

การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของพิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา

นางสาวอุสุมา นาคนิคม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIA–SILICA PIGMENTS

Miss Usuma Naknikham

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของพิกเมนต์ ไททานีเยน-ซิลิกา
โดย	นางสาวอุสุมา นาคนิคาม
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดมน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริฉวี งามศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัตรา จินาวัดมน์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก่า คະซีมา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.สิทธิสุนทร สุโพธิณะ)

อุสุมา นาคนิคาม: การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของพิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา

(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIA-SILICA PIGMENTS)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์, 109 หน้า

พิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยกระบวนการไฮโดรไลซิสสารแขวนลอยของ $TiCl_3$ -RHA ซิลิกา และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800 องศาเซลเซียส พิกเมนต์สีขาวที่สังเคราะห์ได้ถูกทำให้มีสีโดยการเติมสารให้สี ซึ่งได้แก่ สารประกอบอนินทรีย์ที่เป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันและสีย้อมอินทรีย์ ทำการวัดสีของพิกเมนต์ที่เตรียมได้ตามระบบ CIE $L^*a^*b^*$ และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค เฟสของผลึก พื้นที่ผิวจำเพาะ และการสะท้อนรังสีอินฟราเรดโดยเทคนิค SEM, XRD, EDS, BET และ FT-IR ตามลำดับ พบว่า ซับสเตอร์ที่เป็นซิลิกาสามารถคงความเป็นออสตรูชันของตัวมันเองและเฟสแอนาเทสของไททาเนียไว้ได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 800 องศาเซลเซียส การเติม Fe^{3+} และ Sn^{4+} ส่งเสริมการเกิดรูโหว่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ขณะที่ Co^{2+} ส่งเสริมให้เกิดทั้งรูโหว่และคริสโตบาลไลท์ แต่การเติม Al^{3+} จะหน่วงการเปลี่ยนจากแอนาเทสไปเป็นรูโหว่ หลังจากการทำให้สีย้อมอินทรีย์ (dye) บนพิกเมนต์สีขาวไททาเนีย-ซิลิกา สีย้อมจะเปลี่ยนเป็นสีที่ไม่ละลายน้ำ พิกเมนต์ทั้งหมดแสดงการสะท้อนแสงที่มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงรังสีอินฟราเรด ($500-4,000\text{ cm}^{-1}$) อย่างไรก็ตามพิกเมนต์ทั้งหมดมีการดูดซับรังสีอินฟราเรดเล็กน้อยในช่วง $1,100-1,300\text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากพันธะ Si-O-Si ของซับสเตอร์ซิลิกา

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา..2551.....

4972585623: MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: TITANIA-SILICA PIGMENT/ INORGANIC PIGMENT/ RICE HUSK ASH

USUMA NAKNIKHAM: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIA-SILICA PIGMENTS. ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D.,
109 pp.

Titania-silica pigments were synthesized via hydrolysis of TiCl_3 -RHA SiO_2 suspensions and calcined at 400 and 800°C. The white pigments were colored by addition of inorganic compounds such as transition metal oxides and organic dye as chromophores. The colors of the obtained pigments were measured according to CIE $L^*a^*b^*$ system and their morphology, crystal phase, specific surface area and infrared ray reflectance were investigated by SEM, XRD, EDS, BET and FT-IR, respectively. It was found that the SiO_2 substrate could retain both its own amorphous phase and the anatase phase of TiO_2 up to 800°C. Addition of Fe^{3+} and Sn^{4+} promoted the formation of rutile at 800°C whilst the addition of Co^{2+} promoted both the formation of rutile and cristobalite. On the contrary, the addition of Al^{3+} prolonged the transformation of anatase to rutile. After fixation of an organic dye onto the TiO_2 - SiO_2 white pigment, the dye became insoluble. All the pigments showed over 90% reflectance in the IR range (500-4,000 cm^{-1}). However, there was a small infrared ray absorption band at 1,100-1,300 cm^{-1} due to Si-O-Si stretching of the SiO_2 substrate.

Department:.....Materials Science..... Student's Signature:.....

Field of Study:.....Ceramic Technology... Advisor's Signature:.....

Academic Year:...2008.....

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 อินเทอร์เฟียเรนซ์พิกเมนต์ (Interference Pigment).....	3
2.1.1 การเกิดสีแทรกสอด (Interference Color).....	5
2.1.2 การสังเคราะห์ Interference Pigment.....	9
2.2 สีและการวัดสี.....	13
2.2.1 สี.....	13
2.2.2 การวัดสี.....	15
2.3 แกลบและซิลิกาจากแกลบ.....	22
2.4 ไททานีเยียม.....	25
2.5 ผลงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์พิกเมนต์ไททานีเยียม-ซิลิกา.....	27
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	34
3.1 สารเคมีและวัสดุดิบ.....	34
3.1.1 สารเคมี.....	34
3.1.2 วัสดุดิบ.....	35
3.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของแก้วแกลบและไททานีเยียมที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$	35
3.2.1 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของแก้วแกลบ.....	35
3.2.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของไททานีเยียมที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$	35

3.3 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา.....	37
3.3.1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีต่างๆ.....	37
3.1.1.1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	37
3.1.1.2 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	38
3.1.1.3 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีเขียว ($\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	40
3.1.1.4 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน ($\text{dye}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	41
3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติเฉพาะของฟิสิกเมนต์.....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	47
4.1 สมบัติพื้นฐานของแก้วเคลือบและไททาเนียที่สังเคราะห์จาก TiCl_3	47
4.1.1 สมบัติพื้นฐานของแก้วเคลือบ.....	47
4.1.2 สมบัติพื้นฐานของไททาเนียที่สังเคราะห์จาก TiCl_3	49
4.1.2.1 การไฮโดรไลซิสของ TiCl_3	49
4.1.2.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงไททาเนีย.....	51
4.2 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์.....	53
4.2.1 สรุปลักษณะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์.....	53
4.2.1.1 ฟิสิกเมนต์สีขาว ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	53
4.2.1.2 ฟิสิกเมนต์สีแดง ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	54
4.2.1.3 ฟิสิกเมนต์สีเขียว ($\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	55
4.2.1.4 ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน ($\text{dye}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).....	55
4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์.....	58
4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะฐานวิทยาของชั้นไททาเนียที่เคลือบบนซิลิกาด้วย SEM, EDS และ TEM.....	58
4.2.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิสิกเมนต์ด้วย XRD.....	64
4.2.2.3 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิสิกเมนต์ด้วย BET.....	68
4.2.2.4 ผลการศึกษาพันธะทางเคมีของฟิสิกเมนต์ด้วยเครื่อง FT-IR.....	69
4.2.2.5 ผลการศึกษาประจุลัพท์ที่ผิวอนุภาคด้วยเครื่อง Zetasizer.....	71
4.2.2.6 ผลการศึกษาสีของฟิสิกเมนต์ในระบบ CIE $L^*a^*b^*$	72
4.2.2.7 ผลการศึกษาค่าการสะท้อนแสงของฟิสิกเมนต์.....	74
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	81

	๕
	หน้า
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	83
ภาคผนวก.....	88
ภาคผนวก ก.....	89
ภาคผนวก ข.....	90
ภาคผนวก ค.....	104
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	109

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	ดัชนีหักเหของวัสดุ..... 8
ตารางที่ 2.2	Isoelectric point (IEP) ปกติของออกไซด์บางชนิด..... 12
ตารางที่ 2.3	องค์ประกอบและโครงสร้างของไททาเนีย..... 26
ตารางที่ 2.4	เปรียบเทียบขนาดอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค (S.T.D.) และสัญญาณ วิทยาของตัวอย่าง..... 29
ตารางที่ 3.1	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว..... 38
ตารางที่ 3.2	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง..... 39
ตารางที่ 3.3	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีเขียว..... 40
ตารางที่ 3.4	ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน..... 41
ตารางที่ 4.1	สมบัติทางกายภาพของแก้วเคลือบ..... 48
ตารางที่ 4.2	ผล XRF ขององค์ประกอบทางเคมีของแก้วเคลือบหลังจากล้างด้วยกรด HCl และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง..... 48
ตารางที่ 4.3	สมบัติทางกายภาพของไททาเนียที่สังเคราะห์จาก TiCl ₃ โดยการไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH และอุณหภูมิในการเผา เคลือบต่างกัน..... 50
ตารางที่ 4.4	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (k) ของผงไททาเนียที่ถูก ไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เทียบกับ ST-01 และ P-25..... 53
ตารางที่ 4.5	พื้นที่ผิวจำเพาะของฟิสิกเมนต์สีต่างๆ..... 69
ตารางที่ 4.6	ผล CIE L*a*b* ของฟิล์มที่เตรียมจากฟิสิกเมนต์สีต่างๆ โดยวัดในระบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX)..... 73

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1 ตัวอย่างการนำ interference pigment มาใช้งาน.....	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพิกเมนต์ ก) substrate free pigment ข) substrate base-pigment.....	4
รูปที่ 2.3 การ reflection, refraction และ transmittion ของแสงผ่านแก้ว.....	5
รูปที่ 2.4 สมบัติทางแสงของ ก) พิกเมนต์ชนิดดูดกลืนแสง ข) พิกเมนต์โลหะ ค) มุกธรรมชาติ และ ง) พิกเมนต์มุก.....	6
รูปที่ 2.5 ลำแสงที่ตกกระทบ L_1 จากตัวกลางทางแสงที่มีค่าดัชนีหักเห n_1 ผ่านฟิล์มบางที่มีความหนา d ที่มีค่าดัชนีหักเห n_2 , L_1' และ L_2' เป็นการสะท้อนจาก phase boundary P_1 และ P_2 , L_3 แสดงการกระเจิงของแสงที่ถูกส่งผ่าน.....	7
รูปที่ 2.6 สีแทรกสอดที่เกิดในพิกเมนต์ไททาเนีย-ไมกา.....	8
รูปที่ 2.7 ก) โครงสร้างของพิกเมนต์ไททาเนีย-ไมกา ข) การแยกออกของลำแสงในระบบ 3 ชั้น (tree-layer system) โดยการสะท้อนเชิงซ้อนเกิดที่รอยต่อต่างๆ.	9
รูปที่ 2.8 การเกิดประจุที่ผิวของอนุภาคซิลิกาโดยการดูดซับไอออนจากสารละลายกรดหรือด่าง.....	10
รูปที่ 2.9 แถบสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	14
รูปที่ 2.10 แสงที่กระทำกับผิวของวัตถุ.....	14
รูปที่ 2.11 การสะท้อนแสงของวัสดุสีต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร.....	16
รูปที่ 2.12 สีที่เกิดขึ้นใน CIE $L^*a^*b^*$ Color Space.....	17
รูปที่ 2.13 ตำแหน่ง 2° - 10° ของผู้สังเกตการณ์บนโพเวีย.....	18
รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ของ 2° กับ 10°	19
รูปที่ 2.15 กราฟแสดงการตอบสนองของผู้สังเกตการณ์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของแสง.	19
รูปที่ 2.16 การวัดสีในระบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $0^\circ/45^\circ$	20
รูปที่ 2.17 การวัดสีแบบ Diffuse/ 8°	21
รูปที่ 2.18 การวัดตัวอย่างแบบ specular included mode และ specular excluded mode.....	21

รูปที่ 2.19	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) แกลบ ข) ภาพตัดขวาง ค) ผิวด้านนอก ง) ผิวด้านใน และ จ) โครงสร้างที่มีรูพรุน จำนวนมาก.....	23
รูปที่ 2.20	การเปลี่ยนเฟสของซิลิกา.....	24
รูปที่ 2.21	ลักษณะผลึกของไททาเนีย.....	25
รูปที่ 2.22	แสดงความแตกต่างของค่า Zeta potential กับค่า pH ของอนุภาคซิลิกา peptized titania และซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วยไททาเนีย.....	27
รูปที่ 2.23	ภาพ SEM ของซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วยไททาเนียที่ค่า pH ต่างๆ.....	28
รูปที่ 2.24	ภาพ SEM ของไททาเนียที่เคลือบบนอนุภาคซิลิกา ก) Sample 1 ข) Sample 2 ค) Sample 3 และ ง) Sample 4.....	29
รูปที่ 2.25	ผล FT-IR ของตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่าง.....	30
รูปที่ 2.26	ภาพ SEM ของ ก) อนุภาคซิลิกา ข), ค), ง), จ) และ ฉ) อนุภาค $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ที่ pH 2, 3, 4, 5 และ 6 ที่ถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	31
รูปที่ 2.27	กลไกการเกิด $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ที่ค่า pH ต่างๆ.....	31
รูปที่ 2.28	สัดส่วนความสัมพันธ์ของแอนาเทส บรูไคต์ และรูไทล์ตามค่า pH ที่ได้จาก $\text{TiCl}_3 = 0.15 \text{ mol/L}$ ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	32
รูปที่ 2.29	ภาพ TEM ก), ค) และภาพ HRTEM ข), ง) ของไททาเนียที่ pH ต่างๆ.....	33
รูปที่ 3.1	โครงสร้างของ Procion Blue CX-R 200.....	34
รูปที่ 3.2	แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีขาว.....	43
รูปที่ 3.3	แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีแดง.....	44
รูปที่ 3.4	แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีเขียว.....	45
รูปที่ 3.5	แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีน้ำเงิน.....	46
รูปที่ 4.1	ภาพจากกล้อง SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของแกลบหลังการล้าง ก) ผิว ด้านนอก ข) ผิวด้านใน ค) และ ง) แกลบที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C (ถ้าแกลบ, RHA).....	47
รูปที่ 4.2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Mastersizer แสดงการกระจายตัวของถ้าแกลบ	49

รูปที่ 4.3	ผล SEM ของไททาเนียที่ถูกไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก) ไททาเนียที่ถูกอบแห้ง ข) ไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C และ ค) ไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่ 800°C.....	51
รูปที่ 4.4	ผลการย่อยสลายสีย้อมของผงไททาเนียที่ถูกไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก) Drimarene Red X-6BN (สีย้อมประจุลบ) และ ข) Methylene Blue (สีย้อมประจุบวก).....	52
รูปที่ 4.5	พิกเมนต์สีแดงที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ.....	56
รูปที่ 4.6	พิกเมนต์สีเขียวที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ.....	57
รูปที่ 4.7	พิกเมนต์สีน้ำเงินที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ.....	58
รูปที่ 4.8	ภาพ SEM และ EDS ของพิกเมนต์.....	60
รูปที่ 4.9	พิกเมนต์ที่เลือกเพื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงสี.....	62
รูปที่ 4.10	ผล TEM แสดงลักษณะการเคลือบของไททาเนียของพิกเมนต์ W9-800.....	63
รูปที่ 4.11	ผล TEM ระบุขนาดผลึกของไททาเนียในพิกเมนต์ W9-800.....	64
รูปที่ 4.12	โครงสร้างผลึกของ W9 หลังการอบแห้งที่ 60°C (W9-0) และการเผาแคลไซน์ที่ 400 และ 800°C (W9-400 และ W9-800).....	65
รูปที่ 4.13	โครงสร้างผลึกของ R5 และ R9 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่ 800°C (R5-800 และ R9-800).....	65
รูปที่ 4.14	โครงสร้างผลึกของ G4, G6 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่ 400°C (G4-400 และ G8-800) และ G5, G7 และ G9 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่ 800°C (G5-800, G7-800 และ G9-800) ตามลำดับ.....	67
รูปที่ 4.15	โครงสร้างผลึกของ B7 เทียบกับ W9 หลังการอบแห้งที่ 60°C.....	68
รูปที่ 4.16	ผล FT-IR แสดงพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในพิกเมนต์.....	70
รูปที่ 4.17	ค่าศักย์ซีตาของเก้าแถบ (RHA) ไททาเนียที่สังเคราะห์โดยใช้ภาวะในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับ W12 หลังการเผาแคลไซน์ที่ 400°C และ W9-400 ที่ค่า pH ต่างๆ.....	71
รูปที่ 4.18	เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม W9-400 และ W9-800.....	75

รูปที่ 4.19	เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม R5-800 และ R9-800.....	76
รูปที่ 4.20	เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม ก) G4-400 และG6-400 ข) G5-800, G7-800 และ G9-800.....	77
รูปที่ 4.21	เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม B7.....	78
รูปที่ 4.22	เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) ในช่วงเลขคลื่น 500-4000 cm ⁻¹ ของพิกเมนต์ (ATR-FTIR).....	80

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน พิกเมนต์ (pigment) เข้ามามีส่วนสำคัญในชีวิตประจำวันของมนุษย์ในด้านต่างๆ เช่น เป็นส่วนผสมในอาหาร ยารักษาโรค เครื่องสำอาง หมึกพิมพ์ สีเคลือบรถยนต์ และสิ่งของเครื่องใช้ต่างๆ มากมาย และพิกเมนต์ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบันนี้ คือ พิกเมนต์ในระบบไททาเนีย (TiO_2) ซึ่งเป็นพิกเมนต์ที่เกิดจากการเคลือบฟิล์มบางของไททาเนียลงบนชั้นสเตรตที่มีลักษณะเป็นแผ่น เช่น ไมกา ซิลิกา อะลูมินา [1, 2] เป็นต้น โดยเฉพาะพิกเมนต์ที่ใช้ไมกาเป็นชั้นสเตรตนั้นมีข้อดีหลายอย่าง ได้แก่ มีสมบัติทางเคมีที่ดี คือสามารถทนความแตกต่างของตัวกลาง มีความเสถียรถึง 800°C โดยไม่เกิดการเผาไหม้และไม่เกิดการติดไฟ ไม่นำไฟฟ้า และไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ [3] และนอกจากนี้ยังเป็นสีแทรกสอด (interference color) อีกด้วย

การเตรียมพิกเมนต์ที่มีการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ลงบนชั้นสเตรตนั้น สามารถเตรียมได้ 2 วิธีหลักๆ คือ (1) ฟิล์มอนินทรีย์ที่ได้โดยการตกผลึกจากเฟสที่เป็นแก๊ส ได้แก่ การเคลือบด้วยไอทางเคมี (CVD) และการเคลือบด้วยไอทางกายภาพ (PVD) และ (2) ฟิล์มอนินทรีย์ที่ได้โดยการตกตะกอนจากเฟสที่เป็นของเหลว ได้แก่ การตกตะกอนจากสารละลาย [4, 5] แต่การใช้วิธีที่ 2 เป็นวิธีที่สะดวก ปลอดภัย และเสียค่าใช้จ่ายต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกการเตรียมพิกเมนต์โดยใช้วิธีการตกตะกอนไททาเนียลงบนแก้วเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจากแก้วเคลือบมีลักษณะเป็นแผ่นและมีรูพรุนขนาดเล็ก นอกจากนี้แล้วยังเป็นการนำเอาแก้วเคลือบและแก้วเคลือบที่เหลือทิ้งเป็นปริมาณมากมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากยิ่งขึ้น

แก้วเคลือบที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มของไททาเนีย โดยวิธีการตกตะกอนจากสารละลาย คาดว่าจะทำให้เกิดเป็นพิกเมนต์ และมีสมบัติเป็นโฟโตคะตะลิสต์ ได้เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เคลือบบนชั้นสเตรต ที่ควบคุมให้มีความหนาในระดับนาโน เกิดจากการที่อนุภาคขนาดนาโนของไททาเนียตกตะกอนลงบนชั้นสเตรต และเป็นที่ทราบกันดีว่าไททาเนียที่มีอนุภาคขนาดนาโนที่อยู่ในรูปของแอนาเทสจะมีสมบัติเป็นโฟโตคะตะลิสต์ สามารถนำมาใช้ในการบำบัดสิ่งแวดล้อม การทำไร่เชื้อ และการกำจัดกลิ่น [6] ในภาวะปกติการเปลี่ยนเฟสของผงไททาเนียจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 700°C แต่ถ้าเป็นฟิล์มของไททาเนียที่ตกตะกอนลงบนไมกา แผ่นอะลูมินา หรือแผ่นซิลิกา จะเกิดการหน่วงการเปลี่ยนแปลงเฟสจนถึงอุณหภูมิ $1,150^\circ\text{C}$ [7]

งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาถึงการเตรียมพิกเมนต์สีต่างๆ ในระบบไททาเนีย-ซิลิกา โดยใช้วิธีการไฮโดรไลซิส ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีที่ 2 โดยทำการตกตะกอนไททาเนียจากสารละลาย $TiCl_3$ พร้อมทั้งศึกษาสมบัติของสี องค์ประกอบเฟส และโครงสร้างจุลภาคของพิกเมนต์ที่ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์พิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา โดยใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบเป็นซับสเตรต
- 2) ศึกษาสี โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ พันธะทางเคมี การดูดซับ และการสะท้อนแสงของพิกเมนต์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

- 1) ศึกษาสมบัติพื้นฐานของเถ้าแกลบและไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$ ดังนี้
แกลบ : สี พื้นที่ผิวจำเพาะ การกระจายตัวของอนุภาค (PSD, Particle Size Distribution) โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมี
ไททาเนีย : สมบัติของไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาองค์ประกอบทางเฟส พื้นที่ผิวจำเพาะ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติความเป็นโพโตคะตะลิสต์
- 2) สังเคราะห์พิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา โดยใช้ซิลิกาจากเถ้าแกลบเป็นซับสเตรต พร้อมทั้งศึกษาสี องค์ประกอบทางเฟส โครงสร้างจุลภาค พื้นที่ผิวจำเพาะ พันธะทางเคมี การดูดซับ และการสะท้อนแสงของพิกเมนต์ (ช่วง Visible-IR)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกาชนิดใหม่ที่ใช้เถ้าแกลบเป็นซับสเตรต สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านป้องกันเชื้อแบคทีเรีย การสะท้อนรังสีในช่วงอินฟราเรด (โดยเฉพาะรังสีในช่วง Near-IR) เพื่อลดความร้อนและการดูดซับรังสียูวี

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 อินเทอร์เฟียร์เรนซ์พิกเมนต์ (Interference Pigment)

พิกเมนต์ หมายถึง สารที่ยังคงความเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่ไม่ละลายในตัวกลาง ใช้เพื่อเป็นตัวให้สี ปกป้องพื้นผิว และให้ความเป็นแม่เหล็ก ถึงแม้ว่าทั้งพิกเมนต์และสีย้อม (dye) จะมีสมบัติในการให้สีเหมือนกัน แต่สีย้อมเป็นสารที่สามารถละลาย หรือถูกทำให้ละลายในน้ำหรือในตัวทำละลายชนิดอื่นๆ ได้ [1]

มนุษย์เริ่มรู้จักพิกเมนต์ตั้งแต่เมื่อ 60,000 ปีมาแล้ว โดยในยุคน้ำแข็งมนุษย์จะใช้ดินเหลือง (ocher) ซึ่งเป็นพิกเมนต์ตามธรรมชาติมาวาดภาพตามผนังถ้ำ ต่อมาจึงได้มีการนำเอาดินเหลืองมาเผาหรือผสมกับแร่แมงกานีสเพื่อให้เกิดพิกเมนต์สีแดง สีม่วง และสีดำ [1] และมีการพัฒนาการสังเคราะห์พิกเมนต์เรื่อยมาเพื่อนำมาใช้ในงานในด้านต่างๆ เช่น สีในเครื่องสำอาง สีทาบ้าน สีที่ผสมในพลาสติก เป็นต้น ในปัจจุบันนี้พิกเมนต์ที่ได้รับความสนใจมาก คือ พิกเมนต์ที่ถูกนำมาใช้เพื่อให้เกิดสีลักษณะพิเศษโดยเป็นสีที่ขึ้นอยู่กับมุมมอง (angle-dependent color) [2] นำมาใช้ในงานในด้านฟังก์ชันแนล (functional) เช่น security printing ตัวกรองแสง และเพื่อการตกแต่ง เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง สีเคลือบรถยนต์ [3] ทั้งนี้ เนื่องจากพิกเมนต์ชนิด angle-dependent color มีข้อดีหลักๆ 3 ข้อ [4] คือ

- 1) ทำให้ดูมีมิติ เช่น ในสีทารถยนต์จะทำให้เกิดสีที่เปลี่ยนไปตามมุมมอง (viewing angle) ที่แตกต่างกันหรือเกิดเป็นสีเหลือบหลายเฉด
- 2) ทำให้สะดวกต่าจึงนิยมนำมาใช้ในบรรจุภัณฑ์เพื่อความสวยงามและเพิ่มความเย้ายวนตา
- 3) สามารถเลียนแบบความวาวแบบไข่มุกตามธรรมชาติได้ ซึ่งมีการนำมาใช้ในการทำกระดุมเสื้อ ขวดพลาสติก และวัสดุอื่นๆ รวมทั้งสิ่งพิมพ์ต่างๆ

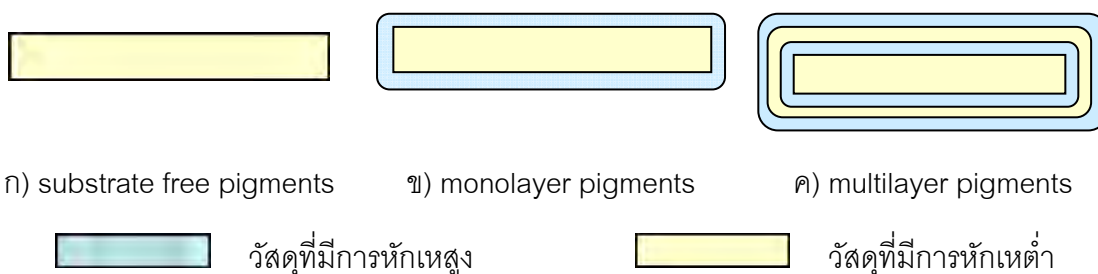
สีที่เกิดจาก interference pigment จัดเป็น angle-dependent color ชนิดหนึ่ง คือ chroma color หรือ Hue จะเปลี่ยนไปตามมุมมอง เนื่องจากสีที่มองเห็นเป็นผลที่เกิดจากการแทรกสอด ของแสงที่สะท้อนออกมาจากฟิล์มบางของสารที่มีค่าดัชนีหักเหสูง



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างการนำ interference pigment มาใช้งาน

พิกเมนต์ชนิด angle-dependent color ถูกแบ่งเป็น 2 ชนิดตามโครงสร้าง [1, 2, 4, 8] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 คือ

- 1) พิกเมนต์ชนิดที่ไม่มีซับสเตรตในโครงสร้าง (substrate free pigment) เป็นแผ่น (platelet) ที่ประกอบด้วยวัสดุที่มีสมบัติทางแสงสม่ำเสมอเพียงชนิดเดียว เช่น มุก ธรรมชาติ แผ่นไททาเนีย เป็นต้น
- 2) พิกเมนต์ชนิดที่มีซับสเตรตในโครงสร้าง (substrate-based pigments) เป็นแผ่นที่มีโครงสร้างเป็นชั้น และประกอบด้วยวัสดุที่มีสมบัติทางแสงต่างกันอย่างน้อย 2 ชนิด เช่น ไททาเนีย-ไมกา เหล็กออกไซด์-ไมกา เหล็กออกไซด์-ไททาเนีย-ไมกา เป็นต้น

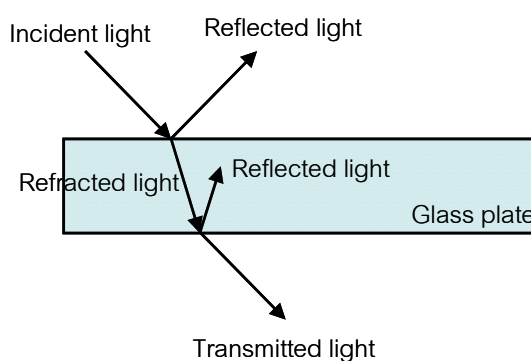


รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพิกเมนต์ [4] ก) substrate free pigment ข) และ ค) substrate-based pigments

พิกเมนต์ชนิดที่มีซับสเตรตมีสมบัติที่ดีกว่าพิกเมนต์ชนิดที่ไม่มีซับสเตรต คือ มีความคงทนต่อสารเคมี มีความเสถียรเชิงกล และสามารถเลือกวัสดุที่เป็นฟิล์มมาเคลือบบนซับสเตรตได้มากกว่าพิกเมนต์ชนิดที่ไม่มีซับสเตรต และเนื่องจากพิกเมนต์ชนิดที่ไม่มีซับสเตรตยังมีข้อเสีย คือ ในบางกรณีพิกเมนต์มีความเปราะ [2] มีความเสถียรเชิงกลน้อย และมีข้อจำกัดทางองค์ประกอบทางเคมี [2, 8] ดังนั้น พิกเมนต์ชนิดที่มีซับสเตรตจึงได้รับความนิยมในการนำมาใช้งานมากกว่า

2.1.1 การเกิดสีแทรกสอด (interference color)

แสงที่ตามองเห็นด้วยตาเปล่าเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นประมาณ 0.39-0.77 ไมโครเมตร ให้สีจากม่วงไปจนถึงแดง เมื่อลำแสงส่องไปยังวัสดุใส เช่น แผ่นแก้ว แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับ (reflect) บางส่วนจะส่งผ่าน (transmit) และบางส่วนจะถูกดูดกลืน (absorb) ไว้ [9] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และแสงที่ผ่านมาอาจเกิดการหักเหขึ้นอยู่กัดัชนีหักเหของวัสดุ ในกรณีของวัสดุทึบแสงหรือผิวไม่เรียบจะมีการกระเจิงแสง (scatter) เกิดขึ้นได้



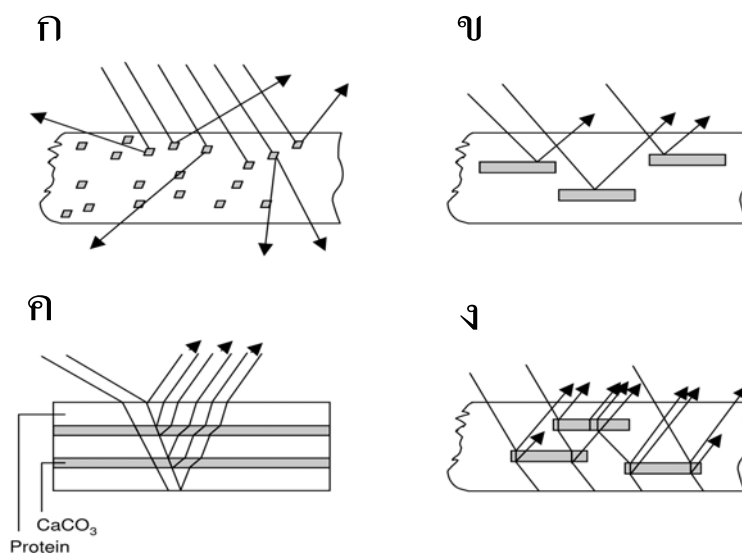
รูปที่ 2.3 การ reflection, refraction และ transmission ของแสงผ่านแก้ว [9]

สำหรับฟิล์มที่ประกอบด้วยพิกเมนต์นั้น เมื่อโฟตอนของแสงเดินทางมาถึง ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ใดปรากฏการณ์หนึ่ง ดังต่อไปนี้ [1]

- 1) อาจถูกดูดกลืนโดยอนุภาคของพิกเมนต์
- 2) อาจถูกกระเจิงโดยอนุภาคของพิกเมนต์
- 3) อาจส่องผ่านฟิล์ม [ถือว่าสารเชื่อมประสาน (binder) หรือตัวกลาง (medium) ไม่มีการดูดกลืนแสง]

สมบัติทางแสงเชิงฟิสิกส์ (physical-optical) ของพิกเมนต์ที่สำคัญ คือ สมบัติการดูดกลืนแสงและการกระเจิงแสง ถ้าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นด้วยตาน้อยมากเมื่อเทียบกับการกระเจิงแสงทำให้พิกเมนต์มีสีขาว และในทางตรงกันข้ามถ้าการดูดกลืนแสงมากกว่าการกระเจิงแสงส่งผลให้พิกเมนต์มีสีดำ ส่วนพิกเมนต์สีอื่นๆ จะเป็นการเลือกดูดกลืนแสง ตัวอย่างของแสงที่กระทำกับพิกเมนต์ชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.4 โดยพิกเมนต์ชนิดดูดกลืนแสง (absorption pigments) ซึ่งจะมีปฏิกริยากับแสงอยู่บนพื้นฐานของการดูดกลืนแสงและการกระเจิงแสงแบบแพร่ (diffuse scattering) ส่วนพิกเมนต์โลหะ (metal effect pigment) และพิกเมนต์มุก (pearl luster pigment) แสดงความแตกต่างทางแสงอย่างสมบูรณ์ โดยพิกเมนต์

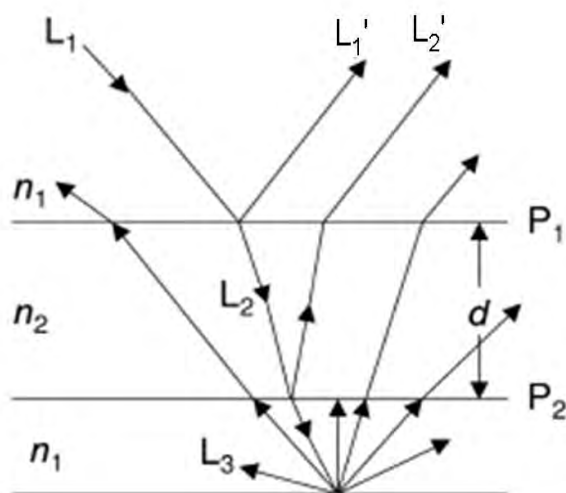
โลหะจะประกอบด้วยแผ่นโลหะขนาดเล็ก (เช่น อะลูมินา ไททาเนีย ทองแดง) ที่ประพืดตัวคล้ายกับกระจกขนาดเล็กและเกิดการสะท้อนของแสงที่ตกกระทบอย่างสมบูรณ



รูปที่ 2.4 สมบัติทางแสงของ ก) พิกเมนต์ชนิดดูดกลืนแสง ข) พิกเมนต์โลหะ ค) มุกธรรมชาติ และ ง) พิกเมนต์มุก [1]

หลักการทางแสงของพิกเมนต์มุกและ Interference Pigment [1]

หลักในการเกิดความวาวแบบมุกและการเกิดการแทรกสอดในพิกเมนต์ แสดงในรูปที่ 2.5 ในกรณีทั่วไปที่แสงตกกระทบแบบปกติปราศจากการสะท้อนเชิงซ้อน (multiple reflection) P_1 เป็นรอยต่อระหว่างวัสดุสองชนิดที่มีค่าดัชนีหักเห n_1 และ n_2 ส่วนของลำแสง L_1 ที่ถูกสะท้อนคือ L_1' และอีกส่วนจะถูกส่งผ่าน (L_2) ซึ่งอัตราส่วนความเข้มขึ้นอยู่กับ n_1 และ n_2 ในลำดับชั้นที่ซ้อนกัน (multilayer arrangement) ซึ่งพบในไข่มุกหรือความวาวแบบมุกและวัสดุที่มีสีเหลือบ แสดงในรูปที่ 2.5 บางส่วนของแต่ละการสะท้อนก่อให้เกิดการแทรกสอดหลังจากการส่งผ่านชั้นต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดและความแตกต่างระหว่างค่า n_1 และ n_2 จึงเกิดการสะท้อนอย่างสมบูรณเมื่อวัสดุโปร่งใสเพียงพอ พิกเมนต์ที่ก่อให้เกิดการจำลองสีมุก (simulate natural pearl effects) โดยทั่วไปแล้วจะมีอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแผ่นเล็กๆ ที่มีรอยต่อเฟส (phase boundary) P_1 และ P_2 ที่ผิวด้านบนและด้านล่างของอนุภาคเป็นชั้นบางๆ ที่โปร่งใสเพียงชั้นเดียวของวัสดุที่มีค่าดัชนีหักเหสูงกว่าสิ่งที่อยู่รอบตัวมัน



รูปที่ 2.5 ลำแสงที่ตกกระทบ L_1 จากตัวกลางทางแสงที่มีค่าดัชนีหักเห n_1 ผ่านฟิล์มบางที่มีความหนา d ที่มีค่าดัชนีหักเห n_2 , L_1' และ L_2' เป็นการสะท้อนจาก phase boundary P_1 และ P_2 , L_3 แสดงการกระเจิงของแสงที่ถูกส่งผ่าน

การสะท้อนเชิงซ้อน (multiple reflection) ของฟิล์มบางที่เป็นของแข็งซึ่งมีค่าดัชนีหักเหสูงทำให้เกิดการแทรกสอดในแสงที่ถูกสะท้อนและในแสงที่ส่งผ่าน สำหรับกรณีทั่วไปของแสงตกกระทบที่เกือบตั้งฉาก ความเข้มของการสะท้อน (I) ขึ้นอยู่กับดัชนีหักเห (n_1, n_2) ความหนาของชั้น (d) และความยาวคลื่น (λ)

$$I = \frac{A^2 + B^2 + 2AB \cos \theta}{1 + A^2 B^2 + AB \cos \theta}$$

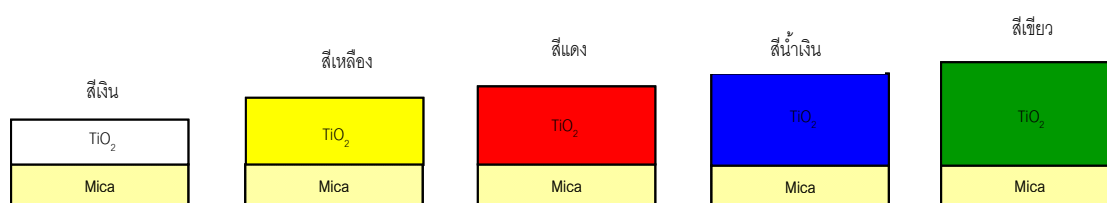
$$\text{เมื่อ } A = \frac{n_1 - n_2}{n_2 + n_1}, B = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}, \theta = 4\pi \frac{n_2 d}{\lambda}$$

เมื่อให้ n_1 และ n_2 เป็นความเข้มสูงสุดและต่ำสุดของแสงที่ถูกสะท้อนและเห็นเป็นสีแทรกสอด A และ B คือ แอมพลิจูดของคลื่นแสง และ θ คือ มุมต่างเฟส (phase difference angle) [4] ค่าดัชนีหักเหของวัสดุที่สำคัญในการผลิตพิกเมนต์มุก แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ดัชนีหักเหของวัสดุ [1]

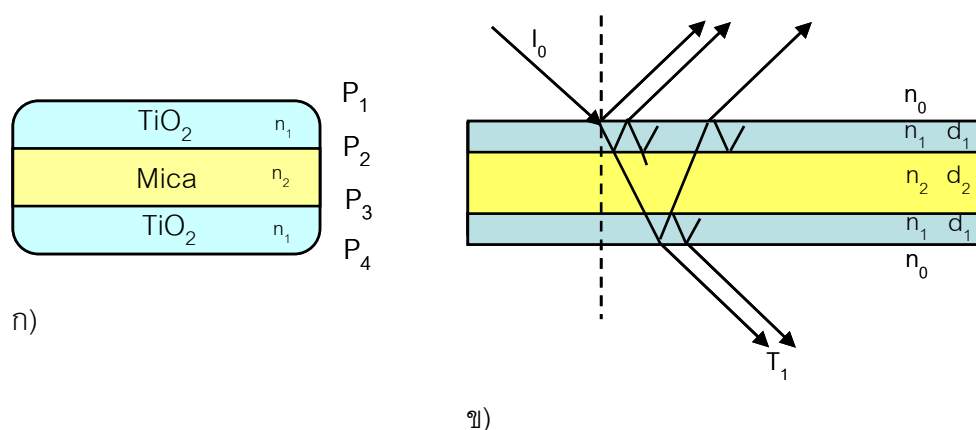
Material	Refractive index
vacuum / air	1.0
Water	1.33
Proteins	1.4
Organic polymers (plastics, lacquers, etc.)	1.4-1.7
Mica	1.5
CaCO ₃ (aragonite)	1.68
Natural pearl (guanine, hypoxanthine)	1.85
Pb(OH) ₂ . 2PbCO ₃	2.0
BiOCl	2.15
TiO ₂ (anatase)	2.5
TiO ₂ (rutile)	2.7

จากสูตรดังกล่าว สามารถที่จะกำหนดสีแทรกสอดได้ด้วยการคำนวณหาความหนาของชั้นฟิล์มบางที่มาเคลือบ โดยเมื่อความหนาของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้นจะทำให้สีแทรกสอดเปลี่ยนไป ดังนั้นความหนาที่เพิ่มขึ้นของชั้นไททานเนียมบนแผ่นไมกาจะทำให้ได้สีที่แตกต่างกันออกไป ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 สีแทรกสอดที่เกิดในฟิล์มเมตไททานเนียม-ไมกา [1]

สีในระบบไททาเนีย-ไมกาประกอบด้วยชั้นสามชั้นของวัสดุที่มีค่าดัชนีหักเหต่างกันสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และมี 4 phase boundary คือ P_1 - P_4 ได้แก่ P_1 /TiO₂/ P_2 /mica/ P_3 /TiO₂/ P_4 การแทรกสอดของแสงเกิดโดยการสะท้อนของทั้ง 6 phase boundary รวมกัน ซึ่งได้แก่ $P_1P_2=P_3P_4$, $P_1P_3=P_2P_4$, P_1P_4 และ P_2P_3



รูปที่ 2.7 ก) โครงสร้างของพิกเมนต์ไททาเนีย-ไมกา [1] ข) การแยกออกของลำแสงในระบบ 3 ชั้น (three-layer system) โดยการสะท้อนเชิงซ้อนเกิดที่รอยต่อต่างๆ [4]

2.1.2 การสังเคราะห์ Interference Pigment

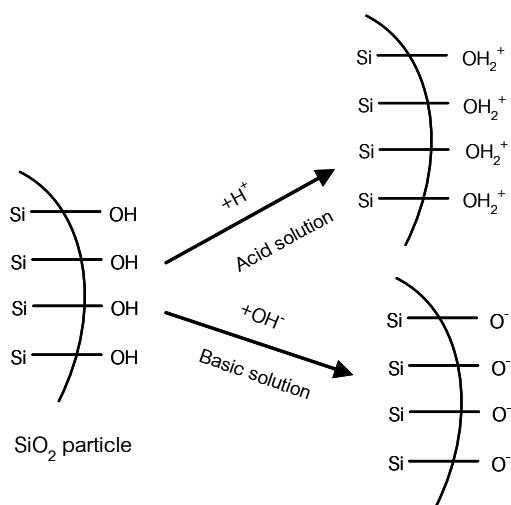
หลักการทั่วไปในการสังเคราะห์ Interference Pigment คือ การเคลือบโลหะออกไซด์ที่มีค่าดัชนีหักเหสูงลงบนซับสเตรตที่มีค่าดัชนีหักเหต่ำกว่าและต้องมีความโปร่งใส โดยซับสเตรตที่ใช้มีหลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ ไมกา แผ่นซิลิกา แผ่นอะลูมินา และแผ่นแก้ว ซับสเตรตเหล่านี้จะถูกเคลือบด้วยฟิล์มของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ซึ่งส่วนมากจะเป็นไททาเนียและเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) [1,2, 4] เนื่องจากออกไซด์ของโลหะทั้งสองชนิดนี้มีค่าดัชนีหักเหทางแสงสูง ทำให้พิกเมนต์ที่ได้มีการสะท้อนของแสงที่สูง ก่อให้เกิดลักษณะที่มีความพิเศษแตกต่างจากการใช้ออกไซด์ชนิดอื่น

การสังเคราะห์พิกเมนต์สามารถทำได้ 2 วิธี [4, 7]

- 1) พิกเมนต์ที่เกิดจากการเคลือบซับสเตรตด้วยเฟสที่เป็นแก๊ส โดยการตกผลึกสารเคลือบจากไอทางเคมี (CVD, chemical vapor deposition) หรือการตกผลึกสารเคลือบจากไอทางกายภาพ (PVD, physical vapour deposition)
- 2) พิกเมนต์ที่เกิดจากการเคลือบซับสเตรตด้วยเฟสที่เป็นของเหลว โดยใช้กระบวนการไฮโดรไลซิสเอกพันธ์ (homogeneous hydrolysis) และการไทเทรต

ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ทั้งสองวิธีนั้น การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ด้วยกระบวนการ CVD มีความยุ่งยากกว่าการใช้วิธีการเคลือบในของเหลว [4] และมีค่าใช้จ่ายสูง [7] ส่วนการไทเทรตจะสามารถควบคุมความหนาของชั้นฟิล์มที่มาเคลือบได้ง่ายกว่าการไฮโดรไลซิส [1]

การเคลือบโลหะออกไซด์ลงบนซับสเตรตโดยวิธีที่ 2 หรือการเคลือบเปียกนั้น ทำได้โดยให้ซับสเตรตเกิดการกระจายตัวในน้ำ และเติมเกลือของโลหะที่สามารถไฮโดรไลซิสในน้ำได้ 1 ชนิด หรือมากกว่าลงไปที่ค่า pH ที่เหมาะสมสำหรับการไฮโดรไลซิส และที่ค่า pH นี้โลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ไฮเดรต (metal oxide hydrates) จะตกตะกอนลงบนซับสเตรตได้เป็นสารที่ต้องการโดยตรง และขณะตกตะกอนจะต้องควบคุมค่า pH ให้คงที่โดยการเติมกรดหรือด่างลงไป จากนั้นฟิสิกเมนต์จะถูกแยกออกแล้วนำไปล้าง อบ และเผาแคลไซน์ ซึ่งโดยทั่วไปจะทำที่อุณหภูมิระหว่าง 250-1,000°C แต่ถ้าใช้เทคนิคการไทเทรตสามารถหลีกเลี่ยงเกลือของโลหะออกไซด์ที่มากเกินไปจึงให้การเคลือบที่สม่ำเสมอ [1] ดังนั้น สิ่งที่สำคัญในการเตรียมฟิสิกเมนต์ก็คือ การเลือกค่า pH ที่เหมาะสมระหว่างซับสเตรตและโลหะออกไซด์ที่มาเคลือบเพื่อให้เกิดการตั้งดูระหว่างอนุภาคที่มีประจุตรงข้ามกัน ซึ่งจะทำให้ฟิล์มเกิดการยึดติดบนซับสเตรตอย่างแน่นหนา



รูปที่ 2.8 การเกิดประจุที่ผิวของอนุภาคซิลิกาโดยการดูดซับไอออนจากสารละลายกรดหรือด่าง [10]

อนุภาคเมื่ออยู่ในตัวกลางที่มีขั้ว เช่น น้ำ สามารถเกิดประจุได้โดยประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคจะมีประจุตรงข้ามกับประจุของตัวกลาง เช่น เมื่ออนุภาคอยู่ในตัวกลางที่เป็นกรดจะทำให้ประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคเป็นบวก เนื่องจากอนุภาคจะดูดซับไฮโดรเจนไอออน (H⁺) จึงทำให้ประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคเป็นบวก และในทางตรงกันข้ามเมื่ออนุภาคอยู่ในตัวกลางที่เป็นด่างก็จะ

มีประจุลัพท์ที่ผิวเป็นลบ เนื่องจากไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) ถูกอนุภาคดูดซับนั่นเอง ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.8 และที่ค่า pH ค่าหนึ่งจะทำให้อนุภาคมีประจุลัพท์ที่ผิวเป็นศูนย์หรือเป็นกลางซึ่งจะวัดในเทอมของศักย์ซีตา (zeta potential) เรียกจุดนี้ว่าจุดไอโซอิเล็กทริก (IEP, isoelectric point) หรือจุดที่ประจุเป็นศูนย์ (PZC, point of zero charge) โดยออกไซด์กรด เช่น ซิลิกา จะมี IEP ที่ pH ต่ำ และออกไซด์ต่าง เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) จะมี IEP ที่ pH สูง ดังนั้นอนุภาคชนิดเดียวกันแต่อยู่ในตัวกลางที่มีค่า pH ต่างกันก็จะทำให้ประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคต่างกัน และอนุภาคต่างชนิดกันเมื่ออยู่ในตัวกลางที่มีค่า pH เท่ากันก็จะมีประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคต่างกันด้วย โดยค่าประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคที่ค่า pH ต่างๆ [10] แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 Isoelectric point (IEP) ปกติของ oxide บางชนิด [8]

Material	Composition	IEP
Quartz	SiO_2	2-3
Soda-lime-silica glass	$0.1\text{Na}_2\text{O}.0.6\text{CaO}.3.7 \text{SiO}_2$	2-3
Potassium feldspar	$\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	3-5
Zirconia	ZrO_2	4-6
Tin oxide	SnO_2	4-6
Titania	TiO_2	4-6
Barium titanate	BaTiO_3	5-6
Kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	5-7
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	6-8
Ceria	CeO_2	6-7
Chromium oxide	Cr_2O_3	6-7
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	7-8
Haematite	Fe_2O_3	8-9
Alumina	Al_2O_3	8-9
Zinc oxide	ZnO	9
Calcium Carbonate	CaCO_3	9-10
Nickel oxide	NiO	10-11
Magnesia	MgO	12

2.2 สีและการวัดสี

2.2.1 สี [11]

การมองเห็นสีของมนุษย์ เกิดจากการที่แสงจากแหล่งกำเนิดแสงส่องมาตกกระทบวัตถุที่มีสีแล้วสะท้อนเข้าสู่ตา โดยตาของมนุษย์จะไวต่อแม่สีแสง 3 สี คือ สีแดง สีเขียวและสีน้ำเงิน

การมองเห็นด้วยตาจะบ่งบอกลักษณะของวัตถุได้ 3 ลักษณะ คือ

- 1) สีที่ปรากฏในการมองเห็น เช่น สีแดง สีเขียวหรือสีน้ำเงิน เรียกว่า Hue
- 2) ความสว่างของสีจากการสะท้อนของแสงที่มีค่าต่างกันเรียกว่า Lightness
- 3) ความสดใสด ความเข้มและความบริสุทธิ์ของสี เรียกว่า Chroma

การมองเห็นสีของวัตถุเกิดจากปัจจัยอยู่ 3 อย่าง คือ แหล่งกำเนิดแสง วัตถุที่มีสี และผู้สังเกตการณ์ซึ่งจะได้พิจารณาจากปัจจัยทั้ง 3 ดังนี้

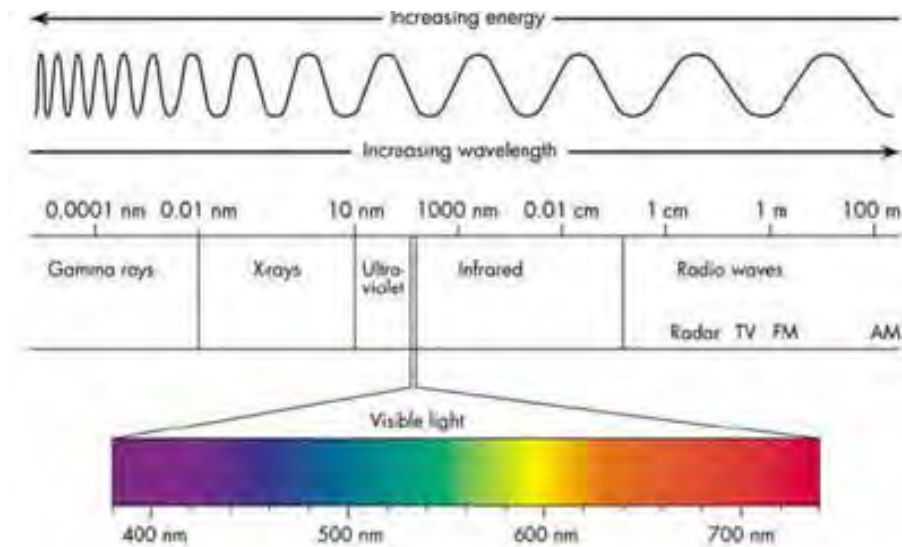
1 แหล่งกำเนิดแสง

แหล่งกำเนิดแสงสำหรับการมองเห็นมาจาก 2 แหล่ง คือ แหล่งกำเนิดแสงตามธรรมชาติ และแหล่งกำเนิดแสงที่ประดิษฐ์ขึ้น

สำหรับแหล่งกำเนิดแสงตามธรรมชาติ ได้แก่ แสงจากดวงอาทิตย์ หรือแสงแดดในตอนกลางวันส่องมายังพื้นผิวโลกเป็นแสงสีขาว และเมื่อผ่านปริซึมแสงสีขาวนี้จะแยกออกเป็นแถบสีต่างๆ กัน 7 สี โดยแต่ละสีจะมีความยาวคลื่นต่างกันซึ่งอยู่ระหว่าง 400-780 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.9

แต่แสงแดดในแต่ละท้องที่ของประเทศต่างๆ จะพบว่ามี การกระจายพลังงาน (Spectral Energy Distribution, SED) ที่แตกต่างกันไปตามภูมิประเทศ ภูมิอากาศ ฤดู และช่วงเวลา ดังนั้นการมองเห็นสีที่มีแหล่งกำเนิดแสงตามธรรมชาติในช่วงเวลา สถานที่ หรือสภาพอากาศที่ต่างกัน ก็เป็นเหตุให้การมองเห็นสีต่างกันไปด้วย

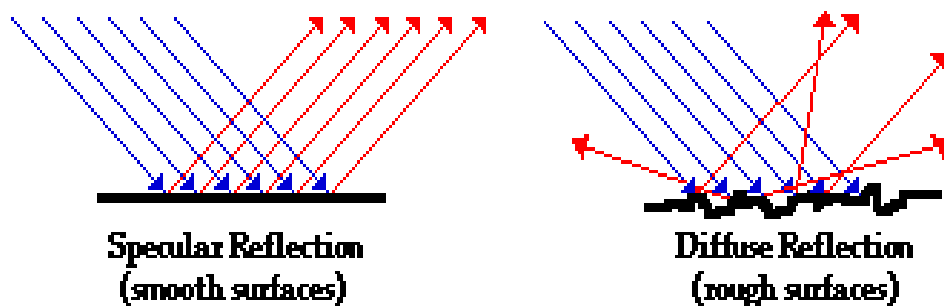
แหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ มีอยู่ด้วยกันหลายแบบ ได้แก่ หลอดไฟฟ้า หลอดไฟทังสเตน หลอดฟลูออเรสเซนต์ หลอดไฟซีนอนอาร์ค โดยที่หลอดไฟซีนอนอาร์คจะให้แสงที่มีการกระจายพลังงานอยู่ระหว่างช่วงรังสียูวี และรังสีอินฟราเรด เมื่อเราใช้ที่กรองแสงรังสียูวีอย่างสม่ำเสมอ รวมทั้งใช้ที่กรองความร้อนลดความเข้มของรังสีอินฟราเรดให้ต่ำลงแล้ว จะทำให้หลอดไฟซีนอนอาร์คมีการกระจายพลังงานได้ใกล้เคียงกับแสงแดดตอนกลางวัน



รูปที่ 2.9 แถบสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าความยาวคลื่นต่างๆ [12]

2 วัตถุมิติ

แสงจากแหล่งกำเนิดแสงเมื่อตกกระทบวัตถุที่มีสีจะเกิดปรากฏการณ์การสะท้อนของแสงที่พื้นผิวของวัตถุที่มีความเงามัน เรียกว่า specular reflection แต่ถ้าพื้นผิวไม่เรียบไม่มีความเงามันเมื่อแสงส่องผ่านเข้าไปกระทบวัตถุนั้นจะเกิดการกระเจิงของแสง และอนุภาคของสีในบางช่วงคลื่นจะถูกดูดกลืนเอาไว้ บางช่วงคลื่นจะถูกสะท้อนออกมาทำให้เกิดการมองเห็นสีแตกต่างกันตามความยาวช่วงคลื่นที่มีการสะท้อนออกมาเราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า diffuse reflection แสดงในรูปที่ 2.10 นอกจากนี้จะมีการสะท้อน และการดูดกลืนในบางช่วงของคลื่นแสงแล้ว ยังมีการส่องผ่านของแสงบนวัตถุโปร่งแสงและเกิดการกระเจิงของแสงที่พื้นผิว ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า diffuse transmission แต่ถ้าเป็นวัตถุที่มีความโปร่งใส เช่น กระจกใส จะเกิดการส่องผ่านทะลุวัตถุโปร่งใส่นั้นเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า regular transmission



รูปที่ 2.10 แสงที่กระทำกับผิวของวัตถุ [13]

3 ผู้สังเกตการณ์

เป็นปัจจัยสุดท้ายของการมองเห็น เมื่อแสงตกกระทบบนวัตถุที่มีสีและสะท้อนเข้าตา ผู้สังเกตการณ์แล้วส่งไปยังเรตินาที่มีส่วนไวต่อแสงแตกต่างกันอยู่ 2 ชนิดคือ ส่วนที่จะแยกความแตกต่างระหว่างความมืดและความสว่างที่เรียกว่า rods และส่วนที่สามารถแยกสีที่เรียกว่า cones แบ่งออกอีก 3 ชนิด คือส่วนที่ไวต่อแสงสีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน

2.2.2 การวัดสี [10]

การมองเห็นของมนุษย์ต่อวัตถุที่มีสีนั้นจะเป็นการมองเห็นที่แตกต่างกันไป ดังนั้นถ้าวัตถุที่มีสีหรือผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้นมานั้นมีสีที่สม่ำเสมอและเป็นมาตรฐานสากลแล้ว การวัดสีจะบอกลักษณะของสีให้เป็นที่เข้าใจในระดับสากลได้ ซึ่งมีหลายวิธี หลายระบบ ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง คือระบบ Munsell และระบบ CIE ซึ่งในงานวิจัยนี้จะขอกล่าวถึงการวัดสีในระบบ CIE เท่านั้น

CIE [Commission International de l' Eclairage] เป็นระบบที่ได้พัฒนาระบบของการวัดสี โดยมีจุดประสงค์ที่ไม่ต้องอาศัยประสบการณ์หรือความคิดของมนุษย์ในการวัดสีเหมือนในระบบ Munsell การวัดสีระบบ CIE มีข้อดี คือ เป็นระบบที่ไม่ขึ้นกับการมองเห็นของแต่ละบุคคล เป็นระบบที่วัดสีออกมาเป็นตัวเลข เป็นระบบที่สามารถนำไปคำนวณและทำนายสูตรสีผสมได้ด้วย ดังนั้นการมองเห็นสีของวัตถุ ที่เกิดจากแหล่งกำเนิดแสง วัตถุที่มีสี และสายตามนุษย์ ถ้าเราสามารถวัดออกมาเป็นตัวเลขได้ก็สามารถวัดค่าสีออกมาเป็นตัวเลขได้เช่นกัน

ในการวัดสีของวัตถุจากเครื่องวัดสีต้องอาศัยแหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ ที่เมื่อให้แสงออกมาแล้วสามารถที่จะวัดการกระจายพลังงานที่แต่ละความยาวคลื่นได้ด้วยเครื่อง spectroradiometer และด้วยผลของแหล่งกำเนิดแสงที่ต่างกันจะมีผลให้การมองเห็นสีที่ต่างกัน ดังนั้นระบบ CIE จึงได้มีการกำหนดมาตรฐานของแหล่งกำเนิดแสงขึ้น คือ

Illuminant A มีการกระจายพลังงานใกล้เคียงกับหลอดไฟทังสเตน หรือหลอดไฟ Incandescence ที่อุณหภูมิสี (Color temperature) ประมาณ 2,848 เคลวิน (K)

Illuminant B เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ได้จากหลอด Illuminant A ที่ผ่านตัวกรองแสงแล้ว ให้แสงแดดตอนเที่ยง โดยมี Color temperature ประมาณ 4,900 K

Illuminant C เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ได้จากหลอด Illuminant A ที่ผ่านตัวกรองแสงแล้ว ให้แสงแดดตอนกลางวัน โดยมี Color temperature ประมาณ 6,700 K

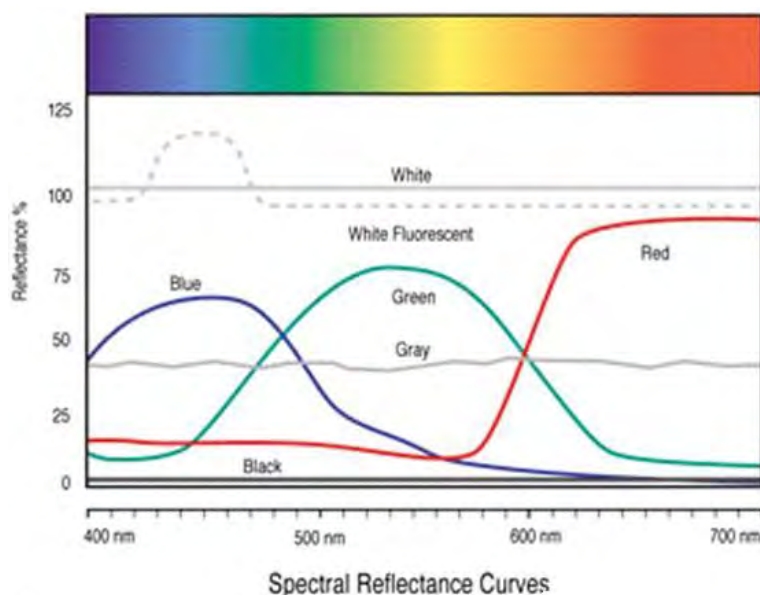
Illuminant D เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้แทนแสงแดดตอนกลางวันแต่มีความละเอียดของ Color temperature ที่ต่างกันเช่น D65 และ D75 โดยที่

- D65 เป็นแสงแดดตอนกลางวันที่มี Color temperature 6,500 K

- D75 เป็นแสงแดดตอนกลางวันที่มี Color temperature 7,500 K

โดยทั่วไปเรานิยมที่จะใช้ D65 เป็นแหล่งกำเนิดแสงในการวัด

เครื่องมือที่ใช้วัดสีเรียกว่าเครื่อง spectrophotometer ที่สามารถวัดสีของวัตถุออกมาเป็นตัวเลขได้ซึ่งจะวัดปริมาณการสะท้อนแสงของวัตถุเทียบกับ reflectance curve ที่เป็นมาตรฐานอ้างอิง วัตถุที่มีสีแตกต่างกันจะมี reflectance curve ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการสะท้อนแสงของวัตถุสีต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร

วัตถุที่มีสีต่างกันเมื่อสะท้อนแสงของสีนั้นออกมาก็จะมีความยาวคลื่นต่างกัน โดยที่

- สีน้ำเงิน มีความยาวคลื่นที่ 430-460 นาโนเมตร
- สีเขียว มีความยาวคลื่นที่ 500-580 นาโนเมตร
- สีแดง มีความยาวคลื่นที่ 620-780 นาโนเมตร

ระบบการวัดสีด้วยเครื่อง spectrophotometer มีอยู่หลายระบบด้วยกัน คือ ระบบ Munsell ระบบ Tristimulus Value ระบบ chromaticity coordinate และระบบ CIE $L^*a^*b^*$ ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะการวัดสีในระบบ CIE $L^*a^*b^*$ เท่านั้น

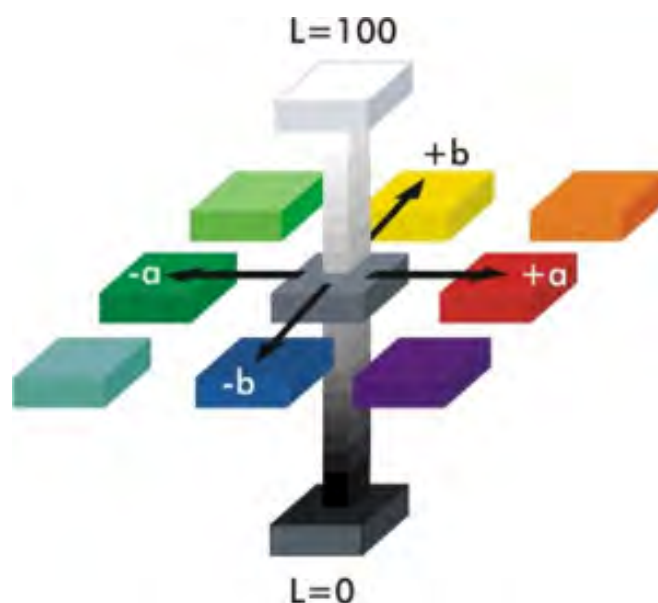
วิธีการวัดสีในระบบ CIE $L^*a^*b^*$ เป็นวิธีการวัดสีที่ใช้ลักษณะของ color space แสดงในรูปที่ 2.12 โดยกำหนดให้ L^* เป็นค่าความสว่าง (lightness) มีค่าอยู่ระหว่าง 0 - 100

แกน a^* ที่เป็น + สีจะเป็นไปในทิศทางสีแดง

แกน a^* ที่เป็น - สีจะเป็นไปในทิศทางสีเขียว

แกน b^* ที่เป็น + สีจะเป็นไปในทิศทางเหลือง

แกน b^* ที่เป็น - สีจะเป็นไปในทิศทางสีน้ำเงิน



รูปที่ 2.12 สีที่เกิดขึ้นใน CIE $L^*a^*b^*$ Color Space [15]

และในการหาค่าความแตกต่างของสีที่เป็นตัวเลขนั้นเมื่อพิจารณาจากรูป จะพบว่าจุดๆ หนึ่งใน space นั้น เป็น $L_1^*a_1^*b_1^*$ และเมื่อสีมีการเปลี่ยนเฉดสีไปจะได้อีกจุดใน space เป็น $L_2^*a_2^*b_2^*$ ซึ่ง 2 จุดนี้จะมีระยะห่างกันใน Space เท่าไร ก็จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความแตกต่างของสี ดังสมการ

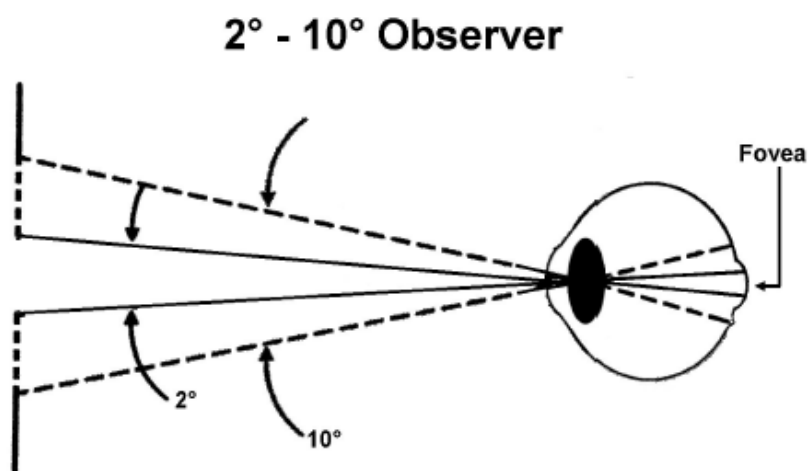
$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

โดย ΔE คือค่าความแตกต่างของสี

ในการวัดสีด้วยเครื่องสเปคโตรซึ่งภายในจะมีอุปกรณ์ส่วนที่ใช้วัดสี ผู้ใช้จำเป็นต้องเข้าใจในมาตรฐานของอุปกรณ์รวมถึงสัญลักษณ์ทางเรขาคณิตที่ใช้ เพื่อจะได้นำค่าต่างๆ มาใช้ในการรายงานได้ถูกต้อง ซึ่งได้แก่

ผู้สังเกตการณ์มาตรฐานในระบบ CIE (CIE Standard Observation) [16]

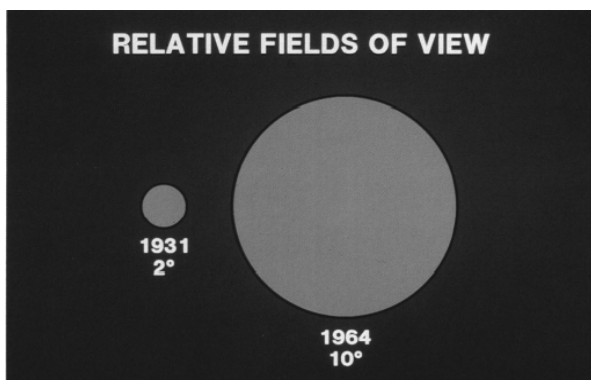
ดังได้กล่าวมาแล้วว่าการมองเห็นของมนุษย์ต่อวัตถุที่มีสีนั้นจะแตกต่างกัน ดังนั้น จึงมีการตั้งมาตรฐานของผู้สังเกตการณ์ขึ้น เพื่อใช้เป็นตัวแทนของมนุษย์ที่ใช้เป็นผู้สังเกตการณ์เมื่อมีการกำหนดให้ถูกสร้างเป็นอุปกรณ์มาตรฐาน โดยในปี ค.ศ.1931 Wright และ Guild ได้สร้างฟังก์ชัน 2° CIE Standard Observer หรือเรียกว่า 2° ซึ่งเป็นมาตรฐานที่สร้างจากการทดลองเนื่องจากเชื่อว่า cone ที่เป็นประสาทรับรู้เรื่องสีจะอยู่ในบริเวณส่วนโค้ง 2° ของโพเวีย ดังนั้นจึงเลือกใช้ 2° ในการกำหนดขอบเขตการทดลองและสร้างเป็นมาตรฐานขึ้น แสดงในรูปที่ 2.13



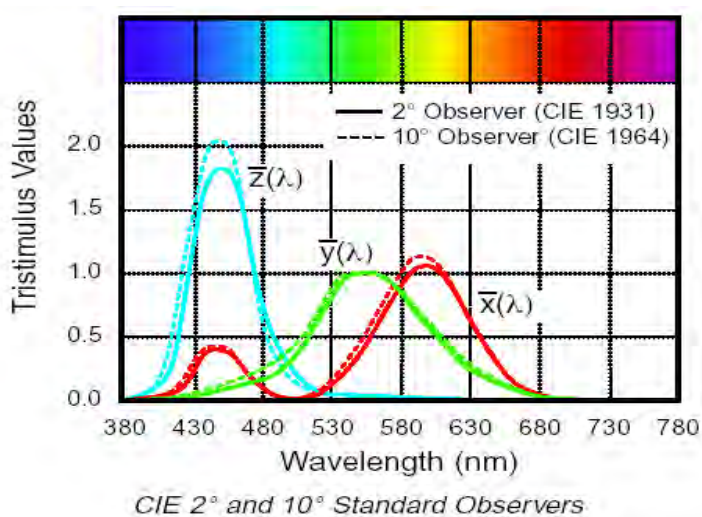
รูปที่ 2.13 ตำแหน่ง 2° - 10° ของผู้สังเกตการณ์บนโพเวีย

ต่อมาในปี ค.ศ.1960 พบความจริงที่ว่า cone อยู่ในบริเวณที่กว้างกว่าความเชื่อแรก และในปี ค.ศ.1964 มีการพัฒนามาตรฐาน 10° CIE Standard Observer ปัจจุบันนี้เชื่อว่ามาตรฐาน 10° นี้เป็นตัวแทนที่ดีที่สุดของค่าเฉลี่ยการตอบสนองต่อการแยกสีของวัตถุของผู้สังเกตการณ์ แม้ว่าจะยังคงมีอุปกรณ์ 2° CIE Standard Observer อยู่ก็ตาม ขนาดความสัมพันธ์ของทั้ง 2 ขอบเขตการมองเห็น แสดงในรูปที่ 2.14 และค่าการตอบสนองมาตรฐานของผู้สังเกตการณ์

อยู่ในรูปของฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ของการตอบสนองในแต่ละความยาวคลื่นซึ่งถูกนำมาใช้ในการคำนวณสี ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ของ 2° กับ 10°



รูปที่ 2.15 กราฟแสดงการตอบสนองของผู้สังเกตการณ์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ ของแสง

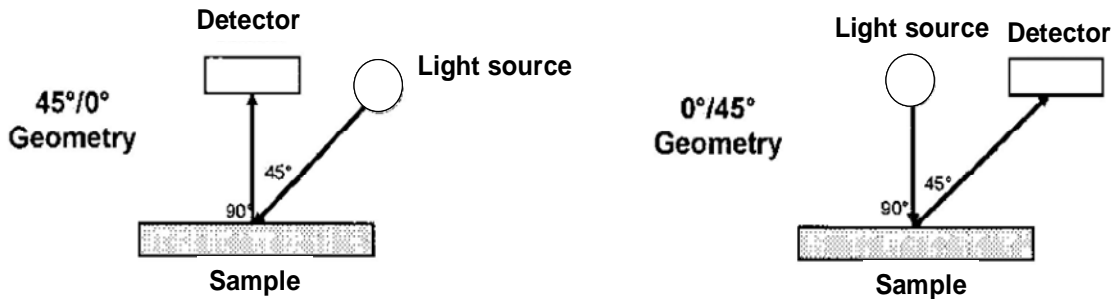
[17]

สัญลักษณ์ทางเรขาคณิตของการวัดสี (Instrument Geometry and Color Measurements) [16]

1. 45°/0° และ 0°/45°

ในการอธิบายสัญลักษณ์ทางเรขาคณิตของการวัดสี โดยตัวเลขแรก คือ มุมหรือวิธีของการให้แสง (illumination) และตัวเลขที่สอง คือ มุมหรือวิธีของการมอง ตัวเลขทั้งสองนี้มีความสัมพันธ์กับเส้นตั้งฉากกับผิวของตัวอย่างที่ถูกวัด สำหรับอุปกรณ์แบบ 45°/0° แหล่งกำเนิดแสงจะฉายแสงไปบนตัวอย่างที่มุม 45° จากเส้นตั้งฉากไปบนผิวของตัวอย่าง ส่วนตัวรับสัญญาณ

(detector) จะรับแสงที่ถูกสะท้อนที่ตำแหน่ง 0° (อยู่บนเส้นตั้งฉาก) ของเส้นตั้งฉากกับตัวอย่าง $45^\circ/0^\circ$ และ $0^\circ/45^\circ$ เป็นการวัดที่ตรงข้ามกัน ซึ่งให้ผลในการวัดที่เท่ากัน แสดงในรูปที่ 2.16



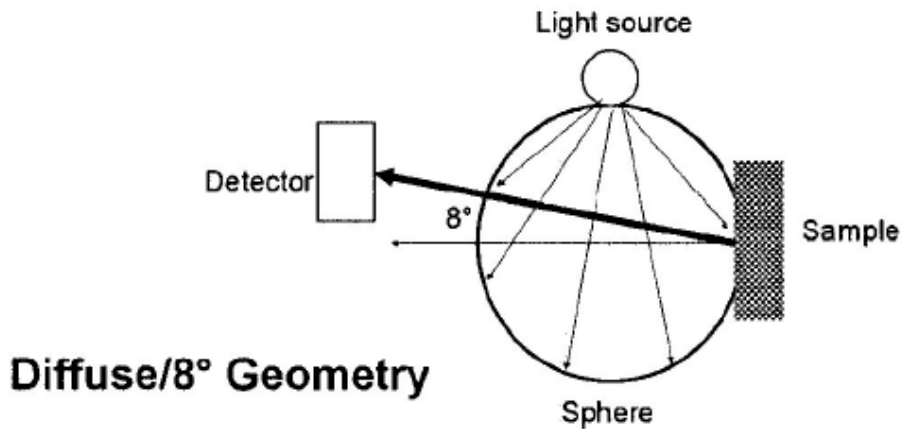
รูปที่ 2.16 การวัดสีในระบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $0^\circ/45^\circ$

วิธีการวัดสีแบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $0^\circ/45^\circ$ นิยมนำไปใช้งานดังต่อไปนี้

- 1) เป็นวิธีวัดสีเช่นเดียวกับการใช้สายตาและเป็นวิธีวัดสีที่เป็นประโยชน์สำหรับงานที่เกี่ยวข้องกับสี
- 2) เป็นการวัดแบบ reflectance-specular excluded
- 3) สำหรับวัดความแตกต่างของลักษณะภายนอกของตัวอย่างซึ่งประกอบด้วยปรากฏการณ์ของสี ความมัน และพื้นผิว
- 4) การวัดสีแบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $0^\circ/45^\circ$ โดยทั่วไปเหมาะสำหรับวัดตัวอย่างที่มีการวาวแสงและตัวอย่างที่โปร่งแสง
- 5) ใช้งานที่ทึบแสง

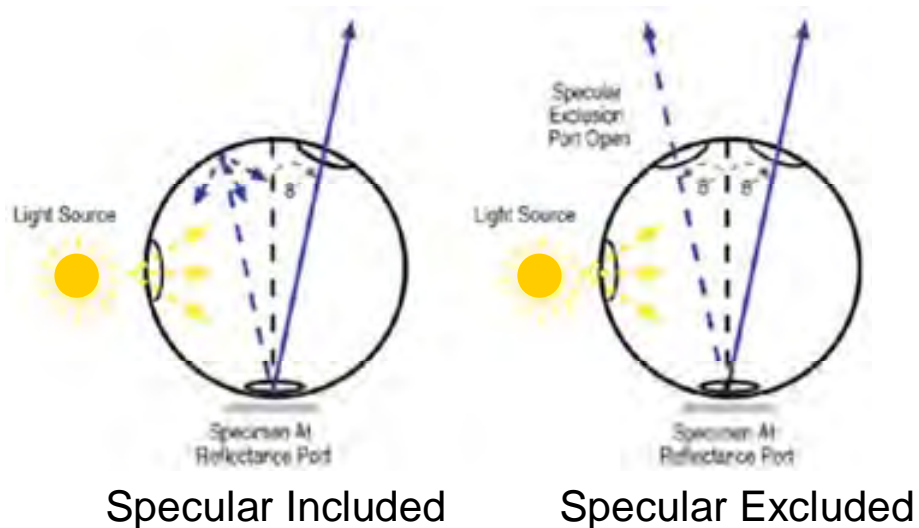
2. Diffuse/ 8°

ในการอธิบายสัญลักษณ์ทางเรขาคณิตของอุปกรณ์วัดสี ตัวเลขแรกคือมุมหรือวิธีของการฉายแสงและตัวเลขที่สองคือมุมหรือวิธีของการมอง ในการวัดแบบ Diffuse/ 8° ตัวอย่างจะถูกให้แสงจากทุกทิศทาง และเครื่องรับสัญญาณจะรับแสงที่ถูกสะท้อนที่ตำแหน่ง 8° จากเส้นตั้งฉากกับผิวของตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่า Diffuse/ 8° เป็นเรขาคณิตทรงกลม (spherical geometry) เพราะว่าทรงกลมที่เคลือบภายในด้วยสีขาว (white-lined diffuse-integrating sphere) ถูกใช้ในการฉายแสง โดยแสงจะส่องเข้าไปในทรงกลมและถูกทำให้กระจายในทรงกลมและตกลงมาบนตัวอย่าง



รูปที่ 2.17 การวัดสีแบบ Diffuse/8°

การมอง 8° ต่างจากเครื่องมือวัดทั่วไปในการวัดการสะท้อนของแสง specular-included mode หรือ specular-excluded mode โดย specular-included mode เป็นการวัดการสะท้อนทั้งหมด ประกอบด้วย การสะท้อนแบบ diffuse และการสะท้อนแบบ specular (การสะท้อนโดยตรงของลำแสงในมุมที่เท่ากันแต่มีทิศทางตรงข้ามกัน) specular excluded mode วัดการสะท้อนแบบ diffuse เพียงอย่างเดียว แสดงในรูปที่ 2.18 ส่วนประกอบของ specular ถูกกันออกโดยการเปิดส่วนของทรงกลมจากตำแหน่งซึ่งแสง specular จากตัวอย่างไปยังเครื่องรับสัญญาณ



รูปที่ 2.18 การวัดตัวอย่างแบบ specular-included mode และ specular-excluded mode

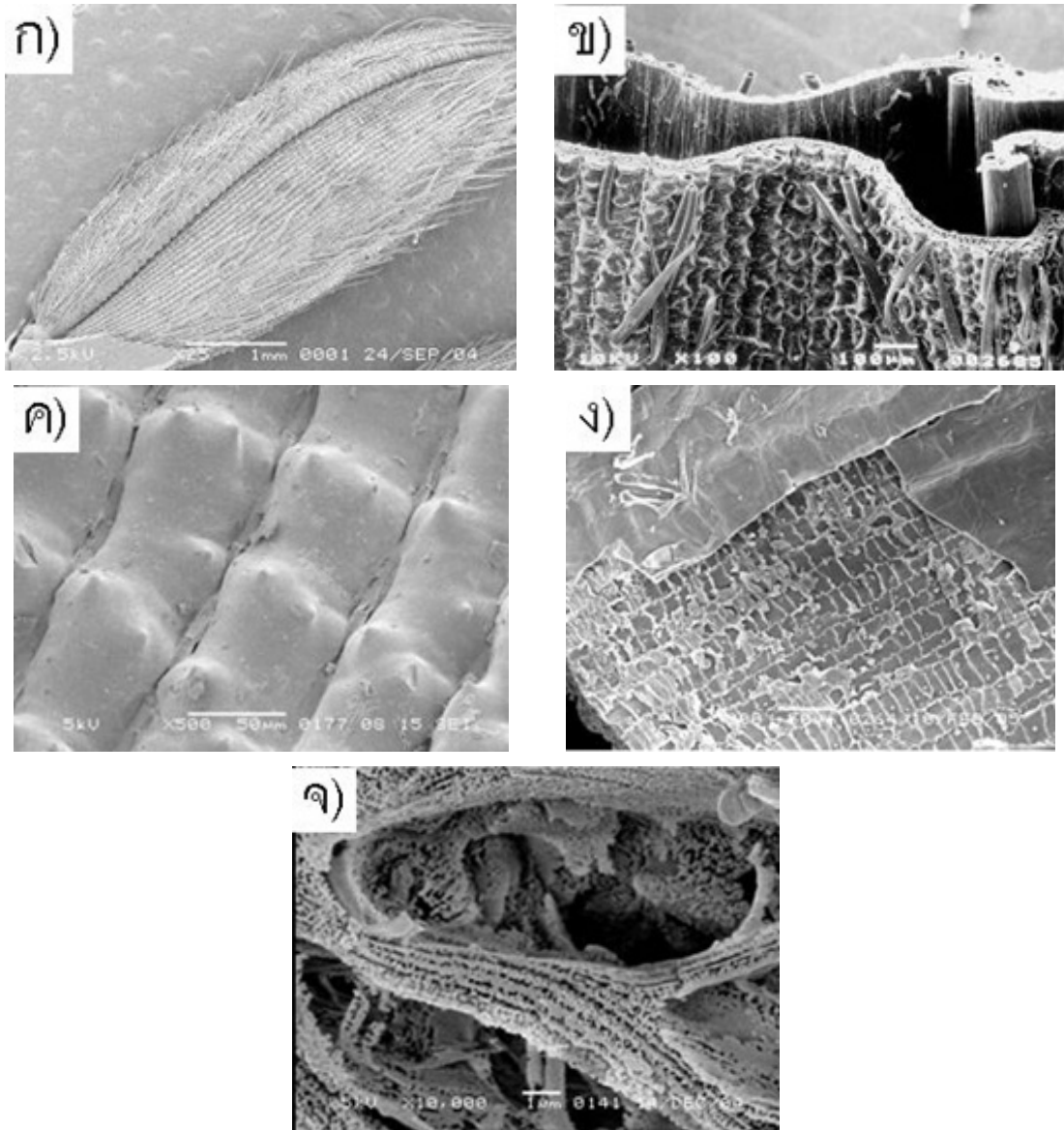
วิธีการวัดสีแบบ Diffuse/8° นิยมนำมาใช้ในงานดังต่อไปนี้

- 1) เป็นเครื่องมือสำคัญสำหรับวัดการสะท้อนแสง
- 2) วัดการส่องผ่านของแสงในวัสดุที่โปร่งใสและโปร่งแสง และวัดความมัวของอากาศ (haze)
- 3) เมื่อต้องการคุณภาพของสีที่มีความแน่นอนในตัวอย่างاتیบแสง

2.3 แกลบและซิลิกาจากแกลบ

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมและปลูกข้าวเป็นหลัก ทำให้ในแต่ละปีมีปริมาณแกลบมากถึง 5 ล้านตัน [18] โดยมีการนำแกลบมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ รวม 95% ของปริมาณแกลบทั้งหมด ได้แก่ การนำมาใช้ในโรงไฟฟ้าชีวมวล 35% โรงสี 20% อุตสาหกรรมซีเมนต์ 16% อุตสาหกรรมอิฐ ฟาร์มไก่ และอุตสาหกรรมอื่นๆ และยังเหลือแกลบที่ยังไม่ได้ใช้ประโยชน์อีก 5% ซึ่งคิดเป็น 240,00 ตันต่อปี [19] ดังนั้นในแต่ละปีจะมีแกลบและเถ้าแกลบ (Rice husk ash, RHA) ที่มาจากการใช้แกลบเป็นเชื้อเพลิงเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก

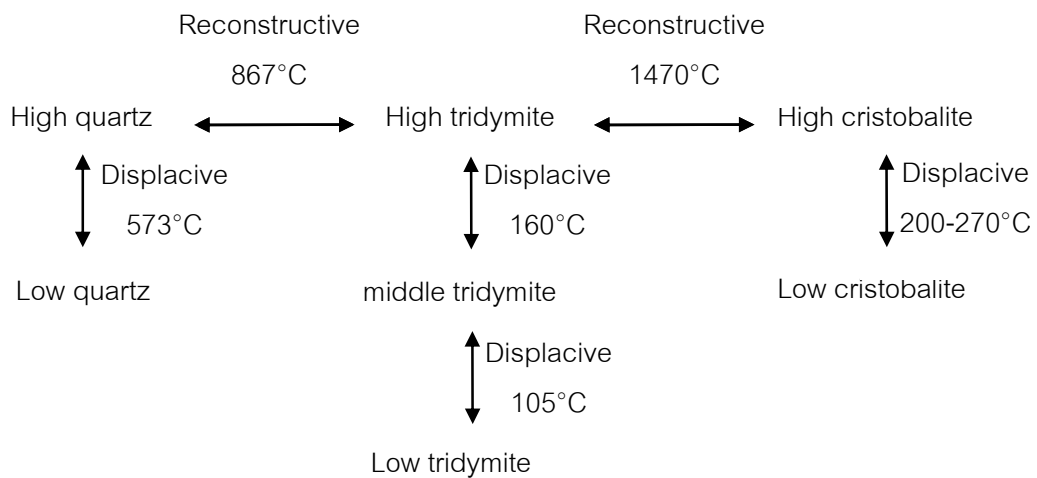
จากการศึกษาพบว่า แกลบมีซิลิกาเป็นส่วนประกอบประมาณ 13-29% ซึ่งปริมาณซิลิกานี้ขึ้นอยู่กับแหล่งที่ปลูกข้าว [18] เมื่อแกลบเหล่านี้ผ่านการเผาจะทำให้เถ้าแกลบที่ได้มีปริมาณซิลิกาสูงถึง 85-98% โดยปริมาณซิลิกาที่ได้ขึ้นอยู่กับ ภาวะในการเผา ชนิดของเตาเผา ชนิดของข้าว ปริมาณความชื้นในข้าวและพื้นที่เพาะปลูก [20] เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพทำให้ทราบว่าเถ้าแกลบมีบริเวณพื้นที่หน้าตัดเป็นรูพรุนขนาดเล็ก บริเวณผิวด้านนอกขรุขระและผิวด้านในเรียบดังแสดงในรูปที่ 2.19 ด้วยเหตุนี้จึงทำให้แกลบมีพื้นที่ผิวสูงและมีน้ำหนักเบา



รูปที่ 2.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ ก) แกลบ ข) ภาพตัดขวางของแกลบ และโครงสร้างของเส้นแกลบ ค) ผิวด้านนอก ง) ผิวด้านใน จ) โครงสร้างที่มีรูพรุนจำนวนมาก [21]

เนื่องด้วยสมบัติต่างๆ เหล่านี้จึงมีการนำแกลบและซิลิกาจากเส้นแกลบมาใช้ในการวิจัยต่างๆ มากมาย เช่น ใช้ในการสังเคราะห์ผงซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) และซิลิคอนไนไตรด์ (Si₃N₄) มัลไลต์ ถ่านกัมมันต์ โซเดียมซิลิเกตและซีโอไลต์ [20] ใช้เป็นสารลดการติดกัน (Anti-blocking agent) และตัวเติมในพลาสติกและยาง [18] เป็นฉนวนความร้อน [22] ผสมในซีเมนต์เพื่อทำคอนกรีตมวลเบา [23] เพื่อเร่งเวลาในการก่อตัว และเพิ่มความทนแรงอัด [24]

ซิลิกาที่มีความเสถียรจะอยู่ในรูปของโครงสร้างที่เป็นผลึกซึ่งเป็นโพลิมอร์ฟิซึม (polymorphism) กันได้แก่ ควอตซ์ (quartz) ไทรดิไมต์ (tridymite) และคริสโตบาไลต์ (cristobalite) โดย low quartz เสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 573°C high quartz เสถียรในช่วงอุณหภูมิ $573-867^{\circ}\text{C}$ low tridymite เสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 867°C high tridymite เสถียรในช่วงอุณหภูมิ $867-1,470^{\circ}\text{C}$ high cristobalite เสถียรในช่วงอุณหภูมิ $1,470-1,710^{\circ}\text{C}$ และหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า $1,740^{\circ}\text{C}$ [24] การเปลี่ยนแปลงเฟสของซิลิกาแสดงในรูปที่ 2.20



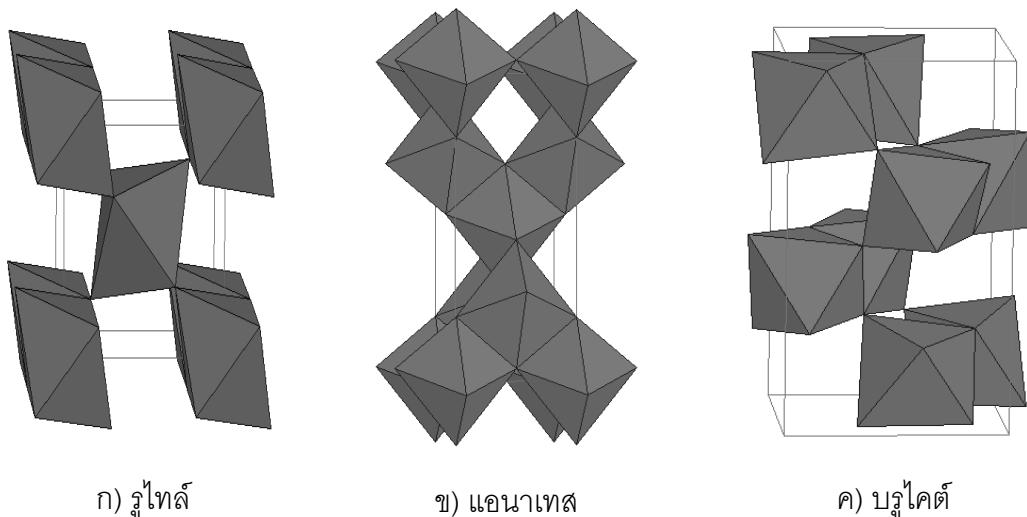
รูปที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงเฟสของซิลิกา [18]

โดยทั่วไปแล้ว ซิลิกาจากแกลบจะอยู่ในรูปอสัณฐานแต่ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ซิลิกาอสัณฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงนั้น จำเป็นที่จะต้องล้างแกลบด้วยน้ำหรือกรดก่อนทำการเผาแกลบ เช่น การล้างแกลบด้วยกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO_3) หรือกรดคาร์บอกซิลิก (ROOH) เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่อยู่ในแกลบโดยเฉพาะอย่างยิ่งแอลคาไลน์ไอออน (K^+ , Na^+ และ Ca^+) ซึ่งจะทำให้ยังคงมีคาร์บอนอยู่ในแกลบหลังจากเผาแล้ว [25] นอกจากนี้แล้ว Na^+ ทำให้ซิลิกาอสัณฐานเปลี่ยนไปเป็น cristobalite และ K^+ ทำให้เกิด cristobalite และ tridymite [18] เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วการเตรียมซิลิกาอสัณฐานจะเผาแกลบที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700°C และจะเกิดเป็นซิลิกาผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C [23]] แต่มีบางงานวิจัยสามารถเผาแกลบได้สูงถึง 800°C โดยไม่เกิดซิลิกาผลึกทั้งนี้ เป็นผลมาจากขนาดอนุภาค 7-80 นาโนเมตร ซึ่งทำให้มีพลังงานในการเปลี่ยนเฟสไม่พอนั่นเอง [18] และสิ่งสำคัญที่ต้องระวังสำหรับการใช้แกลบและซิลิกาจากแกลบ คือ

- 1) สารก่อมะเร็งจาก cristobalite [18]
- 2) โรค Silicosis จาก cristobalite และ tridymite [24]
- 3) อาจเป็นอันตรายต่อระบบหายใจเมื่อเก็บที่เก็บที่เป็นซิลิกาออสซิลฐานถูกบดให้ละเอียดมากๆ [24]

2.4 ไททาเนีย

ไททาเนียเป็นสารที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้ประโยชน์มานานแล้ว ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันมีการศึกษาเกี่ยวกับการนำไททาเนียมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อย่างต่อเนื่อง เช่น พิกเมนต์ (สีขาวและสีแหรกสอด) สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมสี เครื่องสำอาง [1] ใช้เป็นโฟโตคะตะลิสต์สำหรับการการฆ่าเชื้อ การบำบัดสิ่งแวดล้อม การบำบัดน้ำและอากาศเสีย [26] สำหรับผลิตไฮโดรเจนและพลังงานไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ แก๊สเซนเซอร์ เคลือบป้องกันการกัดกร่อนอุตสาหกรรมเซรามิก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น varistor และใช้เพิ่มความเข้ากันได้ทางชีวภาพของกระดูกเทียม [19] เป็นต้น เนื่องจากไททาเนียมีสมบัติที่โดดเด่นหลายอย่าง ได้แก่ ความเสถียรทางเคมี ไม่เป็นพิษ มีสมบัติการกระเจิงแสงสูง [1] สมบัติโฟโตอิเล็กทริกและโฟโตเคมีคอลที่ดี [27]



รูปที่ 2.21 ลักษณะโครงสร้างผลึกของไททาเนีย [28]

ไททาเนียเป็นสารที่เป็น polymorphism มีโครงสร้างผลึก 3 แบบ คือ แอนาเทส บรูไคต์ และ รูไทล์ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2.21 และสมบัติของไททาเนียแต่ละเฟสสรุปได้ตามตารางที่ 2.3 ในบรรดาไททาเนียทั้ง 3 เฟสนี้ รูไทล์เป็นเฟสที่มีความเสถียรทางอุณหพลวัต (thermodynamic) เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 700°C [1] แอนาเทสและบรูไคต์จะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ ในระดับอุตสาหกรรมจึงผลิตเฉพาะแอนาเทสและรูไทล์ [1,29] เนื่องจากมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง และสามารถที่จะสังเคราะห์ได้ง่ายโดยใช้วิธีการไฮโดรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ หรือ สารประกอบอินทรีย์ของไททาเนียม [30] ส่วนบรูไคต์ยังไม่ได้รับความสนใจในทางการค้า [28] เนื่องจากยากในการผลิต [1] เพราะว่าเป็นเฟสที่เกิดที่ความดันสูง และการสังเคราะห์จะใช้วิธี ไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ตัวกลางที่เป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ภายใต้ภาวะที่ต้องควบคุมเป็นพิเศษ [29] สำหรับอุตสาหกรรมพิกเมนต์จะนิยมใช้ไททาเนียที่อยู่ในรูปของรูไทล์ ทั้งนี้เนื่องมาจากรูไทล์มีค่าดัชนีหักเหสูง มีสมบัติโฟโตคะตะลิสต์ต่ำเมื่อเทียบกับแอนาเทส ดังนั้นเมื่อนำไปใช้งานในสีจะไม่ทำให้เกิดเป็นคราบขาว (chalking) เมื่อใช้ไปนานๆ เนื่องจากไททาเนียที่เป็นแอนาเทสจะย่อยสลายสารอินทรีย์ที่อยู่ในเนื้อสี

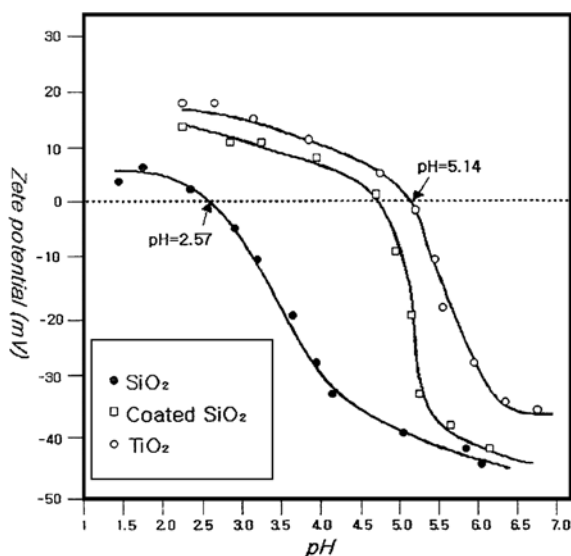
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างของไททาเนีย [30]

	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂
Form.Wt.	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
CrystalSystem	Tet	Tet	Orth
PointGroup	4/mmm	4/mmm	mmm
SpaceGroup	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Unit Cell			
a (Å)	4.5845	3.7842	9.184
b (Å)	2.9533	9.5146	5.447
c (Å)	62.07	136.25	5.145
Vol			257.38
MolarVol	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123

2.5 ผลงานวิจัยอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา

จากงานวิจัยหลายๆ งานวิจัย อย่างเช่นงานวิจัยของ D. H. RYU และคณะ [31] และ J.Yu, L. Zhao และ B. Cheng [33] พบว่า ปัจจัยหลักในการเคลือบซิลิกาด้วยไททาเนียให้ได้ชั้นฟิล์มที่มีความหนาสม่ำเสมอ นั้น ต้องทำการสังเคราะห์ที่ค่า pH 3-5 เนื่องจากที่ค่า pH ในช่วงนี้ จะทำให้ซิลิกาและไททาเนียมีค่า zeta potential ที่ต่างกันมากที่สุด ดังนั้นอนุภาคของไททาเนีย และซิลิกาจะเกิดการยึดเกาะกันเนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่างกัน โดยใช้วิธีการโซล-เจลในการเคลือบและใช้หลักการเดียวกันนี้ในการเคลือบซิลิกาด้วยโลหะออกไซด์ชนิดอื่น

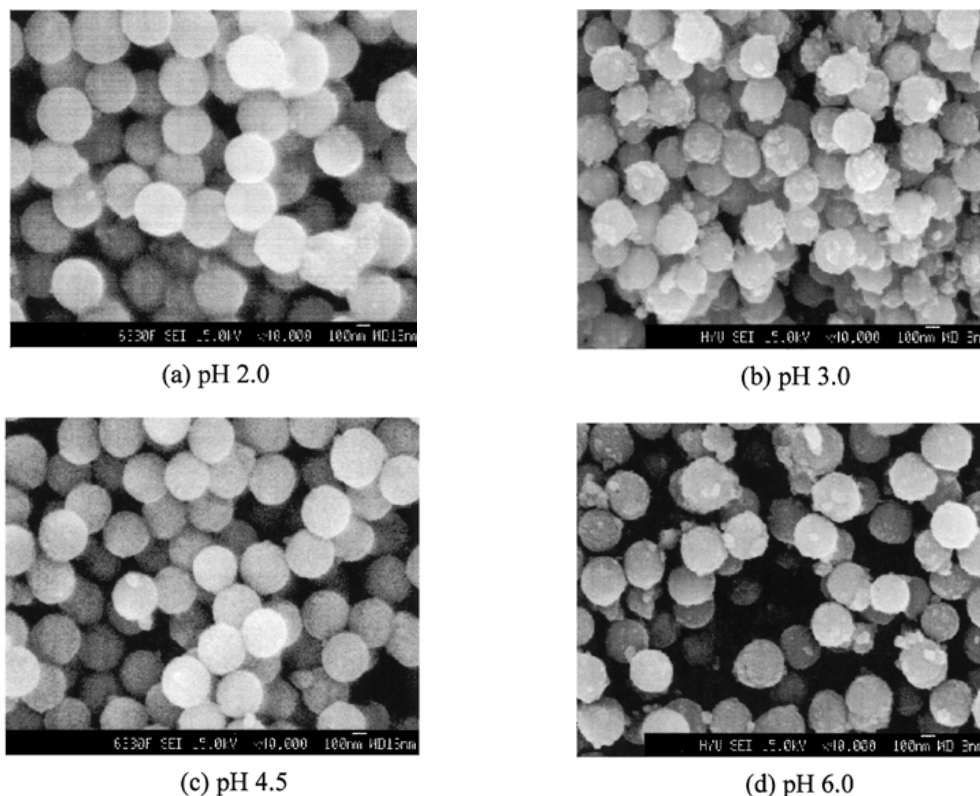
ปี 2003 D. H. RYU และคณะ [31] ได้ทำการเตรียมโซลของไททาเนียที่มีขนาดนาโนเมตรที่เตรียมจาก titanium isopropoxide แล้วเคลือบลงบนอนุภาคของซิลิกา พบว่าปัจจัยหลัก 2 ประการที่ทำให้การเคลือบไททาเนียลงบนอนุภาคของซิลิกาเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ คือ (1) อัตราส่วนของไททาเนียต่อซิลิกา (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก=15%) และ (2) ค่า pH ของสารละลายโดยใช้ที่ค่า pH 4.5 ทั้งนี้เนื่องมาจากที่ค่า pH นี้ทำให้ Zeta potential ระหว่างไททาเนียและซิลิกามีความแตกต่างกันมากที่สุด ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงความแตกต่างของค่า Zeta potential กับค่า pH ของอนุภาคซิลิกา peptized titania และซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วยไททาเนีย [31]

จึงทำให้เกิดการดูดซับโซลที่มีขนาดนาโนเมตรของไททาเนียบนอนุภาคของซิลิกาโดยการดูดซับทางเคมีส่วนที่ pH 3 และ pH 6 จะเกิดไททาเนียแยกออกมาเป็น secondary phase เนื่องจากค่า Zeta potential ระหว่างไททาเนียและซิลิกามีความแตกต่างกันน้อย ส่วนที่ pH 2 ทั้ง

ไททาเนียและซิลิกาจะมีประจุบวกเหมือนกันจึงทำให้ไททาเนียไม่เกาะบนอนุภาคซิลิกา ดังรูปที่ 2.23



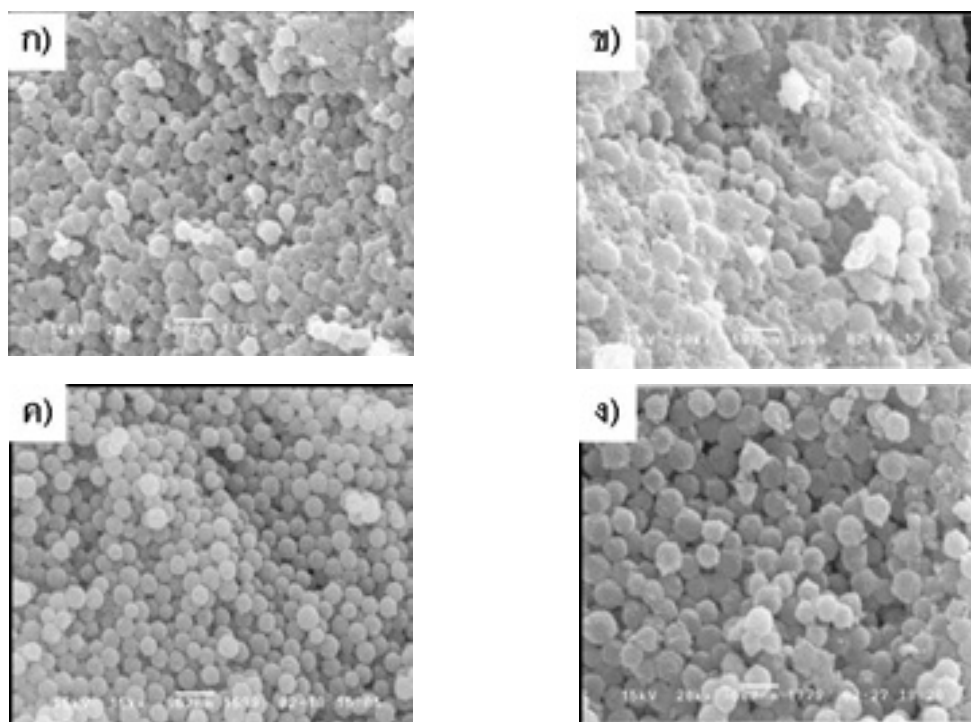
รูปที่ 2.23 ภาพ SEM ของซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วยไททาเนียที่ค่า pH ต่างๆ [31]

ปี 2003 K. D. Kim และคณะ [32] เตรียมอนุภาคซิลิกาที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนไททาเนียด้วยวิธี semi-bath processing โดยใช้ tetraethylorthotitanate (TEOT) เป็นสารตั้งต้น และใช้ hydroxypropylcellulose (HPC) เป็นสารช่วยกระจายตัว ทำให้อนุภาคซิลิกากระจายตัวในเอทานอลด้วยอัลตราโซนิกส์จากนั้นเติม TEOT และ HPC ที่ทิ้งไว้เป็นเวลา 90 นาที แล้วแยกอนุภาคออกโดยการใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง แล้วอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยภาวะในการเตรียมตัวอย่างและสมบัติของตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 2.4

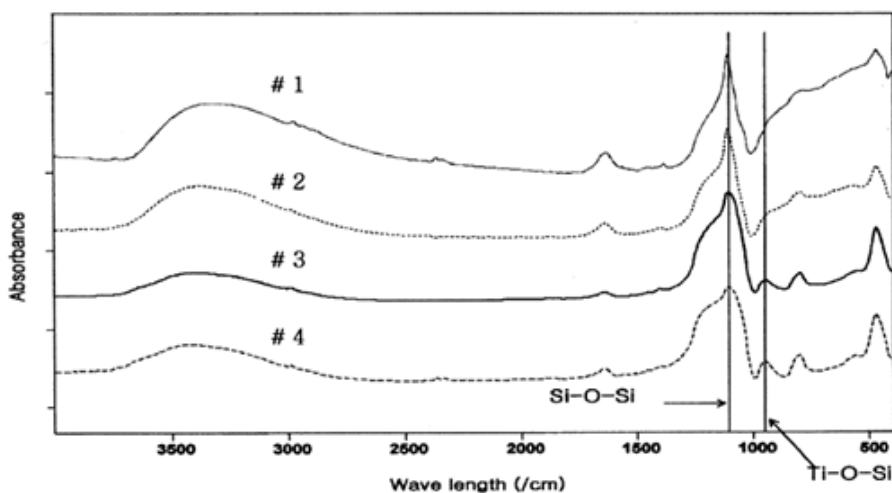
พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซิลิกาที่เคลือบด้วยไททาเนีย คือใช้ 0.03 M TEOT, HPC 0.001-0.0013 กรัมต่อลิตร อัตราการเติมสารตั้งต้น 0.5-0.6 มิลลิลิตรต่อนาที และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา คือ 15-18°C ทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กที่มีขนาดเท่าๆ กันและมีการกระจายตัวดี ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ได้ความหนาของชั้นไททาเนียประมาณ 5-10 นาโนเมตร และจากผล FT-IR แสดงการเกิดพันธะ Ti-O-Si ดังรูปที่ 2.25

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบขนาดอนุภาค การกระจายตัวของภาค (S.T.D.) และลักษณะ
 วิทยาของตัวอย่าง [32]

Sample code	parameters			Properties		
	TEOT(M)	HPC(g/l)	Feed rate (ml/min)	Particle Size (nm)	STD (%)	Sample morphology
1	0.01	0.001	0.5	851	19.2	aggregated
2	0.03	0	0.5	931	54.6	aggregated
3	0.03	0.001	0.5	258	3.5	isolate
4	0.03	0.001	2.2	374	9.4	isolate

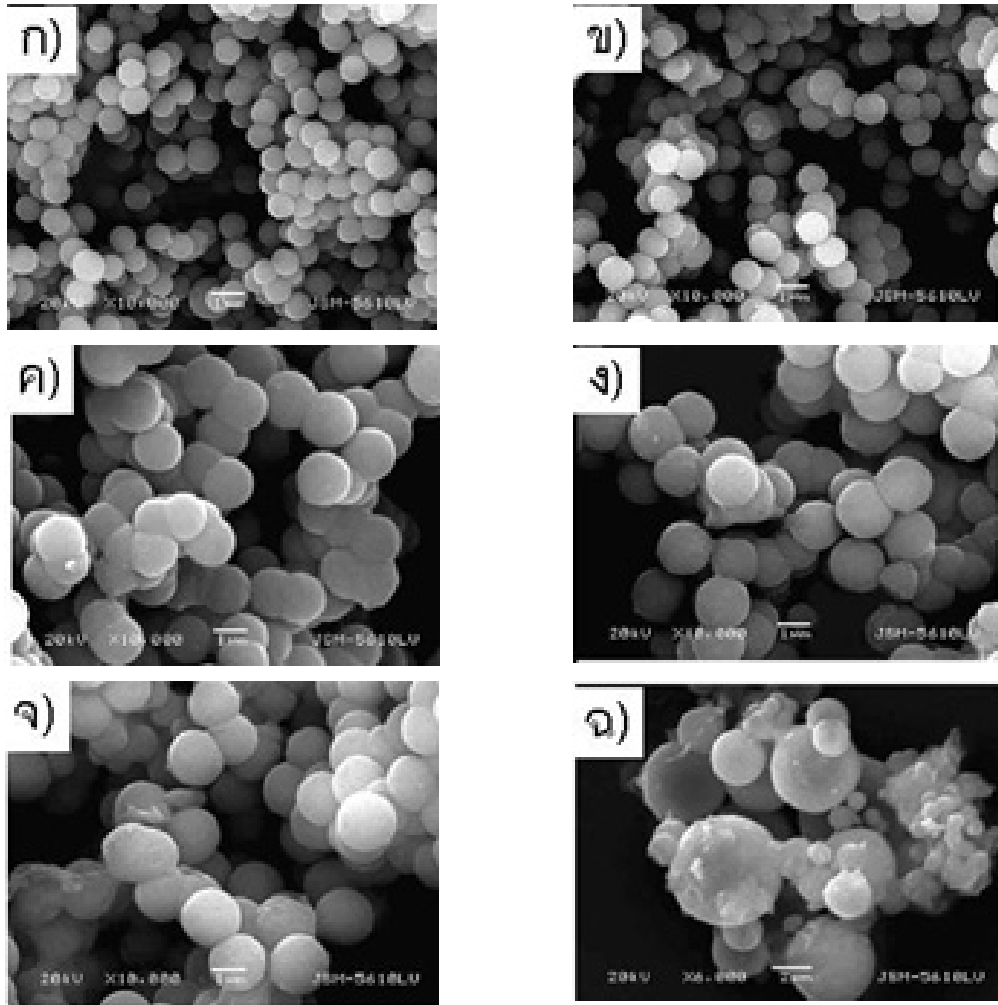


รูปที่ 2.24 ภาพ SEM ของไททาเนียที่เคลือบบนอนุภาคซิลิกา ก) Sample 1 ข) Sample
 2 ค) Sample 3 และ ง) Sample 4 [32]

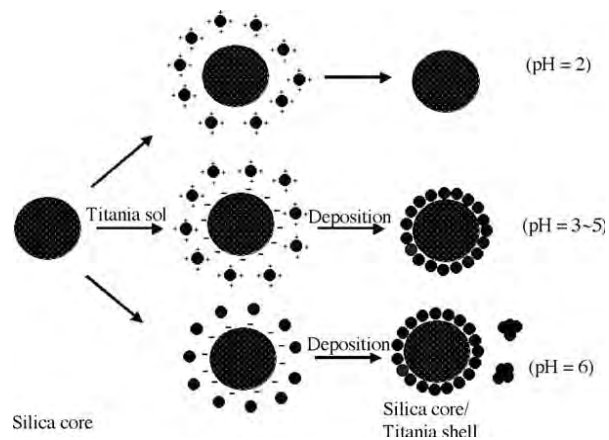


รูปที่ 2.25 ผล FT-IR ของตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่าง [32]

ปี 2006 J. Yu, L. Zhao และ B. Cheng [33] ทำการเตรียมอนุภาคของ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ขนาดไมโครเมตรที่มีการกระจายตัวดีและมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง โดยการทำให้อนุภาคของซิลิกากระจายตัวในน้ำกลั่นโดยใช้อัลตราโซนิกส์ และปรับ pH เป็น 0.7 แล้วเติมโซลของ peptized TiO_2 ซึ่งได้จาก titanium tetrabutylorthotitanate (TTBT) ที่มี pH 0.7 ลงไป กวนเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงปรับค่า pH อีกครั้งด้วย 0.5 N NaOH ที่ pH 2, 3, 4, 5 และ 6 จากนั้นกวนต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองตะกอน ล้างด้วยเอทานอลแล้วอบที่อุณหภูมิ 80°C และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C และ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่ pH 3-5 ไททาเนียมีการเคลือบบนซิลิกาอย่างสม่ำเสมอ แสดงในรูปที่ 2.26 ทั้งนี้เนื่องจากที่ค่า pH 3-5 ไททาเนียมีประจุเป็นบวก (IEP 5.6-6.2) และซิลิกามีประจุเป็นลบ (IEP 1.8-2.7) ดังนั้นจึงเกิดการดึงดูดด้วยประจุที่ต่างกัน ระหว่างไททาเนียและซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 2.27 เมื่อนำ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ที่ pH 4 ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงจะเกิดแอนาเทส

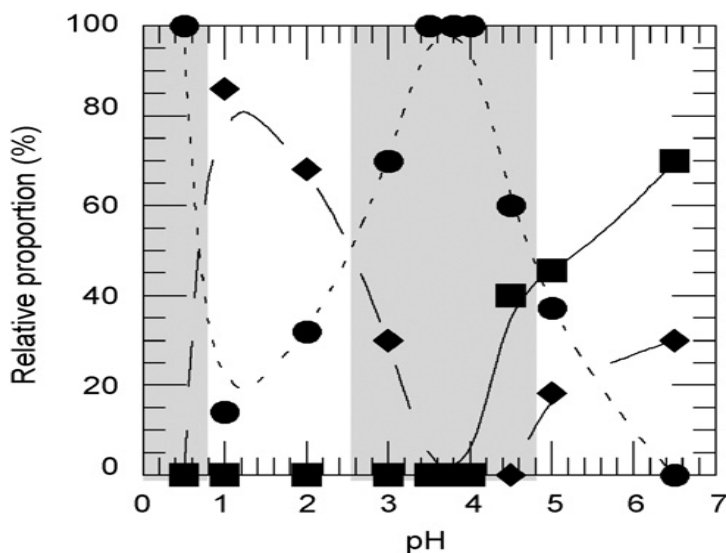


รูปที่ 2.26 ภาพ SEM ของ ก) อนุภาคซิลิกา ข) ค) ง) จ) และ ฉ) อนุภาค $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ที่ pH 2, 3, 4, 5 และ 6 ที่ถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ [33]



รูปที่ 2.27 กลไกการเกิด $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ที่ค่า pH ต่างๆ [33]

ปี 2007 S. Cassaignon และคณะ [28] ได้สังเคราะห์อนุภาคไททาเนียขนาดนาโนเมตร โดยใช้ 0.15 M $TiCl_3$ และ NaOH ด้วยวิธีเทอร์โมไลซิสที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ค่า pH ที่ต่างกันตั้งแต่ 0-7 จะให้ไททาเนียที่มีเฟส ขนาดและรูปร่างที่ต่างกันโดยแบ่งค่า pH ออกเป็น 4 ช่วงตามเฟสของไททาเนียที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.28



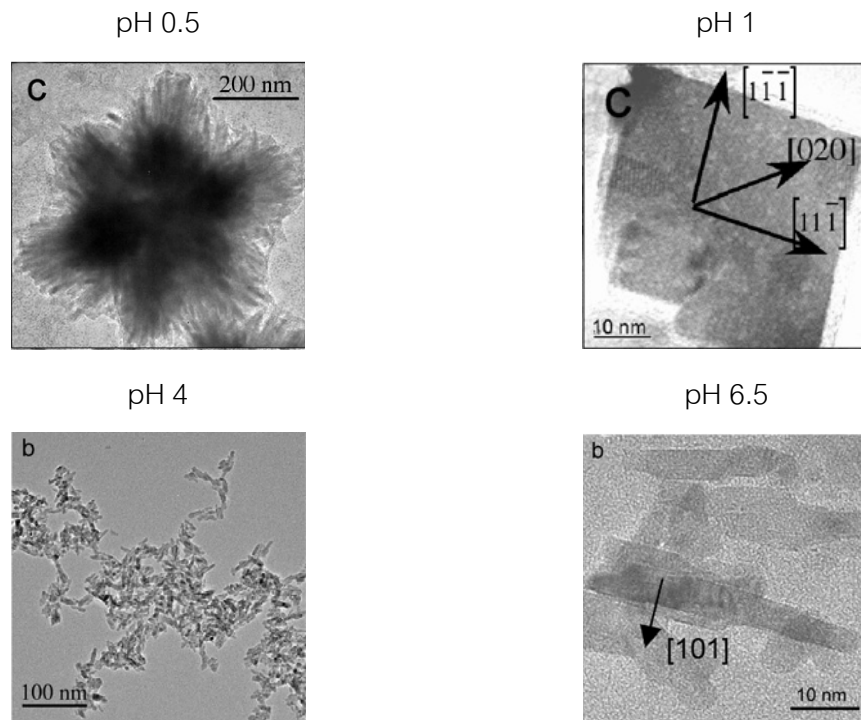
รูปที่ 2.28 สัดส่วนความสัมพันธ์ของแอนาเทส (■) บรูไคต์ (◆) และรูไทล์ (●) ตามค่า pH ที่ได้จาก $TiCl_3 = \text{mol/L}$ ที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [28]

ช่วงแรก pH < 1 เกิดเฉพาะรูไทล์ ที่ pH 0.5 ประกอบด้วยอนุภาคที่แตกต่างกันสองชนิด คือ อนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแท่งเกาะกันเป็นรูปดาวขนาด 400 นาโนเมตร และอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.29 ก)

ช่วงที่ 2 pH ระหว่าง 1-2.5 พบบรูไคต์ 70-85% และรูไทล์ 15-30% ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 15 นาโนเมตร ประกอบด้วยอนุภาคที่เป็น diamond-shaped platelets ของบรูไคต์และอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแท่งของรูไทล์ ดังรูปที่ 2.29 ข)

ช่วงที่ 3 pH ระหว่าง 2.5-4.5 เกิดรูไทล์เป็นเฟสหลักและที่ pH = 4 จะได้เฉพาะรูไทล์เพียงอย่างเดียว มีรูปร่างเป็นแท่งขนาดเล็ก 15x5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.9 ค) แต่ที่ pH 3 จะมีรูปร่างเป็นแผ่นขนาด 3-5 นาโนเมตร

ช่วงสุดท้าย pH > 4.5 เกิดแอนาเทสเป็นเฟสหลัก 65% และบรูไคต์ 35% ที่ pH 6.5 จะได้แอนาเทสที่มีรูปร่างเป็นแท่งยาว 30 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.29 ง)



รูปที่ 2.29 ภาพ TEM ก), ค) และภาพ HRTEM ข), ง) ของไททาเนียที่ pH ต่างๆ [28]

ปี 2007 M.I.B. Bernaedi และคณะ [34] ทำการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ขนาดนาโนเมตร โดยใช้วิธี electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) ในการเคลือบซิลิกาอสัณฐานด้วยไททาเนียหรืออะลูมินานอกจากนี้แล้วยังได้เติมตัวให้สี (chromophore) ซึ่งได้แก่ โครเมียม โคบอลต์ และเหล็ก โดยการปรับปรุงวิธีของ Pechini ฟิสิกเมนต์ที่เตรียมได้นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้ฟิสิกเมนต์ที่มีสีต่างๆ คือ ฟิสิกเมนต์สีเขียวโดยเกิดจากการใช้ TiO_2 : 5% Co และ Al_2O_3 : 2% Cr ฟิสิกเมนต์สีน้ำตาลแดงโดยเกิดจากการใช้ TiO_2 : 5% Fe และ Al_2O_3 : 5% Fe ฟิสิกเมนต์สีน้ำตาลโดยเกิดจากการใช้ TiO_2 : 2% Cr และฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน โดยเกิดจากการใช้ Al_2O_3 : 5% Co ซึ่งอัตราส่วนระหว่างไททาเนียหรืออะลูมินาต่อตัวให้สีคิดเป็นร้อยละโดยโมล (mol%)

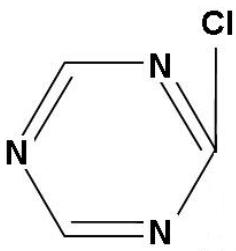
บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและวัตถุดิบ

3.1.1 สารเคมี

- 1) Titanium (III) chloride (TiCl_3 15 wt% in ~ 10% HCl) : AR Grade, Merck
- 2) Sodium hydroxide(NaOH), pellet: AR Grade, Ajax Finechem
- 3) Cobalt (II) nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : AR Grade, Ajax Finechem
- 4) Iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : AR Grade, Ajax Finechem
- 5) Tin (II) chloride hydrated ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : AR Grade, Univar
- 6) Aluminium (III) chloride Hydrated ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : AR Grade, Ajax Finechem
- 7) 37% Hydrochloric acid (HCl) : AR Grade, Merck
- 8) TiO_2 P-25 : Degussa, Germany
- 9) TiO_2 ST-01 : Ishihara Sangyo Kaisha, Japan
- 10) UKAPRINT A (binder for printing) : V.P.C. Group
- 11) Methylene Blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}_3$; MB), Lab grade, Fluka
- 12) Drimarene Red X-RN (reactive red 243 dye) : Clariant Co.,Ltd.
- 13) Procion Blue CX-R 200 (Reactive dye : Chlorotriazine) : ASIATIC Colours and Chemical Co,LTD.



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของ Procion Blue CX-R 200

3.1.2 วัสดุดิบ

ถ้ำแคลบ (RHA)

ถ้ำแคลบที่ใช้ในงานวิจัยเตรียมโดยการนำแคลบที่ล้างและอบแห้งแล้วจำนวน 200 กรัม แช่ในสารละลาย 1 M HCl ปริมาตร 1 ลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำแคลบที่แช่กรดแล้วมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนน้ำล้างแคลบมีความเป็นกลาง (pH ~6-7) นำไปกรอง และอบที่อุณหภูมิ 80°C จนแคลบแห้งแล้วจึงเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ oxidation นำมาผ่านตะแกรงร่อน (sieve) หมายเลข 230 เมช (-63 ไมโครเมตร)

3.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของถ้ำแคลบและไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$

3.2.1 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของถ้ำแคลบ

ถ้ำแคลบที่ผ่านการเผาแคลไซน์ และผ่านตะแกรงร่อนแล้วนำมาเผาแคลไซน์ซ้ำที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำถ้ำแคลบมาศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM, JSM 6400, JEOL) พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (BET, Coulter SA3100 apparatus) ศึกษาการกระจายตัวของถ้ำแคลบและขนาดอนุภาคเฉลี่ยด้วยเครื่องมาสเตอร์ไซเซอร์ (Mastersizer 2000 Ver 5.22, Malvern Instrument, MAL101813) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD, D8-Advance, Bruker) โดยใช้มุม 2θ จาก 10 - 50 องศา แล้วนำกราฟดิฟแฟรคโตแกรมและค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้มาเปรียบเทียบกับกราฟดิฟแฟรคโตแกรม และข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลของ JCPDS file (Joint Committee on Power Diffraction Standard file) ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสาร และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF, Philips PN 1480)

3.2.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานของไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$

เตรียมสารละลาย 0.15 M $[Ti^{3+}]$ แล้วทำการสังเคราะห์ไททาเนียที่ pH 4.5 และ 6 แล้วศึกษาสมบัติของไททาเนียที่สังเคราะห์ได้ โดยศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD โดยใช้มุม 2θ จาก 10 - 70 องศา พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง SEM และสมบัติความเป็นโฟโตคะตะลิสต์ด้วยการย่อยสลาย methylene blue (cationic dye) และ Drimarine Red X-RN (anionic dye) ภายใต้แสงยูวี ด้วยเครื่องยูวี-วิส สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV – vis spectrophotometer, PerkinElmer Lambda 35) เปรียบเทียบกับ ST-01 และ P-25

การเตรียมสารละลาย 0.15 M $[Ti^{3+}]$ จาก $TiCl_3$ 15 wt% in ~10% HCl

- 1) ปิเปตต์สารละลาย $TiCl_3$ ปริมาตร 15.5 มิลลิลิตร เติมน้ำในน้ำ reverse osmosis (RO, ยี่ห้อสยาม) ประมาณ 20 มิลลิลิตร (แสดงการคำนวณปริมาณ $TiCl_3$ ที่ใช้ในการเตรียม 0.15 M $[Ti^{3+}]$ ไว้ในภาคผนวก ก)
- 2) จากนั้นปรับปริมาตรของสารละลายด้วยน้ำ RO จนมีปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

การสังเคราะห์ไททาเนียจาก $TiCl_3$

- 1) ใช้สารละลาย 0.15 M $[Ti^{3+}]$ ปริมาตร 100 มิลลิลิตรมาปรับค่า pH ด้วยการเติมสารละลาย 2N NaOH ช้าๆ (อัตราเร็ว 1 มิลลิลิตรต่อนาที) โดยวิธีการไทเทรตพร้อมๆ กับการกวนจนถึง pH 4.5 และ 6 โดยให้ค่า pH คงที่ประมาณครึ่งชั่วโมง
- 2) นำสารแขวนลอยที่ได้มาปิดปากปิกเกอร์ด้วยถาดแก้วแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ (ไฮโดรไลซิส) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) หลังจากนำออกมาจากเตาอบแล้ว นำปิกเกอร์มาค่อยๆ รินสารละลายใสด้านบนของตะกอนทิ้ง กรองตะกอนจนสารละลายผ่านกระดาษกรองไปเกือบหมดจากนั้นจึงถ่ายตะกอนลงในปิกเกอร์แล้วจึงเติมน้ำกลั่นลงไปพร้อมกับกวนเบาๆ ด้วยแท่งแก้ว ทำการล้างตะกอนซ้ำเพื่อกำจัดคลอไรด์ (Cl^-) ส่วนเกิน (หยุด $AgNO_3$ ลงในน้ำล้างตะกอน อาจเกิดสารละลายขาวขุ่นเล็กน้อยถ้ายังมี Cl^- เหลืออยู่บ้าง)
- 4) กรองตะกอนและทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องพอแห้ง (semi-dry) แล้วนำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นเผาแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศ oxidation ที่อุณหภูมิ 400 และ $800^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การทดสอบสมบัติความเป็น photocatalyst

- 1) เตรียมสารละลาย 0.02 mM สีย้อม (methylene blue หรือ Drimarine Red X-RN) ให้มีค่า absorbance เท่ากับ 1.4 ที่ความยาวคลื่น 644 นาโนเมตร (methylene blue) หรือ ความยาวคลื่น 517 นาโนเมตร (Drimarine Red X-RN)
- 2) ใช้สารละลายสีย้อมปริมาตร 20 มิลลิลิตรต่อผงตัวอย่างหนัก 0.01 กรัม แล้วทำการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กประมาณ 10 นาที แล้ววัดค่า pH โดยค่า pH ที่ต้องการอยู่ในช่วง pH 5.5-5.9 ถ้าค่า pH ไม่ได้ให้ปรับด้วยสารละลายกรด HCl เจือจาง (30% HCl : H_2O = 1:3) หรือสารละลาย 1.25 M NaOH นำสารแขวนลอยที่ปรับค่า pH เสร็จแล้วไปกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที

- 3) นำสารแขวนลอยไปหมุนเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อเอาเฉพาะส่วนที่เป็นสารละลายใส มาใส่ใน quartz cell แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV – vis spectrophotometer โดยความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 400 – 800 นาโนเมตร
- 4) นำสารที่เหลือจากการหมุนเหวี่ยงและสารละลายที่วิเคราะห์เสร็จแล้วเทกลับไปใน ปีกเกอร์ และกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในที่มีดเป็นเวลา 30 นาทีซ้ำอีกครั้ง แล้วจึงนำไปวัดการดูดกลืนแสง
- 5) ทำซ้ำข้อ 4) แต่ทำการกวนสารแขวนลอยภายใต้แสงยูวี (ความเข้มแสง 2 mW/cm^2 , หลอดดำ 10 W ที่ 300–400 นาโนเมตร) เป็นเวลา 30 นาที แล้วทำตามข้อ 4
- 6) ทำซ้ำข้อ 5 เป็นเวลาทั้งสิ้น 3 ชั่วโมง
- 7) นำค่าการดูดกลืนแสง (% Absorbance) และเวลาในการวิเคราะห์ไปวาดกราฟ

3.3 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา

ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์จะสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาวก่อน โดยใช้วิธีการเดียวกับการสังเคราะห์ไททาเนียและหลังจากได้ภาวะที่เหมาะสมแล้วจึงทำการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีอื่นต่อไป

การเลือกภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว จะเลือกจากภาวะที่ไททาเนียและซิลิกาไม่เกิดการแยกชั้นกันหลังจากการสังเคราะห์และการล้างฟิสิกเมนต์ แล้วทำให้ไททาเนียสามารถเคลือบซิลิกาได้สม่ำเสมอและเรียบโดยศึกษาจากภาพถ่ายที่ได้จากกล้อง SEM และวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคอีดีเอส (EDS, JSM-6480LV, JEOL) และหลังจากนั้นจะใช้ภาวะนี้ในการสังเคราะห์สีขาว และใช้เป็นพื้นฐานในการเลือกภาวะที่สังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน

3.3.1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีต่างๆ

3.3.1.1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาวด้วย TiCl_3 ทำได้โดยการไฮโดรไลซิสที่ค่า pH 3, 4.5 และ 6 โดยใช้อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 7 ชั่วโมงก่อน เพื่อดูการแยกชั้นของตะกอนและถ้าเกิด การแยกชั้นจะไม่ทำการสังเคราะห์ที่ค่า pH นั้นต่อ การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาวมีขั้นตอน ดังนี้

- 1) เติมแก้วกลบหนัก 1.2 กรัมลงในสารละลาย $0.15 \text{ M } [\text{Ti}^{3+}]$ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$ (จากการคำนวณ) เป็น 1:1) จากนั้นกวนซ้ำๆ ด้วยเครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 10 นาที

- 2) เติมสารละลาย 2 N NaOH ช้าๆ (อัตราเร็ว 1 มิลลิลิตรต่ออนาที) พร้อมกับการกวน จนได้ค่า pH 3, 4.5 และ 6 โดยให้ค่า pH คงที่ประมาณครึ่งชั่วโมง จากนั้นนำสารแขวนลอยที่ได้มาปิดปากบีกเกอร์ด้วยถาดแก้วแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1, 5, 7 และ 24 ชั่วโมง ดังตารางที่ 3.1
- 3) กรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น อบ และเผาแคลไซน์ด้วยวิธีการและภาวะเดียวกับการสังเคราะห์ไททาเนียด้วย $TiCl_3$
- 4) นำพิกเมนต์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พิกเมนต์สีขาว

พิกเมนต์	pH	เวลาในการไฮโดรไลซิส (ชั่วโมง)
W1	3	7
W2	4.5	1
W3	4.5	5
W4	4.5	7
W5	4.5	24
W6	6	1
W7	6	5
W8	6	7
W9	6	24

3.3.1.2 การสังเคราะห์พิกเมนต์สีแดง ($Fe/TiO_2/SiO_2$)

วิธีที่ 1 สังเคราะห์พิกเมนต์ R1

- 1) เติมสารละลาย 0.5 M $FeCl_3$ และสารละลาย 0.01 M $SnCl_2$ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ลงในน้ำ RO ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จากนั้นปรับค่า pH โดยการเติมสารละลาย 2 N NaOH ช้าๆ พร้อมกับการกวน ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กจนได้ค่า pH 6
- 2) ให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิประมาณ 75-80°C แล้วจึงเติมพิกเมนต์สีขาวที่ยังไม่เผาแคลไซน์หนัก 1 กรัม ลงไป จากนั้นกวนต่อโดยไม่ต้องให้ความร้อนจนสารแขวนลอยเย็นจนถึงอุณหภูมิต่ำ

3) ทำซ้ำเช่นเดียวกับการสังเคราะห์พิกเมนต์สีขาว

วิธีที่ 2 การสังเคราะห์พิกเมนต์ R2-R9

- 1) นำพิกเมนต์สีขาวยังไม่เผาแคลไซต์หนัก 1 กรัม มาทำให้กระจายตัวโดยการกวนพร้อมๆ กับการให้ความร้อนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กในน้ำ RO ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จนสารแขวนลอยมีอุณหภูมิประมาณ 75-80°C
- 2) เติมสารละลาย 0.5 M FeCl₃ และสารละลาย 5 w/v% AlCl₃ ลงในสารแขวนลอย ดังแสดงในตารางที่ 3.2
- 3) ปรับค่า pH โดยเติมสารละลาย 2N NaOH ซ้ำๆ พร้อมกับการกวนจนได้ค่า pH ที่ต้องการ แล้วกวนต่อโดยไม่ต้องให้ความร้อนจนสารแขวนลอยเย็นถึงอุณหภูมิห้อง
- 4) ทำซ้ำเช่นเดียวกับการสังเคราะห์พิกเมนต์สีขาว

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พิกเมนต์สีแดง

พิกเมนต์	pH	0.5 M FeCl ₃ (มิลลิลิตร)	0.01 M SnCl ₂ (มิลลิลิตร)	5 w/v% AlCl ₃ (มิลลิลิตร)
R1	6	0.24	0.56	-
R2	3.2	4.0	-	-
R3	3.2	10.0	-	-
R4	3.2	20.0	-	-
R5	6	4.0	-	-
R6	6	10.0	-	-
R7	6	20.0	-	-
R8	6	4.0	-	4.0

3.3.1.3 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง (Co/TiO₂/SiO₂)

วิธีที่ 1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ G1

- 1) เติมสารละลาย 1.8 w/v% Co(NO₃)₂ และสารละลาย 0.01 M SnCl₂ ดังแสดงในตารางที่ 3.3 ลงในน้ำ RO ปริมาตร 100 มิลลิลิตรจากนั้นเติมสารละลาย 2 N NaOH ช้าๆ พร้อมกับการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กจนได้ค่า pH 6
- 2) ให้ความร้อนจนสารละลายมีอุณหภูมิประมาณ 75-80°C แล้วจึงเติมฟิสิกเมนต์สีขาวที่ยังไม่เผาแคลไซน์หนัก 1 กรัมลงไป จากนั้นกวนต่อโดยไม่ต้องให้ความร้อนจนสารแขวนลอยเย็นจนถึงอุณหภูมิต่ำ
- 3) ทำซ้ำเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว

วิธีที่ 2 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ G4-G9

- 1) เติมถ้าแอลบหนัก 1 กรัม ลงในสารละลาย 0.15 M [Ti³⁺] พร้อมกับการกวนช้าๆ ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมสารละลาย 2 N NaOH ช้าๆ พร้อมกับการกวนจนได้ค่า pH 6
- 3) จากนั้นเติมสารละลาย 1.8 w/v% Co(NO₃)₂, 0.01 M SnCl₂ และ 5 w/v% AlCl₃ ดังแสดงในตารางที่ 3.3 พร้อมกับปรับค่า pH ให้คงที่ pH 6 ด้วยสารละลาย 2 N NaOH
- 4) ทำซ้ำเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว

ตารางที่ 3.3 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีเขี้ยว

ฟิสิกเมนต์	1.8 w/v% Co(NO ₃) ₂ (มิลลิลิตร)	0.01 M SnCl ₂ (มิลลิลิตร)	5 w/v% AlCl ₃ (มิลลิลิตร)
G1	0.58	0.56	-
G2	2.0	-	-
G3	10.0	-	-
G4	16.8	-	-
G5	16.8	0.56	-
G6	16.8	4.0	-
G7	16.8	8.0	-
G8	16.8	-	1.0

3.3.1.4 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน (dye/TiO₂/SiO₂)

- 1) นำฟิสิกเมนต์สีชาวน้ำหนัก 1 กรัม มาทำให้กระจายตัวโดยการกวนในน้ำ RO ด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 10 นาที
- 2) เติมสารละลาย 5w/v% สีย้อม (dye solution) และสารละลาย 5 w/v% AlCl₃ ดังตาราง 3.4 โดยในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ B1และ B2 จะเติมสารละลายสีย้อมลงไปก่อนแล้วจึงเติมสารละลายอะลูมิเนียมพร้อมกับปรับค่า pH ให้ได้ค่าคงที่ตามที่ต้องการ ส่วนฟิสิกเมนต์ B3, B4 , B5,..., B8 จะทำการเติมสารละลายอะลูมิเนียมลงไปพร้อมกับปรับค่า pH ให้คงที่ตามที่ต้องการแล้วจึงเติมสารละลายสีย้อมลงไป
- 3) กรองและล้างตะกอนโดยการฉีดน้ำกลั่นลงบนตะกอนที่อยู่บนกระดาษกรอง 3 ครั้ง พร้อมทั้งสังเกตน้ำที่ผ่านกระดาษกรองด้วยว่ามีสีหรือตะกอนผ่านกระดาษกรองออกมาหรือไม่
- 4) นำตะกอนไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงิน

ฟิสิกเมนต์	ฟิสิกเมนต์สีชาวน้ำ	pH	0.5 w/v% dye Sol ⁿ (มิลลิลิตร)	5 w/v% AlCl ₃ (มิลลิลิตร)
B1	ไม่เผาแคลไซน์	7	2.0	1.67
B2	ไม่เผาแคลไซน์	7	2.0	3.33
B3	ไม่เผาแคลไซน์	5	2.0	3.33
B4	ไม่เผาแคลไซน์	6	2.0	3.33
B5	ไม่เผาแคลไซน์	7	2.0	3.33
B6	ไม่เผาแคลไซน์	6	4.0	3.33
B7	ไม่เผาแคลไซน์	6	4.0	6.66
B8	เผาแคลไซน์ 400°C	6	2.0	3.33

3.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟีกเมนต์

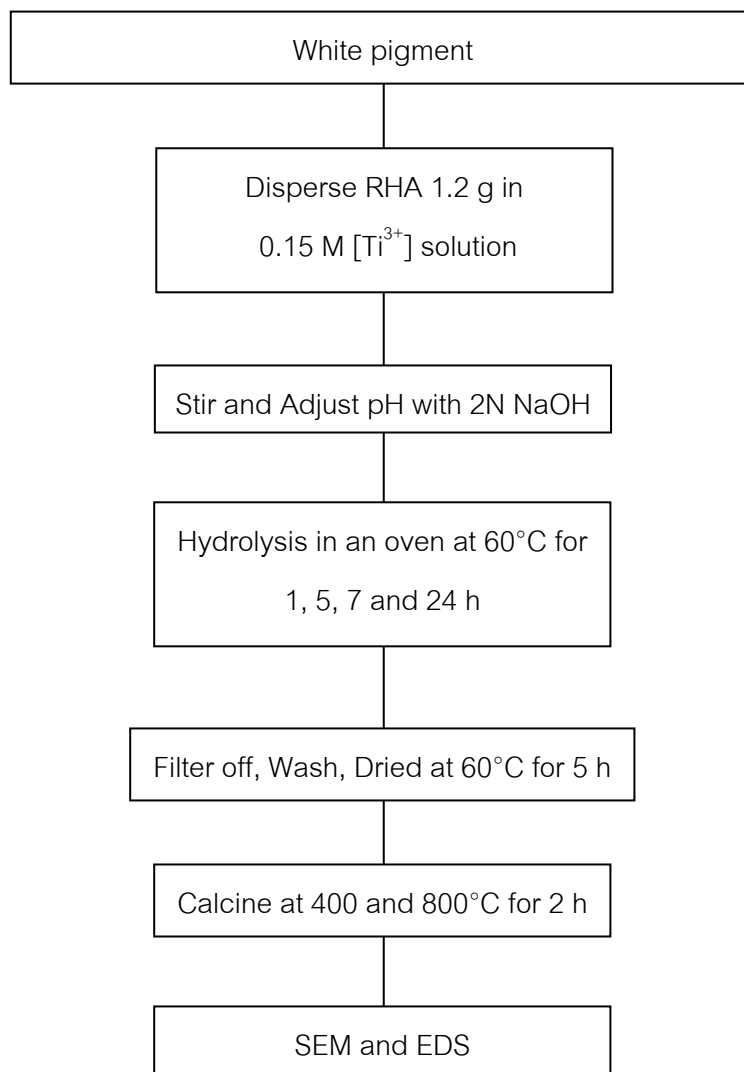
- 1) ศึกษาขนาดผลึกและความหนาของฟิล์มบนแก้วเคลือบด้วยกัลล์กัลล์อิลิกตรอนแบบส่องผ่าน (TEM, JEM-2100)
- 2) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD : มุม 2θ จาก 10-70 องศา
- 3) ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET ใช้ผงตัวอย่างหนักประมาณ 1 กรัม
- 4) ศึกษาการเกิดพันธะทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) : ช่วงความยาวคลื่น $500-4000\text{ cm}^{-1}$, Transmittance (PerkinElmer (Spectrum one) spectrometer)

ใช้ตัวอย่างบดสารผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide) แล้วอัดเป็นแผ่นบาง วางแผ่นตัวอย่างในที่ใส่ตัวอย่าง (sample holder) แล้วนำไปทดสอบ

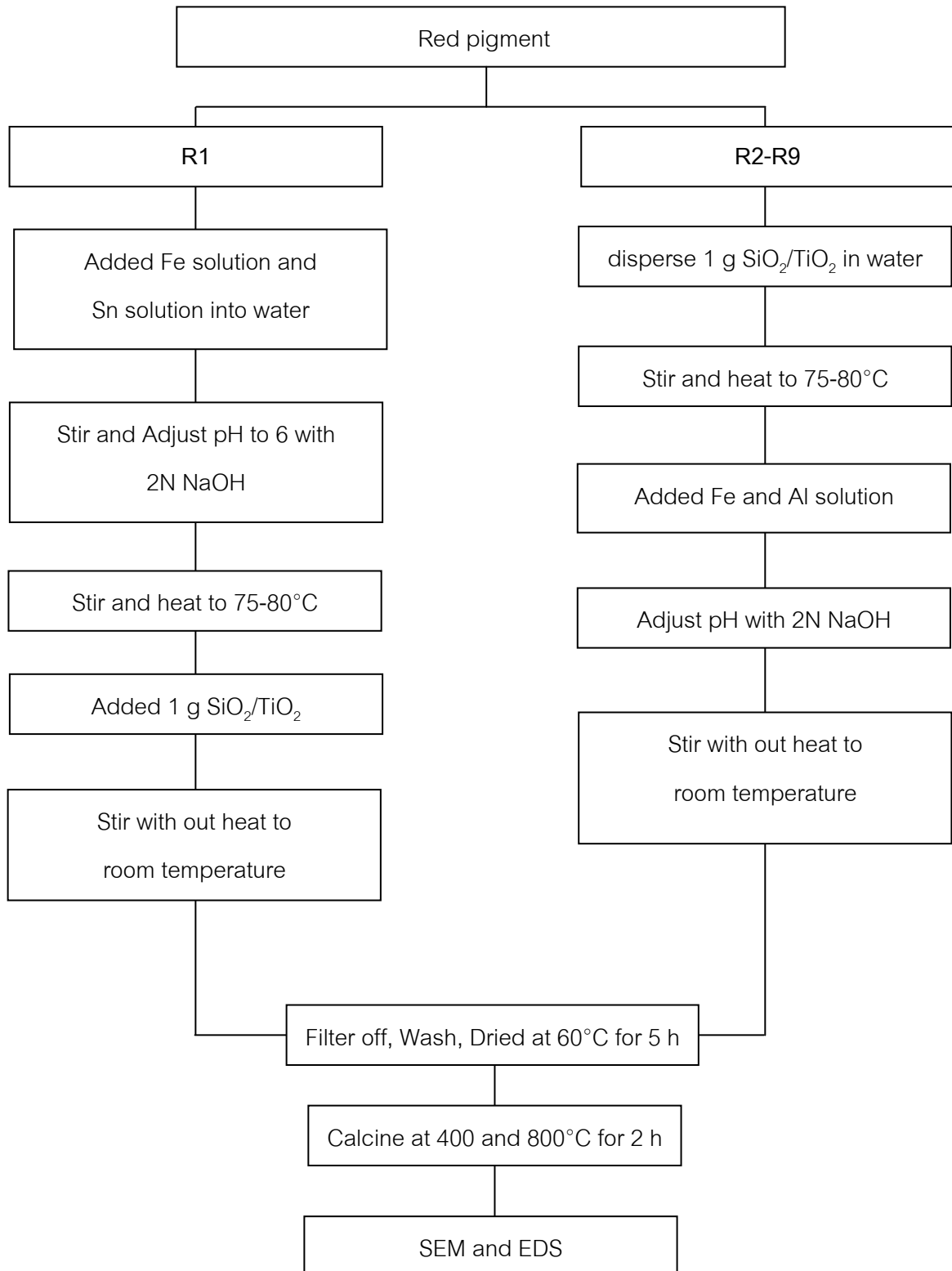
- 5) ศึกษาประจุลัพท์ที่ผิวของอนุภาคในรูปคัลยซีตา ด้วยเครื่อง Zetasizer (Malvern, Nano ZS)
- 6) ศึกษาสีในระบบ CIE (Commission International De l'Eclairage) $L^*a^*b^*$ ด้วยเครื่อง X-Rite Spectrodensitometer 530 ($45^\circ/0^\circ$) และ X-Rite Spectrophotometer SP 62 (D/8) : ช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร รายงานผลที่ $D65/2^\circ$ และ $D65/10^\circ$

ในการศึกษาสีจะใช้ฟีกเมนต์มาเตรียมเป็นฟิล์มหนาบกระจกสไลด์โดยการ ใช้ฟีกเมนต์หนัก 1 กรัม ผสมกับน้ำกลั่นปริมาตร 0.5 กรัม จากนั้นจึงเติมไบเดอร์ (UKAPRINTA binder) หนัก 1 กรัมลงไป กวนให้เข้ากันจนเกิดเป็น slurry จากนั้นนำไปเทบนกระจกสไลด์ที่วางทำมุม 30° กับพื้นระนาบแล้วทิ้งให้ slurry ไหลลงมาเคลือบจนทั่วแผ่นกระจกสไลด์ ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องแล้วอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

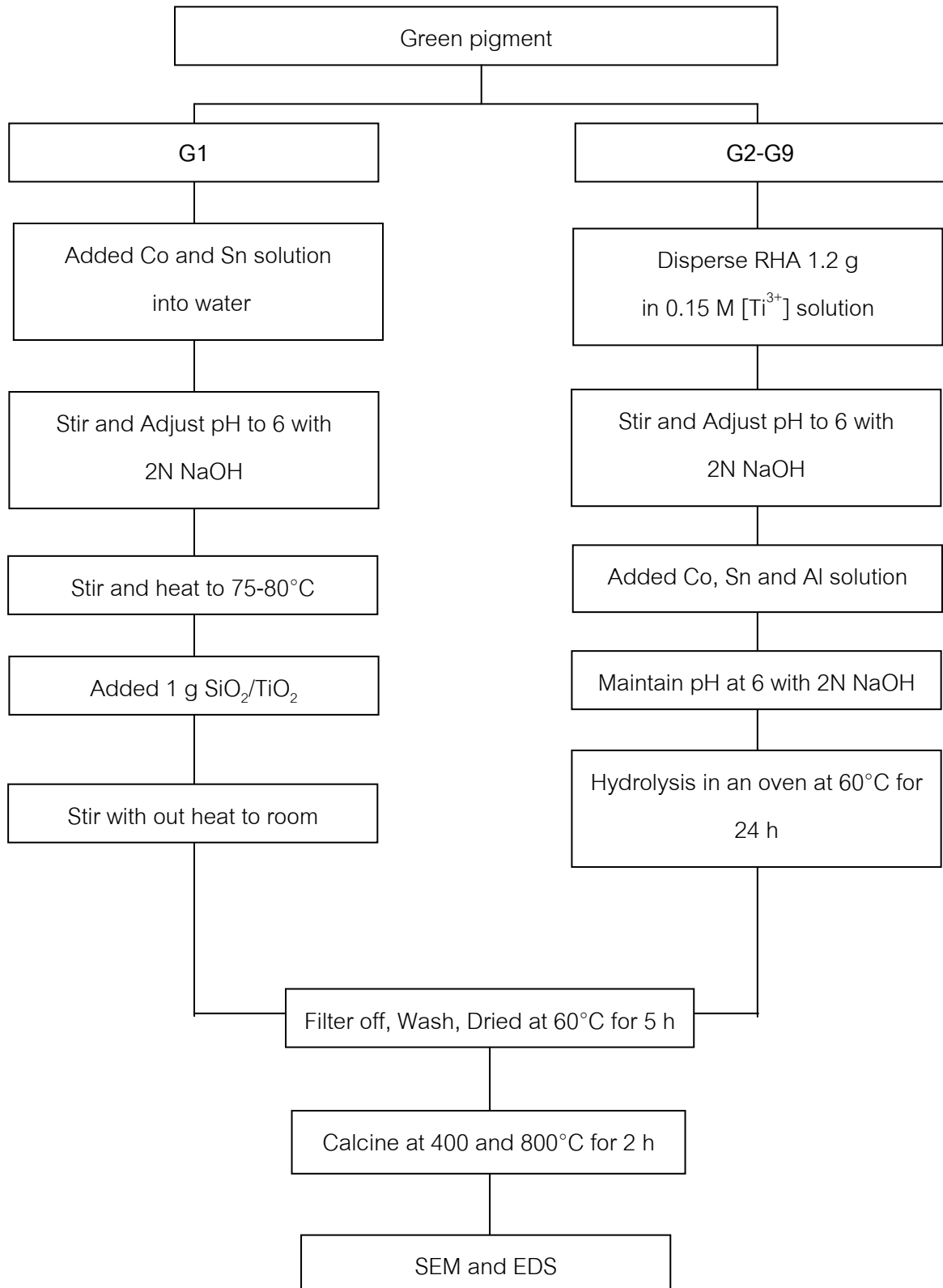
- 7) ศึกษาการสะท้อนแสงด้วยเครื่อง X-Rite Spectrodensitometer 530 ($45/0$), X-Rite Spectrophotometer SP 62 (D/8 $^\circ$) : ช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ตัวอย่างที่ใช้เป็นฟิล์มที่ใช้วัดสีในข้อ 6 และ FT-IR (Nicolet 6700, Thermo Scientific) : ช่วงเลขคลื่น $500-4000\text{ cm}^{-1}$, Reflectance ใช้ตัวอย่างเป็นผงฟีกเมนต์ใส่ใน diamond crystal accessories แล้วใช้หาคัดสำหรับตัวอย่างที่เป็นผงในการวิเคราะห์



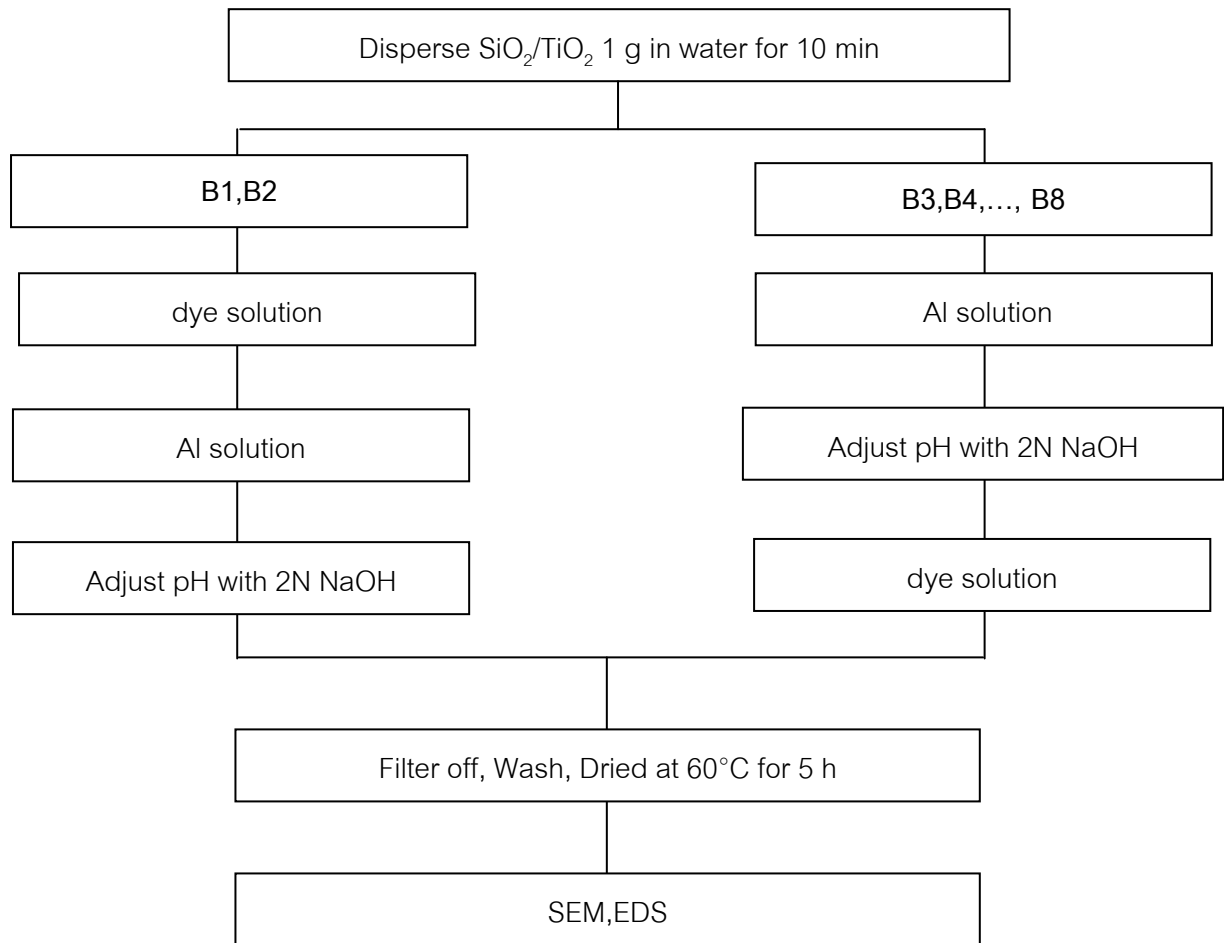
รูปที่ 3.2 แผนผังการสังเคราะห์ฟลักเมนต์สีขาว



รูปที่ 3.3 แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีแดง



รูปที่ 3.4 แผนผังการสังเคราะห์พิกเมนต์สีเขียว



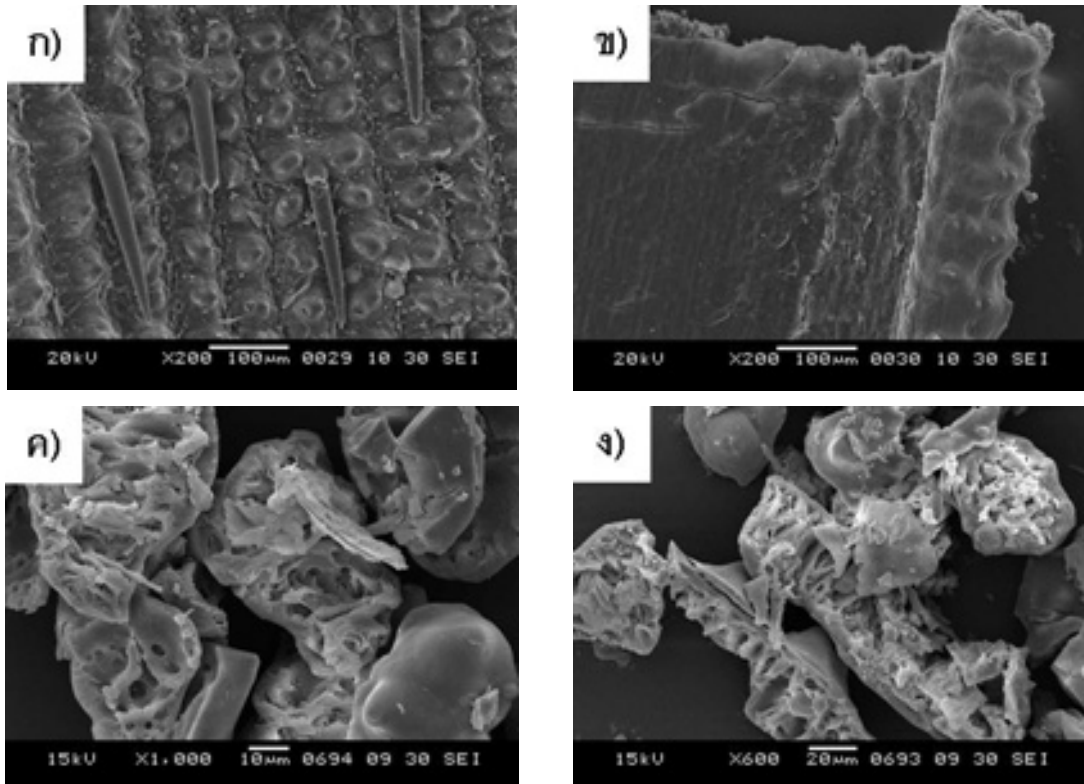
รูปที่ 3.5 แผนผังการสังเคราะห์สีน้ำเงิน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติพื้นฐานของเก้าแกลบและไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$

4.1.1 สมบัติพื้นฐานของเก้าแกลบ



รูปที่ 4.1 ภาพจากกล้อง SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของแกลบหลังการล้าง ก) ผิวด้านนอก ข) ผิวด้านใน ค) และ ง) แกลบที่ผ่านการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700°C (เก้าแกลบ, RHA)

จากภาพ SEM แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของแกลบที่ผิวด้านนอกมีลักษณะขรุขระและผิวด้านในเรียบ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ก) และ ข) ส่วนรูปที่ 4.1 ค) และ ง) แสดงให้เห็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนของเก้าแกลบที่ได้หลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 700°C และสมบัติทางกายภาพแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อวิเคราะห์ด้วย XRF พบว่าองค์ประกอบหลักของเก้าแกลบหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 700°C คือซิลิกา ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และ ขนาดการกระจายตัวของเก้าแกลบแสดงในรูปที่ 4.2

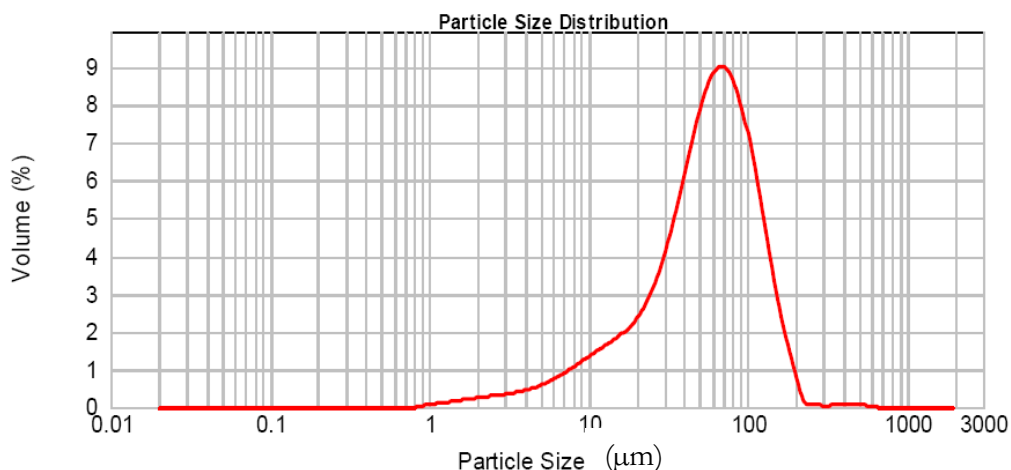
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพของแก้วเคลือบ

สมบัติทางกายภาพ	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์	
	700°C / 3 ชั่วโมง	800°C / 2 ชั่วโมง
สี	ขาว	ขาว
พื้นที่ผิวจำเพาะ(m ² /g),-230#	192.41	184.04
ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค (µm)	56.455	-
โครงสร้างผลึก*	อสัณฐาน	อสัณฐาน

* ผล XRD แสดงในภาคผนวก ข รูปที่ ข-1

ตารางที่ 4.2 ผล XRF ขององค์ประกอบทางเคมีของแก้วเคลือบหลังจากล้างด้วยกรด HCl และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ %
SiO ₂	99.64
Al ₂ O ₃	0.08
K ₂ O	0.04
Na ₂ O	-
P ₂ O ₅	0.10
CaO	0.04
SO ₃	0.03
Fe ₂ O ₃	0.04
CuO	0.01
MoO ₃	0.01
Other	0.03



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Mastersizer แสดงการกระจายตัวของเถ้าเคลือบ

4.1.2 สมบัติพื้นฐานของไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$

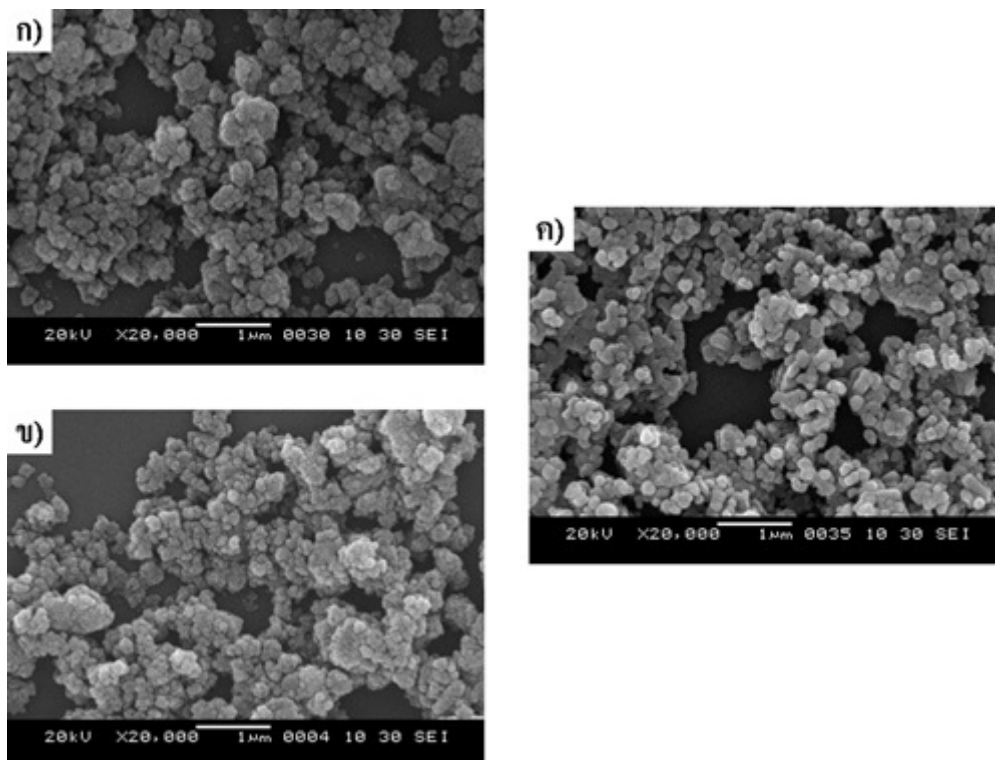
4.1.2.1 การไฮโดรไลซิสของ $TiCl_3$

$TiCl_3$ เป็นสารละลายสีม่วงเข้ม ไม่มีไอระเหยที่เป็นอันตราย มีค่า pH ประมาณ 0.5 ใช้น้ำเจือจางได้โดยไม่เกิดความร้อน และในการสังเคราะห์ไททาเนียโดยการเติม NaOH ก็ไม่เกิดความร้อนเช่นเดียวกัน เมื่อทำการปรับค่า pH ของสารละลายให้เพิ่มขึ้นเป็น pH ประมาณ 2 สารละลายจะเปลี่ยนจากสีม่วงเข้มเป็นสีดำคล้ำและเกิดเป็นสารแขวนลอยสีดำขึ้น และเมื่อปรับค่า pH เป็น 4.5 และ 6 จะมีแผ่นสีขาวเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของสารละลาย หลังจากการไฮโดรไลซิสแล้วจะได้ตะกอนสีม่วงน้ำเงิน ($Ti(OH)_3$) และตะกอนวุ้นสีขาวที่ผิวหน้า หลังจากล้างตะกอนแล้วตะกอนสีม่วงน้ำเงินค่อยๆ เปลี่ยนเป็นวุ้นสีขาว (TiO_2) นำตะกอนวุ้นไปอบแห้งจะได้ของแข็งซึ่งต้องใช้โกร่งบด ถึงแม้ว่าจะใช้ค่า pH ในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน แต่ไททาเนียที่ได้กลับมีโครงสร้างผลึกที่เหมือนกันทั้งหลังการอบและการเผาแคลไซน์ โดยสมบัติทางกายภาพของไททาเนียที่สังเคราะห์ได้แสดงในตารางที่ 4.3

การศึกษาด้วย SEM ที่แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าอนุภาคปฐมภูมิของไททาเนียที่สังเคราะห์โดยใช้ $TiCl_3$ มีขนาดเล็กมากเกาะตัวกันเป็น hard agglomerate (อนุภาคทุติยภูมิ) ที่มีรูปร่างไม่แน่นอนติดกันเป็นแผง หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ขนาดของอนุภาคปฐมภูมิไม่แตกต่างจากอนุภาคก่อนเผาแคลไซน์มากนัก แต่หลังจากที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ แล้วอนุภาคไพรมารีขนาดเล็กที่เกาะอยู่ด้วยกันเกิดการรวมกันและทำให้อนุภาคไพรมารีมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางกายภาพของไททาเนียที่สังเคราะห์จาก $TiCl_3$ โดยการไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่างกัน

pH	อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	ลักษณะตะกอน	โครงสร้าง ผลึก*	พื้นที่ผิว จำเพาะ (m^2/g)
4.5	60	ตะกอนเกาะตัวแข็งเป็นก้อนสีเหลืองใส หลังจากบดแล้วจะได้ผงสีครีมเหลือง	แอนาเทส บรูไคต์เล็กน้อย	287.71
	400	ผงสีเหลืองอ่อน	แอนาเทส บรูไคต์และรูไทล์เล็กน้อย	132.04
	800	ผงสีเทาอ่อน	รูไทล์	5.278
6	60	ตะกอนเกาะตัวแข็งเป็นก้อนแข็งสีเทา หลังจากบดแล้วจะได้ผงสีเทาอ่อน	แอนาเทส บรูไคต์เล็กน้อย	245.06
	400	ผงสีขาว	แอนาเทส บรูไคต์และรูไทล์เล็กน้อย	111.05
	800	ผงสีขาว	รูไทล์	8.337

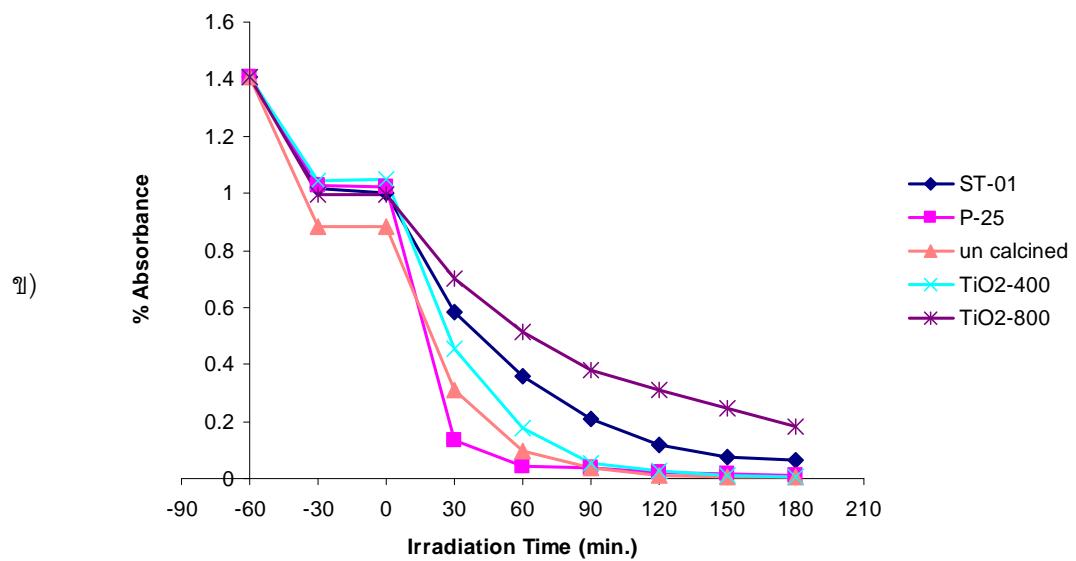
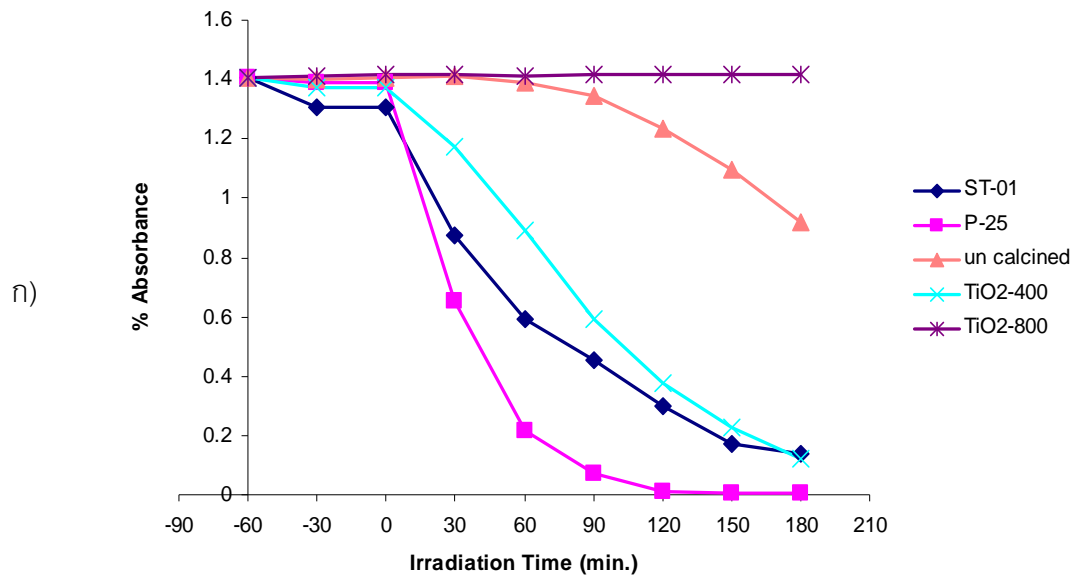


รูปที่ 4.3 ผล SEM ของไททาเนียที่ถูกไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 ก) ไททาเนียที่ถูกอบแห้ง ข) ไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C และ ค) ไททาเนียที่เผา
 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C

4.1.2.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงไททาเนีย

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงไททาเนียที่สังเคราะห์ได้จากการไฮโดรไลซิสสารละลาย 0.15 M $[Ti^{+3}]$ ที่ค่า pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังการอบแห้งและการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน (400 และ 800°C) กับ Drimarene Red X-6BN (สีย้อมประจุลบ) และ Methylene Blue (สีย้อมประจุบวก) แสดงในรูปที่ 4.4 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ได้แสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งจากตารางนี้ เห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ของผงไททาเนียที่สังเคราะห์ได้จากภาวะเดียวกันมีต่อ Methylene Blue สูงกว่าใน Drimarene Red X-RN ทั้งนี้เนื่องจากผงไททาเนียหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C มีประจุที่ผิวเป็นลบ ซึ่งมีค่าศักย์ซีตาเท่ากับ -27 mV ที่ค่า pH ประมาณ 6 (ภาคผนวก ข ตารางที่ ข-2) และค่านี้จะเปลี่ยนไปหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เนื่องจากการระเหยไปของคลอไรด์ไอออน (Cl^-) [35] ดังนั้นจึงทำให้สีย้อมประจุบวกถูกดูดซับบนผิวของไททาเนียได้ดีกว่า เนื่องจากมีการดึงดูดของประจุตรงข้ามมาเสริม ขณะที่สีย้อมประจุลบถูกผลักรอกทำให้การดูดซับไม่ดีเท่า ดังนั้นปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ในกรณีของ Methylene Blue จึงเกิดได้ดี ส่วนการเกิดปฏิกิริยากับสีย้อมประจุลบเห็นได้ว่าผงไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C มีอัตราการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด และ

ผงไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C ไม่เกิดปฏิกิริยาเลย สามารถอธิบายได้ว่าอาจเป็นผลมาจากเฟสของไททาเนีย (เกิดแอนาเทสที่อุณหภูมิ 400°C และรูไทล์ที่อุณหภูมิ 800°C)



รูปที่ 4.4 ผลการย่อยสลายสีของผงไททาเนียที่ถูกไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก) Drimarene Red X-RN (สีย้อมประจุลบ) และ ข) Methylene Blue (สีย้อมประจุบวก)

ตารางที่ 4.4 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส (k) ของผงไททาเนียที่ถูกไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เทียบกับ ST-01 และ P-25

	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิส, k (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	
	Drimarene Red X-6BN	Methylene Blue
TiO ₂ , 60°C/5h	2	32
TiO ₂ , 400°C/2h	13	31
TiO ₂ , 800°C/2h	0	9
ST-01	12	16
P-25	37	23

ค่า k (ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา) คำนวณโดยใช้สูตร $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ [35]

เมื่อ C₀ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายสีย้อม (Drimarene Red X-RN หรือ Methylene Blue) C_t เป็นความเข้มข้นของสารละลายสีย้อมหลังจากฉายแสงยูวีเป็นเวลา t

4.2 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของฟิสิกเมนต์

การเรียกชื่อฟิสิกเมนต์ (nomenclature)

- ใช้ W, R, G และ B เรียกฟิสิกเมนต์สีขาว สีแดง สีเขียวและสีน้ำเงิน ตามลำดับ
- ใช้ -0 แทนฟิสิกเมนต์ที่อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C
- ใช้ -400, -800 แทนฟิสิกเมนต์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800°C ตามลำดับ

4.2.1 สรุปภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์

4.2.1.1 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาว (TiO₂/SiO₂)

ฟิสิกเมนต์ที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลาย TiCl₃ หลังการไฮโดรไลซิสสารแขวนลอย ที่ค่า pH ต่างกัน คือ pH 3, 4.5 และ 6 เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ซึ่งได้แก่ W1, W4 และ W8 ตามลำดับ พบว่าค่า pH ของสารแขวนลอยลดลงจากค่า pH 3 เป็นประมาณ 2 จากค่า pH 4.5 ลดลงเป็นประมาณ 3 และจากค่า pH 6 เป็นประมาณ 4.5-5 โดยที่ W1 นั้น ตะกอนสีน้ำเงินที่เกิดขึ้นยังคงแขวนลอยอยู่แต่ถ้าเกลบตกลงมาด้านล่าง เมื่อทำการกรองพบว่าตะกอนสีน้ำเงิน ผ่านกระดาษ

กรองลงมา และตะกอนซึ่งเป็นถ้าเกลบติดอยู่บนกระดาษกรอง ส่วน W4 และ W8 หลังจากทำการไฮโดรไลซิสแล้ว ตะกอนสีน้ำเงินจะตกลงมาที่ก้นบีกเกอร์และสารละลาย ด้านบ

ใสไม่มีสี โดยที่ผิวหน้าของตะกอนที่ตกลงมาจะเปลี่ยนเป็นสีขาว และค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีขาวหมด เมื่อล้างตะกอน ขณะกรอง ตะกอนไม่ผ่านกระดาษกรองลงมา หลังการอบแห้งพบว่าตะกอนเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ และที่ผิวหน้ามีของแข็งสีขาวครึ้มปกคลุมบางๆ เมื่อใช้โกร่งบดของแข็งนี้แล้ว ผสมกับตะกอนได้ผงสีขาวครึ้ม เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800°C ได้ตะกอนสีขาวและสีขาวครึ้มตามลำดับ

ดังนั้น การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีขาวจึงเลือกการไฮโดรไลซิสสารละลาย $TiCl_3$ ที่ค่า pH 4.5 และ 6 ทั้งนี้เนื่องจากไม่เกิดการแยกชั้นของตะกอนหลังจากการสังเคราะห์และการล้างตะกอน นอกจากนี้แล้วหลังจากกรองตะกอนแล้วตะกอนไม่ผ่านกระดาษกรองลงมาอีกด้วย โดยเปลี่ยนเวลาในการไฮโดรไลซิสเป็น 1, 5 และ 24 ชั่วโมง

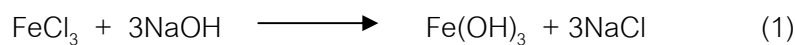
4.2.2.2 การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง ($Fe/TiO_2/SiO_2$)

การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดง R1 โดยการเติมฟิสิกเมนต์สีขาวที่ยังไม่เผาแคลไซน์ (W9-0) ลงในโซลของเหล็ก (Fe^{3+}) และดีบุก (Sn^{2+}) ทำให้ได้สารแขวนลอยสีชมพู เมื่อตั้งทิ้งไว้ให้สารแขวนลอยตกตะกอนลงมาจะได้ตะกอนสีขาวที่มีโซลสีส้มปกคลุม และยังคงมีตะกอนสีขาวเล็กๆ แขนงลอยอยู่ในสารละลาย เมื่อตั้งทิ้งไว้ประมาณ 12 ชั่วโมง ตะกอนสีขาวเล็กๆ ยังคงแขวนลอยอยู่และตะกอนที่แขวนลอยอยู่นี้สามารถผ่านกระดาษกรองได้

เมื่อสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดงโดยการเติมสารละลายเหล็กที่ปริมาณต่างกันลงในน้ำที่มี W9-0 กระจายตัวอยู่ที่ค่า pH 3.2 เพื่อสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์ R2, R3 และ R4 พบว่า หลังจากตั้งสารแขวนลอยทิ้งไว้ ตะกอนที่ตกลงมานั้นเกิดการแยกชั้นโดยด้านบนเป็นตะกอนสีน้ำตาล และด้านล่างเป็นตะกอนสีน้ำตาลอ่อน แต่สารละลายด้านบนใสไม่มีสี และเมื่อล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จะเกิดการแยกชั้นของตะกอนโดยตะกอนส่วนหนึ่งตกลงมาที่ก้นบีกเกอร์ และมีสารแขวนลอยสีน้ำตาลเข้มอยู่ในสารละลาย แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ที่ค่า pH 6 พบว่าไม่เกิดการแยกชั้นของตะกอนถึงแม้จะทำการล้างตะกอนก็ตาม และการเติมสารละลายดีบุกหรือสารละลายอะลูมิเนียมเพิ่มลงไปก็ไม่ก่อให้เกิดการแยกชั้นของตะกอน

การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดงจึงใช้วิธีเติมสารละลายเหล็กลงในน้ำที่มี W9-0 กระจายตัวอยู่ที่ค่า pH 6 เนื่องจากไม่เกิดการแยกชั้นของตะกอนและไม่เกิดการแขวนลอยของตะกอน การใช้ 5 M $FeCl_3$ 4 มิลลิลิตรต่อฟิสิกเมนต์สีขาว W9-0 1 กรัม ให้ฟิสิกเมนต์สีน้ำตาลแดงหลังการเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C และการเพิ่มปริมาณของสารละลายเหล็กก็ทำให้สีของฟิสิกเมนต์เข้มขึ้น นอกจากนี้แล้วการเพิ่มอะลูมิเนียมลงไปยังมีผลต่อสีของฟิสิกเมนต์ คือทำให้สีของฟิสิกเมนต์อ่อนลงเป็นสีน้ำตาลหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่วนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C ทำให้

สีของเมนต์ไม่สดเนื่องจากเหล็กยังถูกออกซิไดซ์ไม่หมด ดังสมการ (1) และ (2) [1] สีแดงที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.5



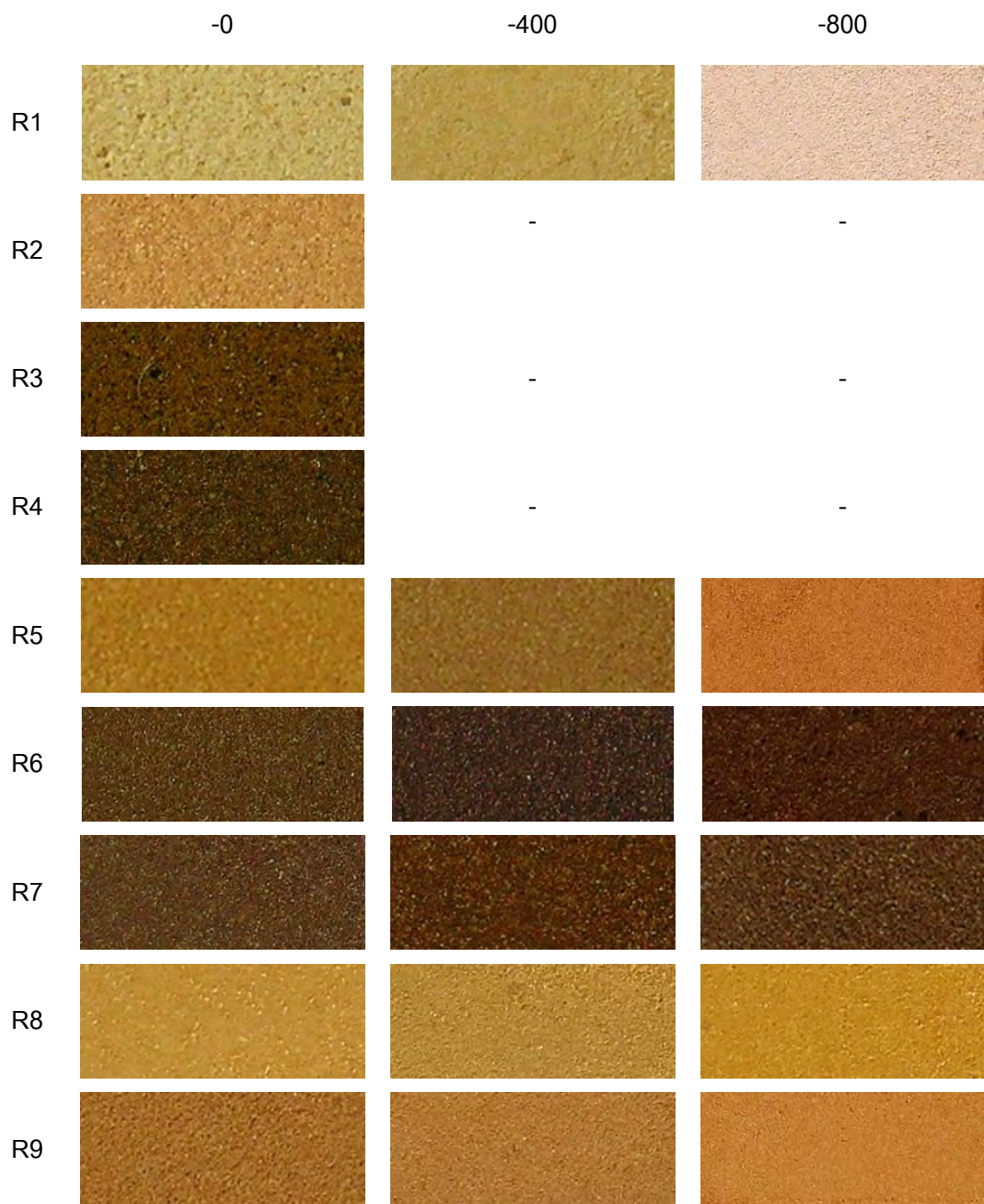
4.2.1.3 การสังเคราะห์พิกเมนต์สีเขียว (Co/TiO₂/SiO₂)

การเติมพิกเมนต์สีขาวยังไม่เผาแคลไซน์ (W9-0) ลงในโซลของโคบอลต์ (Co²⁺) และดีบุกเพื่อสังเคราะห์พิกเมนต์ G1 พบว่าเกิดการแยกชั้นของตะกอนเช่นเดียวกันกับในกรณีของพิกเมนต์สีแดง R1 จึงสังเคราะห์พิกเมนต์โดยการเติมสารละลายโคบอลต์ลงในสารแขวนลอยของแคลบที่อยู่ในสารละลาย TiCl₃ ซึ่งมีค่า pH 6 และหลังจากเติมสารละลายโคบอลต์ลงไปแล้วปรับค่า pH ให้เป็น 6 อีกครั้ง จากนั้นทำการไฮโดรไลซิสในภาวะเดียวกันกับการสังเคราะห์พิกเมนต์ W9 เพื่อให้เกิดการตกตะกอนร่วมกัน (Co-precipitation) ของ Ti³⁺ และ Co²⁺ หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตะกอนสีเขียวอมเทาที่เกิดขึ้นจะตกลงมาหมด และด้านบนเป็นสารละลายใสไม่มีสี และขณะทำการล้างตะกอนก็ไม่เกิดการแยกชั้นของตะกอน การเติมสารละลายดีบุกหรือสารละลายอะลูมิเนียมเพิ่มลงไปก็ไม่ก่อให้เกิดการแยกชั้นของตะกอนเช่นกัน

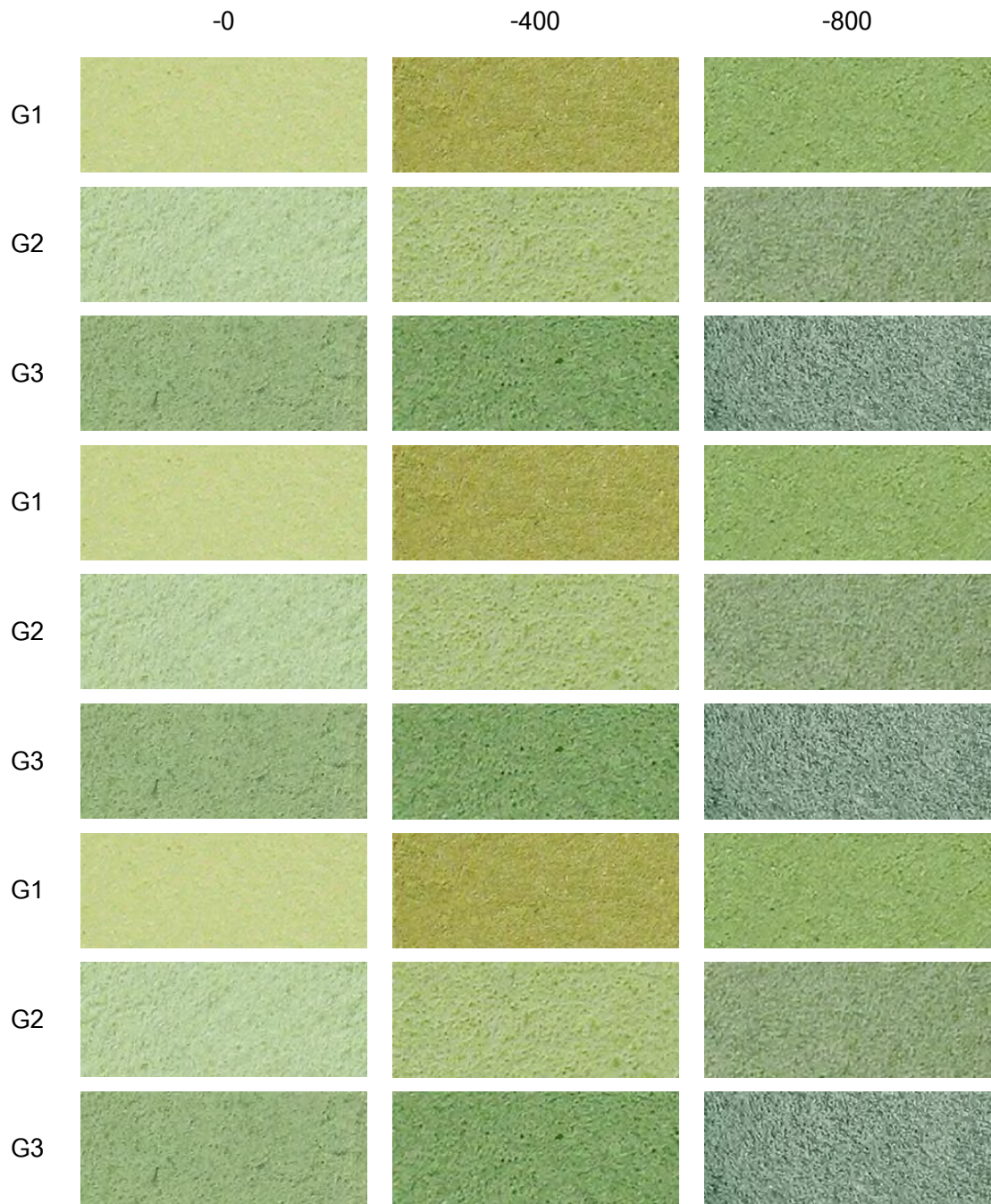
ฉะนั้นการสังเคราะห์พิกเมนต์สีเขียวจะใช้วิธีการ Co-precipitate การเติมโคบอลต์ลงไป ทำให้ได้พิกเมนต์สีเขียวหรือสีเขียวน้ำเงินหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 หรือ 800°C และการเพิ่มดีบุกหรืออะลูมิเนียมลงไปมีผลต่อสีของพิกเมนต์ที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.6

4.2.1.4 พิกเมนต์สีน้ำเงิน (dye/TiO₂/SiO₂)

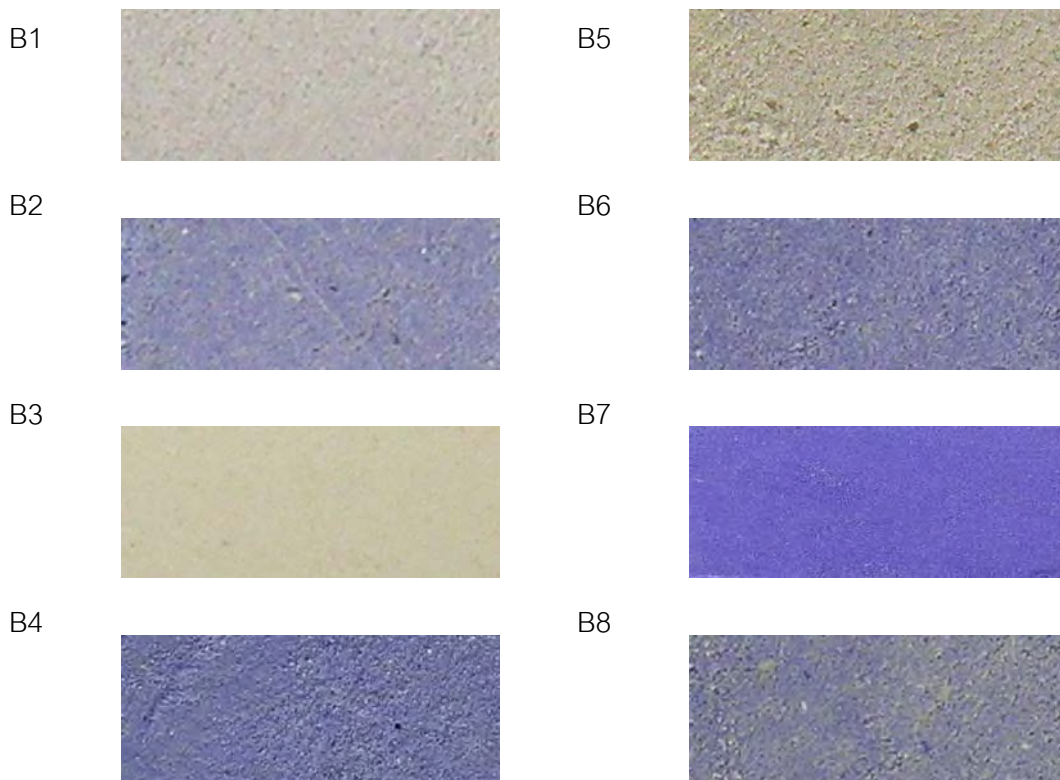
การเติมสารละลายสีย้อมที่มีความเข้มข้น 0.5 w/v% ลงไปน้ำที่มีพิกเมนต์ W9-0 กระจายตัวอยู่เช่นเดียวกับในกรณีการสังเคราะห์พิกเมนต์สีแดงแล้วตามด้วยการเติมสารละลาย 5 w/v% AlCl₃ พร้อมกับปรับค่า pH เป็น 7 ด้วย 2N NaOH เกิดการแยกกันระหว่างตะกอนสีขาวและสารละลาย สีน้ำเงินเข้มของสีย้อม หลังจากล้างตะกอนแล้วได้ตะกอนสีขาวและน้ำล้างตะกอนเป็นน้ำเงิน (B1) และเมื่อเพิ่มปริมาณของสารละลายอะลูมิเนียมเป็นสองเท่าจะได้ตะกอนสีฟ้าโดย



รูปที่ 4.5 พิกเมนต์สีแดงที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ



รูปที่ 4.6 พิกเมนต์สีเขียวที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ



รูปที่ 4.7 พิกเมนต์สีน้ำเงินที่สังเคราะห์ในภาวะต่างๆ

4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของพิกเมนต์

4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของชั้นไททาเนียที่เคลือบบนซิลิกาด้วย SEM, EDS และ TEM

ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS

ทำการวิเคราะห์พิกเมนต์ที่สังเคราะห์ได้ในภาวะต่างๆ ด้วย SEM และ EDS เพื่อดูลักษณะการเคลือบผิวของไททาเนียบนซิลิกาจากถ้ำเกลือและการปรากฏของโลหะต่างๆ ที่เติมลงไปเพื่อให้พิกเมนต์มีสีที่ต่างๆ นั้น พบว่า

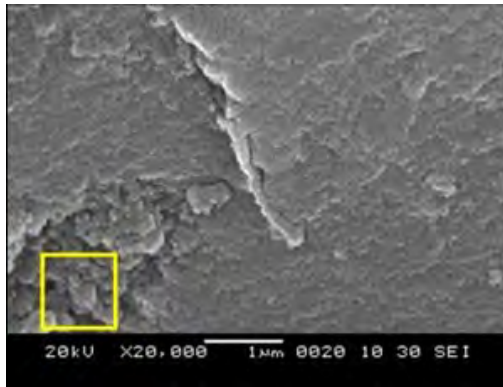
พิกเมนต์สีขาว ที่ทำการไฮโดรไลซิสที่ pH 4.5 และ pH 6 ในเวลาที่ต่างกัน หลังการศึกษาดูด้วย SEM และ EDS ดังแสดงในภาคผนวก ข รูปที่ ข-6 – ข-10 แสดงให้เห็นการเคลือบที่ไม่สม่ำเสมอและผิวที่ไม่เรียบของชั้นไททาเนียในพิกเมนต์ที่ทำการไฮโดรไลซิสที่ pH 4.5 เป็นเวลา 7 และ 24 ชั่วโมง (W4 และ W5) และการไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 1 และ 7 ชั่วโมง (W6 และ W8) ส่วนการไฮโดรไลซิสที่ pH 6 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (W9) ให้การเคลือบของชั้นไททาเนียที่เรียบสม่ำเสมอบนถ้ำเกลือ หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800°C จะทำให้อุณหภูมิของไททาเนียบนถ้ำเกลือมีขนาดโตขึ้นเนื่องจากเกิดการโตของเกรน และส่งผลให้เกิดการแตกของชั้นไททาเนีย ดังแสดงในรูปที่ 4.8 W9-400 และ W9-800 นอกจากนี้แล้วผลจาก EDS ของพิกเมนต์สี

ขาว W9 ทั้งที่อบแห้งและผ่านการเผาแคลไซต์ที่ยืนยันการปรากฏของไททาเนียม (Ti) ที่อยู่บนแก้ว
 แกลบ ดังนั้นจึงเลือกใช้ฟิสิกเมนต์สีขาวที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซต์ (W9-0) ในการสังเคราะห์
 ฟิสิกเมนต์สีแดงและสีน้ำเงินดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

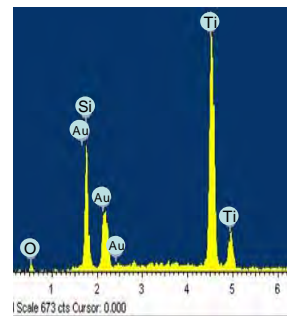
การสังเคราะห์ฟิสิกเมนต์สีแดงเป็นการนำเอา W9-0 มาเคลือบทับอีกชั้นด้วยเหล็ก
 ออกไซด์ พบว่าหลังจากการสังเคราะห์แล้วชั้นของโลหะออกไซด์ที่เคลือบบนแก้วกลบยังคงเรียบ
 สม่ำเสมอเหมือนกับ W9-0 แต่หลังจากการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800°C ความเรียบ
 ของชั้นโลหะลดลงเช่นเดียวกับ W9-400 และ W9-800 และผล EDS ของฟิสิกเมนต์สีแดง R7-800
 แสดงการปรากฏของเหล็กและไททาเนียมอีกด้วยแสดงไว้ในรูปที่ 4.8 R7-800 และในภาคผนวก ข
 รูปที่ ข-9 (R7-0 และ R7-400)

ในฟิสิกเมนต์สีเขียวพบว่าการเติมโคบอลต์ (G2, G3 และ G4) และโคบอลต์กับ
 อะลูมิเนียม (G5) ลงไปในสารแขวนลอยด้วยวิธี Co-precipitate ไม่ก่อให้เกิดการแยกชั้นของ
 ตะกอนของโลหะออกไซด์และแก้วกลบ หลังจากเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400°C ผิวของชั้นโลหะ
 ออกไซด์ค่อนข้างเรียบและผล EDS ของ G4-400 พบโคบอลต์ (Co) แต่เมื่อเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ
 800°C อนุภาคในชั้นของโลหะออกไซด์ที่เคลือบบนแก้วกลบมีการเชื่อมต่อกัน เกิดการแตกของชั้น
 โลหะออกไซด์และผล EDS ของ G5-800 ไม่พบการปรากฏของโคบอลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 G4-
 400 และ G5-800 ตามลำดับและในภาคผนวก ข รูปที่ ข-11 (G4-800 และ G5-400)

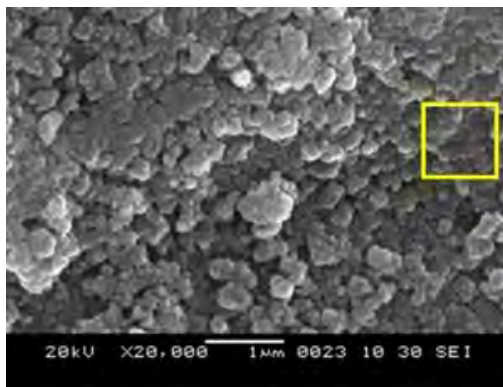
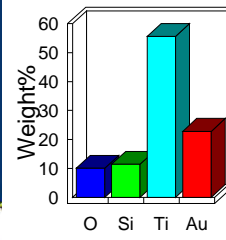
ฟิสิกเมนต์สีน้ำเงินที่เกิดจากการใช้สีย้อมที่เป็นสี reactive หรือสีที่มีประจุเป็นลบโดยใช้
 $Al(OH)_3$ เป็นตัวเชื่อมระหว่าง W9-0 กับสีย้อม ดังนั้นผิวของชั้นสีที่ได้ค่อนข้างเรียบและพบอนุภาค
 ของโลหะออกไซด์กระจายอยู่ทั่วไป ดังแสดงรูปที่ 4.8 (B4)



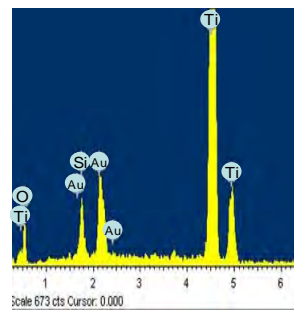
W9-400



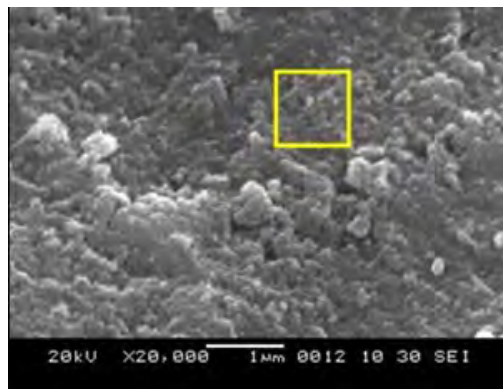
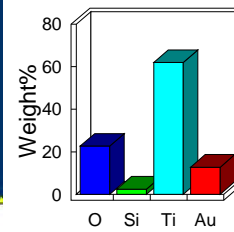
Quantitative results



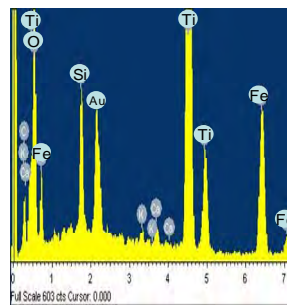
W9-800



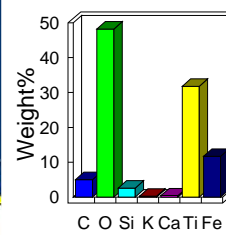
Quantitative results



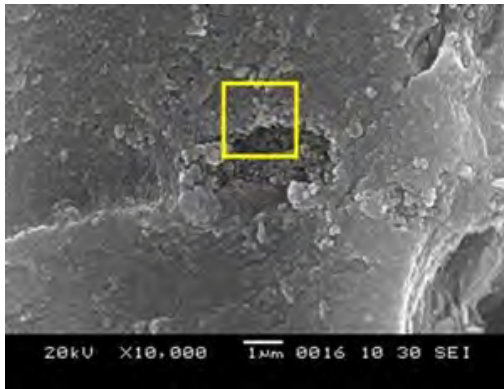
R7-800



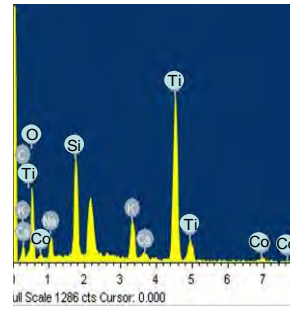
Quantitative results



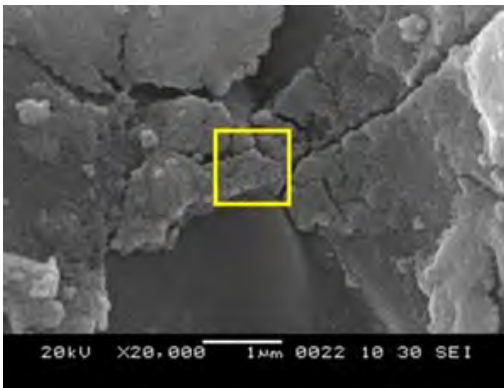
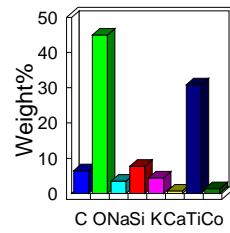
รูปที่ 4.8 ภาพ SEM และ EDS ของฟีกเมนต์



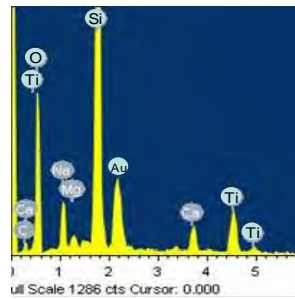
G4-400



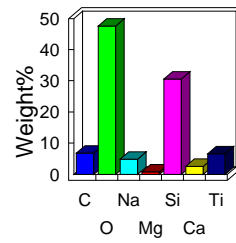
Quantitative results



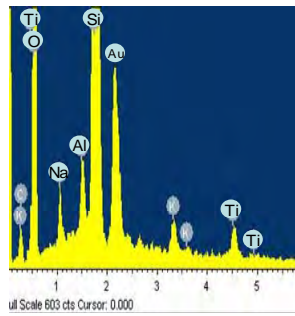
G5-800



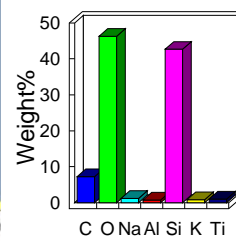
Quantitative results



B7

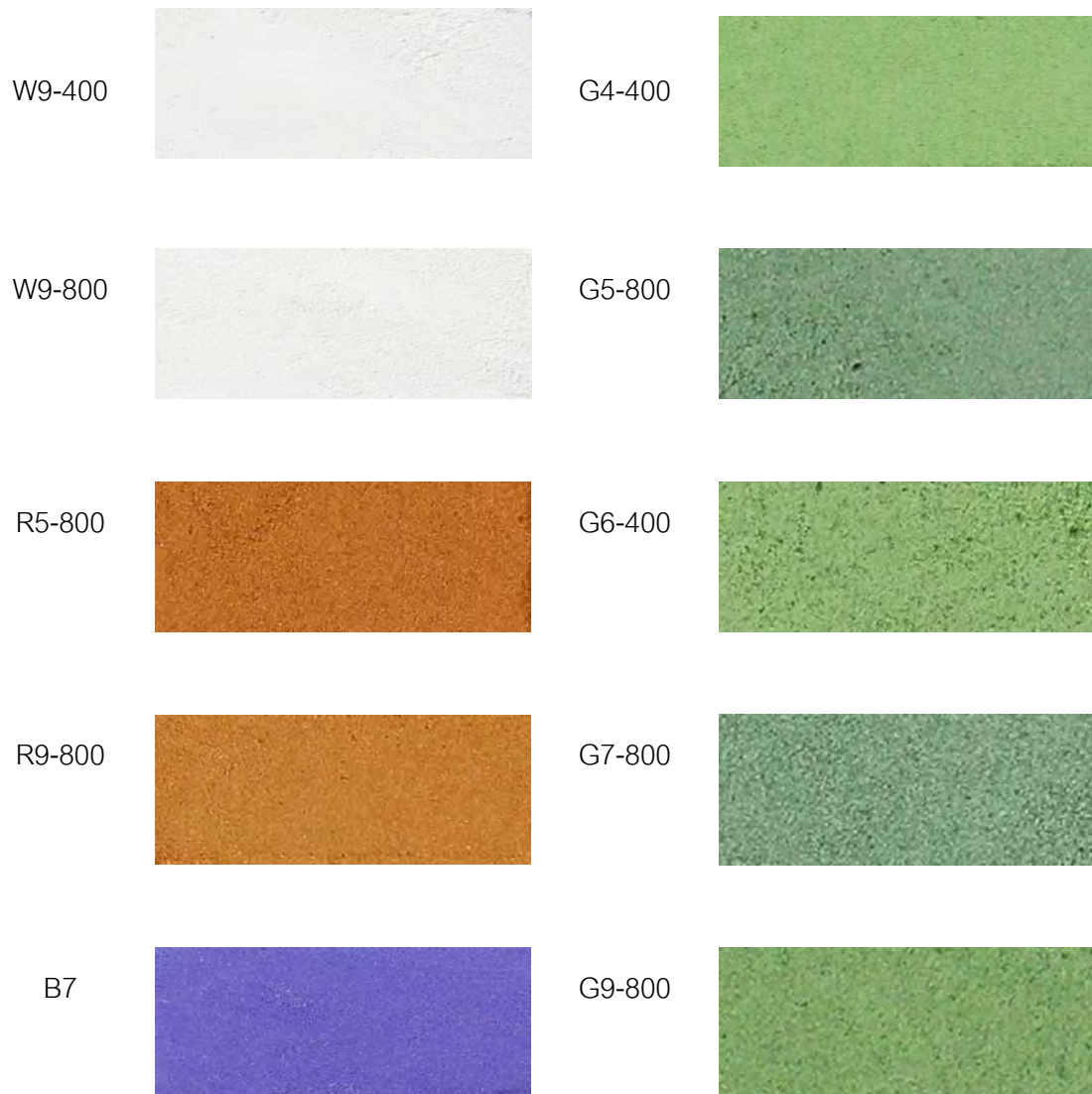


Quantitative results



รูปที่ 4.8 (ต่อ) ผล SEM และ EDS ของฟีกเมนต์

จากผลการวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS จึงเลือกพิกเมนต์ที่มีลักษณะดีมาทำการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่อ จำนวน 10 ตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ พิกเมนต์สีขาว W9-400 และ W9-800, พิกเมนต์สีแดง R5-800 และ R9-800, พิกเมนต์สีเขียว G4-400, G5-800, G6-400, G7-800 และ G9-800 และพิกเมนต์สีน้ำเงิน B7 ดังแสดงในรูปที่ 4.9

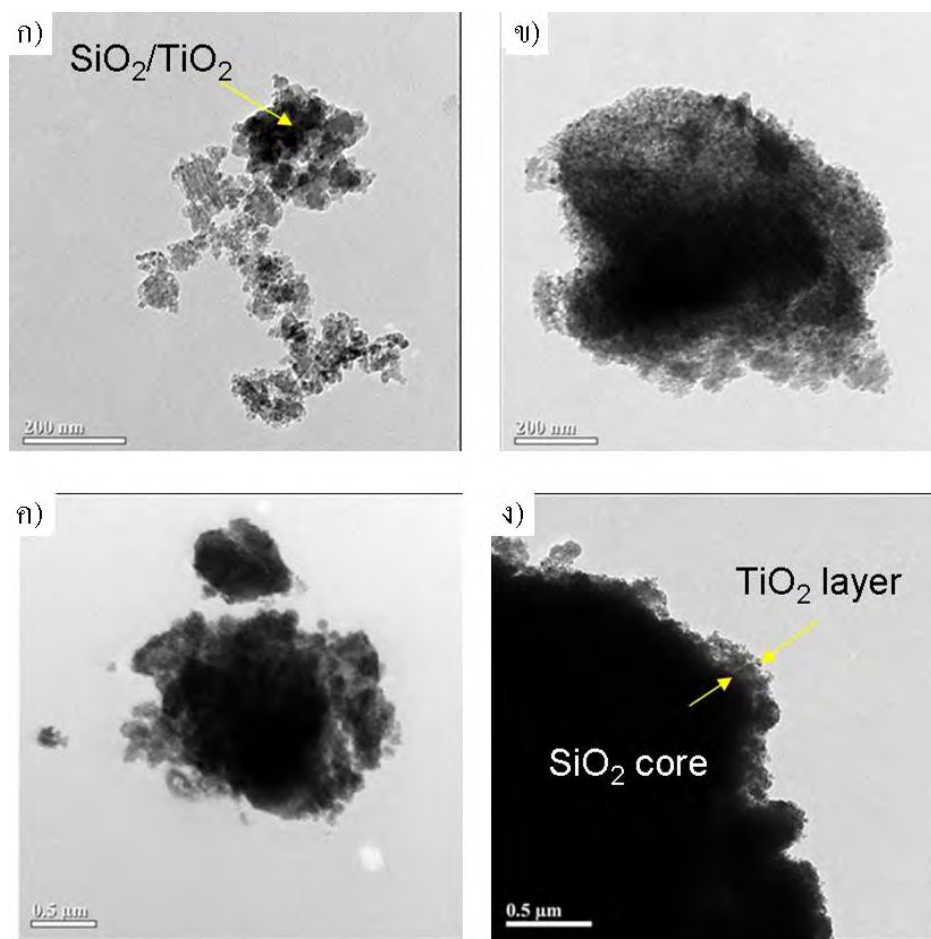


รูปที่ 4.9 พิกเมนต์ที่เลือกเพื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงสี

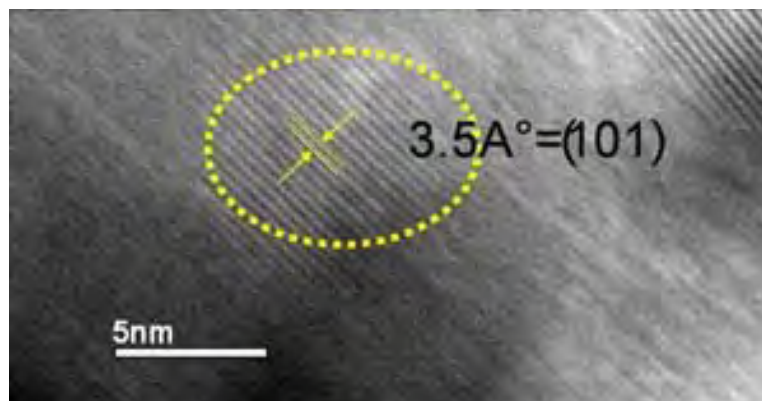
ผลการวิเคราะห์ด้วย TEM

การศึกษาลักษณะการเคลือบของไททาเนียในพิกเมนต์ W9-800 ด้วย TEM แสดงในรูปที่ 4.10 จากรูป ก) แสดงให้เห็นว่าไททาเนีย (สีจาง) มีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอบนแก้วแกลบ (สีเข้ม) รูป ข) และ ค) แสดงให้เห็นถึงแกนกลางที่เป็นแก้วแกลบและขอบที่หนาไม่สม่ำเสมอของไททาเนีย

ความหนาของชั้นไททาเนียที่เคลือบบนซิลิกาสามารถประมาณได้จากภาพถ่ายด้วยเทคนิค TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ง) ซึ่งพอประมาณได้ว่ามีความหนาประมาณ 170 นาโนเมตร และตรวจพบไททาเนียบนชั้นเคลือบจากภาพถ่าย TEM ที่แสดงระนาบ $3.5^\circ 2\theta$ ของหน้าผลึก (101) ของไททาเนียที่เป็นแอนาเทส (ภาคผนวก ค รูปที่ ค-1JCPDS (00-021-1272)) ในรูปที่ 4.11 จึงเป็นการยืนยันผลจาก EDS



รูปที่ 4.10 ผล TEM แสดงลักษณะการเคลือบของไททาเนียของพิกเมนต์ W9-800

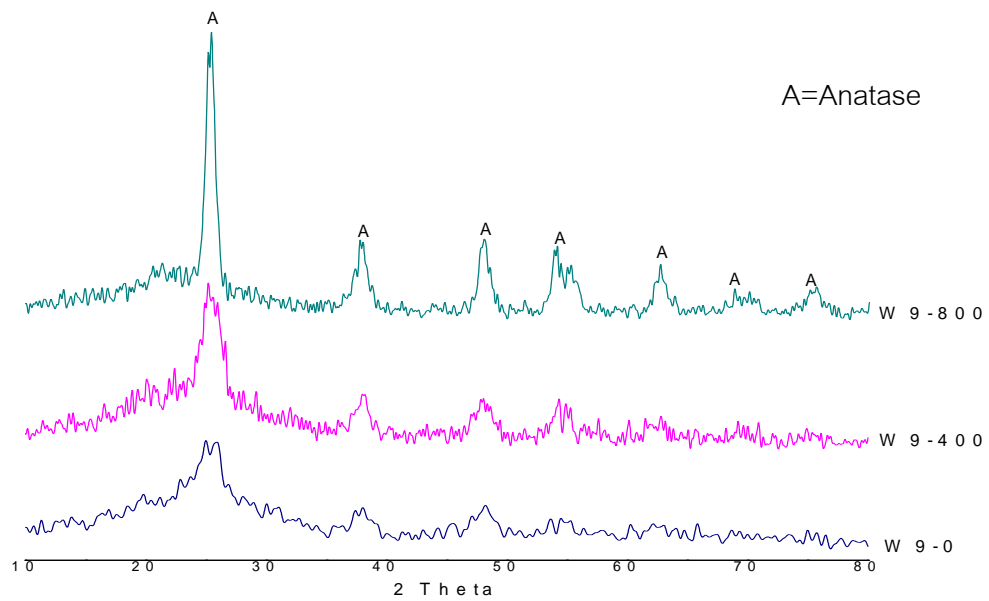


รูปที่ 4.11 ผล TEM แสดงระนาบผลึกของไททาเนียในฟิสิกเมนต์ W9-800

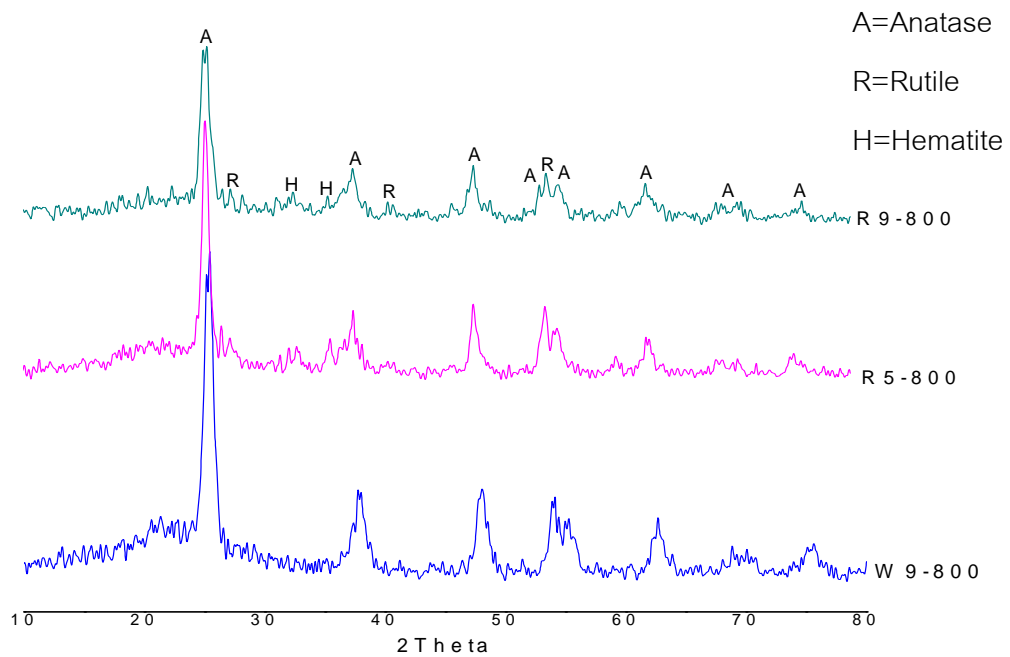
4.2.2.2 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิสิกเมนต์ด้วย XRD

ฟิสิกเมนต์สีขาว

ผลการศึกษาฟิสิกเมนต์ W9 ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C (W9-400) ความเป็นผลึกของแอนาเทสจะชัดเจนกว่าตัวอย่างที่อบแห้ง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 800°C จะพบเฟสแอนาเทสที่มีความเป็นผลึกสูงและไม่พบเฟสของรูไทล์ ซึ่งต่างจากไททาเนียที่สังเคราะห์ที่ภาวะเดียวกันนี้ ซึ่งจะพบเฉพาะรูไทล์เท่านั้น (ภาคผนวก ข รูปที่ ข-4) เนื่องจากการที่ไททาเนียเคลือบบนซิลิกาทำให้ซิลิกาไปหน่วงการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ ซึ่งผลการวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. C. Ryu และคณะ [8] และ J. Yang และ J.M.F. Ferreira [36] ที่พบว่าซิลิกาสามารถหน่วงการเปลี่ยนเฟสของ ไททาเนียจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ และนอกจากนี้แล้วความเป็นอสัณฐานของซิลิกาใน แก้วกลบยังคงอยู่โดยไม่มีการเปลี่ยนเฟส และเมื่อทำการเปรียบเทียบผล XRD ของซิลิกาที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกันนี้ พบว่ายังคงมีความเป็นอสัณฐานอยู่เช่นเดียวกัน (ภาคผนวก ข รูปที่ ข-1) ดังนั้นไททาเนียไม่ส่งเสริมให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของซิลิกาซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ G. Xu และคณะ [37]



รูปที่ 4.12 ผล XRD ของ W9 หลังการอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C (W9-0) และการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 800°C (W9-400 และ W9-800)



รูปที่ 4.13 ผล XRD ของ R5 และ R9 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C (R5-800 และ R9-800)

พิกเมนต์สีแดง

การศึกษาด้วยเทคนิค XRD ในพิกเมนต์สีแดง แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า พิกเมนต์สีแดง R5-800 มีเฟสของแอนาเทสและซิติกาที่เป็นออสตรูานเป็นเฟสหลัก ส่วนรูไทล์และฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) มีเพียงเล็กน้อย (เป็นการยืนยันสมการที่ (2) เมื่อเปรียบเทียบผล XRD ระหว่างสีขาว W9-800 และสีแดง R5-800 (เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800°C) จะเห็นได้ว่าการเติมเหล็กลงในพิกเมนต์สีขาว W9-0 ซึ่งเป็นพิกเมนต์ไททาเนีย-ซิติกา นั้น ส่งเสริมการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ G.B. Song และคณะ [38] ที่พบว่า Mn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} และ Zn^{2+} ส่งเสริมการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ และในขณะเดียวกัน Al^{3+} และ Cu^{2+} จะหน่วงการเปลี่ยนเฟส ดังนั้นเมื่อมีการเติมอะลูมิเนียมลงในพิกเมนต์สีแดง (R9-800) พบว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ลดลง ซึ่งผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. C. Ryu และคณะ [8] และ J. Yang และ J.M.F. Ferreira [36] ที่พบว่าซิติกาสามารถหน่วงการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ และเมื่อใช้ทั้งซิติกาและอะลูมินาดังเช่นในพิกเมนต์ R9-800 จะยับยั้งการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสเป็นรูไทล์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้แล้วยังสอดคล้องกับผลการวิจัยของ G.B. Song และคณะ [38] อีกด้วย

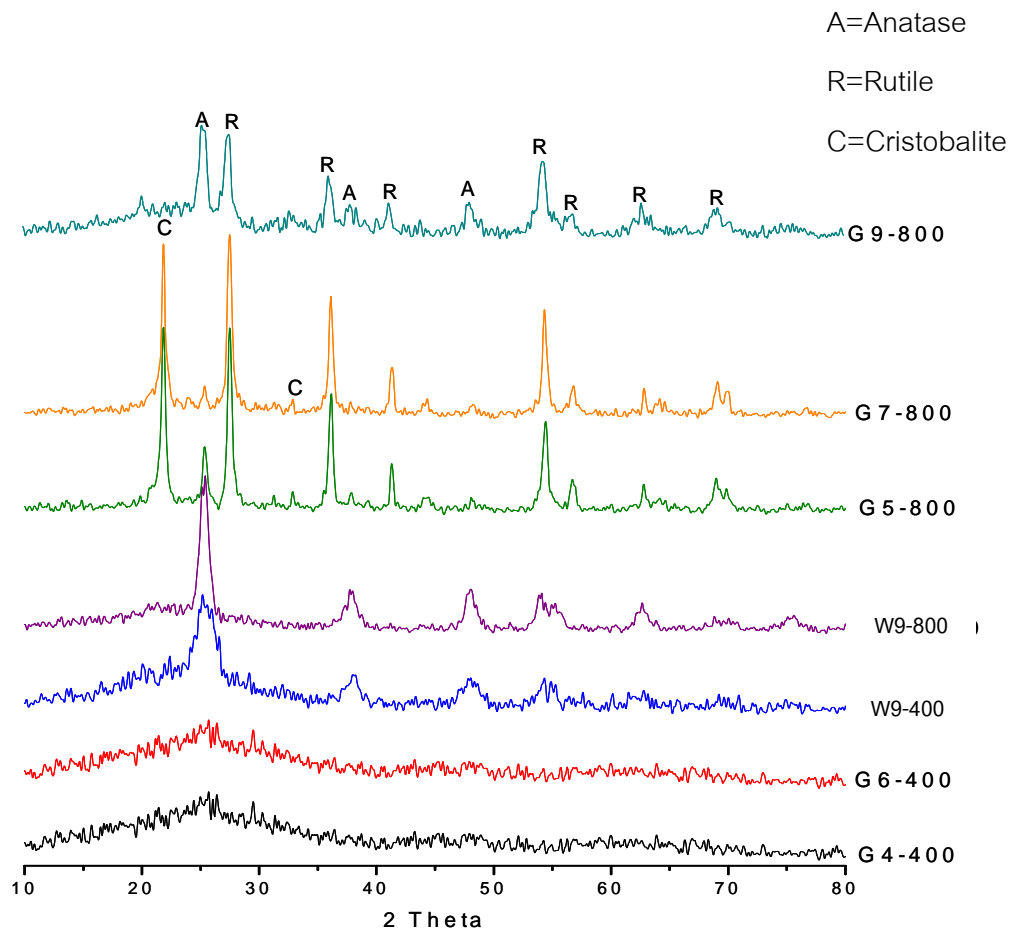
พิกเมนต์สีเขียว

การศึกษาด้วยเทคนิค XRD ในพิกเมนต์สีเขียว แสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าพิกเมนต์ที่เติมโคบอลต์และโคบอลต์กับดีบุกแล้วเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 400°C (G4-400 และ G6-400) ไม่ปรากฏเฟสใดเลยนอกจากซิติกาออสตรูาน แต่เมื่อเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800°C พบว่า G4 เกิดเฟสของแอนาเทส รูไทล์ และ cristobalite (ภาคผนวก ข รูปที่ ข-12) เช่นเดียวกับพิกเมนต์ที่เติมทั้งโคบอลต์กับดีบุก (G5-800 และ G7-800) โดยปริมาณดีบุกที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณแอนาเทสลดลง แสดงว่าโคบอลต์ส่งเสริมการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ และส่งเสริมการเกิดผลึกของ cristobalite ด้วย และในขณะเดียวกันการใช้ดีบุกจะส่งเสริมการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ดียิ่งขึ้น

ใน G9-800 มีการใช้โคบอลต์กับอะลูมิเนียมรวมกัน ดังนั้นการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์ลดลงเมื่อเทียบกับการใช้โคบอลต์กับดีบุก นอกจากนี้แล้วยังไม่เกิดผลึกของ cristobalite ดังนั้นอะลูมิเนียมมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสทั้งของไททาเนียและซิติกา โดยลดการเปลี่ยนเฟสจากแอนาเทสไปเป็นรูไทล์และไม่ส่งเสริมการเกิด cristobalite ของซิติกา

จากผล XRD นี้จะไม่พบเฟสที่เป็นโคบอลต์เลยโดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่างที่เผาแคลไซต์ที่ 800°C ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดสารละลายของแข็ง โดย M. I. B. Bernardi และคณะ [43] ได้อธิบายไว้ว่าไอออนให้สี (chromophore ion) เช่น โลหะทรานซิชัน ได้แก่ โคบอลต์

โคโรเมียม และเหล็ก จะเข้าไปอยู่ใน host matrix ที่เป็นไททานเนียมหรืออะลูมินา โดยการเข้าไปแทนที่ Ti^{4+} หรือ Al^{3+} แล้วเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution)



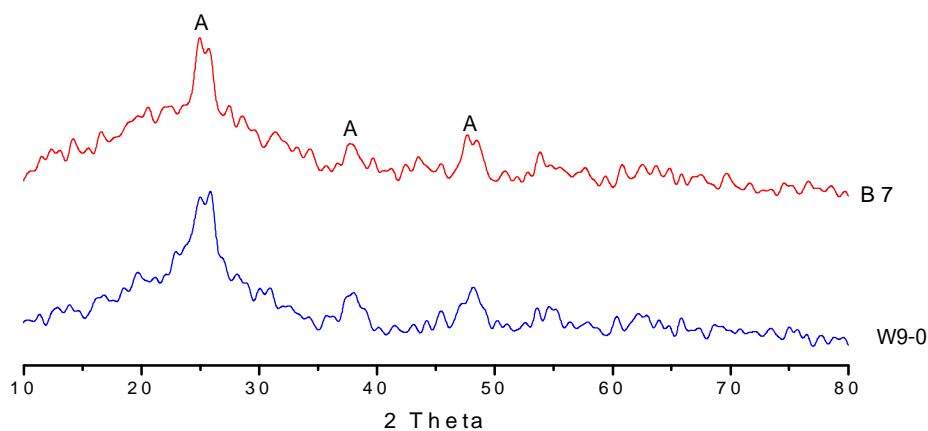
รูปที่ 4.14 ผล XRD ของ G4, G6 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C (G4-400 และ G6-400) และ G5, G7, G9 เทียบกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C (G5-800, G7-800 และ G9-800 ตามลำดับ)

พิกเมนต์สีน้ำเงิน

การศึกษาด้วยเทคนิค XRD ในพิกเมนต์สีน้ำเงิน แสดงในรูปที่ 4.15 พบเฉพาะแอนาเทสเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์พิกเมนต์สีน้ำเงินใช้สีขาว W9-0 มาเตรียมและไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ ดังนั้นจึงปรากฏเฉพาะแอนาเทสเท่านั้น ส่วน Al^{3+} และสีย้อมไม่ปรากฏในตำแหน่งใดเลยเพราะว่าอะลูมิเนียมอยู่ในรูปของ $Al(OH)_3$ gel ดังสมการ (3) ซึ่งไม่มีโครงร่างผลึกและสีย้อมก็เป็นสารอินทรีย์



A=Anatase



รูปที่ 4.15 ผล XRD ของ B7 เทียบกับ W9 หลังการอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C

4.2.2.3 ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิสิกเมนต์ด้วย BET

จากค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิสิกเมนต์สีต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 4.5 ทำให้ทราบว่า การเคลือบแก้วเคลือบด้วยชั้นของโลหะออกไซด์มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแก้วเคลือบก่อนทำการเคลือบ (192.4 m²/g ที่ 700°C) และไททาเนียที่สังเคราะห์ในภาวะเดียวกัน (111.05 m²/g ที่ 400°C) แม้จะทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C แล้วก็ตาม ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้ชั้นสเตรตจะช่วยลดการเกาะตัวกันของอนุภาคของไททาเนียซึ่งดูได้จากรูปที่ 4.3 แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 800°C มีผลทำให้พื้นที่ผิวของฟิสิกเมนต์ลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการโตของเกรนของไททาเนียขึ้น นอกจากนี้แล้วการเพิ่มโลหะชนิดอื่นเข้าไปยังส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของฟิสิกเมนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโคบอลต์จะส่งผลต่อการเกิดผลึกและการโตของเกรนที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะของฟักเมนต์สีต่างๆ

ฟักเมนต์	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)	ฟักเมนต์	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /g)
W9-400	266.280	G4-400	263.110
W9-800	98.031	G5-800	3.840
R5-800	51.735	G6-400	268.270
R9-800	97.554	G7-800	4.648
B7	271.820	G9-800	8.395

4.2.2.4 ผลการศึกษาพันธะทางเคมีของฟักเมนต์ด้วยเครื่อง FT-IR

ผลของการ Transmittance จาก FT-IR Spectrum ในช่วงเลขคลื่น (wave number) ประมาณ 500-4,000 cm⁻¹ แสดงในรูปที่ 4.16 ทำให้ทราบว่าในฟักเมนต์ที่เตรียมได้มีพันธะทางเคมีที่เหมือนกันที่เกิดขึ้นดังต่อไปนี้

ตำแหน่งที่ประมาณ 3,432 cm⁻¹ เป็นตำแหน่งของ (Si) O—H stretching [39]

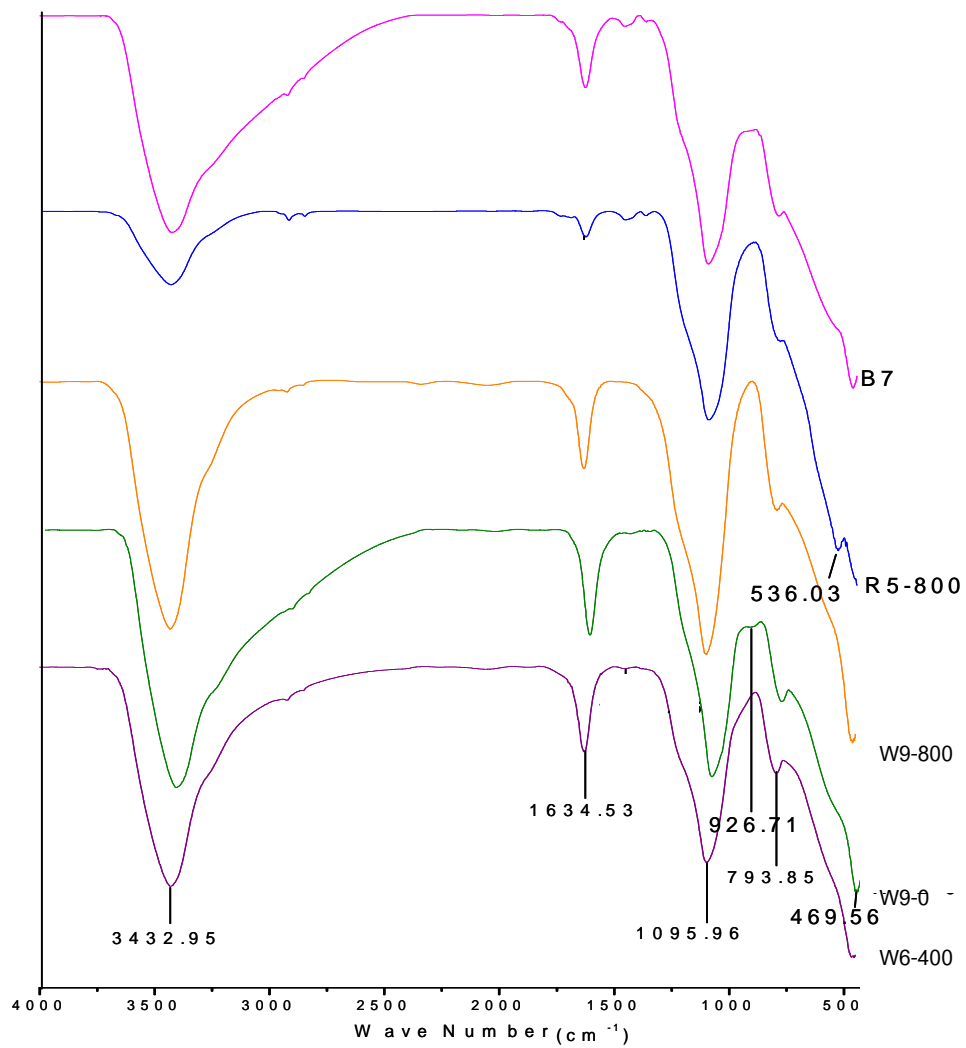
ตำแหน่งที่ประมาณ 1,634 cm⁻¹ เป็นตำแหน่งของ H—O—H [40]

ตำแหน่งที่ประมาณ 1,095 cm⁻¹ เป็นตำแหน่งของ Si—O—Si asymmetric stretching [37, 41]

ตำแหน่งที่ประมาณ 793 cm⁻¹ เป็น Si—O—Si symmetry stretching [39]

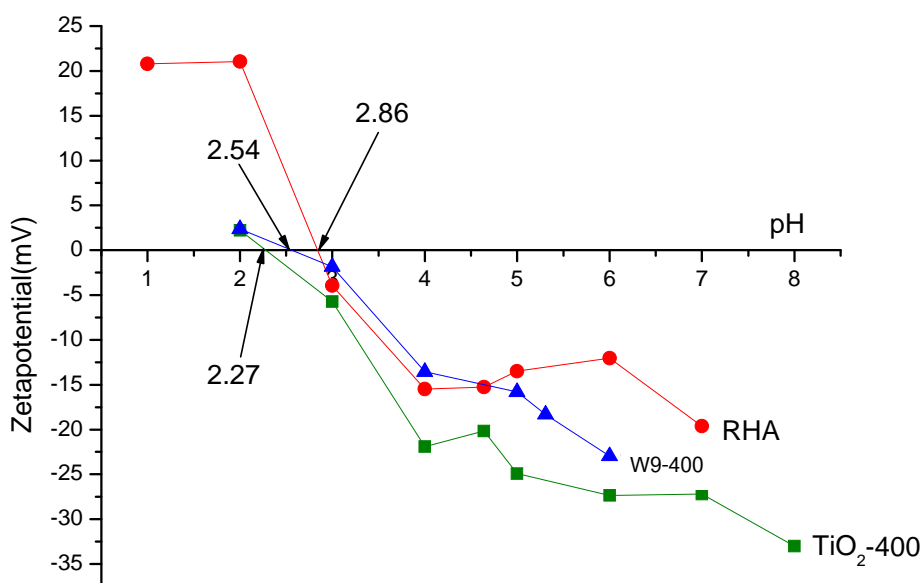
แต่ฟักเมนต์บางชนิดจะมีตำแหน่งที่แตกต่าง ดังนี้ W9-0 มีตำแหน่งประมาณ 469 และ 926 cm⁻¹ คือตำแหน่งของ Ti—O และ Ti—O—Si stretching [37, 41] ตามลำดับ R5-800 พบตำแหน่งประมาณ 536 cm⁻¹ เป็น Fe₂O₃ [42]

% transmittance



รูปที่ 4.16 ผล FT-IR แสดงพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในพิกเมนต์

4.2.2.5 ผลการศึกษาประจุลัพท์ที่ผิวอนุภาคด้วยเครื่อง Zetasizer



รูปที่ 4.17 ค่าศักย์ซีตาของเถ้าแกลบ (RHA) ไททานเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ภาวะในการสังเคราะห์เช่นเดียวกับ W9 หลังการเผาแคลไซน์ที่ 400°C และ W9-400 ที่ค่า pH ต่างๆ

ผลการศึกษาศักย์ซีตาของเถ้าแกลบ ไททานเนียม และฟิสิกเมนต์ W9-400 แสดงในรูปแบบที่ 4.17 และในภาคผนวก ข ตารางที่ ข-2 เถ้าแกลบที่อยู่ในน้ำกลั่นมีค่า pH 4.4 และมีประจุลัพท์ที่ผิวเท่ากับ -15.27 mV ไททานเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ TiCl_3 ที่อยู่ในน้ำกลั่นมีค่า pH 4.64 และมีประจุลัพท์ที่ผิวเท่ากับ -20.17 mV และฟิสิกเมนต์ W9-400 ที่อยู่ในน้ำกลั่นมีค่า pH 5.31 และมีประจุลัพท์ที่ผิวเท่ากับ -8.3 mV

เถ้าแกลบมีค่าศักย์ซีตาเป็นศูนย์หรือมีจุด IEP ที่ค่า pH 2.86 ซึ่งเป็นค่า pH ที่สอดคล้องกับค่าทางทฤษฎี (ตาราง 2.2) คืออยู่ในช่วงค่า pH 2-3 ส่วนไททานเนียมที่สังเคราะห์โดยใช้ TiCl_3 มีจุด IEP ที่ค่า pH 2.27 ซึ่งต่ำกว่าค่าทางทฤษฎี (pH 4-6) เนื่องจากการสังเคราะห์ไททานเนียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็น TiCl_3 ดังนั้นจึงมี Cl^- อิสระเหลืออยู่ที่ผิวของไททานเนียมและถึงแม้ว่าจะเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C แล้วก็ไม่ทำให้ Cl^- สลายไปหมด และฟิสิกเมนต์ W9-400 มีจุด IEP ที่ค่า pH 2.54 ทั้งนี้เนื่องจากไททานเนียมที่ไปเคลือบซิลิกาที่มีประจุลัพท์เป็นลบจึงทำให้ฟิสิกเมนต์ที่ได้มีประจุลัพท์เป็นลบด้วย ทั้งนี้เนื่องจากต้องการให้ผิวของอนุภาคฟิสิกเมนต์มี Cl^- เหลือไว้เพื่อช่วยปรับประจุที่ผิว

4.2.2.6 ผลการศึกษาสีของพิกเมนต์ในระบบ CIE L*a*b*

ผลการศึกษาสีโดยใช้ตัวอย่างที่เตรียมเป็นฟิล์มหนา แล้ววัดการสะท้อนของแสงที่ความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตรของแหล่งกำเนิดแสงมาตรฐาน D65 ด้วย observation ที่ 2° และ 10° โดยแบบ 45°/0° และ D/8° (Specular-Included (SPIN) mode และ Specular-Excluded (SPEX) mode) และใช้ BaSO₄ (สีขาว) เป็นสารอ้างอิง ผลการวัดสีในระบบ CIE (Commission De L'Eclairage) L*a*b* [11] แสดงในตารางที่ 4.6 โดยที่

L* คือ ความสว่าง โดยมีค่าตั้งแต่ 0 จนถึง 100

+a* คือ สีแดง -a* คือ สีเขียว

+b* คือ สีเหลือง -b* คือ สีน้ำเงิน

จากค่า L*a*b* ที่ได้นำมาคำนวณค่า ΔE ของแต่ละสีโดยเปรียบเทียบระหว่างการวัดแบบ 45°/0° และ D/8°

จากผลการวัด พบว่าค่าความสว่าง (L*) ของพิกเมนต์สีขาวเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของมุมที่มอง คือค่าของ L* ในภาวะ 45°/0° น้อยกว่าในภาวะ D/8° (SPIN และ SPEX) เช่นเดียวกับค่าความเหลือง (+b*) ที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นพิกเมนต์สีขาวจึงเป็นสีขาวอมเหลือง ส่วนค่า L* ของพิกเมนต์สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงินก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกับในพิกเมนต์สีขาว แต่ค่าความเหลือง (+b*) ของสีพิกเมนต์สีแดงและสีเขียวลดลงในภาวะ D/8° และความเป็นสีน้ำเงิน (-b*) ก็ลดลงในภาวะ D/8° เช่นกัน สรุปได้ว่าพิกเมนต์สีแดงจะมีสีแดงอมเหลือง (มี b* มากกว่า a*) พิกเมนต์สีเขียวก็จะเป็นสีเขียวอมเหลือง และสีน้ำเงินก็จะเป็นสีน้ำเงินอมแดง

จากค่า ΔE ในตารางที่ 4.6 พบว่าความแตกต่างของ ΔE จากการวัดแบบ D/8° และการวัดแบบ 45°/0° อยู่ในช่วง 1.44-16.35 โดยทั่วไปแล้วในการผลิตสีทางการค้าซึ่งต้องทำการเทียบสี (color matching) โดยที่ค่า ΔE ของสีใดสีหนึ่งเมื่อเทียบกับสีอ้างอิงไม่ควรต่างกันเกิน 0.1-1 คืออยู่ในช่วง $0.5 \leq \Delta E \leq 1$ แต่ในระบบการพิมพ์ยอมรับได้ในช่วง $3 \leq \Delta E \leq 6$ ค่า ΔE ยิ่งสูงแสดงถึงความแตกต่างระหว่างสีสองสีที่เปรียบเทียบกัน (matching) ตามมนุษย์จะไวต่อแสงในช่วงสีเขียว (500 นาโนเมตร) แต่ไม่ไวต่อแสงในช่วงปลายสุด เช่น สีม่วงและสีแดง จากค่า ΔE ที่ได้แสดงความเป็น interference ของสีแดงและสีน้ำเงิน > สีเขียว > สีขาว ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ผล CIE $L^*a^*b^*$ ของฟิล์มที่เตรียมจากพิกเมนต์สีต่างๆ โดยวัดในระบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $D/8^\circ$ (SPIN และ SPEX)

พิกเมนต์		$D65/2^\circ$				$D65/10^\circ$			
		L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
W9-400	$45^\circ/0^\circ$	90.28	-1.15	5.64		90.14	-0.85	5.78	
	D8/SPIN	92.89	-1.66	6.8	2.9	92.72	-1.25	6.95	2.86
	D8/SPEX	92.76	-1.81	7.28	3.05	92.58	-1.37	7.45	3
W9-800	$45^\circ/0^\circ$	90.71	-0.27	4.81		90.58	0.01	4.84	
	D8/SPIN	92.47	-0.7	5.44	1.92	92.33	-0.36	5.49	1.9
	D8/SPEX	92.27	-0.93	5.92	2.03	92.12	-0.56	5.98	2
R5-800	$45^\circ/0^\circ$	44.19	29.53	43.54		43.13	29.97	42.57	
	D8/SPIN	54.38	23.16	35.1	14.68	53.41	23.9	34.13	14.62
	D8/SPEX	54.29	23.24	34.79	14.77	53.33	23.94	33.85	14.71
R9-800	$45^\circ/0^\circ$	46.15	24.89	46.85		45.01	26.11	45.9	
	D8/SPIN	49.81	21.44	37.98	10.2	48.78	22.6	36.92	10.35
	D8/SPEX	49.68	21.32	38.18	10.02	48.65	22.46	37.17	10.14
G4-400	$45^\circ/0^\circ$	65.23	-17.78	12.07		65.25	-17.62	13.83	
	D8/SPIN	67.86	-16.35	10.41	3.42	67.89	-16.26	12.02	3.48
	D8/SPEX	67.82	-16.39	10.78	3.21	67.85	-16.22	12.35	3.3
G5-800	$45^\circ/0^\circ$	69.46	-9	4.09		69.53	-9.31	5.16	
	D8/SPIN	72.58	-8.74	3.39	3.21	72.66	-9	4.39	3.24
	D8/SPEX	72.29	-8.82	3.72	2.86	72.36	-9.03	4.7	2.88
G6-400	$45^\circ/0^\circ$	63.61	-16.04	13.07		63.56	-15.7	14.65	
	D8/SPIN	66.67	-14.81	11.22	3.78	66.64	-14.54	12.65	3.85
	D8/SPEX	66.53	-14.71	11.36	3.64	66.5	-14.41	12.76	3.72
G7-800	$45^\circ/0^\circ$	60.07	-7.25	2.45		60.14	-7.4	3.22	
	D8/SPIN	64.18	-6.74	1.66	4.22	64.25	-6.88	2.35	4.23
	D8/SPEX	64.28	-6.79	1.98	4.26	64.34	-6.88	2.65	4.27
G9-800	$45^\circ/0^\circ$	76.5	-8.55	9.32		76.41	-8.44	10.28	
	D8/SPIN	75.63	-8.77	7.99	1.6	75.58	-8.67	8.9	1.63
	D8/SPEX	75.46	-8.91	8.39	1.44	75.4	-8.79	9.32	1.44
B7	$45^\circ/0^\circ$	20.52	19.37	-42.07		22.63	11.04	-39.25	
	D8/SPIN	31.31	12.45	-33.58	15.37	32.73	6.94	-31.86	13.17
	D8/SPEX	31.33	11.54	-32.62	16.35	32.7	6.19	-30.93	13.93

ค่า ΔE ที่ได้คำนวณจากความแตกต่างระหว่างการวัดแบบ $45^\circ/0^\circ$ และ $D/8^\circ$

4.2.2.7 ผลการศึกษาการสะท้อนแสงของพิกเมนต์

การสะท้อนแสงของพิกเมนต์ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร

การสะท้อนแสงของพิกเมนต์สีขาวย สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงินในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นนั้นแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับสีของพิกเมนต์ดังได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 2.4.2 การวัดสี โดยการสะท้อนแสงของพิกเมนต์สีต่างๆ ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น มีดังนี้

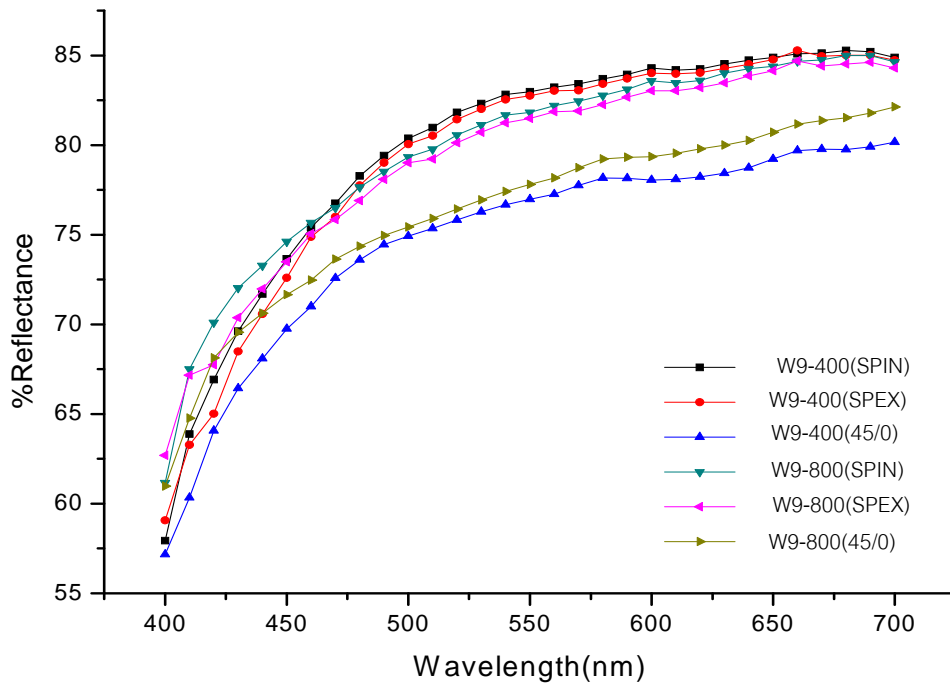
พิกเมนต์สีขาว มีการสะท้อนแสงเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มจากประมาณ 60% เป็นประมาณ 80% แสดงในรูปที่ 4.18 ดังนั้น การที่พิกเมนต์สีขาวมีการสะท้อนแสงที่ทุกความยาวคลื่นจึงทำให้มองเห็นพิกเมนต์เป็นสีขาว และการวัดแบบ $45^{\circ}/0^{\circ}$ จะให้ค่าการสะท้อนแสงที่ต่ำกว่าการวัดแบบ $D/8^{\circ}$ (SPIN และ SPEX)

พิกเมนต์สีแดง มีการสะท้อนแสงต่ำมาก (ประมาณ 5%) ที่ความยาวคลื่นในช่วง 400-550 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงของ complementary color (แสงสีน้ำเงิน) โดยการสะท้อนแสงค่อยๆ เพิ่มขึ้นเป็น 15% หลังจากนั้นการสะท้อนแสงจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ที่ความยาวคลื่น 570 นาโนเมตร (แสงสีเหลือง) เป็นต้นไปจนถึงที่ความยาวคลื่น 700 นาโนเมตร (แสงสีแดง) ซึ่งเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงจะสูงสุด (ประมาณ 50%) แสดงในรูปที่ 4.19 ลักษณะการสะท้อนแสงแบบนี้เป็นลักษณะการสะท้อนแสงของวัสดุที่มีสีแดง และแนวโน้มการสะท้อนแสงของสีแดงที่สังเคราะห์ได้นี้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับงานวิจัยของ H. Du และคณะ [43]

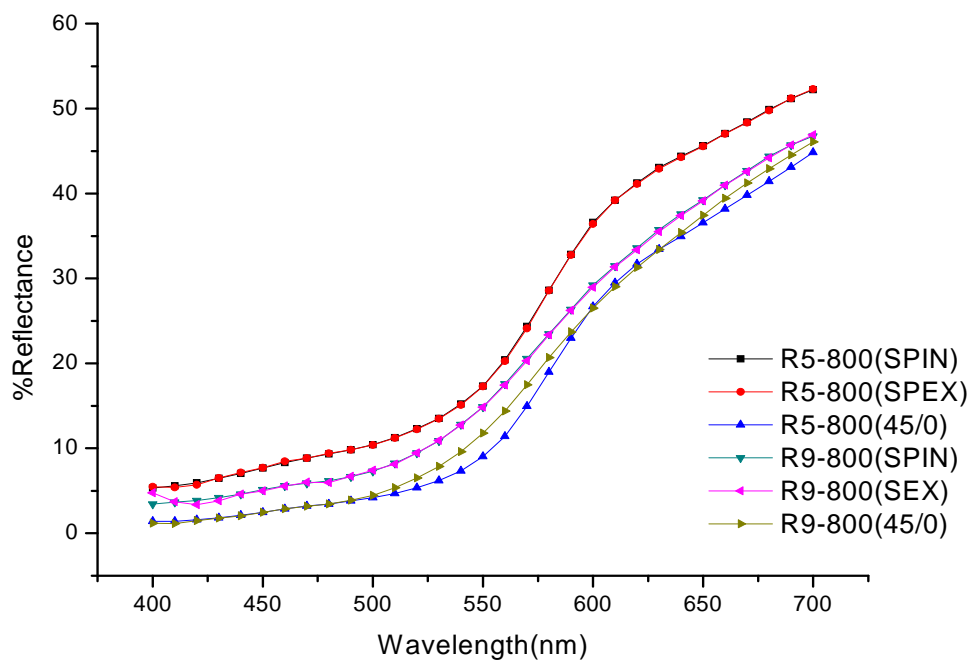
พิกเมนต์สีเขียว มีการสะท้อนแสงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงความยาวคลื่น 400-500 นาโนเมตร (แสงสีน้ำเงินถึงแสงสีเขียว) โดยมีการสะท้อนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตรและเกิดการสะท้อนที่สองที่ประมาณ 570 นาโนเมตร (สีเหลือง) หลังจากนั้นการสะท้อนแสงจะลดลงจนต่ำที่ความยาวคลื่นประมาณ 610 นาโนเมตร (แสงสีส้ม) แล้วค่อยๆ เพิ่มขึ้นอีกครั้งและมีค่าสูงสุดที่ความยาวคลื่น 700 นาโนเมตร แสดง ในรูปที่ 4.20 และแนวโน้มการสะท้อนแสงของสีเขียวที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกับงานวิจัยของ C. Jing และ S. X. Hanbing [44]

พิกเมนต์สีน้ำเงิน มีเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงต่ำที่สุดใน 4 สี โดยมีเปอร์เซ็นต์สูงสุดอยู่ที่ประมาณ 20% ที่ความยาวคลื่น 430 นาโนเมตร หลังจากนั้นการสะท้อนแสงจะลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงที่ความยาวคลื่นประมาณ 600 นาโนเมตร ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงประมาณ 4% หลังจากนั้นการสะท้อนแสงจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งตั้งแต่ที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร เป็นต้นไป แสดงในรูปที่ 4.21 โดยการสะท้อนแสงในช่วงแรกเป็นการสะท้อนแสงของสีน้ำเงิน (430 นาโนเมตร) และการสะท้อนแสงในช่วงหลังเป็นการสะท้อนแสงของสีแดง (650 นาโนเมตร) ดังนั้น

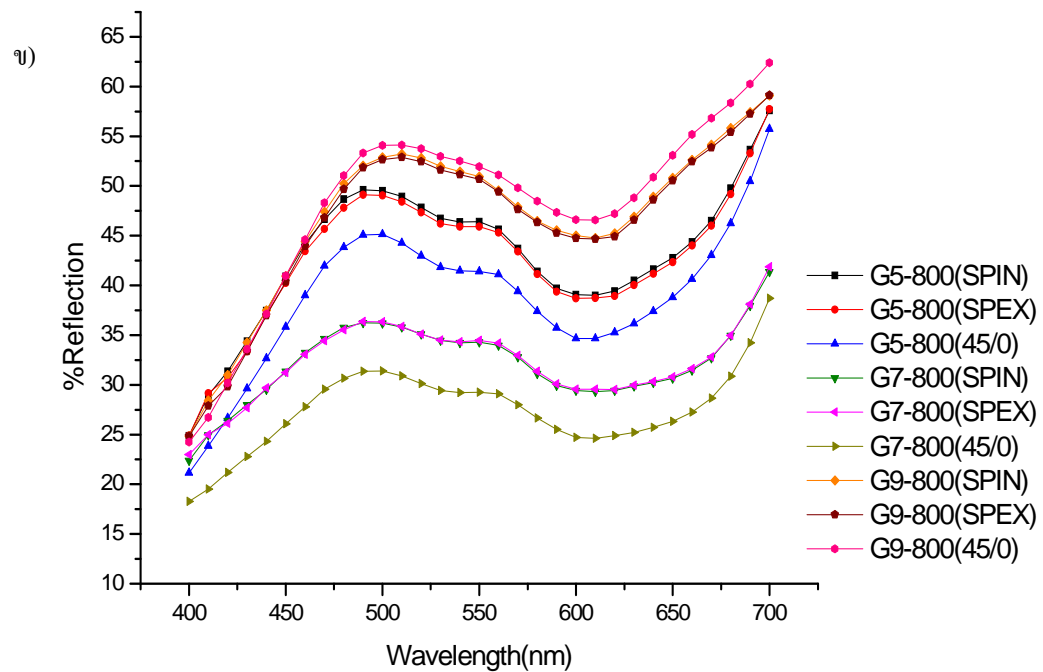
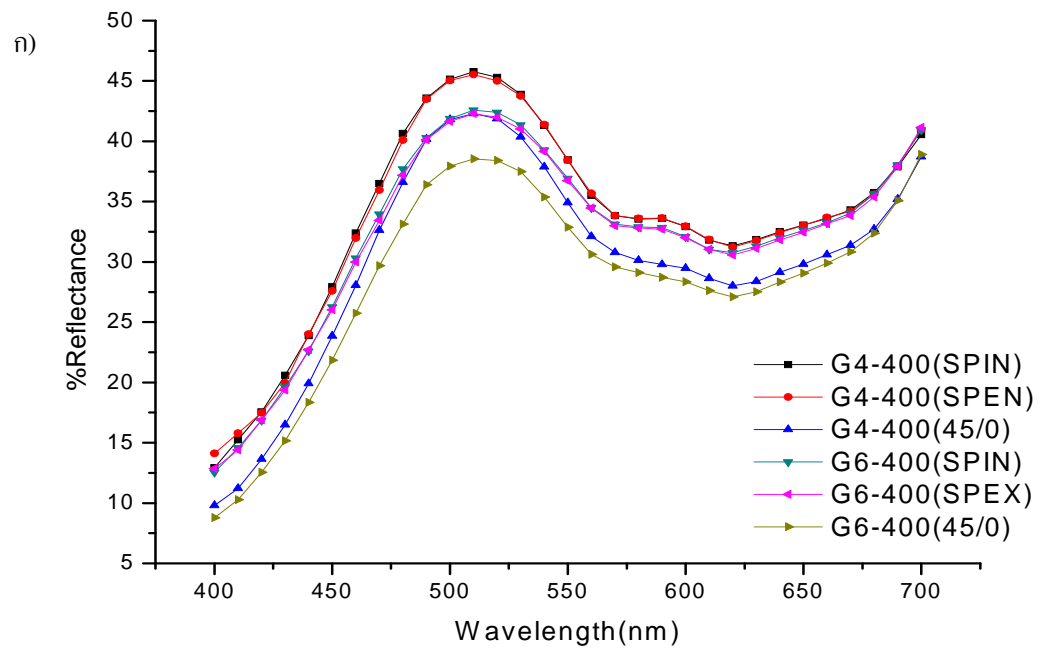
พิกเมนต์ที่สังเคราะห์ได้จึงมองเห็นเป็นสีน้ำเงินอมแดง ซึ่งตรงกับการวัดค่าที่ได้ $-b^*$ สูงและ $+a^*$ (45°/0°) ในช่วง 11-19%



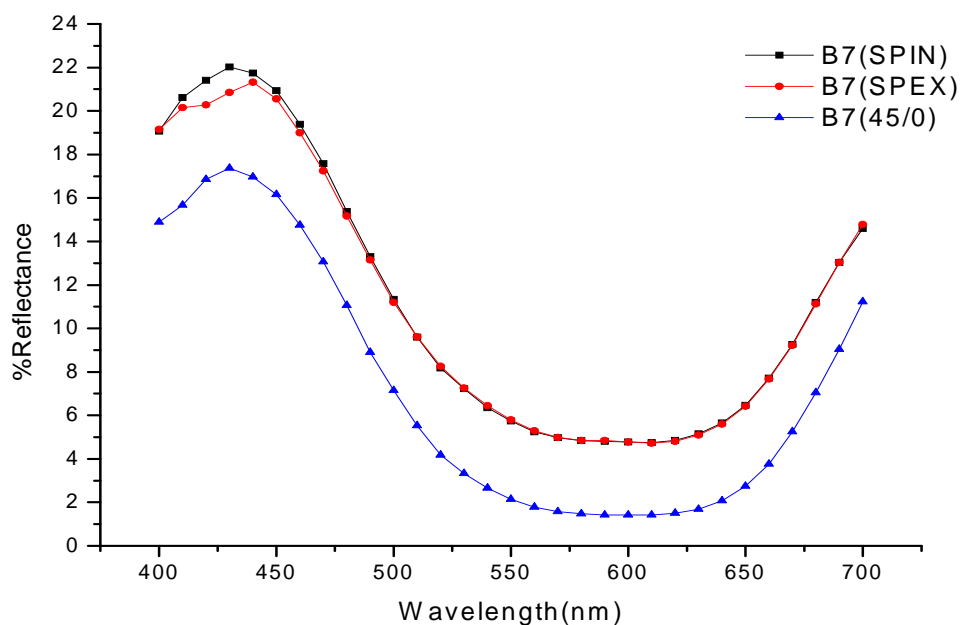
รูปที่ 4.18 เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ 45°/0° และ D/8° (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม W9-400 และ W9-800



รูปที่ 4.19 เปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ $45^{\circ}/0^{\circ}$ และ $D/8^{\circ}$ (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม R5-800 และ R9-800



รูปที่ 4.20 เปอร์เซนต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ $45^{\circ}/0^{\circ}$ และ $D/8^{\circ}$ (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม ก) G4-400 และ G6-400 และ ข) G5-800, G7-800 และ G9-800



รูปที่ 4.21 เปอร์เซนต์การสะท้อนแสง (%reflectance) เมื่อวัดแบบ $45^{\circ}/0^{\circ}$ และ $D/8^{\circ}$ (SPIN และ SPEX) ในช่วงความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร ของฟิล์ม B7

การสะท้อนแสงของพิกเมนต์ในช่วงเลขคลื่น $500-4,000\text{ cm}^{-1}$

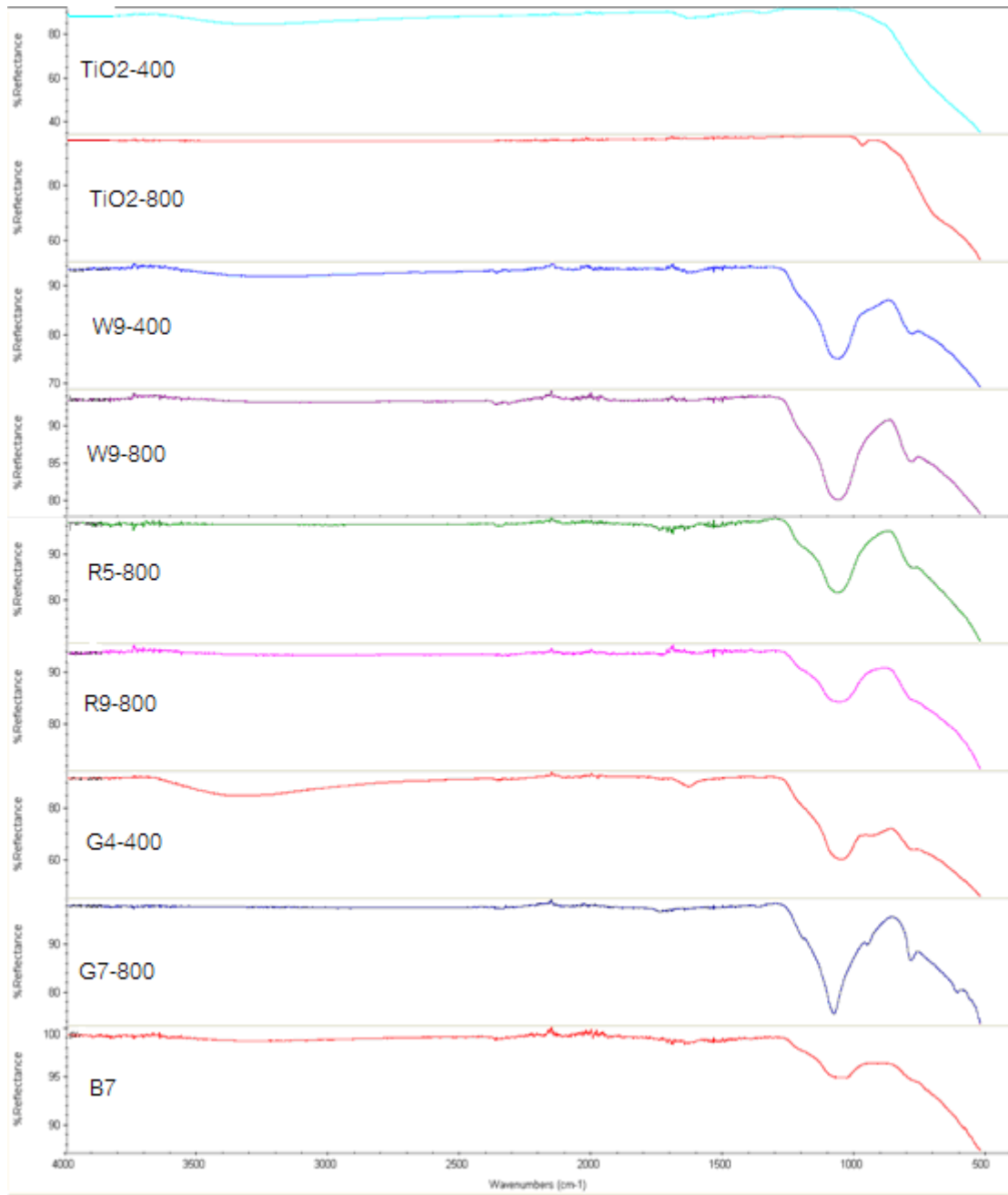
การสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรด (IR, Infrared Ray) ของพิกเมนต์ในช่วงเลขคลื่น $500-4,000\text{ cm}^{-1}$ แสดงในรูปที่ 4.22 พบว่า พิกเมนต์ทุกสียกเว้นผงไททาเนียมีการสะท้อนแสงเพิ่มขึ้นตั้งแต่ที่เลขคลื่นประมาณ 500 cm^{-1} จนถึงที่เลขคลื่นประมาณ 900 cm^{-1} จากนั้นการสะท้อนแสงจะค่อยๆ ลดลงและต่ำสุดที่เลขคลื่นประมาณ $1,100\text{ cm}^{-1}$ และเพิ่มขึ้นอีกครั้งจนสูงสุดที่เลขคลื่นประมาณ $1,300\text{ cm}^{-1}$ จากนั้นค่านี้จะคงที่ไปจนถึงเลขคลื่นประมาณ $4,000\text{ cm}^{-1}$

เมื่อเปรียบเทียบกัน พบว่าที่เลขคลื่นประมาณ 900 cm^{-1} พิกเมนต์ B7 มีการสะท้อนแสงสูงสุด ประมาณ 97% รองลงมาได้แก่ W9-400, W9-800, R5-800 และ G7-800 มีค่าประมาณ 94% และ G4-400 มีการสะท้อนแสงต่ำที่สุด ประมาณ 70%

ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ $1,100\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่การสะท้อนแสงต่ำที่สุดซึ่งหมายความว่า พิกเมนต์มีการดูดกลืนแสงในช่วงนี้เอง การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นนี้เป็นการดูดซับพลังงานทำให้เกิดการสั่น (โหมดยืด-หด) ของพันธะ Si-O-Si ของซิลิกาที่เป็นซับสเตรต [45] โดยพบว่า R5-800 และ G4-400 มีการสะท้อนแสงต่ำที่สุดประมาณ 60% รองลงมาได้แก่ W9-800 และ G7-800 มีค่าประมาณ 76% และ B7 มีการสะท้อนแสงมากที่สุด ประมาณ 95%

และที่เลขคลื่นประมาณ $1,300\text{ cm}^{-1}$ พิกเมนต์ทุกสีมีการสะท้อนแสงสูงสุดประมาณ 90% ไปเมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างพิกเมนต์แต่ละสี ที่เลขคลื่นนี้พบว่า B7 มีการสะท้อนแสงสูงสุดประมาณ 99% รองลงมาคือ G7-800 มีค่าประมาณ 98% ละ G4-400 มีการสะท้อนแสงต่ำที่สุดประมาณ 90% ส่วนพิกเมนต์สีขาว W9-400 และ W9-800 มีการสะท้อนแสงประมาณ 93%

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่ารังสีอินฟราเรดเป็นรังสีความร้อนโดยเฉพาะ NIR (Near Infrared Ray) ดังนั้น พิกเมนต์ที่มีเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสงสูงจะสามารถสะท้อนความร้อนได้ดี และจากรูปที่ 4.18 จะเห็นได้ว่า B7 มีการสะท้อนความร้อนได้ดีที่สุด ส่วนไททาเนียที่นำมาวิเคราะห์ไม่มีการดูดซับความร้อนในช่วงเลขคลื่นใดเลย โดยเฉพาะไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่ 800°C ซึ่งมีเฟสเป็นรูไทล์จะมีการสะท้อนความร้อนที่ประมาณ 96% ซึ่งสูงกว่าไททาเนียที่เผาแคลไซน์ที่ 400°C ซึ่งมีเฟสเป็นแอนาเทส



รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การสะท้อนแสง (%reflectance) ในช่วงเลขคลื่น 500-4,000 cm^{-1} ของพิกเมนต์ (ATR-FTIR spectrum)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

- 1) ผงไททาเนียที่สังเคราะห์โดยการไฮโดรไลซิสสารละลาย $TiCl_3$ ที่ pH 6 และอุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะให้แอนาเทสเป็นเฟสหลัก และมีรูโค็ดผสมอยู่เล็กน้อยและเปลี่ยนเป็นรูทึบอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ โดยอนุภาคมีขนาดเล็กมากและเกาะตัวกันเป็น hard agglomerate มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสสูงต่อสีย้อมประจุบวก (methylene blue) เนื่องจากมีประจุลัพท์ที่ผิวเป็นลบ (หลังการอบแห้งและการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$)
- 2) การสังเคราะห์พิกเมนต์ในระบบไททาเนีย-ซิลิกา สามารถสังเคราะห์ได้โดยการไฮโดรไลซิสสารละลาย $TiCl_3$ พร้อมกับแก้วกลบที่ pH 6 ภายใต้อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์แล้วให้พิกเมนต์สีขาว (TiO_2/SiO_2) โดยหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ให้พิกเมนต์ (W9-400) ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ($266 \text{ m}^2/\text{g}$) แต่ความเป็นผลึกของแอนาเทสต่ำ ในทางตรงกันข้าม หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ (W9-800) พื้นที่ผิวของพิกเมนต์ลดลงประมาณ 2.7 เท่า ($98 \text{ m}^2/\text{g}$) แต่ความเป็นผลึกของแอนาเทสสูง
- 3) พิกเมนต์ในระบบไททาเนีย-ซิลิกาสามารถนำมาปรับเปลี่ยนให้มีสีอื่น โดยการเติมออกไซด์ที่ให้สี เช่น เหล็กจะทำให้พิกเมนต์มีสีแดง ($Fe/TiO_2/SiO_2$) และโคบอลต์จะทำให้พิกเมนต์มีสีเขียว ($Co/TiO_2/SiO_2$) นอกจากนี้แล้วยังสามารถที่จะใช้สีย้อม (dye) Procion Blue CX-R200 ซึ่งเป็นสารอินทรีย์สีน้ำเงินมาสังเคราะห์พิกเมนต์สีน้ำเงิน ($dye/TiO_2/SiO_2$) ที่ไม่ละลายน้ำ ทั้งนี้การปรับเปลี่ยนปริมาณของสารที่ให้สี (สารอินทรีย์หรืออนินทรีย์) หรือการเติมสารให้สีชนิดอื่นร่วมด้วยทำให้พิกเมนต์มีสีที่ต่างกันออกไป
- 4) การเติมออกไซด์ที่ให้สีลงไปในพิกเมนต์ไททาเนีย-ซิลิกา มีผลต่อพื้นที่ผิวและองค์ประกอบทางเฟสของพิกเมนต์ โดยเฉพาะหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800^\circ C$ โดยที่ พิกเมนต์ที่เติมเหล็กจะมีพื้นที่ผิวลดลงประมาณครึ่งหนึ่งของพิกเมนต์สีขาวที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน ($52 \text{ m}^2/\text{g}$) และส่งเสริมการเกิดรูทึบ ส่วนพิกเมนต์ที่เติมโคบอลต์จะมีพื้นที่ผิวเหลือไม่ถึง $10 \text{ m}^2/\text{g}$ และโคบอลต์ยังส่งเสริมการเกิดรูทึบและ cristobalite

- 5) หลังการวัดสีด้วยระบบ CIE L*a*b* พบว่าพิกเมนต์ที่สังเคราะห์ได้มีส่วนผสมของสีดังต่อไปนี้ พิกเมนต์สีขาวมีสีขาวอมเหลือง พิกเมนต์สีแดงมีสีแดงอมเหลือง พิกเมนต์สีเขียวมีสีเขียวอมเหลือง และพิกเมนต์สีน้ำเงินมีสีน้ำเงินอมแดง
- 6) จากค่า ΔE ทำให้ได้ว่า พิกเมนต์ R5-800 R9-900 และ B7 มีความเป็น interference ที่ค่อนข้างสูง ($\Delta E > 10\%$)
- 7) พิกเมนต์ทุกสีมีการสะท้อนรังสีอินฟราเรดที่สูงกว่า 90% แต่ก็มี การดูดซับรังสีในช่วงคลื่น $1,300-1,100 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องมาจากการดูดซับพลังงาน ทำให้เกิดการสั่น (โหมดยืด-หด) ของพันธะ Si-O-Si ของซิลิกาที่เป็นชั้นสเตรต

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถทำการศึกษาเพิ่มเติมในด้านต่างๆ ต่อไปนี้

- 1) การเพิ่มหรือลดความหนาของชั้นไททาเนียโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของชั้นสเตรตต่อไททาเนียหรือการลดระยะเวลาในการไฮโดรไลซิสลง
- 2) ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับค่า pH ของน้ำล้างตะกอนต่อการหลุดออกของอนุภาคไททาเนียที่อยู่บนชั้นสเตรตและผลต่อสีพิกเมนต์ที่ได้
- 3) สมบัติด้านโฟโตคะตะลิสต์และการป้องกันเชื้อแบคทีเรียของพิกเมนต์
- 4) ศึกษาสมบัติความคงทนของสีเมื่อนำพิกเมนต์ไปใช้เป็นส่วนผสมในซีเมนต์ ปูนฉาบ สมบัติการเกิดโฟโตคะตะลิสต์ การฆ่าเชื้อแบคทีเรียและสมบัติด้านการสะท้อนความร้อน

รายการอ้างอิง

- [1] G. Buxbaum and G. Pfaff. Industrial Inorganic Pigments. Third, Completely Revised Edition. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2005.
- [2] F. J. Maile, G. Pfaff and P. Reynders. Effect pigments—past, present and future, Progress in Organic Coatings, 54 (2005): 150–163.
- [3] M.T.C. Patrícia, D. Michele, G. Guia, M.B. Fernanda and B. da L. Adão. Ceramic application of mica titania pearlescent pigments, Dyes and Pigments, 74 (2007): 1-8.
- [4] G. Pfaff and P. Reynders. Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments, Chemica. Reviews. 99 (1999): 1963-1981.
- [5] United States Patent, Interference pigments, (No.6596070) [online] Available from: <http://www.patentstorm.us/patent-by-date/2003/0722-1.html>. July 22, 2003.
- [6] Y. Satoshi and I. Hiroaki. Synthesis of rutile and anatase films with high surface areas in aqueous solutions containing urea, Thin Solid Films, 434, (2003): 86–93.
- [7] B. Stéphane, R. Peter and H. J. Marc. Sintering and color properties of nanocrystalline CeO₂ films. Thin Solid Films, 473 (2005): 80– 88.
- [8] Y. C. Ryu, T. G. Kim, G. S. Seo, J. H. Park, C. S. Suh, S. S. Park, S. S. Hong and G. D. Lee. Effect of substrate on the phase transformation of TiO₂ in pearlescent pigment, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 14 (2008): 213–218.
- [9] เสาวรสน์ ช่วยจุลจิตร. วัสดุศาสตร์มูลฐาน. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [10] M.N. Rahaman. Ceramic Processing and Sintering. 2nd Edition. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [11] ภัคนัย ทองทิพย์พร. การมองเห็นและการวัดสี[ออนไลน์]. แหล่งที่มา: http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/pep_7_2550_Color_Measurement.pdf. [March 6, 2009].
- [12] Sequitur [online]. Available from: <http://sequiturblog.wordpress.com/glossary-of-terms/> [March 6, 2009]

- [13] T. Henderson. Physics Classroom Tutorial, Lesson 1 Reflection and Its Importance: Specular vs. Diffuse Reflection[online]. Available from: [http:// www.glenbrook.k12.il.us/GBSSCI/PHYS/CLASS/refln/u13l1d.html](http://www.glenbrook.k12.il.us/GBSSCI/PHYS/CLASS/refln/u13l1d.html). [March 6, 2009].
- [14] SABIC. Innovative Plastics Reflectance Curves[online]. Available from: https://www.sabicip.com/staticcxp/user/en/LearnAboutColor/ColorBasicsDetail/reflectance_curves.html. [March 6, 2009].
- [15] Poliya POLYESTER. CIE Lab Colop Space [online]. Available from: http://www.poliya.com.tr/poliya_products_polipigment_color_gelcoat_ral.htm. [March 6, 2009].
- [16] HunterLab [online]. Available from: <http://www.hunterlab.com/ColorEducation/ColorTheory>. [March 7, 2009].
- [17] น.ท.เกียรติภูม ไชยสังวล. เรื่องน่ารู้เกี่ยวกับการตรวจสอบลำดับชั้นสี(shade)ของผ้า[online]. Available from: http://www.navy.mi.th/science/BrithDay46/Brithday_data/mycolor2.html. [March 7, 2009].
- [18] V. Mosungnoen. Effect of burning temperature and K₂O on preparation of silica from rice husk ash for anti-blocking application in LLDPE film. Master's thesis, Department of Material science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2006.
- [19] นที สิทธิประศาสน์. ทางเลือกในการใช้เชื้อเพลิงในปัจจุบันของประเทศไทย.pdf[online]. แหล่งที่มา: <http://de.web-blaster.org/th.wikipedia.org/wiki/แก๊ส>.
- [20] K. Kordatos, S. Gavela, A. Ntziouni, K.N. Pistiolas, A. Kyritsi, V. Kasselouri-Rigopoulou. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. Microporous and Mesoporous Materials, 115 (2008): 189–196.
- [21] K. Kawamura, H. Tanaka, E. Koyama, T. Awano and M. Fujita. Shell structure of rice husk silica and its industrial application. Paper present at the 2nd Conference Workshop on Rice Husk and Rice Husk Silica, Faculty of Science, Department of Materials Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, July 18, 2007.
- [22] M.R.F. Goncalves and C.P. Bergmann. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. Construction and Building Materials, 21 (2007): 2059–2065.

- [23] R. Jauberthie, F. Rendell, S. Tamba and I. K. Cisse'. Properties of cement—rice husk mixture. Construction and Building Materials, 17 (2003): 239-243.
- [24] Crown. use for rice husk ash or RHA.pdf [online]. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Rice_husk.
- [25] J. Umeda, K. Kondoh and Y. Michiura. Optimization of process parameters to prepare high purity amorphous silica from rice husks. Paper present at the 2nd Conference Workshop on Rice Husk and Rice Husk Silica, Faculty of Science, Department of Materials Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 18th Jul 2007.
- [26] A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe. TiO₂ Photocatalyst Fundamentals and Application. Tokyo, Japan: BKC, Inc. 1999.
- [27] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48 (2003): 53-229.
- [28] S. Cassaignon, M. Koelsch and J.P. Jolivet. From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 (2007): 695-700.
- [29] J.G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, and T. Ishigaki. Monodispersed Spherical Particles of Brookite-Type TiO₂: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property. Journal of the American Ceramic Society, 87[7] (2004): 1358–1361.
- [30] S. Toomsee. Dispersion of titanium nanoparticles in silicone oil using poly (Ethylene Glycol-B-Dimethylsiloxane-B-Ethylene Glycol) triblock copolymer as dispersant. Master's thesis, Department of Material science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2008.
- [31] D. H. RYU, S. C. KIM, S. M. KOO and D. P. KIM. Deposition of titania nanoparticles on spherical silica. Journal of Sol-Gel Science and Technology 26 (2003): 489–493.
- [32] K. D. Kim, H. J. Bae and H. T. Kim. Synthesis and characterization of titania-coated silica fine particles by semi-batch process. Colloids and Surfaces A: Physico chemistry. Engineering Aspects, 224 (2003): 119-126.

- [33] J. Yu, L. Zhao and B. Cheng. Facile preparation of monodispersed SiO₂/TiO₂ composite microspheres with high surface area. Materials Chemistry and Physics. 96 (2006): 311–316.
- [34] M.I.B. Bernqrdi, F.S. De Vicente, M. Siu Li and A.C. Hernandez. Colored film produced by electron beam deposition from nanometric TiO₂ and Al₂O₃ pigment powders obtained by modified polymeric precursor method. Dye and Pigments, 75 (2007): 693-700.
- [35] W. Panpa, P. Sujaridworakun and S. Jinawath. Photocatalytic activity of TiO₂/ZSM-5 composites in the presence of SO₄²⁻ ion. Applied Catalysis B:Environmental, 80 (2008): 271–276.
- [36] V. Štengl, J. Šubr, S. Bakardjieva, A. Kalendova and P. Kalenda. The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides. Dyes and Pigments, 58 (2003): 239–244.
- [37] J. Yang and J.M.F. Ferreira. Inhibitory effect of the Al₂O₃–SiO₂ mixed additives on the anatase–rutile phase transformation. Materials Letters, 36(1998): 320–324.
- [38] G. Xu, Z. Zheng, Y. W. and N. Feng. Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania. Ceramics International, 35 (2009): 1–5.
- [39] G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng and G.H. Rao. Preparation and phase transformation of anatase–rutile crystals in metal doped TiO₂/muscovite nanocomposites. Thin Solid Films, 491 (2005): 110 – 116.
- [40] M.S. Lee and M.J. Jo. Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 24 (2002): 175-180.
- [41] H. Zhang, X. Quan, S. Chen, and H. Zhao. Fabrication and characterization of silica/titania nanotubes composite membrane with photocatalytic capability. American Chemical Society, 40 (2006): 6104-6109.
- [42] H. Nur. Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. Materials Science and Engineering B, 133 (2006): 49–54.
- [43] B. Pal, M. Sharon and G. Nogami. Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties. Materials Chemistry and Physics, 59 (1999): 254-261.

- [44] H. Du, C. Liu, J. Sun and Q. Chen. An investigation of angle-dependent optical properties of multi-layer structure pigments formed by metal-oxide-coated mica. Powder Technology, 185 (2008): 291–296.
- [45] C. Jing and S. X. Hanbing. The preparation and characteristics of cobalt blue colored mica titania pearlescent pigment by microemulsions. Dyes and Pigments, 75 (2007): 766-769.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณความเข้มข้นของสารละลาย 0.15 M [Ti³⁺] จาก 15%TiCl₃

TiCl₃ ทั้งหมด 154.37 กรัม จะมี Ti 47.87 กรัม

ถ้า TiCl₃ 15 กรัม จะมี Ti $\frac{47.87 \times 15}{154.37} = 4.65$ กรัม

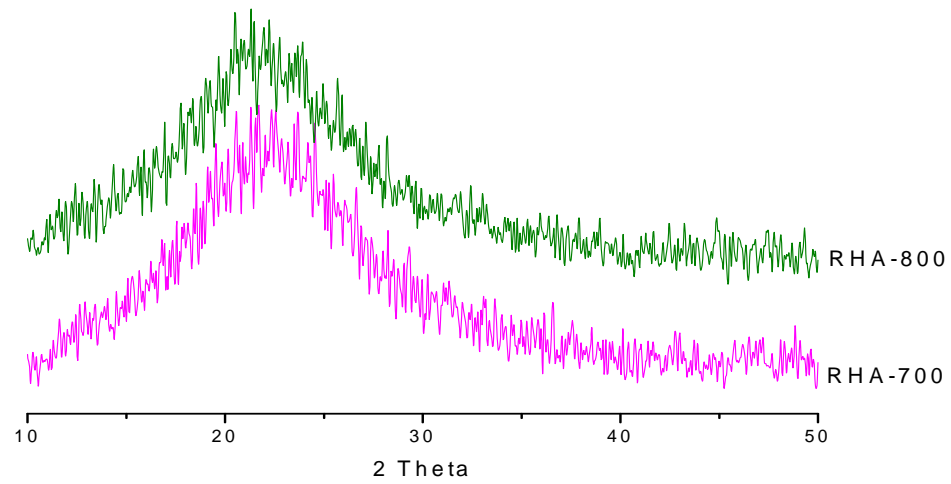
ดังนั้น TiCl₃ 15 % จะมี Ti $\frac{4.65}{47.87} = 0.097$ mol (Ti มี MW=47.87)

Ti³⁺ 0.097 mol อยู่ใน TiCl₃ 100 มิลลิลิตร

ถ้า Ti³⁺ 0.15 mol อยู่ใน TiCl₃ $\frac{100 \times 0.15}{0.097} = 155$ มิลลิลิตร

จะเตรียม 0.15 M [Ti³⁺] จะต้องใช้ TiCl₃ 155 ml แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ RO เป็น 1,000 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ข



รูปที่ ข-1 โครงสร้างผลึกของเถ้าแกลบที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C (RHA-700) และ 800°C (RHA-800) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



Result Analysis Report

Sample Name: raw mat waste_binder⁹_3 - Average
Sample Source & type: ST.
Sample bulk lot ref: Averaged

SOP Name: Measured by: ST.
Result Source: Averaged

Measured: 05 March 2009 14:11:21
Analysed: 05 March 2009 14:11:22

Particle Name: Silica 1.0
Particle RI: 1.544
Dispersant Name: Water

Accessory Name: Hydro 2000SM (A)
Absorption: 1
Dispersant RI: 1.330

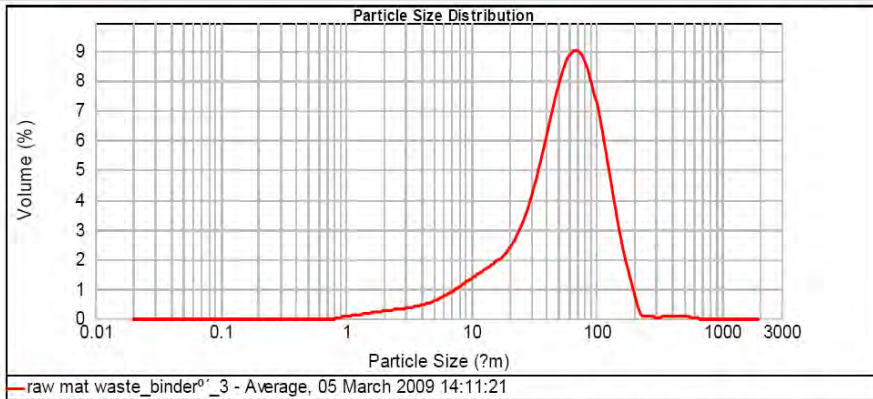
Analysis model: General purpose
Size range: 0.020 to 2000.000 um
Weighted Residual: 0.490 %

Sensitivity: Normal
Obscuration: 11.60 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0.0414 %Vol
Span : 1.914
Uniformity: 0.598
Result units: Volume

Specific Surface Area: 0.237 m²/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 25.324 um
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 64.061 um

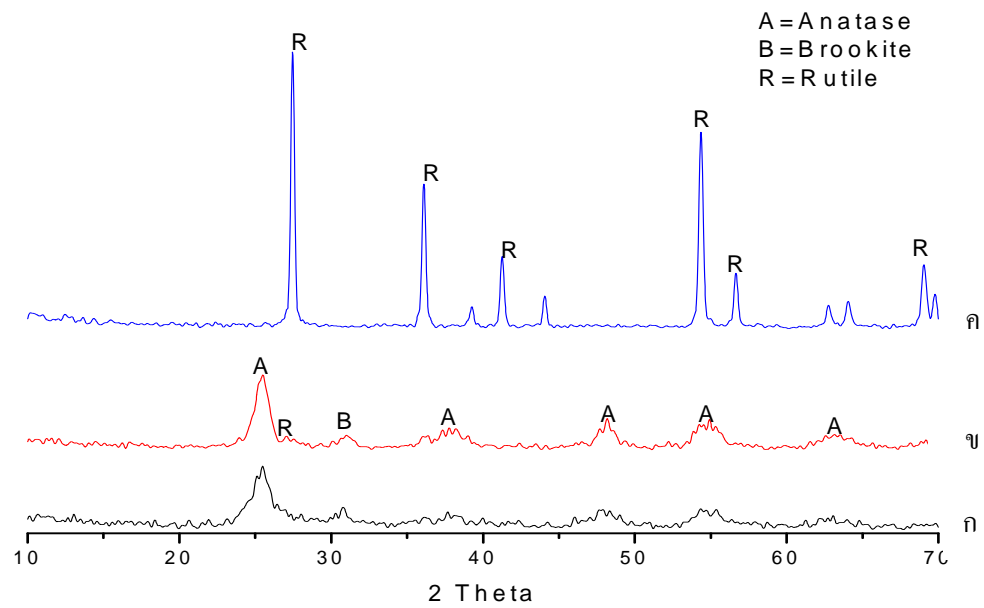
d(0.1): 13.121 um d(0.5): 56.455 um d(0.9): 121.184 um



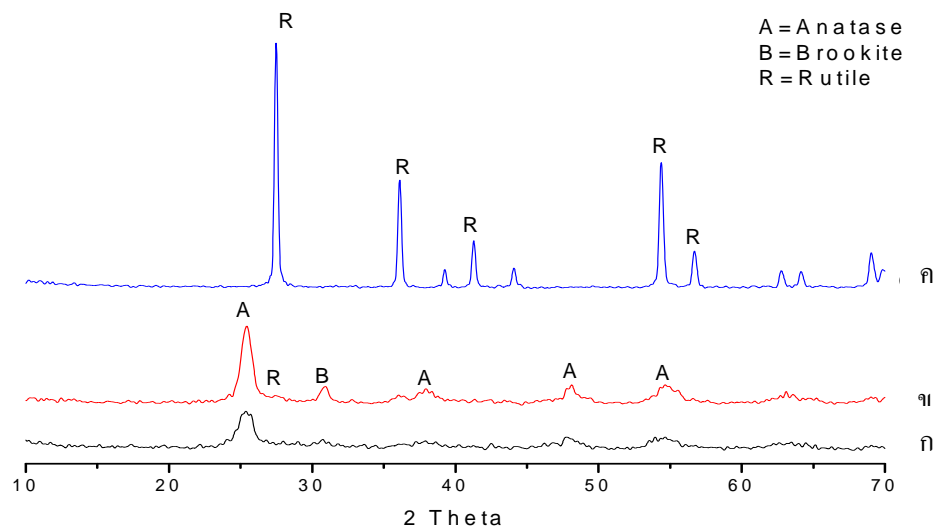
Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.10	11.482	1.43	120.226	4.18	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.14	13.183	1.59	138.036	2.86	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.17	15.136	1.76	158.489	1.78	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.20	17.378	1.99	181.970	0.90	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.23	19.963	2.30	208.930	0.15	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.27	22.909	2.75	239.883	0.06	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.29	26.303	3.36	275.423	0.04	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.33	30.200	4.14	316.228	0.05	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.37	34.674	5.06	363.078	0.07	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.42	39.811	6.04	416.869	0.09	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.49	45.709	6.97	478.630	0.07	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.58	52.481	7.71	549.541	0.02	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.58	60.256	8.11	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.70	69.183	8.09	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.83	79.433	7.60	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	1.13	91.201	6.71	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.03	10.000	1.29	104.713	5.50	1086.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.08	11.482		120.226		1258.925	0.00		

Operator notes:

รูปที่ ข-2 ผลวิเคราะห์การกระจายตัวของเถ้าแกลบ

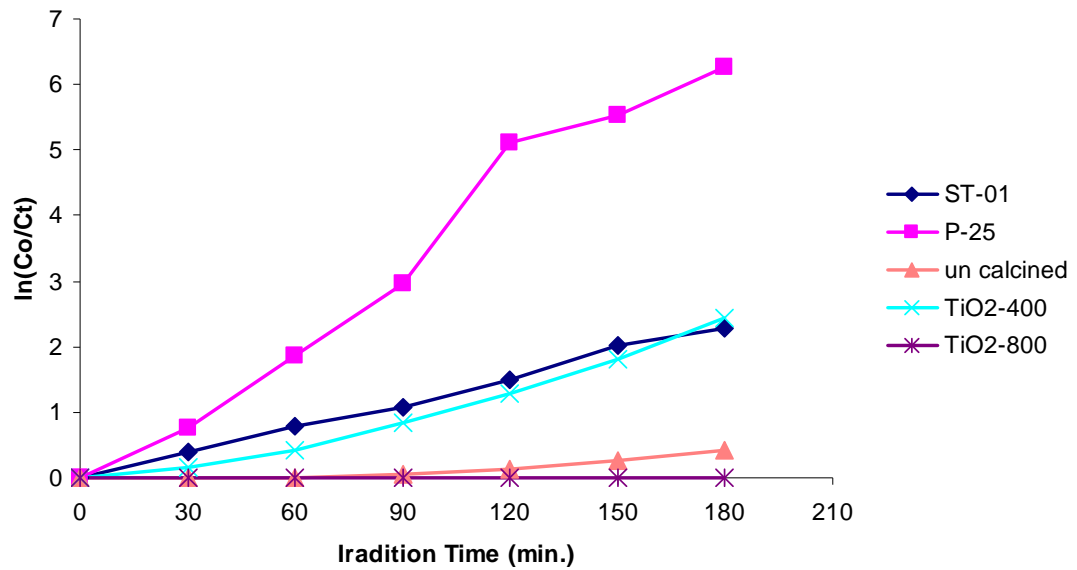


รูปที่ ข-3 โครงสร้างผลึกของไททาเนียที่สังเคราะห์โดยทำการไฮโดรไลซิส TiCl_3 ที่ pH 4.5, อุณหภูมิ 60°C , 24 ชั่วโมง ก) อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C , 5 ชั่วโมง ข) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C , 2 ชั่วโมง และ ค) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C , 2 ชั่วโมง

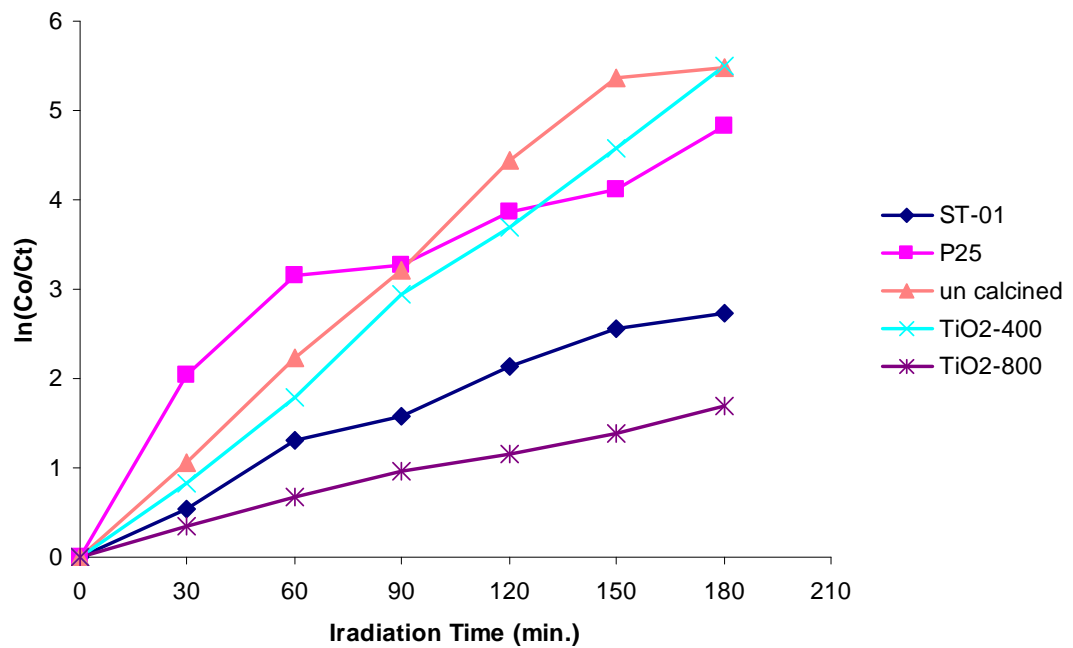


รูปที่ ข-4 โครงสร้างผลึกของไททาเนียที่สังเคราะห์โดยทำการไฮโดรไลซิส TiCl_3 ที่ pH 6, อุณหภูมิ 60°C , 24 ชั่วโมง ก) อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C , 2 ชั่วโมง ข) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C , 2 ชั่วโมง และ ค) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C , 2 ชั่วโมง

ก)



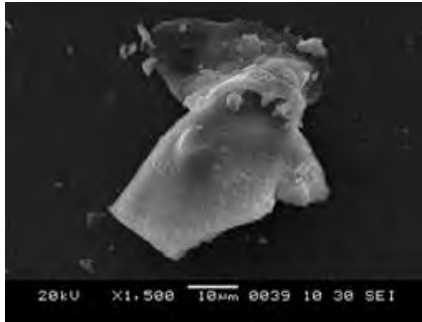
ข)



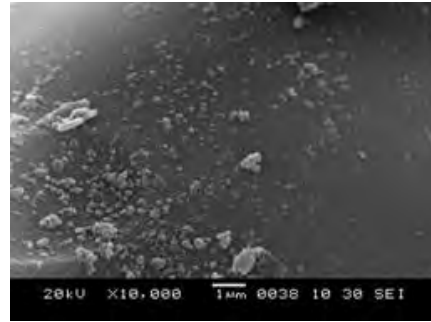
รูปที่ ๕-5 กราฟ $\ln(C_o/C_t)$ กับเวลาในการฉายแสงยูวี (Irradiation Time) ของ ก)

Drimarene Red X-RN และ ข) Methylene Blue

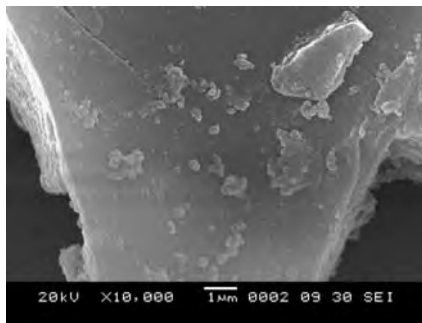
W4-0



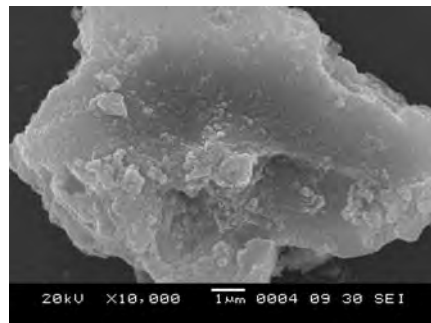
W4-0



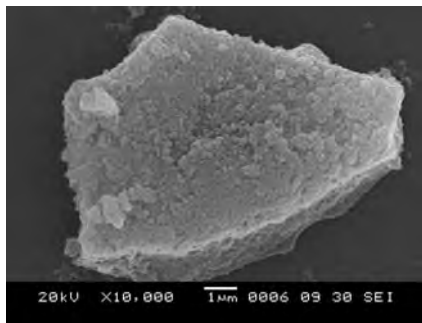
W4-400



W4-800



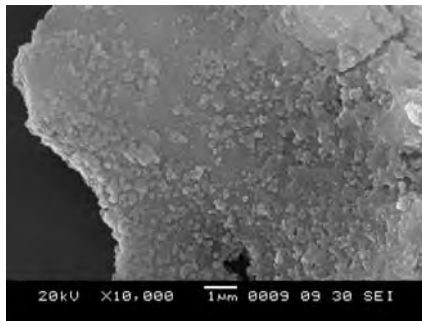
W5-0



W5-800

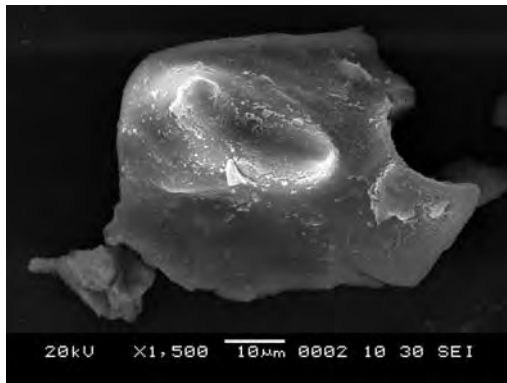


W5-400

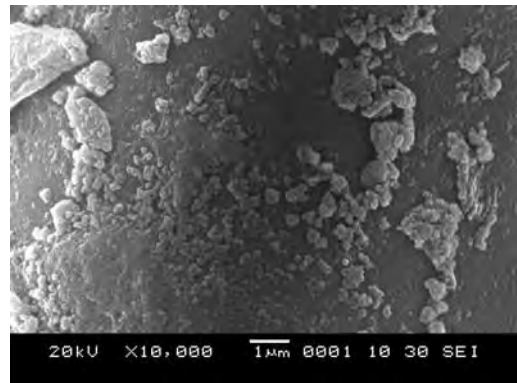


รูปที่ ข-6 ภาพถ่าย SEM ของฟิสิกเมนต์สีขาว W4 และ W5

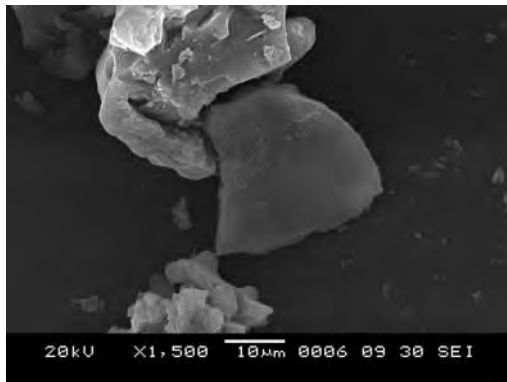
W6-0



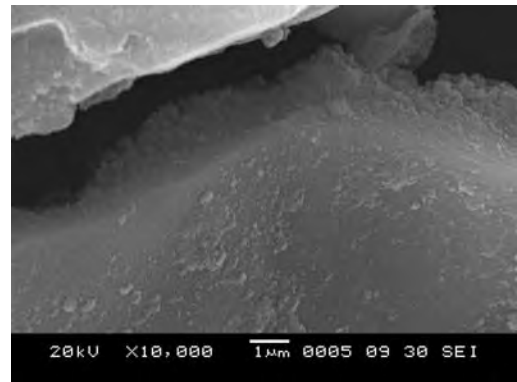
W6-0



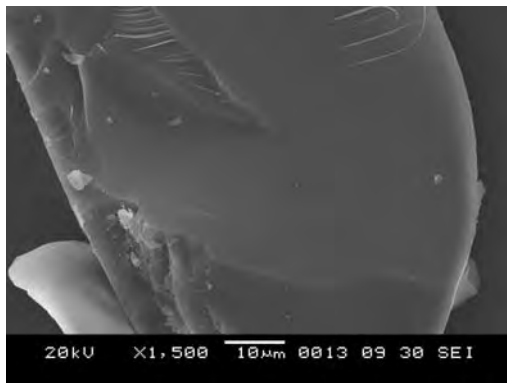
W6-400



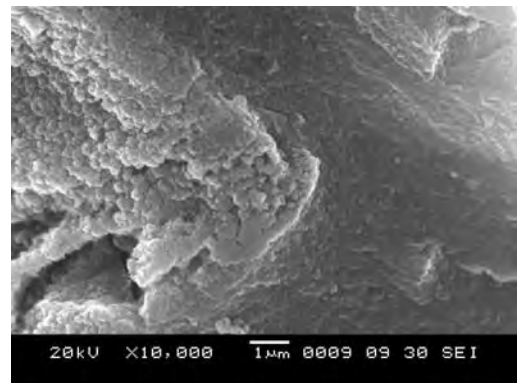
W6-400



W6-800

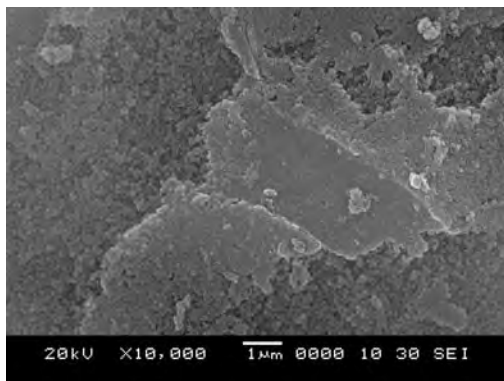


W6-800

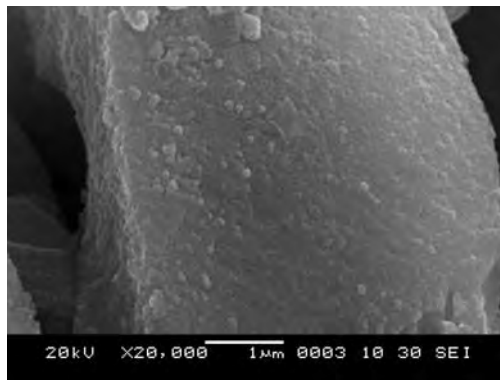


รูปที่ ข-7 ภาพถ่าย SEM ของฟีกเมนต์สีขาว W6

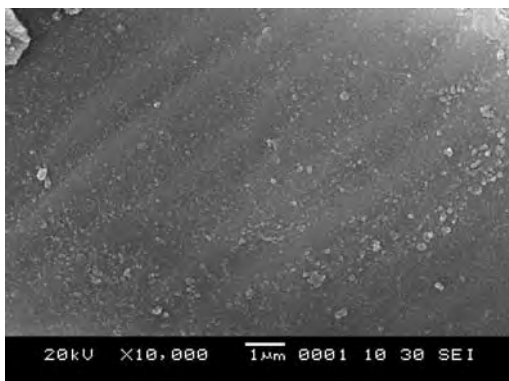
W8-0



W8-800

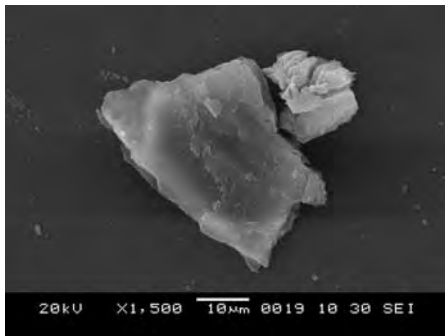


W8-400

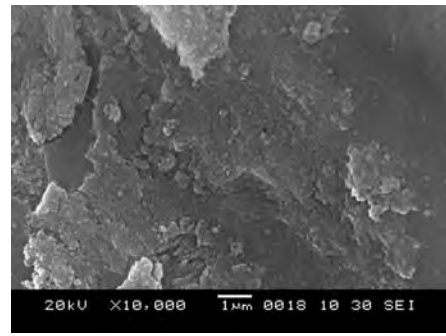


รูปที่ ๗-8 ภาพถ่าย SEM ของฟักเมนต์สีขาว W8

W9-0



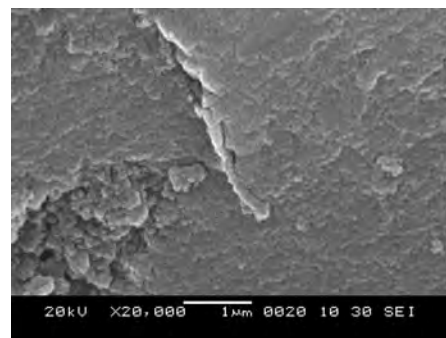
W9-0



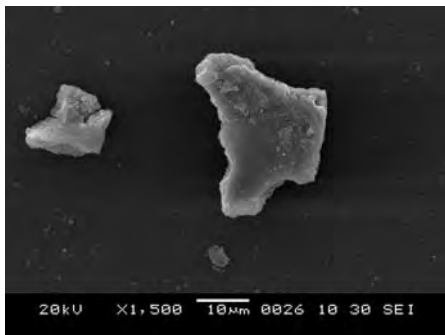
W9-400



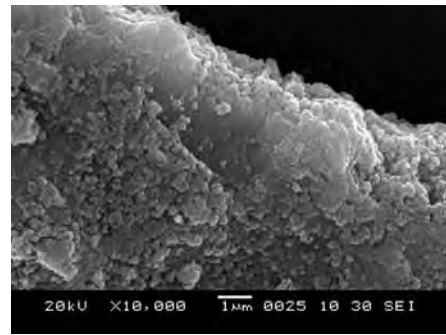
W9-400



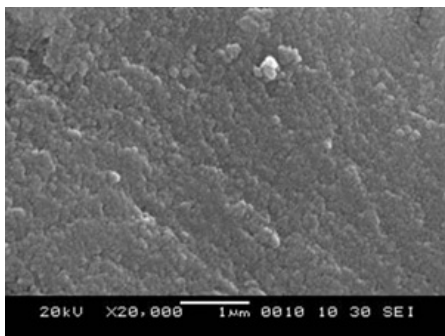
W9-800



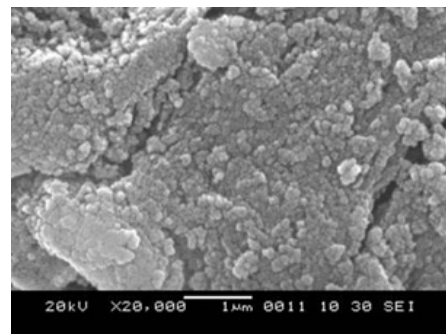
W9-800



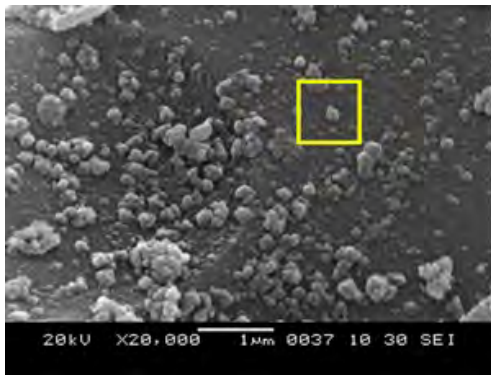
R7-0



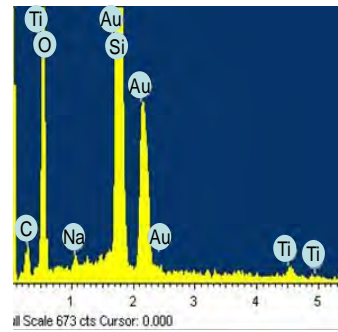
R7-400



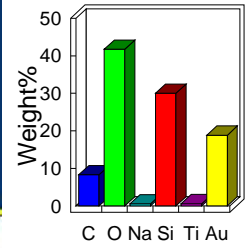
รูปที่ ข-9 ภาพถ่าย SEM ของฟีกเมนต์สีขาว W9 และ R7



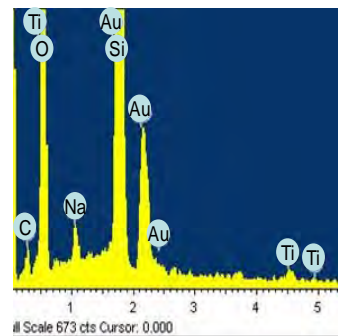
W4-0



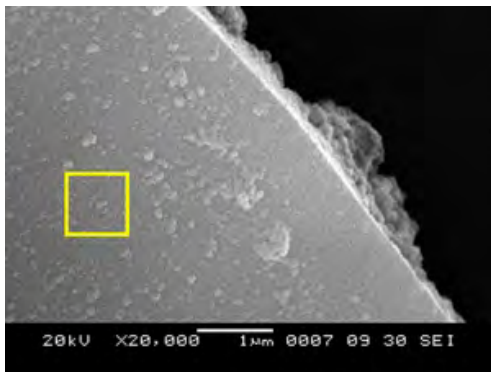
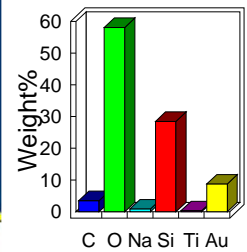
Quantitative results



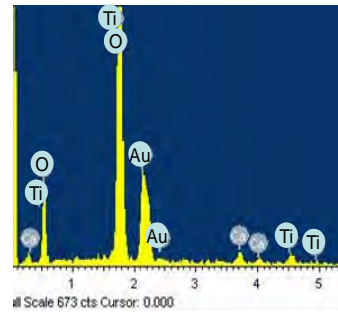
W6-0



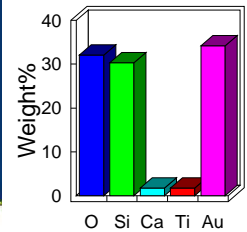
Quantitative results



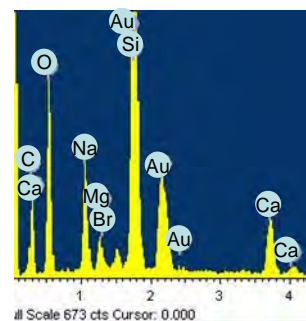
W6-400



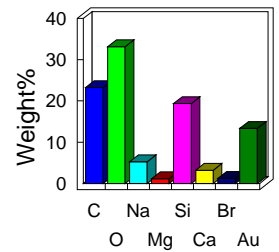
Quantitative results



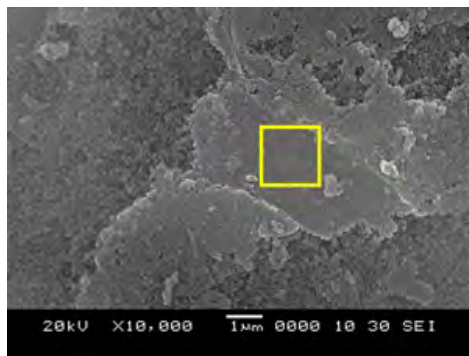
W6-800



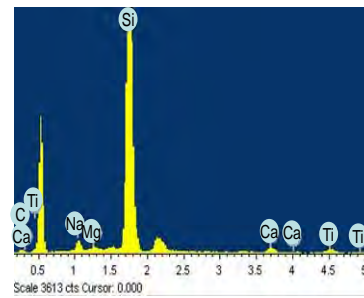
Quantitative results



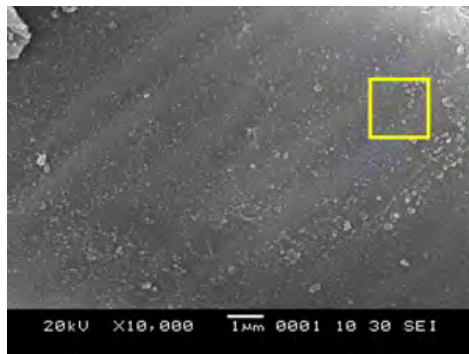
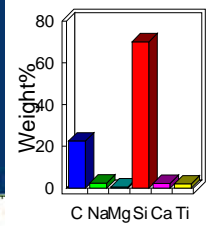
รูปที่ ข-10 ผล EDS ของฟิกเมนต์สีขาว



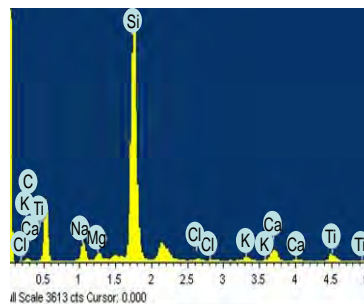
W8-0



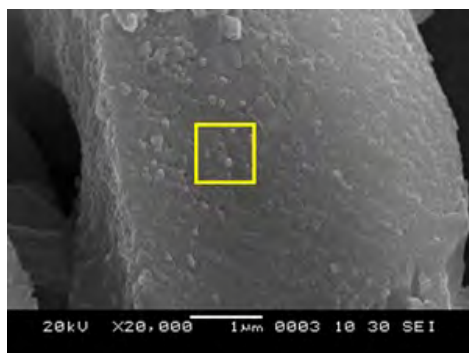
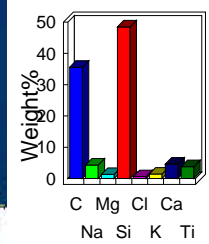
Quantitative results



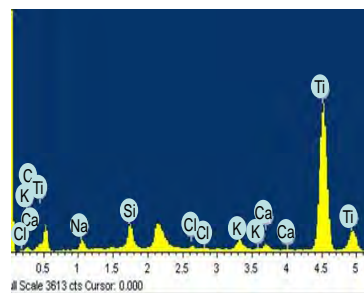
W8-400



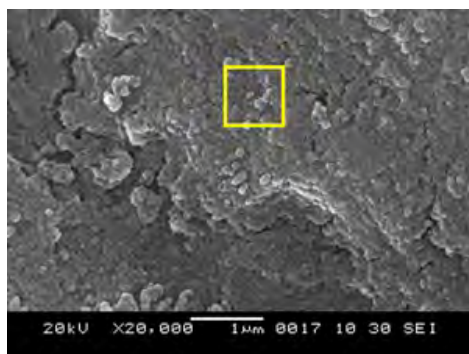
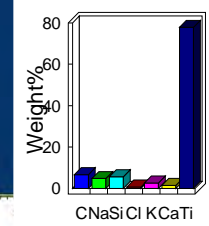
Quantitative results



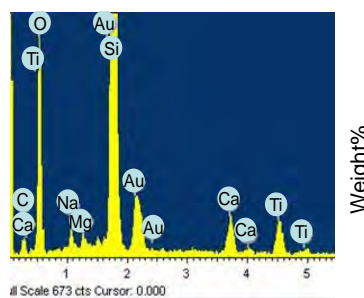
W8-800



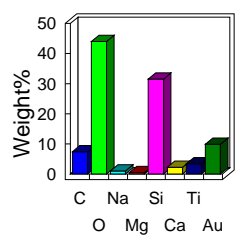
Quantitative results



W9-0



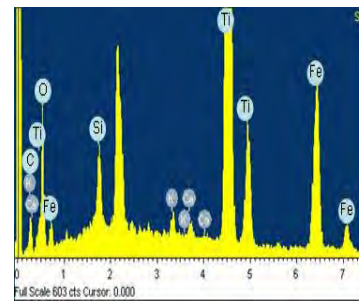
Quantitative results



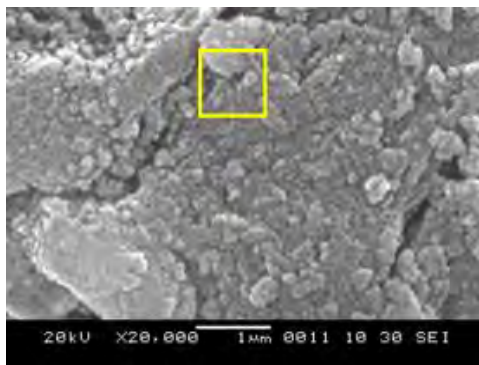
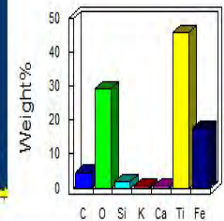
รูปที่ ข-10 (ต่อ) ผล EDS ของฟีกเมนต์สีขาว



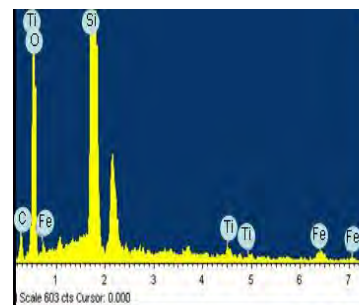
R7-0



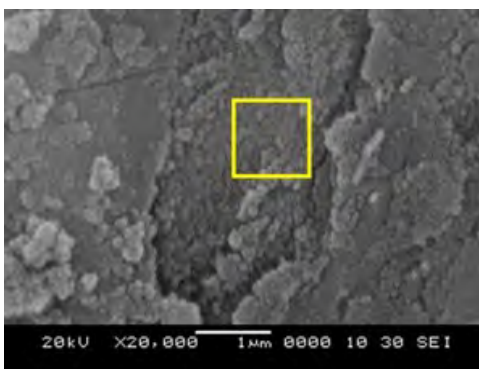
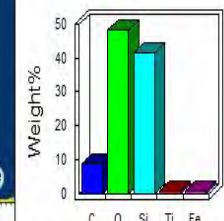
Quantitative results



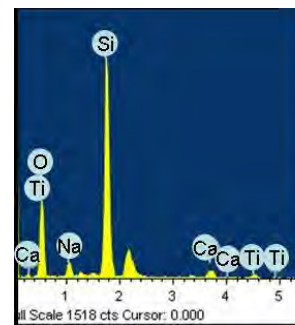
R7-400



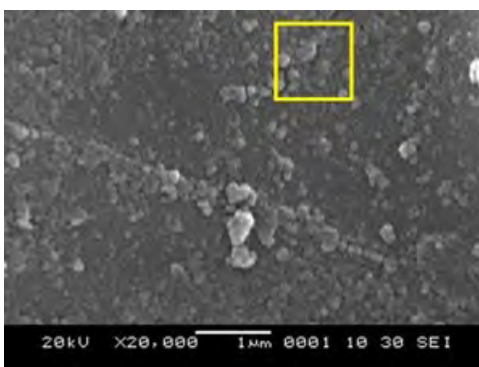
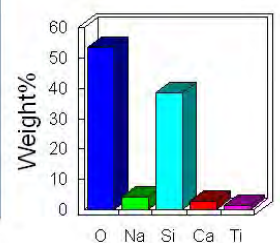
Quantitative results



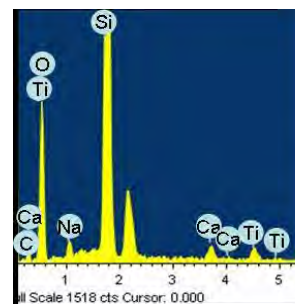
G3-0



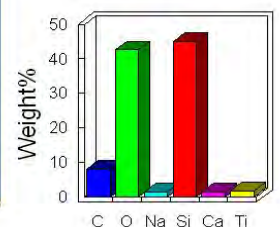
Quantitative results



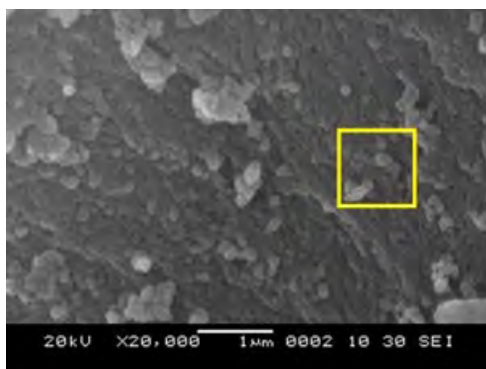
G3-400



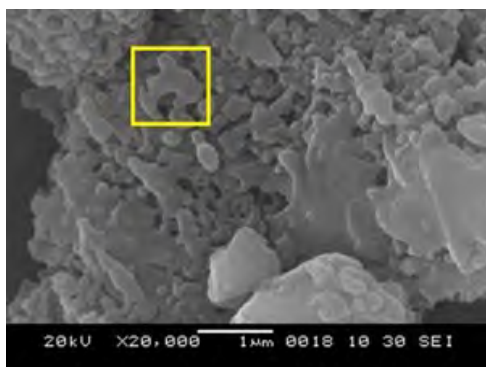
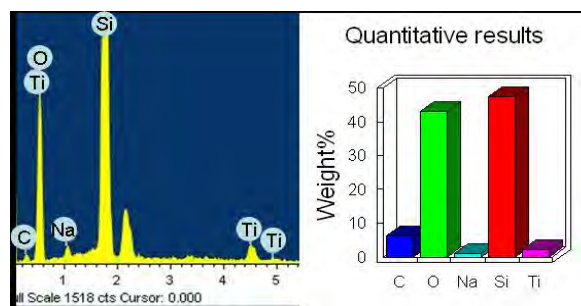
Quantitative results



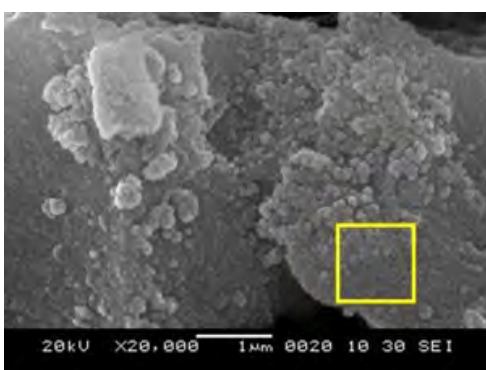
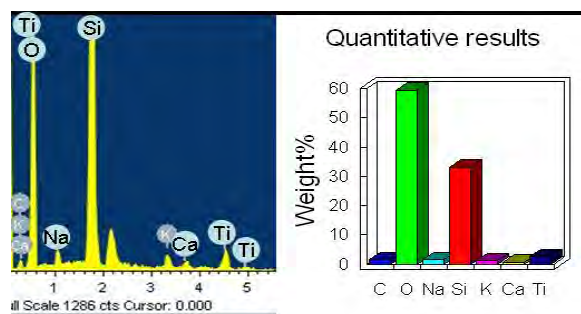
รูปที่ ข-11 ภาพถ่าย SEM และผล EDS ของฟลักเมนต์สีแดงและฟลักเมนต์สีเขียว



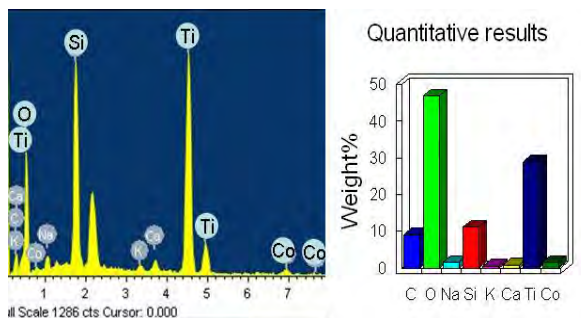
G3-800



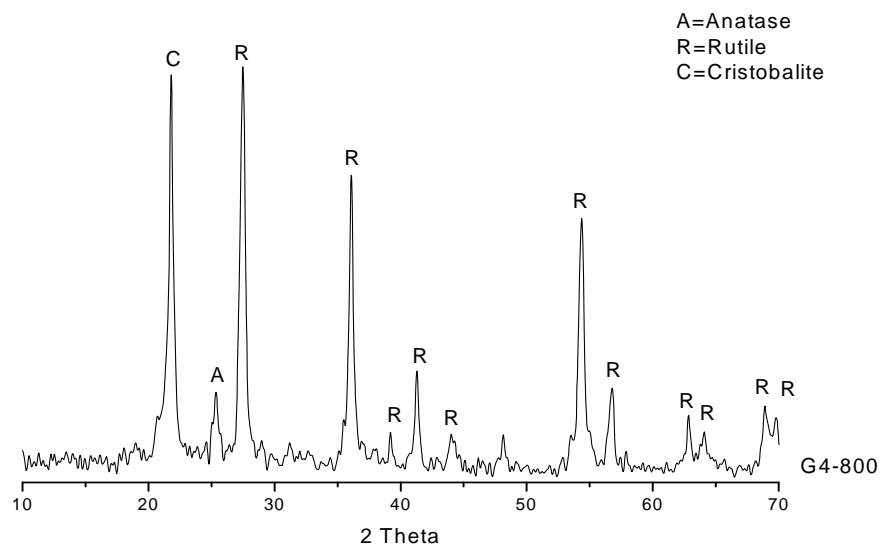
G4-800



G5-400



รูปที่ ข-11 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM และผล EDS ของฟิกเมนต์สีแดงและฟิกเมนต์สีเขียว



รูปที่ ข-12 โครงสร้างผลึกของฟิสิกเมนต์ G4 หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C (G4-

800)

ตารางที่ ข-1 ผลการวัดศักย์ซีตาของไททานียที่สังเคราะห์จาก TiCl_3 หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C แก้วแอลบ (RHA) หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และฟิกเมนต์สีขาว W9-400

pH	ศักย์ซีตา (mV)		
	TiO_2	RHA	W9-400
1	-	20.8	-
2	2.22	21.03	2.36
3	-5.74	-3.93	-1.83
4	-21.9	-15.47	-13.55
4.4	-	-15.27	-
4.64	-20.17	-	-
5	-24.93	-13.47	-15.8
5.31	-	-	-18.3
6	-27.33	-12.03	-22.97
7	-27.2	-19.63	-
8	-33	-	-

ภาคผนวก ค

Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540598		Quality : High	
TiO ₂		<i>d</i> (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Titanium Oxide Anatase, syn		3.52000	100	1	0
		2.43100	10	1	0
		2.37800	20	0	0
		2.33200	10	1	1
		1.89200	35	2	0
		1.69990	20	1	0
		1.66650	20	2	1
		1.49300	4	2	1
		1.48080	14	2	0
		1.36410	6	1	1
		1.33780	6	2	0
		1.27950	2	1	0
		1.26490	10	2	1
		1.25090	4	3	0
		1.18940	2	0	0
		1.17250	2	3	0
		1.16640	6	2	2
		1.16080	4	3	1
		1.06000	2	2	1
		1.05170	4	3	0
		1.04360	4	3	2
		1.01820	2	1	0
		1.00700	2	2	0
		0.99670	2	3	2
		0.95550	4	3	1
		0.94640	4	4	0
		0.92460	2	3	0
		0.91920	2	3	2
		0.91380	2	4	1
		0.89660	4	2	1
		0.88900	2	2	2
		0.88190	2	4	1
		0.87930	2	4	0
		0.84640	2	4	2
		0.83080	2	3	2
		0.82680	4	4	1
		0.81020	2	3	0
		0.79740	4	4	2
		0.79280	2	0	0
					12
Lattice : Body-centered tetragonal		Mol. weight = 79.90			
S.G. : I41/amd (141)		Volume [CD] = 136.31			
a = 3.78520	Z = 4	Dx = 3.893			
c = 9.51390		I/cor = 3.30			
<p>Color: Colorless</p> <p>Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.</p> <p>General comments: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.</p> <p>Additional pattern: Validated by calculated pattern.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Additional pattern: See ICSD 9852 (PDF 71-1166).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>					
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 82 (1969)					
Radiation :		Filter : Not specified			
SS/FOM : F30-74(0.0116,35)		d-sp : Not given			

รูปที่ ค-1 JCPDS (00-021-1272) ของไททาเนียมชนิดแอนาเทส

Pattern : 00-029-1360		Radiation = 1.540596					Quality : High				
TiO ₂		25.340	100	1	2	0					
Titanium Oxide		25.689	80	1	1	1					
Brookite		30.808	90	1	2	1					
		32.791	4	2	0	0					
		36.252	25	0	1	2					
		37.297	18	2	0	1					
		37.934	6	1	3	1					
		38.371	4	2	2	0					
		38.576	4	2	1	1					
		39.205	5	0	4	0					
		39.967	8	1	1	2					
		40.153	18	0	2	2					
		42.340	16	2	2	1					
		46.072	16	0	3	2					
		48.012	30	2	3	1					
		49.173	18	1	3	2					
		49.694	3	2	1	2					
		52.012	3	2	4	0					
		54.205	20	3	2	0					
		55.234	30	2	4	1					
		55.711	5	1	5	1					
		57.176	13	1	1	3					
		57.685	2	2	3	2					
		59.991	7	1	2	3					
		62.065	10	0	5	2					
		63.065	4	1	6	0					
		63.415	9	3	1	2					
		63.643	12	2	5	1					
		64.104	12	2	0	3					
		64.603	6	1	3	3					
		65.002	10	2	1	3					
		65.876	9	1	6	1					
		68.768	5	4	0	0					
		70.432	8	3	3	2					
		71.490	3	4	0	1					
		71.931	2	2	3	3					
		73.648	2	0	0	4					
		76.948	10	0	2	4					
		79.024	2	4	3	1					
		79.283	1	1	2	4					
		83.643	4	3	3	3					
		84.287	2	0	8	0					
		84.724	2	4	4	1					
		86.743	4	0	4	4					
		95.590	3	5	2	1					
		*95.590	3	4	2	3					
		95.993	2	2	8	1					
		97.609	4	3	2	4					
		102.559	2	1	2	5					
		103.201	4	3	7	2					
		*103.201	4	2	5	4					
Lattice : Orthorhombic		Mol. weight = 79.90									
S.G. : Pcab (61)		Volume [CD] = 257.63									
a = 5.45580		Dx = 4.120									
b = 9.18190		Dm = 4.140									
c = 5.14290		Z = 8									
a/b = 0.59419											
c/b = 0.56011											
<p>Optical data: A=2.5831, B=2.5843, Q=2.7004, Sign=+, 2V=~-28°</p> <p>Color: Black</p> <p>Sample source or locality: Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661).</p> <p>Analysis: Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg.</p> <p>General comments: Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti O₂ 80.7, Nb₂ O₅ 14.1, FeO 5.53; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>General comments: Intensities verified by calculated pattern.</p> <p>Additional pattern: To replace 16-617 and validated by calculated pattern.</p> <p>Additional pattern: See ICSD 36408 (PDF 76-1934).</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>											
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 57 (1964)											
Radiation : CuKα1		Filter : Beta									
Lambda : 1.54056		d-sp : Not given									
SS/FOM : F30= 58(0.0116,45)											

รูปที่ ค-2 JCPDS (00-029-1360) ของไททาเนียมไดออกไซด์

Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540598		Quality : High		
TiO ₂		2 θ	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Titanium Oxide Rutile, syn Also called: titania		27.447	100	1	1	0
		36.086	50	1	0	1
		39.188	8	2	0	0
		41.226	25	1	1	1
		44.052	10	2	1	0
		54.323	60	2	1	1
		56.642	20	2	2	0
		62.742	10	0	0	2
		64.040	10	3	1	0
		65.480	2	2	2	1
		69.010	20	3	0	1
		69.790	12	1	1	2
		72.410	2	3	1	1
		74.411	1	3	2	0
		76.510	4	2	0	2
		79.822	2	2	1	2
		82.335	6	3	2	1
		84.260	4	4	0	0
		87.464	2	4	1	0
		89.557	8	2	2	2
		90.708	4	3	3	0
		95.275	6	4	1	1
		96.017	6	3	1	2
		97.176	4	4	2	0
		98.514	1	3	3	1
		105.099	2	4	2	1
		106.019	2	1	0	3
		109.406	2	1	1	3
		116.227	4	4	0	2
		117.527	4	5	1	0
		120.059	8	2	1	3
		122.788	8	4	3	1
		123.660	8	3	3	2
		131.847	6	4	2	2
		136.549	8	3	0	3
		140.052	12	5	2	1
		143.116	2	4	4	0
		155.869	2	5	3	0
<p>Lattice : Tetragonal</p> <p>S.G. : P42/mnm (136)</p> <p>a = 4.59330</p> <p>c = 2.95920</p> <p>Z = 2</p> <p>Mol. weight = 79.90</p> <p>Volume [CD] = 62.43</p> <p>Dx = 4.250</p> <p>Dm = 4.230</p> <p>Mcor = 3.40</p>						
<p>General comments: No impurity over 0.001%.</p> <p>Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.</p> <p>General comments: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C.</p> <p>Optical data: A=2.9467, B=2.6505, Sign=+</p> <p>General comments: Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1555.</p> <p>Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R_dR%-20.3, Disp.-Std.</p> <p>Vickers hardness number: VHN₁₀₀=1132-1187.</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, JCOD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.</p> <p>General comments: Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.</p> <p>Additional pattern: Validated by calculated pattern.</p> <p>General comments: Naturally occurring material may be reddish brown.</p> <p>Color: White</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 83 (1969)						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F30-107(0.0088,32)</p> <p>Filter : Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Not given</p> <p>Internal standard : W</p>						

รูปที่ ค-3 JCPDS (00-029-1360) ของไททาเนียมไดออกไซด์

Pattern : 00-039-1425		Radiation = 1.540598		Quality : High	
SiO ₂		d (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Silicon Oxide Cristobalite, syn		4.03974	100	1	0
		3.51470	1	1	1
		3.13592	8	1	1
		2.84116	9	1	0
		2.48740	13	2	0
		2.46750	4	1	1
		2.34170	1	2	0
		2.11791	2	2	1
		2.01957	2	2	0
		1.92935	4	1	1
		1.87147	4	2	1
		1.75907	1	2	2
		1.73033	1	0	0
		1.69221	2	2	0
		1.63488	1	1	0
		1.61217	3	3	0
		1.60131	1	2	1
		1.57207	1	3	1
		1.56745	1	2	2
		1.53356	2	3	1
		1.49520	2	3	0
		1.43165	2	3	1
		1.42102	1	2	0
		1.39908	1	2	2
		1.36560	2	2	1
		1.35277	1	3	2
		1.34650	1	3	0
		1.33398	1	1	0
		1.29976	1	3	1
		1.28133	1	3	2
		1.23318	1	2	2
		1.22375	1	4	0
		1.20599	1	4	1
		1.18427	1	3	2
		1.17576	1	2	1
		1.16384	1	3	1
		1.15546	1	3	3
		1.11050	1	3	3
		1.09783	1	4	2
		1.09628	1	1	1
					6
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 60.08			
S.G. : P41212 (92)		Volume [CD] = 171.24			
a = 4.97320		Dx = 2.331			
c = 6.92360		Z = 4			
<p>Sample preparation: Cristobalite was prepared by the Trans Tech Company using Berkeley 5 micron MIN-U-SIL(R). A two kilogram sample was heated at 1600 C for eight hours. The sample was then air quenched, treated with 6N HCl and then jet-milled. The +325 mesh fraction was then removed by sieving. Color: Colorless</p> <p>Structure: The structure was determined by Peacor (1).</p> <p>Temperature of data collection: The temperature was ~25 C.</p> <p>Polymorphism: There are a number of other forms of Si O₂.</p> <p>Additional pattern: To replace 11-695 and validated by calculated pattern.</p> <p>Additional pattern: See ICSD 75484 (PDF 82-1404); See ICSD 75490 (PDF 82-1410). See ICSD 30269 (PDF 75-923); See ICSD 34927 (PDF 76-935); See ICSD 34928 (PDF 76-936); See ICSD 34929 (PDF 76-937); See ICSD 47219 (PDF 77-1315); See ICSD 47220 (PDF 77-1316); See ICSD 47221 (PDF 77-1317);</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>					
Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA., ICDD Grant-in-Aid (1988)					
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal			
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer			
SS/FOM : F30= 84(0.0100,36)		Internal standard : W FP			

รูปที่ ค-4 (00-039-1425) ของซิลิกาชนิด Cristobalite

Pattern : 00-033-0664		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Fe ₂ O ₃		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Iron Oxide		3.68400	30	0	1	2
Hematite, syn		2.70000	100	1	0	4
Also called: burnt ochre, colcothar, rouge		2.51900	70	1	1	0
		2.29200	3	0	0	6
		2.20700	20	1	1	3
		2.07790	3	2	0	2
		1.84060	40	0	2	4
		1.69410	45	1	1	6
		1.63670	1	2	1	1
		1.60330	5	1	2	2
		1.59920	10	0	1	8
		1.48590	30	2	1	4
		1.45380	30	3	0	0
		1.41380	1	1	2	5
		1.34970	3	2	0	8
		1.31150	10	1	0	10
		1.30640	6	1	1	9
		1.25920	8	2	2	0
		1.22760	4	3	0	6
		1.21410	2	2	2	3
		1.18960	5	1	2	8
		1.16320	5	0	2	10
		1.14110	7	1	3	4
		1.10350	7	2	2	6
		1.07680	2	0	4	2
		1.05570	7	2	1	10
		1.04280	1	1	1	12
		1.03930	3	4	0	4
		0.98920	4	3	1	8
		0.97150	1	2	2	9
		0.96060	5	3	2	4
		0.95810	4	0	1	14
		0.95160	5	4	1	0
		0.93180	2	4	1	3
		0.92060	2	0	4	8
		0.90810	5	1	3	10
		0.89980	1	3	0	12
		0.89540	3	2	0	14
		0.87890	6	4	1	6
		0.86480	1	2	3	8
		0.85430	3	4	0	10
		0.84360	5	1	2	14
		0.83920	3	3	3	0
		0.80890	4	3	2	10
		0.80140	4	2	4	4
Lattice : Rhombohedral		Mol. weight = 159.69				
S.G. : R-3c (167)		Volume [CD] = 301.93				
a = 5.03560	Z = 6	Dx = 5.270				
c = 13.74890		Dm = 5.260				
		Mcor = 2.40				
<p>Optical data: A=2.94, B=3.22, Sign--</p> <p>Melting point: 1350-1360°</p> <p>Color: Dark reddish brown</p> <p>Sample source or locality: Sample from Pfizer, Inc., New York, USA, heated at 800 C for 3 days.</p> <p>Additional pattern: To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72.</p> <p>General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R_fR_g=30.2, RR_gR_h=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7.</p> <p>Additional pattern: See ICSD 64599 (PDF 79-7).</p> <p>General comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.</p> <p>General comments: Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed.</p> <p>Common name: Also called: crocus mantis.</p> <p>Common name: Also called: venetian red.</p> <p>Common name: Also called: ferrite.</p> <p>Common name: Also called: Indian red.</p> <p>Common name: Also called: crocus.</p> <p>Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 18, page 37 (1981)</p> <p>CAS Number: 1309-37-1</p>						
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F30= 69(0.0111,39)		Internal standard : Ag				

รูปที่ ค-5 JCPDS (00-039-1425) ของเหล็กออกไซด์ชนิดฮีมาไทต์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอุสุมา นาคนิคม เกิดเมื่อวันที่ 22 มกราคม พ.ศ.2524 ที่จังหวัด นครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนเทพลีลา จังหวัด กรุงเทพมหานคร เมื่อปีการศึกษา 2542 สำเร็จการศึกษาระดับอนุปริญญา จากสถานศึกษาศึกษา เคมีปฏิบัติ ซึ่งเป็นสถาบันสมทบของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2545 และสำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2548 จากนั้นได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2549

ผลงานด้านวิชาการ

นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ ในการประชุมวิชาการนานาชาติ Third International Conference Processing Materials for Properties ครั้งที่ 3 กรุงเทพมหานคร ระหว่างวันที่ 7-10 ธันวาคม 2551 ซึ่งจัดโดย The Minerals, Metals & Materials Society สหรัฐอเมริกา