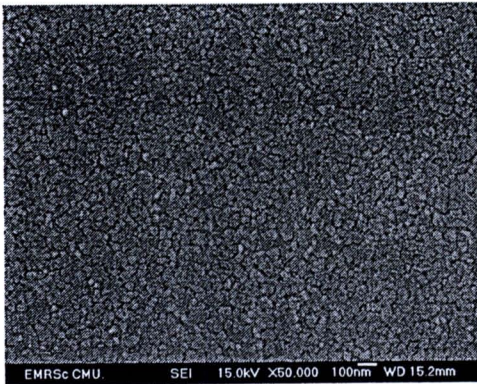


ตารางที่ 5.3 แสดงขนาดและอัตราการเติบโตของอนุภาคอะนาเทสของ Ag-TiO₂ ที่ผ่านการเผาเคลือบด้วยวิธีสเปรย์ 1 ขั้นตอน และแบบ 2 ขั้นตอน

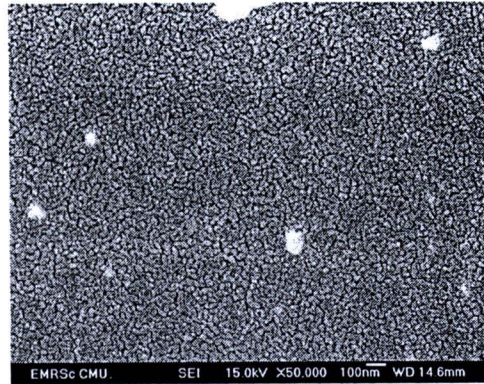
ปริมาณ Ag (mol%)	เผาเคลือบ 1 ขั้นตอน		เผาเคลือบ 2 ขั้นตอน	
	อุณหภูมิเคลือบ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค	อุณหภูมิเคลือบ (°C)	อัตราการเติบโตของอนุภาค
0.5	300	-	300-200	
	400	-	300-300	
	500	0.070574062	300-400	0.038478293
	550	0.139324125		
	600	0.057725572		
1	300	-	300-200	
	400	0.007557597	300-300	0.000006849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

5.11 ผลการตรวจสอบโครงสร้างในระดับจุลภาคของฟิล์มบาง Ag-TiO_2 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

5.11.1 ฟิล์มบางของ Ag-TiO_2 ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 1 ขั้นตอน



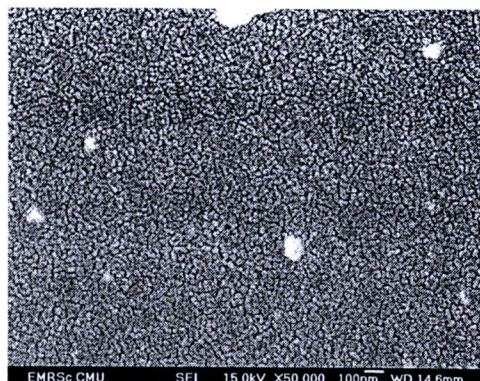
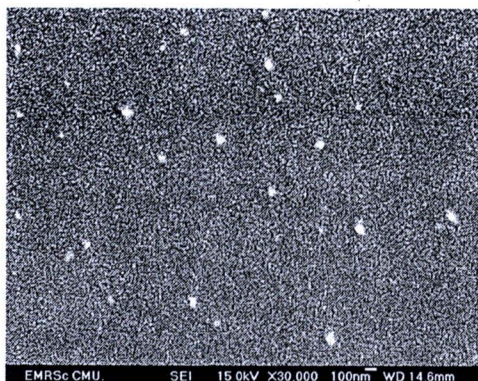
TiO_2 _500°C



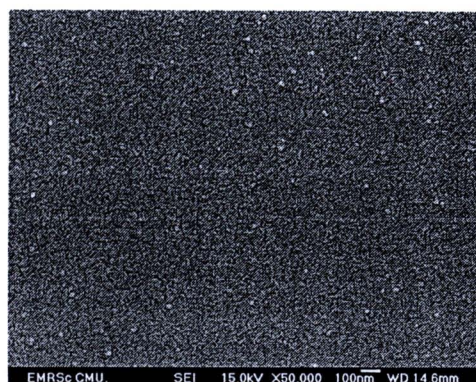
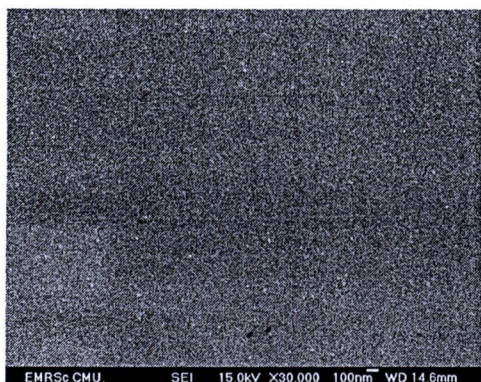
Ag-TiO_2 _500°C

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

5.11.2 फिल्मบางของ Ag-TiO₂ ที่เผาด้วยวิธีการแบบ 2 ขั้นตอน



Ag-TiO₂ 10 ชั้น 500°C



Ag-TiO₂ 10 ชั้น 400-500°C

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