รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โครงสร้างนาโนที่เจือด้วยโลหะหายาก เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

Synthesis of rare earth doped zinc oxide nanostructures used for photocatalyst

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุกร ภู่เรืองรัตน์
ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. สมชาย ทองเต็ม

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ประจำปีงบประมาณ 2556 รหัสโครงการ SCI560495S

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ผศ.ดร. อนุกร ภู่เรืองรัตน์ หัวหน้าโครงการวิจัย และคณะผู้วิจัย ขอขอบคุณอย่างสูงกับทางมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่มอบทุนวิจัยเงินรายได้ ประเภททั่วไป ประจำปี 2556 เพื่อสนับสนุนการทำวิจัยโครงการเรื่อง การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์โครงสร้างนาโนที่เจือด้วยโลหะหายากเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Synthesis of rare earth doped zinc oxide nanostructures used for photocatalyst) อีกทั้งข้าพเจ้าขอบคุณอย่างยิ่งกับศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. สมชาย ทองเต็ม และ รองศาสตราจารย์ ธิติพันธ์ ทองเต็ม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้ความอนุเคราะห์ความปรึกษาให้โครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ ขอบคุณคุณ บุษบง กันทะลือ และเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการบริการกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน สุดท้ายขอบคุณน้อง ๆ ห้องวิจัยวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่และทุกท่านที่ช่วยงานวิจัยในครั้งนี้

ผศ.ดร. อนุกร ภู่เรืองรัตน์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซิงค์ออกไซด์โครงสร้างนาโนที่เตรียมโดยวิธีอัลตราโซนิคเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง โดยได้ทำการศึกษาเพื่อเพิ่มสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยการเจือโลหะ 3 ชนิด คือ Ho Eu และ Cd โดยเฟส สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, SAED, HRTEM และ UV–Vis spectroscopy ตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารที่เตรียมได้โดยการย่อยสลายสารละลาย methylene blue ภายใต้แสง UV พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทาง ZnO ที่เจือด้วยโลหะมีประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สูงกว่า ZnO

Abstract

In this research synthesis of the photocatalyst nanostructures by ultrasonic method. The effect of Ho, Eu and Cd doping on photocatalytic properties were studied. The phase, morphologies and optical properties of as-synthesized photocatalysts were analyzed by XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, SAED, HRTEM and UV–Vis spectroscopy, respectively. The photocatalytic activities of as-synthesized samples were investigated by degradation of methylene blue under UV light radiation. It found that the metal doped ZnO has a higher photocatalytic efficiencies than ZnO.

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญแผนภาพ	ช
สารบัญตาราง	ซ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ	ง
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
1.3 ทฤษฎี สมมุติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	2
1.4 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศที่เกี่ยวข้อง	5
1.5 เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย	11
บทที่ 2 การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโฮลเมียม	
2.1 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยโฮลเมียม (Ho)	13
2.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	15
2.3 เอกสารอ้างอิง	20
บทที่ 3การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยยูโรเพียม	
3.1 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยยูโรเพียม (Eu)	22
3.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	24
3.3 เอกสารอ้างอิง	30
บทที่ 4 การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแคดเมียม	
4.1 การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยแคดเมียม (Cd)	32
4.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	34
4.3 เอกสารอ้างอิง	44
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	
5.1 สรุปผลการทดลอง	46
5.2 สัมฤทธิ์ผลของงานวิจัย	46
5.2.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	46
5.2.2 นำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ	47
ภาคผนวก ก ผลงานตีพิมพ์ทางวิชาการ	48

สารบัญรูป

รูป		หน้าที่
1.1	ZnO crystal: wurtzite structure, hexagonal close-packed arrangement of O atoms with Zn^{2+} in tetrahedral holes	3
1.2	กลไกของการเกิดกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส	5
1.3	TEM images of (a) 1% Au–ZnO, (b) 3% Au–ZnO, (c) 1% Pt–ZnO, and (d) 3% Pt–ZnO. The darker spots on the TEM images (a and b) are Au deposits and (c and d) are Pt deposits	7
1.4	Photodegradation of MB in the presence of pure ZnO, Au–ZnO, and Pt–ZnO (error of measurement was +/- 2%)	8
1.5	TEM images of E. coli a) control, b) ZnO powders, c) ZnO nanorods and d) ZnO nanoparticles	9
1.6	TEM images of B. atrophaeus a) control, b) ZnO powders, c) ZnO nanorods and d) ZnO nanoparticles.	10
2.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้	15
2.2	สเปกตรารามาน (Raman spectra) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้	16
2.3	รูป SEM ของ (a) 0 %, (b) 1 %, (b) 2 % และ (d) 3 % of Ho doped ZnO	17
2.4	รูป TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือก (SAED pattern) ของ (a และ b) ZnO และ (c และ d) 3 % Ho doped ZnO	17
2.5	การดูดกลืนแสงของสารละลาย MB solution โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ZnO และ (b) 3 % Ho doped ZnO เมื่อทำการฉายแสง UV ณ เวลาต่าง ๆ กัน	18
2.6	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ที่การเจือ Ho ที่แตกต่างกัน	19
2.7	กลไกการย่อยสลายสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ที่การเจือ Ho ที่แตกต่างกัน	19
3.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Eu ที่ 0-3 % ที่ 2θ = (a) 20°-75° และ (b) 30°-38°	24
3.2	รามานสเปกตรา (Raman spectra) ของตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วย Eu ที่ 0-3 %	25
3.3	ภาพ SEM ของ (a) 0 %, (b) 1 %, (b) 2 % and (d) 3 % of Eu doped ZnO	25
3.4	รูป TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือก (SAED pattern) ของ ZnO	26
3.5	รูป TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือก (SAED pattern) ของ 3 % Eu doped Zn	27
3.6	สเปกตรา XPS ของ 3 % Eu doped ZnO ของธาตุ (a) Zn (b) O และ (c) Eu	28
3.7	การดูดกลืนแสงของสารละลาย MB solution โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ZnO และ (b) 3 % Eu doped ZnO เมื่อทำการฉายแสง UV ณ เวลาต่าง ๆ กัน	29

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป		หน้าที่
3.8	(a) ประสิทธิภาพการย่อยสลายและ (b) กลไกการย่อยสลายของสารละลาย MB โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO ที่เจือด้วย Eu ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน	29
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้	34
4.2	ภาพ SEM ของสารตัวอย่าง (a-c) ZnO และ (d-f) 3% Cd-doped ZnO ที่สังเคราะห์ได้ ณ กำลังขยายที่แตกต่างกัน	37
4.3	ภาพ (a) SEM ของสารตัวอย่าง 3% Cd-doped ZnO และ ภาพ EDS mapping ของธาตุ (b) Zn (c) O และ (d) Cd ของสารตัวอย่าง 3% Cd-doped ZnO	37
4.4	ภาพ TEM และ SAED ของสารตัวอย่าง ZnO ที่สังเคราะห์ได้	37
4.5	ภาพ TEM และ SAED ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ (a) 1 % Cd-doped ZnO และ (b-d) 3 % Cd-doped ZnO	38
4.6	กราฟผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยวิธีอัลตร้าโซนิค	39
4.7	FTIR spectra ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้	40
4.8	XPS spectra ของสารตัวอย่าง 3 % Cd-doped ZnO โดยที่ (a) Zn (b) O และ (c) Cd	40
4.9	(a) UV-visible spectra และ (b) แถบพลังงานต้องห้ามของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้	41
4.10	ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีย้อม (a) MB และ (b) MO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสง UV	42
4.11	อัตราการย่อยสลายสีย้อม (a) MB และ (b) MO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสง UV	43

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพ		หน้าที่
2.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	13
2.2	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยโฮลเมียม (Ho)	14
3.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	22
3.2	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยยูโรเพียม (Eu) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	23
4.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	33
4.2	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยแคดเมียม (Cd) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	32

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้าที่
2.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยโฮลเมียม (Ho) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	13
3.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยยูโรเพียม (Eu) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	22
4.1	การเตรียมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เจือด้วยแคดเมียม (Cd) โดยกระบวนการอัลตร้าโซนิค	32
4.2	ปริมาณ ZnO ที่เจือด้วย Cd 2 mol% โดยวิธีอัลตร้าโซนิค	35
4.3	ปริมาณ ZnO ที่เจือด้วย Cd 1 mol% โดยวิธีอัลตร้าโซนิค	35
4.4	ปริมาณ ZnO ที่เจือด้วย Cd 2 mol% โดยวิธีอัลตร้าโซนิค	35
4.5	ปริมาณ ZnO ที่เจือด้วย Cd 3 mol% โดยวิธีอัลตร้าโซนิค	35
4.6	โหมดการสั่นโครงสร้างสารตัวอย่าง ZnO และ Cd doped ZnOที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน	39

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

XRD	=	X-ray diffraction
SEM	=	Scanning electron microscope
TEM	=	Transmission electron microscopy
HRTEM	=	High resolution transmission electron microscopy
SAED	=	Selected area electron diffraction
^{o}C	=	องศาเซลเซียส
NWs	=	Nanowires
nm	=	Nanometer
ml	=	มิลลิลิตร