



อิทธิพลของโลหะเจือต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ
อนุภาคซิงค์ออกไซด์เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
**Effect of Metal Dopants on Optical and Photocatalytic Properties of
ZnO Particles Prepared by Hydrothermal Method**

สร้อยญา กลับนวล
Sarunya Klubnuan

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Materials Science
Prince of Songkla University**

2559

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ อิทธิพลของโลหะเจือต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาดำด้วยแสงของ
อนุภาคซิงค์ออกไซด์เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ผู้เขียน นางสาวสรัญญา กลับนวล

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์)ประธานกรรมการ (ดร.ฉัตร ผลนาค)
.....กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์)
..... (รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)กรรมการ (รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)
.....กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรสุดา บ่มไถ่)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระพล ศรีชนะ)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ

(นางสาวสรัญญา กลับนวล)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นางสาวสรัญญา กลับนวล)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของโลหะเจือต่อสมบัติทางแสงและการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคซิงค์ออกไซด์เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
ผู้เขียน	นางสาวสรัญญา กลับนวล
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ZnO บริสุทธิ์และ ZnO เจือโลหะถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง โดยใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล (R) ของ PEO_{10} -b- PPO_3 ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และปริมาณสารเจือปนิกเกิลและโคบอลต์ถูกศึกษา ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย KOH แสดงรูปทรงเป็นแผ่นนาโนหกเหลี่ยมและเปลี่ยนเป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยมที่เกาะกลุ่มเป็นรูปทรงคล้ายดอกไม้ เมื่อเจือด้วยนิกเกิลและโคบอลต์ นอกจากนี้ เฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ และ $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ เกิดขึ้นเมื่อด้วยเจือปนิกเกิลและโคบอลต์ เฟสที่สองเหล่านี้สลายตัวเป็น NiO และ Co_3O_4 ตามลำดับ เมื่อถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีรูปทรงโค้งมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่น ZnO ไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเมื่อเจือด้วยนิกเกิลและโคบอลต์

การศึกษาสมบัติทางแสงแสดงให้เห็นว่า ZnO บริสุทธิ์สามารถดูดกลืนแสงยูวี ในขณะที่ ZnO เจือปนิกเกิลและโคบอลต์ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้ดีและดูดกลืนแสงขาวได้เล็กน้อย เนื่องจากการเกิดระดับพลังงานของตำหนิภายในแถบต้องห้ามของ ZnO ส่งผลให้ E_g ลดลง การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง พบว่า ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย KOH ที่ R = 0.75 สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สมบูรณ์ในแสงยูวีและแสงขาว ZnO เจือโลหะแสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมได้ดีที่สุดทั้งภายใต้แสงยูวีและแสงขาว ZnO เจือโลหะแสดงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ ยกเว้น ZnO เจือปนิกเกิลปริมาณ 6 mol% ที่เตรียมจากสารละลาย KOH แสดงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์

Thesis Title	Effect of Metal Dopants on Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Particles Prepared by Hydrothermal Method
Author	Miss Sarunya Klubnuan
Major Program	Materials Science
Academic year	2015

ABSTRACT

In this work, pure ZnO and metal doped ZnO were prepared by hydrothermal method at 180°C for 15 hours using KOH and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as precipitants. The mole ratio (R) of $\text{PEO}_{10}\text{-b-PPO}_3$ to $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and amount of nickel and cobalt contents were investigated. ZnO prepared by using KOH solution exhibited nanoplatelets structure and altered to form as flower-like structure when doping with nickel and cobalt. Besides, the secondary phases: $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ form when doping with nickel and cobalt. These secondary phases were decomposed to NiO and Co_3O_4 , respectively when being calcined at 800°C. On the other hand, ZnO prepared from $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ solution and calcined at 800°C exhibited mesh-like lamellae structure. ZnO did not change its shape when doping with nickel and cobalt.

The optical properties showed that the pure ZnO can absorb UV light irradiation whereas nickel- and cobalt-doped ZnO can absorb UV irradiation and little visible light because the secondary phase caused a generation of band tail energy within the forbidden band of ZnO, giving rise to reduction of E_g value. The photocatalytic activity showed that ZnO prepared from KOH solution at $R = 0.75$ exhibited the best photocatalytic activity in both UV and visible irradiation. Metal doped ZnO had lower photocatalytic activity than pure ZnO except at 6 mol% nickel doped ZnO prepared from KOH solution exhibited better photocatalytic activity under visible light than pure ZnO.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน ผู้เขียนจึงขอขอบพระคุณบุคคลทุกท่านไว้ ณ ที่นี้

ขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณ-บุรณ์ ที่ช่วยจัดหาแหล่งทุน ให้คำแนะนำ ให้กำลังใจและให้ความช่วยเหลือแก่ผู้เขียนอย่างเป็นกันเองในทุกเรื่อง ตั้งแต่ขั้นตอนการเขียน โครงร่างวิทยานิพนธ์ ขั้นตอนการทำวิทยานิพนธ์ ไปจนถึงการเผยแพร่งานวิจัยและเป็นแรงบันดาลใจที่ทำให้ผู้เขียนจัดทำเล่มวิทยานิพนธ์จนเสร็จสิ้น

ขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.พงศธร อมรพิทักษ์สุข ที่ให้ความกรุณาเป็นที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ตลอดจนเป็นกรรมการสอบ โครงร่างและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้เขียนขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบพระคุณ ดร.ฉัตร ผลนาค ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรสุดา บ่มไฉ่ ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบให้แก่ผู้เขียน ช่วยตรวจทาน และแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอบพระคุณอาจารย์ผู้สอนทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ผู้เขียน จนสำเร็จการศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและปริญญาโท รวมทั้งบุคลากรของภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกและช่วยเหลือผู้เขียนในระหว่างทำวิจัย และจัดทำเล่มวิทยานิพนธ์จนสมบูรณ์

ขอบคุณเพื่อน ๆ ของผู้เขียน ที่คอยให้กำลังใจและผ่านช่วงเวลาที่ยากลำบากและหนักหน่วงมาด้วยกัน

สุดท้ายนี้ ผู้เขียนขอบคุณครอบครัวของผู้เขียนที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุนสิ่งที่คุณเขียนทำอย่างเต็มที่ ความสำเร็จครั้งนี้ผู้เขียนขอมอบให้แก่ครอบครัวของผู้เขียนเอง

สรัญญา กลับนวล

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(8)
สารบัญตาราง	(9)
สารบัญรูปภาพ	(10)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 สี (Dyes)	2
1.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process)	5
1.4 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	8
1.5 การตรวจสอบเอกสาร	17
1.7 วัตถุประสงค์	19
2 วิธีการวิจัย	20
2.1 สารเคมี	20
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	20
2.3 การเตรียมผง ZnO และ ZnO เจือโลหะ	21
2.4 การศึกษาสมบัติของสารตัวอย่าง	25
3 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง	26
3.1 สมบัติทางความร้อน	26
3.2 สมบัติทางโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐาน	30
3.3 สมบัติทางแสง	53
3.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	75
4 สรุปผล	96
บรรณานุกรม	99

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
1.1	สมบัติทางกายภาพของ ZnO ที่อุณหภูมิห้อง	10
3.1	ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (R) และตัวตกตะกอนที่ต่างกัน	36
3.2	ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและเจือด้วยนิกเกิลปริมาณต่างกัน	43
3.3	ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือโคบอลต์ที่ต่างกัน	50
3.4	ช่องว่างพลังงาน (E_g) และ band tail energy (E_U) ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (R) และตัวตกตะกอนต่างกัน	59
3.5	ช่องว่างพลังงาน (E_g) และระดับพลังงานของตำหนิ (E_U) ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือนิกเกิลต่างกัน	68
3.6	ช่องว่างพลังงาน (E_g) และ band tail energy (E_U) ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือโคบอลต์ต่างกัน	74

สารบัญรูปร่างภาพ

รูปที่		หน้า
1.1	โครงสร้างทางเคมีของสี่เหลี่ยมเมทิลีนบลู	5
1.2	โครงสร้างผลึกของ ZnO (a) hexagonal wurtzite (b) cubic zinc-blende และ (c) cubic rock-salt	9
1.3	ตำแหน่งการแทรกของอะตอมซิงค์ที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง ZnO	11
3.1	กราฟ TGA แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและเวลาทำปฏิกิริยาต่างกัน (a) KOH เวลา 0 ชั่วโมง (b) KOH เวลา 15 ชั่วโมง และ (c) CO(NH ₂) ₂ เวลา 15 ชั่วโมง	26
3.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₉ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ 1 โดยใช้ตัวตกตะกอน (a) KOH (b) CO(NH ₂) ₂ (c) KOH-Calcined และ (d) CO(NH ₂) ₂ -Calcined	31
3.3	ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₉ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ 0 โดยใช้ตัวตกตะกอน (a) KOH และ (b) CO(NH ₂) ₂ -Calcined	32
3.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₉ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน	34
3.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₉ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ CO(NH ₂) ₂ เป็นตัวตกตะกอน	34
3.6	ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₉ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน	37

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7	38
ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO ₁₀ -b-PPO ₃ ต่อ Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ CO(NH ₂) ₂ เป็นตัวตกตะกอน	
3.8	40
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	
3.9	40
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	
3.10	42
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ CO(NH ₂) ₂ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	
3.11	45
ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	
3.12	46
ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	
3.13	47
ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ CO(NH ₂) ₂ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.14	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	48
3.15	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	49
3.16	ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	51
3.17	ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%	52
3.18	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	54
3.19	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	54
3.20	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	56

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.21	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล ของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	56
3.22	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	58
3.23	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล ของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	58
3.24	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	61
3.25	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน และเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	61
3.26	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	62
3.27	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	64

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.28	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	64
3.29	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	65
3.30	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	66
3.31	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	66
3.32	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	67
3.33	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	69
3.34	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	70

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.35	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	71
3.36	ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	72
3.37	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	73
3.38	ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือ निकเกิด ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	73
3.39	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 (e) 1 และ (f) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	75
3.40	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 (e) 1 และ (f) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	76

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.41	เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	78
3.42	เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	79
3.43	เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	80
3.44	เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล ของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1	81
3.45	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	82
3.46	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	83
3.47	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	83

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.48	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	84
3.49	การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO	85
3.50	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	86
3.51	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	87
3.52	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	87
3.53	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	89
3.54	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	90

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.55	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	91
3.56	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	92
3.57	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	92
3.58	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	94
3.59	เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%	94

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

น้ำเป็นสิ่งจำเป็นต่อสิ่งมีชีวิตทุกชนิดบนโลก สำหรับมนุษย์นั้น นอกจากการบริโภคแล้ว น้ำยังถูกใช้ในการอุปโภคเพื่อการดำรงชีวิตและความสะดวกสบายอีกด้วย

อุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นอุตสาหกรรมที่ขยายตัวอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเสื้อผ้าเครื่องนุ่งห่มถือเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ นอกจากคุณภาพของเนื้อผ้าแล้ว ลวดลายและสีสันทของเนื้อผ้ายังเป็นสิ่งสำคัญที่ทำให้ผู้คนตัดสินใจเลือกซื้อเสื้อผ้า ทำให้อุตสาหกรรมฟอกย้อมสีซึ่งเป็นอุตสาหกรรมขั้นกลางในอุตสาหกรรมสิ่งทอขยายตัวมากขึ้นเรื่อย ๆ การขยายตัวของอุตสาหกรรมฟอกย้อมส่งผลให้น้ำเสียที่มีสารเคมีปะปนปริมาณมากจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมฟอกย้อมถูกปล่อยออกมาสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ทำให้เกิดปัญหาแหล่งน้ำปนเปื้อนและเน่าเสีย หลายประเทศจึงกำหนดให้โรงงานอุตสาหกรรมมีการบำบัดน้ำเสียให้ได้มาตรฐานก่อนปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ สำหรับประเทศไทย กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและนิคมอุตสาหกรรม ประกาศไว้ในราชกิจจานุเบกษา เล่ม 113 ตอนที่ 13 ง วันที่ 13 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2539 (http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html, 25 April, 2016)

การบำบัดน้ำเสียทำได้หลายวิธี โดยปกติแล้วจะแบ่งออกเป็นการบำบัดทางกายภาพ การบำบัดทางชีวภาพและการบำบัดทางเคมี ในการบำบัดทางเคมีนั้นเป็นการบำบัดขั้นสูง (advanced treatment) ที่ใช้ในกรณีที่มีโลหะหนัก สารพิษและเชื้อโรคปะปนอยู่ ซึ่งมักจะเป็นการบำบัดในโรงงานอุตสาหกรรม ทำได้หลายวิธี เช่น การบำบัดโดยทำให้ตกตะกอน การปรับค่าพีเอช การบำบัดด้วยความร้อนและกระบวนการเฟนตัน เป็นต้น (Biju *et al.*, 2014)

โรงงานฟอกย้อมสีจำเป็นต้องมีกระบวนการขั้นสูงเพื่อกำจัดสารเคมีซึ่งเป็นส่วนประกอบของสีย้อมที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้ง เช่น สารประกอบไนโตรเจน แอมโมเนีย ซัลไฟด์ โพลีเอทิลีนไดออกไซด์ อะนิลีน เบนซีน และอะมิโน เป็นต้น กระบวนการ Photochemical oxidation เป็นหนึ่งในกระบวนการขั้นสูงที่นิยมใช้บำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนสีย้อม เนื่องจากเป็นกระบวนการที่สลายสีย้อมได้รวดเร็ว ไม่เกิดปฏิกิริยารุนแรง หลักการคือการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงช่วง UV-Visible ที่

มีความยาวคลื่นในช่วง 200-800 นาโนเมตร เพื่อผลิตอนุมูลอิสระออกมาช่วยสลายสีข้อมที่ปะปนในน้ำ โดยสามารถสลายสารประกอบโมเลกุลใหญ่ให้เป็นสารโมเลกุลเล็กที่มีความเป็นพิษต่ำจำพวกน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ยังมีข้อจำกัด คือ จะต้องฉายแสง UV เพื่อให้พลังงานกระตุ้นตัวเร่งให้ผลิตอนุมูลอิสระ (free radicals) ออกมาดูดซับและสลายโมเลกุลของสารปนเปื้อน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องมีขนาดช่องว่างพลังงาน (E_g) ที่ตรงกับช่วงความยาวคลื่นของแสง UV เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการผลิตอนุมูลอิสระสูงสุด แต่เนื่องจากหลอด UV ที่ใช้ต้องให้พลังงานสูงจึงสิ้นเปลืองพลังงาน และสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายสำหรับโรงงานอุตสาหกรรม ดังนั้น การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถกระตุ้นได้ด้วยแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้พลังงานต่ำ เช่น หลอดฟลูออเรสเซนต์หรือแสงอาทิตย์ เป็นต้น จึงเป็นสิ่งที่นักวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจศึกษาค้นคว้า (Wang *et al.*, 2011)

นิกเกิล (Nickel, Ni) และโคบอลต์ (Cobalt, Co) เป็นโลหะทรานซิชัน มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2+ และ 3+ โดยเลขออกซิเดชัน 2+ มีความเสถียรที่สุด ธาตุทั้งสองมีสมบัติทางเคมีที่หลากหลาย เช่น จุดหลอมเหลวสูง มีความเหนียว มีสมบัติแม่เหล็ก สมบัติทางแสงและสมบัติไฟฟ้า เนื่องจากมีเลขออกซิเดชันหลายค่า เหมาะสมต่อการนำมาเจือโลหะอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติ Ni^{2+} มีรัศมีไอออนิกเท่ากับ 0.055 นาโนเมตร ในขณะที่ Co^{2+} มีรัศมีไอออนิกเท่ากับ 0.058 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับรัศมีไอออนิกของ Zn^{2+} (0.060 นาโนเมตร) มีความเป็นไปได้ที่ Ni^{2+} หรือ Co^{2+} จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Zn^{2+} และสามารถปรับปรุงช่องว่างพลังงานของ ZnO ได้

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นสังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ยูเรีย ($CO(NH_2)_2$) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวตกตะกอน พอลิ(เอทิลีนออกไซด์)-บล็อก-พอลิ(พรอพิลีนออกไซด์) (PEO_{10} -b- PPO_3) เป็นสารแคป และใช้เกลือของโลหะทรานซิชันคือ นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) และโคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) เป็นสารเจือ รวมทั้งศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงภายใต้แสงยูวีและแสงขาว

1.2 สี (Dyes)

สี ถูกใช้งานมานานหลายพันปีในอุตสาหกรรมฟอกย้อม อุตสาหกรรมผลิตสีและเม็ดสีและอื่น ๆ อีกมากมาย ปัจจุบันมีการผลิตสีประมาณ 1.6 ล้านตันต่อปีเพื่อตอบสนองความต้องการของโรงงานอุตสาหกรรม และในจำนวนนี้ สีประมาณ 10-15% ถูกชะล้างออกมาผสมอยู่ในน้ำเสียที่ออกจากกระบวนการผลิตและปะปนกับน้ำในแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งเป็นปัญหาหลักของมลพิษทางน้ำ

การสัมผัสหรือได้รับสีเข้าสู่ร่างกายในปริมาณมากจะทำให้เกิดการระคายเคืองผิวหนัง ระบบทางเดินหายใจ และเสี่ยงต่อการเป็นมะเร็งอีกด้วย นอกจากนี้ การปะปนของสีย้อมในแหล่งน้ำยังทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเคมีในอัตราสูง ส่งผลให้เกิดปัญหาแหล่งน้ำเน่าเหม็น ดังนั้นการบำบัดน้ำเสียจึงเป็นกระบวนการสำคัญที่โรงงานอุตสาหกรรมจำเป็นต้องทำก่อนปล่อยน้ำเสียออกสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ (Bing Tan *et al.*, 2015)

ปัจจุบันมีการผลิตสีสังเคราะห์ออกมามากมาย และสามารถแบ่งสีออกได้หลายประเภทเพื่อให้เหมาะกับเส้นใยแต่ละชนิด และกระบวนการย้อมซึ่งมีลักษณะต่างกัน จึงมีการจำแนกสีย้อมด้วยวิธีต่าง ๆ โดยวิธีที่นิยมมากที่สุด คือ การจำแนกสีตามการนำไปใช้ เพราะสีย้อมผ้าที่มีคุณภาพต้องมีความคงทนในการซัก มีความคงทนต่อแสง และต้องมีความคงทนต่อความร้อน ซึ่งกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรมแบ่งสีย้อมตามวิธีใช้เป็น 12 ประเภท ได้แก่

1.2.1 สีดิสเพอร์ส (Disperse Dyes) เป็นสีที่ผลิตขึ้นโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสอะซิเตด (cellulose acetate) และนำมาย้อมเส้นใยพอลิเอสเตอร์ (polyester) ได้ด้วย เนื่องจากเส้นใยทั้งสองประเภทสามารถดูดน้ำได้น้อย สีดิสเพอร์สมีสมบัติทนแสงและการซักฟอกค่อนข้างดี แต่สีซีดง่ายหากถูกควันทันหรือกำซาบขางชนิด สีประเภทนี้มีสมบัติไม่ละลายน้ำ แต่จะแขวนตัวเป็นละอองขนาดเล็กมากลอยตัวในน้ำเมื่อมีสารช่วยกระจายตัว (dispersing agent) ที่เหมาะสมสามารถนำสีย้อมในน้ำธรรมดา ไม่ต้องใช้สารเคมีชนิดอื่นช่วย นอกจากสารพา (carrier) ให้ตัวสีเข้าไปใกล้เส้นใยเท่านั้น

1.2.2 สีรีแอคทีฟ (Reactive Dyes) เป็นสีที่ละลายน้ำได้ มีประจุลบ เมื่ออยู่ในน้ำมีฤทธิ์เป็นด่าง สีย้อมชนิดนี้เหมาะกับการย้อมเส้นใยเซลลูโลสมากที่สุด โมเลกุลของสีจะยึดจับกับหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของเซลลูโลส และเชื่อมโยงติดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ในสถานะที่เป็นด่าง กลายเป็นสารประกอบเคมีชนิดใหม่กับเซลลูโลส สีรีแอคทีฟมี 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิสูง 70-75 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ย้อมติดที่อุณหภูมิต่ำ สีรีแอคทีฟให้สีที่สดใส ทุกสีติดทนในทุกสถานะ สมบัติการละลายและดูดติดเส้นใยของตัวสีทำให้สีเข้าไปอยู่ภายในเส้นใย และเมื่อเกิดปฏิกิริยาตัวสีจะยึดติดเส้นใย

1.2.3 สีเบสิก (Basic Dyes) เป็นเกลือของด่างอินทรีย์ละลายน้ำได้ ย้อมติดเส้นใยเซลลูโลสได้เพียงเล็กน้อยหรือไม่ติดเลย มีโครโมฟอร์ (chromophore) ให้ประจุบวก (cation) บางครั้งเรียก สีแคทไอออน ถ้าย้อมเส้นใยเซลลูโลส เส้นใยต้องย้อมด้วยสารประกอบที่สามารถก่อรูปเป็นสารที่ไม่ละลายน้ำกับตัวสีได้ก่อน เพื่อให้ทำหน้าที่เป็นเสมือนหนึ่งสะพานเชื่อมโยงระหว่างตัวสีกับเส้นใย สารประกอบนี้เรียกว่า สารช่วยติด (mordant) สีในกลุ่มนี้มีสีสดใส แต่ไม่ทนแสง

1.2.4 สีแอซิด (Acid Dyes) คือ ตัวสีที่เกิดจากสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ ส่วนใหญ่เป็นเกลือของกรดกำมะถัน ย้อมติดเส้นใยโปรตีนได้ในน้ำย้อมที่มีฤทธิ์กรดเจือจาง ใช้ย้อมเซลลูโลสที่ไม่ใช่เซลลูโลสบริสุทธิ์ได้ เช่น ปอ ป่าน และเส้นใยพอลิเอไมด์ (polyamide) เป็นต้น

1.2.5 สีมอร์แดนท์และพรีเมทัลไลซ์ (Mordant and Premetallized Dyes) เป็นสีแอซิดที่สามารถก่อรูปเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (complex) กับโลหะบางชนิดได้ โดยสารประกอบเชิงซ้อนที่ก่อรูปใหม่นี้ไม่ละลายน้ำ ตามทฤษฎีเชื่อกันว่า โครงสร้างของเส้นใยจะสามารถรวมตัวกับไอออนของโลหะ ก่อรูปเป็นสารประกอบภายในทำให้สีมีความคงทนดีขึ้น ตัวสีเหล่านี้ยังคงเรียกว่า สีไคเรกท์ ส่วนที่เรียกว่า สีมอร์แดนท์ต้องเป็นกลุ่มสีซึ่งใช้ย้อมเฉพาะเส้นใยโปรตีน

1.2.6 สีไคเรกท์ (Direct Dyes) เป็นสีสังเคราะห์ชนิดแรกที่ติดเส้นใยฝ้ายได้โดยไม่ต้องใช้สารช่วยติด บางครั้งเรียกสีย้อมฝ้าย ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบเอโซ (Azo) มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีหมู่กรดซัลโฟนิค ซึ่งทำให้ตัวสีละลายน้ำได้ นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสที่ไม่ต้องการความคงทนต่อกระบวนการใช้น้ำมากนัก

1.2.7 สีเอโซอิก (Azoic Dyes) เป็นสีในกลุ่มสารประกอบเอโซเหมือนกัน แต่ตัวสีไม่ละลายน้ำ ก่อรูปเป็นสีบนเส้นใยได้โดยการย้อมด้วยสารประกอบฟีนอล (phenol) ซึ่งละลายน้ำได้ก่อน สีในกลุ่มนี้ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลสเท่านั้น เพราะสารประกอบฟีนอลเป็นอันตรายต่อเส้นใยโปรตีน

1.2.8 สีวัต (Vat Dyes) เป็นสีที่มีความคงทนดีที่สุดในบรรดาสีที่ใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส โดยอาศัยสารรีดิวซ์ที่เหมาะสมจึงจะติดเส้นใยเซลลูโลสได้ อย่างไรก็ตามไม่ใช่สีวัตทุกตัวจะมีความคงทนเหมือนกัน นอกจากนี้สีวัตสามารถย้อมเส้นใยโปรตีน เส้นใยสังเคราะห์บางชนิดได้ด้วย

1.2.9 สีกำมะถัน (Sulphur or Sulphide Dyes) สีประเภทนี้ย้อมติดเส้นใยเซลลูโลสได้ดีเมื่อละลายในน้ำที่มีสภาพเป็นด่าง สีชนิดนี้ไม่สดใส

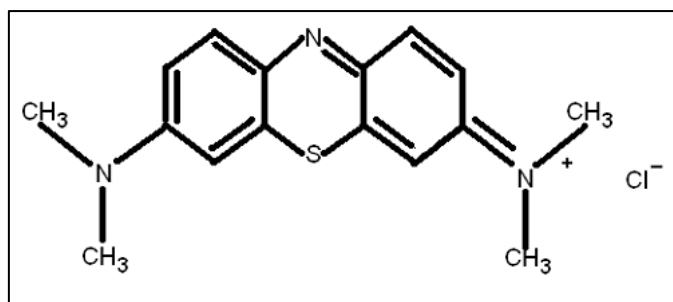
1.2.10 สีออกซิไดซ์ (Oxidation Colorants) เป็นสีที่มีความคงทน แต่ไม่นิยมใช้ในงานอุตสาหกรรม

1.2.11 สีโอนียม (Onium Dyes) เป็นสีพิกเมนต์ที่ละลายน้ำได้ โดยเลือกพิกเมนต์ที่มีสมบัติคงทนต่อสารเคมีและแสงนำมาปรับปรุงให้มีกลุ่มเคมีที่ละลายน้ำได้ นิยมใช้พิมพ์ผ้ามากกว่าย้อม

1.2.12 สีมินเนอรัล (Mineral Colorants) เป็นสารประกอบอนินทรีย์ไม่ละลายน้ำหลายชนิด นิยมใช้ย้อมเส้นใยเซลลูโลส (<https://www.mtec.or.th/academic-services/mtec-knowledge/1427->, 17 June, 2016)

สีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene Blue) หรือ methylthionine chloride มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกอะโรมาติก (heterocyclic aromatic) ซึ่งมีสูตรทางเคมี คือ

$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 เมทิลีนบลูมีสีน้ำเงินเข้มในสถานะออกซิไดซ์ และไม่มีสีในสถานะที่ถูกรีดิวซ์ซึ่งอยู่ในรูปของ leucomethylene blue (Adriana and Wiklund, 2010)



รูปที่ 1.1 โครงสร้างทางเคมีของสีย้อมเมทิลีนบลู (Adriana and Wiklund, 2010)

สีย้อมเมทิลีนบลูประกอบด้วยอะตอมซัลเฟอร์ (S) และไนโตรเจน (N) ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นสีย้อมประเภทอะโซอิกที่ละลายน้ำแล้วแตกตัวเป็นประจุบวก สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว (550-700 นาโนเมตร) และดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยการสลายตัวของสีย้อมอะโซอิกในการทดสอบกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแสดงดังในสมการที่ (1.1) (Cai *et al.*, 2014)



1.3 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic process)

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic process) เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง ซึ่งสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้โดยการกระตุ้นด้วยแสง โดยตัวเร่งจะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา องค์ประกอบของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีดังนี้

1.3.1 พลังงานแสง

เป็นการให้พลังงานกับระบบในรูปของพลังงานโฟตอน (photon energy) ซึ่งเรียกว่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) มากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำทรานซิชันไปยังแถบการนำ

1.3.2 ชนิดของโฟโตแคตาไลซิส

สามารถแยกได้ 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวเร่ง ดังนี้

1.3.2.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียว (homogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด (โดยทั่วไปแล้วจะเป็นของเหลว)

1.3.2.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่าง (heterogeneous photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด

1.3.3 ชนิดของตัวเร่ง

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ได้แก่

1.3.3.1 โลหะตัวนำ (transition metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น

1.3.3.2 สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น TiO_2 CdS ZnO เป็นต้น

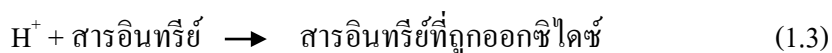
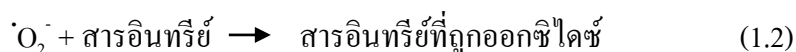
องค์ประกอบของโลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำ ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ในโลหะตัวนำจะมีแถบวาเลนซ์และแถบการนำติดกัน ในขณะที่สำหรับสารกึ่งตัวนำ แถบทั้งสองถูกคั่นด้วยช่องว่างพลังงาน (band gap)

เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่เดียวกันที่บริเวณแถบวาเลนซ์จะเกิดโฮล ซึ่งเป็นประจุบวกสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ ส่วนแถบการนำจะมีอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่อย่างอิสระเช่นกัน ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pairs)

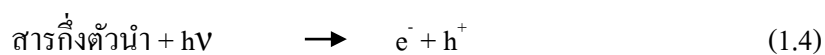
การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งซึ่งถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงมากกว่าขนาดช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้เคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ในขณะที่โฮลที่อยู่แถบวาเลนซ์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) โดยตัวสารละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในระบบจะมีออกซิเจนละลายน้ำอยู่ (O_2) ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน เป็นซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ ในขณะที่โฮลที่แถบ

วาเลนซ์ก็เป็นตัวออกซิแดนซ์ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้เช่นกัน สมการแสดงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแสดงดังในสมการที่ (1.2-1.12)

1.3.4 การบำบัดสารอินทรีย์



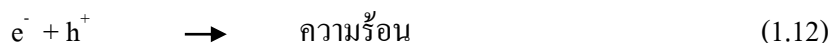
1.3.5 การกระตุ้น



1.3.6 การเกิดอนุมูลอิสระจากคู่อิเล็กตรอนและโฮล



1.3.7 การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (Electron-Hole Recombination)



เมื่อ	h^+	คือ	โฮลที่แถบวาเลนซ์
	e^-	คือ	อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ
	$\cdot\text{OH}$	คือ	ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical)
	$\cdot\text{O}_2^-$	คือ	ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (superoxide anion)
	$\cdot\text{OH}_2$	คือ	เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (perhydroxyl radical)
	$\text{H}\cdot$	คือ	ไฮโดรเจนเรดิคัล (hydrogen Radical)
	OH^-	คือ	ไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxide ion)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคัลและโฮลที่ผิวของตัวเร่งมีสมบัติเป็นประจุบวก การออกซิไดซ์ของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนได้เป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล ขณะเดียวกันโฮลเกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวเร่งจึงเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 ทาง คือ

1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโฮลกับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนได้ซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล หรือไฮโดรเจนเรดิคัล

2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดซับที่ผิวตัวเร่งกับโฮล (<http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqr.pdf>, 17 June, 2016)

1.4 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

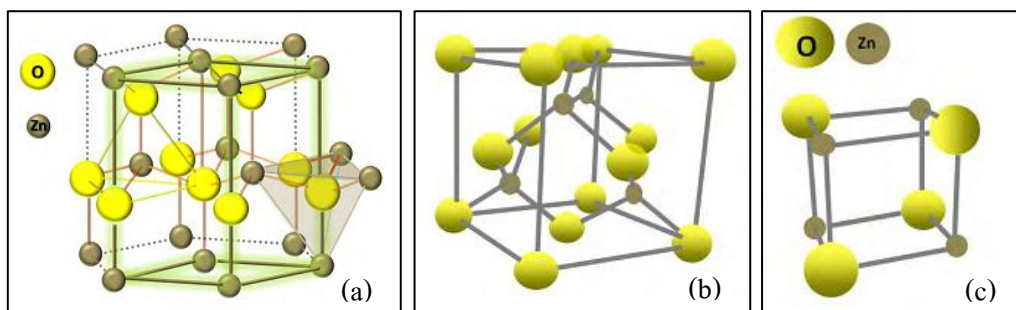
ZnO เป็นวัสดุที่ถูกใช้งานทั้งในระดับจุลภาค (micro scale) และมหภาค (macro scale) เนื่องจากมีความเสถียรทางเคมีและความร้อน ไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ซิงค์ (zinc) ที่เป็นส่วนประกอบของ ZnO สามารถหาได้ง่ายบนโลก การทำปฏิกิริยาให้เกิดเป็นออกไซด์ทำได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำและควบคุมได้ด้วยตัวแปรต่าง ๆ

1.4.1 ประวัติของ ZnO

ZnO ถูกใช้งานมาเป็นเวลานาน ตั้งแต่สองพันปีก่อนคริสตศักราช ZnO ถูกนำมาใช้ครั้งแรกทางการแพทย์โดยใช้เป็นส่วนผสมในยี่หิ้วที่ใช้รักษาฝี ต่อมาถูกนำไปใช้ในกระบวนการผลิตทองเหลืองที่ค้นพบโดยชาวโรมันและมีการพัฒนามาเป็นโลหะสีขาวโดยนำไปผสมกับเหล็กออกไซด์ (FeO) รู้จักกันในชื่อ “คาลาไมด์ (calamine lotion)” ปี คริสตศักราช 1600 ZnO ถูกใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโลหะสังกะสีในจีน การผลิต ZnO ด้วยการออกซิไดซ์โลหะซึ่งเกิดขึ้นในเยอรมนีและกระบวนการนี้ถูกใช้เพื่อผลิตพิกเมนต์สีขาวจาก ZnO (zinc white) ที่ฝรั่งเศสในปี คริสตศักราช 1700 และมีการใช้งานเพิ่มมากขึ้นในปีคริสตศักราช 1781 ZnO ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลางศตวรรษที่ 19 เพื่อเร่งกระบวนการวัลคาไนซ์ยาง จากนั้นมา ZnO จึงกลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้มากที่สุดตัวหนึ่งจนถึงปัจจุบัน (Amir *et al.*, 2012)

1.4.2 สมบัติทางกายภาพของ ZnO

ZnO มีโครงสร้างผลึก 3 โครงสร้าง คือ เฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite) คิวบิกซิงค์เบลนด์ (cubic zinc-blende) และคิวบิกร็อกซอลท์ (cubic rock-salt) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 โดยโครงสร้างเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ เป็นโครงสร้างที่มักพบในอุณหภูมิและความดันปกติ เนื่องจากมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ โครงสร้างคิวบิกซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียร ซึ่งจะมีความเสถียรต่อเมื่อโตบนชั้นเสตรทที่มีโครงสร้างคิวบิกเท่านั้น ในขณะที่โครงสร้างคิวบิกร็อกซอลท์จะมีโครงสร้างแบบกึ่งเสถียรที่ความดันสูงกว่า 10 จิกะพาสกาล (Naveed, 2011)



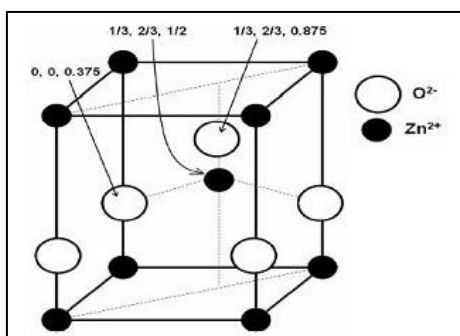
รูปที่ 1.2 โครงสร้างผลึกของ ZnO (a) hexagonal wurtzite (b) cubic zinc-blende และ (c) cubic rock-salt (Naveed, 2011)

ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ อยู่ในกลุ่มปริภูมิ $P6_3mc$ จัดเรียงตัวโดยมีอะตอมของซิงค์ 1 อะตอมอยู่ในช่องว่างเตตระฮีดรอลของอะตอมออกซิเจน 4 อะตอม โครงสร้างที่ไม่สมมาตรทำให้ ZnO มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และยังส่งผลต่อการโตผลึกและการเกิดตำหนิในโครงสร้างของ ZnO อีกด้วย สมบัติทางกายภาพของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ แสดงในตารางที่ 1.1 (Yang, 2008)

ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพของ ZnO ที่อุณหภูมิห้อง (Yang, 2008)

สมบัติทางกายภาพ	ค่า
ค่าคงที่แลตทิซที่อุณหภูมิ 300 K	a_0 : 0.325 nm c_0 : 0.521 nm c_0/a_0 : 1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633) u : 0.345
ความหนาแน่น	5.606 g/cm ³
เฟสที่เสถียรที่อุณหภูมิ 300 K	เวอร์ตไซต์
จุดหลอมเหลว	1975°C
การนำความร้อน	0.6 และ 1–1.2
ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น (°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	8.656
ดัชนีการหักเห	2.008 และ 2.029
ช่องว่างพลังงาน	3.37 eV ช่องว่างพลังงานแบบตรง
ประจุพาหะ	<106 cm ⁻³ (เจือด้วยวัสดุชนิด n >1020 cm ⁻³ electrons และเจือด้วยวัสดุชนิด p <1017 cm ⁻³ holes)
พลังงานยึดเหนี่ยวเอกซิตอน	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility ที่อุณหภูมิ 300 K	200 cm ² /Vs
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility ที่อุณหภูมิ 300 K	5–50 cm ² /Vs

ZnO มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) โดยธรรมชาติ เนื่องจากค่าคงที่แลตทิซของ ZnO สามารถเปลี่ยนแปลงได้ง่ายจากการเกิดตำหนิทั้งแบบจุดและเส้นในโครงสร้าง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ZnO เป็นสารประกอบแบบไม่เป็นไปตามปริมาณสัมพันธ์ (nonstoichiometric compound) ที่มีอะตอมของซิงค์มากกว่าอะตอมออกซิเจน อะตอมซิงค์ที่เกินนี้จะเป็นตัวให้อิเล็กตรอนที่แทรกอยู่ตามโครงสร้าง ทำให้โครงสร้างของ ZnO มีสมบัติของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อะตอมซิงค์ที่เกินจะอยู่ในรูป Zn^{+} ที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง โดยมักจะแทรกอยู่ในตำแหน่ง $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.875)$ ดังแสดงในรูปที่ 1.3 (Pareek *et al.*, 2013)



รูปที่ 1.3 ตำแหน่งการแทรกของอะตอมซิงค์ที่เกินมาในโครงสร้าง ZnO (Pareek *et al.*, 2013)

ZnO มีประจุบวกที่ผิว เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ Zn^{2+} ที่มีประจุบวกที่ระนาบ (0001) และ O^{2-} ที่มีประจุลบที่ระนาบ (000 $\bar{1}$) ซึ่งตรงข้ามกัน ทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์และสภาพขั้วที่เกิดขึ้นเองตามแนวแกน c ในขณะที่ระนาบ (1120) และ (1010) ไม่มีประจุ เนื่องจากมีจำนวนอะตอมซิงค์และออกซิเจนเท่ากัน ประจุบวกที่ผิวที่เกิดขึ้นเนื่องจาก Zn^{2+} นั้นไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ การเกิดปฏิกิริยากับประจุบวกที่ผิวจึงขึ้นกับการกระจายตัวของ Zn^{2+} ในโครงสร้าง โครงสร้างจึงจัดเรียงตัวไปในทิศทางที่ทำให้พลังงานไฟฟ้าสถิตย์ลดน้อยที่สุด ซึ่งส่งผลให้เกิดแรงขับเพื่อการโตของผลึกไปในทิศทางที่มีพลังงานที่ผิวเป็นบวก เกิดเป็นโครงสร้างนาโน ZnO รูปร่างแตกต่างกัน (Naveed, 2011)

1.4.3 การสังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

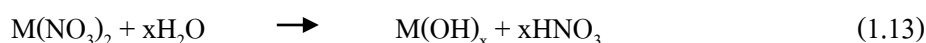
เงื่อนไขการสังเคราะห์ส่งผลต่อโครงสร้างและลักษณะพื้นฐานของ ZnO โดยทั่วไปการสังเคราะห์อนุภาคนาโนมักใช้วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางสารละลาย (liquid phase synthesis) เช่น การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โซล-เจล (sol-gel) ไมโครอิมัลชัน (microemulsions) การสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ (microwave synthesis) โซโนเคมีคอล (sonochemical) การสังเคราะห์ด้วยเทมเพลต (template synthesis) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องและความดันไอบางครั้งมากกว่า 1 บรรยากาศในระบบปิด โดยวิธีการที่นิยมใช้คือ โซลเจล การตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคที่มีการกระจายตัวสม่ำเสมอ มีความบริสุทธิ์สูง สามารถทำได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ และใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำกลั่น วิธีโซล-เจลและตกตะกอนจะควบคุมการโตของอนุภาคได้ยากเนื่องจากทำในระบบเปิดและปัจจัยแวดล้อมอื่น ๆ เช่น พีเอช อุณหภูมิ จะส่งผลต่อการโตของอนุภาคโดยตรง ในขณะที่การสังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีข้อดีหลายประการ คือ สารละลายเกิดการตกผลึกซ้ำ (recrystallization) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างที่สมมาตร มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาค สามารถควบคุมรูปร่างและทิศทางการโตของผลึกได้ง่าย อนุภาคมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ อุณหภูมิสำหรับการซินเตอร์หรือแคลไซน์ต่ำ เตรียมสารประกอบทางเคมีได้หลากหลาย กระบวนการเกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวและใช้เวลาทำปฏิกิริยาน้อย (Shyam and Kapil, 2013, Xiaohua *et al.*, 2014, Haili *et al.*, 2014, Yongling *et al.*, 2013, Ramu *et al.*, 2014, Jun *et al.*, 2014, Sumetha *et al.*, 2014, Amir *et al.*, 2012 และ Ardcavan, 1997)

อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ต้องเป็นภาชนะที่ทนต่อสภาวะที่มีการกักความร้อนที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ ซึ่งอุปกรณ์ที่สำคัญคือ ออโตคลอว์ (autoclave) หรือรีแอ็คเตอร์ (reactor) ซึ่งควรมีคุณสมบัติ คือ สามารถทนต่อกรดหรือเบสและสารออกซิไดซ์ได้ดี สามารถประกอบและแยกชิ้นส่วนได้ง่าย มีความยาวเพียงพอและสามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ (temperature gradient) สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิและความดันได้และความแข็งแรงเพียงพอต่ออุณหภูมิและความดันสูงเป็นเวลานาน

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลแสดงในสมการที่ (1.13-1.14) (สุเมธา, 2555)

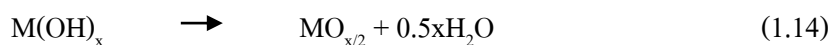
1) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เป็นปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะกับโมเลกุลของน้ำ ไอออนของสารละลายจะเกิดโคออร์ดิเนตกับโมเลกุลของน้ำ ทำให้ความเป็นกรดของสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากประจุถูกถ่ายเทจากอะตอมออกซิเจนไปยังอะตอมโลหะ เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยามีแนวโน้มเลื่อนไปทางขวามือ เนื่องจากโปรตอนสามารถแตกตัวได้ดีขึ้น



2) ปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration Reaction)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันเป็นปฏิกิริยาการกำจัดโมเลกุลจากน้ำจากสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะภายใต้สภาวะวิกฤต ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นออกไซด์ของโลหะขึ้น



Sumetha S. และคณะ (Sumetha *et al.*, 2014) สังเคราะห์ ZnO ที่มีโครงสร้างนาโน ด้วยวิธีตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวตกตะกอนและใช้โพรพิลเอมีน ($CH_3CH_2CH_2NH_2$) เป็นสารแคป พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนให้อนุภาคที่มีรูปทรงคล้ายกะหล่ำปลี ส่วนวิธีไฮโดรเทอร์มอลให้อนุภาคที่มีรูปทรงคล้ายดอกไม้ ZnO มีเฟสเฮกซะโกนอลบริสุทธ์เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในขณะที่เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนต้องเผาแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส จึงได้ ZnO ที่บริสุทธ์ เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู พบว่า ZnO รูปทรงกะหล่ำปลีใช้เวลาสลายสีย้อม 90 นาที ในขณะที่รูปทรงดอกไม้ใช้เวลาในการสลายสีย้อมเพียง 60 นาที และยังสามารถยับยั้งแบคทีเรีย *S.aureus* ได้ดีกว่ารูปทรงกะหล่ำปลีอีกด้วย

Xiaohua Z. และคณะ (Xiaohua *et al.*, 2013) สังเคราะห์ ZnO โดยการเตรียมด้วยวิธีโซล-เจลก่อน แล้วจึงนำมาทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90-120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 17 ชั่วโมง ได้อนุภาค ZnO ที่มีลักษณะสัณฐานคล้ายดอกไม้ขนาดไมโครเมตรที่ประกอบด้วยแผ่นนาโน พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพการสลายสีรีแอคทีฟบลู 14 (KGL) ภายใต้แสง UV อย่างสมบูรณ์ในเวลา 40 นาที

Wen J. และคณะ (Jun *et al.*, 2014) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาโดยสังเคราะห์ ZnO อนุภาคนาโนที่มีความเป็นผลึกสูงและมีการกระจายขนาดแคบโดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง 160-200 องศาเซลเซียส โดยการแยกสารละลายของซิงค์กับสารละลายของตัวตกตะกอนและเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่กำหนดแล้วจึงผสมสารละลายทั้งสองที่เข้าด้วยกัน ซึ่งเพิ่มอัตราการนิวเคลียชันและลดเวลาในการโต อนุภาคที่ได้จึงมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีไฮโดรเทอร์มอลแบบดั้งเดิมที่อนุภาค ZnO ใช้เวลานานนิวเคลียชันตามอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ ทำให้มีเวลาโตจากทรงกลมไปเป็นรูปทรงอื่นและมีขนาดใหญ่

1.4.4 ตัวตกตะกอน (Precipitant)

การสังเคราะห์ ZnO มักใช้ตัวตกตะกอนที่แตกตัวให้ OH⁻ ซึ่งความเข้มข้นของตัวตกตะกอนจะบ่งบอกถึงปริมาณ OH⁻ ของระบบ นอกจากนี้ ชนิดของตัวตกตะกอนยังส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและรูปร่างของสารตัวอย่างได้อีกด้วย

Zhang X. L. และคณะ (Zhang *et al.*, 2014) สังเคราะห์ ZnO ที่มีขนาดนาโนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ศึกษาผลของเวลาในการคนผสมสารละลายก่อนทำไฮโดรเทอร์มอลและปริมาณของตัวตกตะกอนแอมโมเนีย พบว่า เมื่ออัตราส่วนของแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ลักษณะพื้นฐานของ ZnO มีการเปลี่ยนแปลงจากรูปทรงที่ไม่แน่นอนเป็นทรงแท่งนาโนโดยลดความกว้างของอนุภาคลง ซึ่งจะได้รูปทรงเป็นแท่งกลวง และเมื่อใช้เวลาในการคนสารละลายนานขึ้นอนุภาค ZnO เกิดการโตจากลักษณะคล้ายดาวเป็นลวดนาโน

Haili L. และคณะ (Haili *et al.*, 2014) ศึกษาผลของความเข้มข้นตัวตกตะกอนเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMT) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO โดยใช้ซิงค์คลอไรด์ไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ HMT เพิ่มขึ้น รูปร่างของอนุภาค ZnO โตจากแผ่นนาโนเป็นแท่งนาโนเนื่องจากเฮกซะมีนเกิดการดูดซับกับคลอไรด์ไอออนของซิงค์คลอไรด์ทำให้เกิดประจุบวกที่ผิวหน้าของแผ่นนาโนทำให้แผ่นนาโนเกิดการโตไปในระนาบ (0001) เป็นแท่งนาโน

1.4.5 สารเคลือบหรือสารปรับปรุงพื้นผิว (Capping agent)

นอกจากตัวตกตะกอนที่ส่งผลต่อการโตและรูปร่างของ ZnO แล้ว สารปรับปรุงพื้นผิวหรือสารเคลือบ มักถูกใช้ทำหน้าที่ดูดซับที่ผิวของอนุภาค ZnO เพื่อควบคุมการโตและปรับปรุงพื้นผิวอนุภาค โดยสารเคลือบจะทำหน้าที่ดูดซับที่บางหน้าระนาบของนิวเคลียสและลดพลังงานที่ผิวของ

หน้าระนาบนั้น ทำให้สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดอนุภาคให้สม่ำเสมอ นอกจากสารอินทรีย์ทั่วไปแล้ว พอลิเมอร์ ไคบล็อกโคพอลิเมอร์ (diblock-copolymer) และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (triblock-copolymer) ยังถูกใช้เป็นสารแคปในหลายงานวิจัยด้วย เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นสายโซ่สม่ำเสมอ สามารถดูดซับบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์ได้ดี

Ji Y. L. และคณะ (Ji *et al.*, 2003) สังเคราะห์ ZnO ด้วยการใช้ไดโคเดซิลไดเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (DDAB) ด้วยวิธี reverse-micelle โดยสร้างไมเซลล์ขึ้นมาแล้วหยดสารละลายของเกลือซิงค์ลงใน DDAB โดยไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แล้วให้ความดันแก่ระบบ DDAB จะดูดซับที่พื้นผิวของ ZnO และควบคุมการโตของอนุภาค ZnO เมื่อเพิ่มความดันเพื่อเปลี่ยนแปลงเฟสให้ระบบ จะได้อนุภาค ZnO ที่มีขนาดเล็กกลง

Ramu P. และคณะ (Ramu *et al.*, 2014) สังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ซิงอะซิเตตไดไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นและใช้โคเดซิลเอมีน (DDA) เป็นตัวตกตะกอนและสารลดแรงตึงผิวไปในตัว พบว่าเมื่อปริมาณของ DDA เพิ่มขึ้น รูปร่างของ ZnO เปลี่ยนแปลงจากรูปทรงหกเหลี่ยมแบนไปเป็นรูปทรงหกเหลี่ยมที่สมบูรณ์ขึ้นและตรงกลางเว้าเข้าด้านใน คล้ายคัมเบลเนื่องจากการดูดซับของ DDA จากการคำนวณ ZnO มี E_g ประมาณ 3.50 eV และมีฟลักการเปล่งแสงอยู่ในช่วงแสง UV ที่ 395 นาโนเมตร ซึ่งเข้าใกล้ช่วงความยาวคลื่นของแสงขาว

พอลิเมอร์นิยมนำมาใช้เป็นสารแคปเช่นเดียวกับสารอินทรีย์ Parag V. และคณะ (Parag *et al.*, 2014) และ Feng W. และคณะ (Feng *et al.*, 2014) สังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารแคป ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งได้ ZnO ที่มีรูปทรงคล้ายดอกไม้ที่ประกอบไปด้วยแท่งนาโนและแผ่นนาโน ซึ่ง ZnO ที่ได้มีความเป็นผลึกสูงแม้จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ

บล็อกโคพอลิเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมเลกุลของโมโนเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ในที่นี้จะกล่าวถึงไคบล็อกโคพอลิเมอร์ Samaele N. และคณะ (Samaele *et al.*, 2010) สังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์บล็อกพอลิพรอพิลีนออกไซด์ (PEO_{19} -b- PPO_3) แล้วใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวตกตะกอน ทำปฏิกิริยาที่พีเอช 8 10 และ 12 พบว่าขนาดอนุภาค ZnO ลดลงเมื่อพีเอชเพิ่มขึ้น ต่อมา Pongsaton A. และคณะ (Pongsaton *et al.*, 2011) สังเคราะห์ ZnO ด้วยเงื่อนไขเดียวกัน ได้อนุภาค ZnO ที่มีรูปทรงแท่งนาโนที่มีพื้นที่ผิวสูง เมื่อศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงพบว่า ZnO ที่ทำปฏิกิริยาที่พีเอช 10 สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลู โรดามีนบี และรีแอกทีฟออเรนจ์ภายใต้แสง UV และยับยั้งแบคทีเรีย *S.aureus* ได้มากกว่า *E.coli* ผู้วิจัยยังศึกษาผลของ PEO_{19} -b- PPO_3 ต่อขนาดของ ZnO พบว่าเมื่ออัตราส่วนโมลของ PEO_{19} -b- PPO_3 มากขึ้นขนาดหน้าตัดหกเหลี่ยมของแท่ง ZnO ลดลงทั้งความยาวและความกว้าง ซึ่งเมื่อขนาดลดลง

พลังงานที่ผิว ZnO สูง อนุภาค ZnO จึงจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนรูปทรงคล้ายดอกไม้ เมื่อศึกษาสมบัติทางแสงพบว่าขนาดที่เล็กส่งผลให้เกิดการเปล่งแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นช่วงแสง UV มากขึ้น (blue shift) และอนุภาค ZnO ให้ประสิทธิภาพสลายเมทิลีนบลูสูงเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและให้ประสิทธิภาพการยับยั้งแบคทีเรีย *S.aureus* และ *E.coli* สูง (Pongsaton *et al.*, 2012)

1.4.6 การใช้งาน ZnO

ZnO ถูกใช้งานหลากหลายด้าน เช่น ใช้เป็นพิกเมนต์สีขาวและใช้เป็นเนื้อสีเพื่อผสมกับสีอื่นในอุตสาหกรรมสีและสิ่งย้อม ใช้เป็นสารเติมเพื่อลดเวลาในกระบวนการวัลคาไนซ์ (vulcanization) ในอุตสาหกรรมยาง เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง ยา และผลิตภัณฑ์ทางทันตกรรม ZnO ที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ถูกนำไปใช้ในการวิจัยและเทคโนโลยีขั้นสูง เช่น ไดโอด (diodes) ทรานซิสเตอร์ (transistor) ตัวตรวจรู้ทางชีวภาพ (biosensors) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cells) ใช้เป็นแม่เหล็กเฟอร์ไรต์อย่างอ่อน (soft ferrite magnetics) วาริสเตอร์ (varistors) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysts) เพื่อบำบัดน้ำเสีย

ZnO มักถูกใช้งานทางแสงและไฟฟ้า เนื่องจากสมบัติของช่องว่างพลังงานที่สามารถกระตุ้นให้เกิดประจุพาหะคือ อิเล็กตรอนอิสระ (free electron) และ โฮล (hole) ซึ่งส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ ZnO ยังมีสมบัติอื่น ๆ เช่น สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric properties) สมบัติแม่เหล็กเฟอร์ไรต์อย่างอ่อน (soft ferrite magnetic properties) สมบัติการต่อต้านเชื้อแบคทีเรีย (antibacterial properties) รวมถึงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic properties) ที่ใช้บำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม โดยใช้อนุภาคอิสระที่เกิดจากประจุพาหะที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงในการสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ (Shyam *et al.*, 2013 และ Thennarasu and Sivasamy, 2013)

ปัจจุบันมีการใช้ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อบำบัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียเพิ่มขึ้น เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นตัวเร่งที่ให้ประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์สูง ที่นิยมใช้ยู่เดิมนั้นมีราคาแพงกว่าและประสิทธิภาพเชิงควอนตัมน้อยกว่า จึงมีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาวิธีการเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ ZnO ที่มีราคาถูกกว่าและมีประสิทธิภาพการสลายสารอินทรีย์ใกล้เคียงกับ TiO_2 มาใช้บำบัดน้ำเสียแทน หลายปีมานี้ การปรับปรุง E_g ของ ZnO เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงขาวได้ถูกศึกษา งานวิจัยจำนวนมากทำการเจือธาตุทรานซิชั่นเพื่อลดขนาด E_g ให้เล็กลงและใช้พลังงานช่วงแสงขาว (400-800 นาโนเมตร) เพื่อกระตุ้นให้เกิดประจุพาหะ (charge carrier) และผลิตอนุภาคอิสระย่อยสลายสารอินทรีย์ (Thennarasu and Sivasamy, 2013) ซึ่ง

การปรับปรุงให้ตัวเร่งสามารถเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงขาว (visible light) นอกจากจะช่วยลดปริมาณการใช้พลังงานแล้ว ยังช่วยลดต้นทุนของโรงงานอุตสาหกรรมอีกด้วย

1.5 การตรวจสอบเอกสาร

Jing Z. และคณะ (Jing et al., 2011) ศึกษาโครงสร้างและประสิทธิภาพการสลายสีย้อมของ ZnO เจื่อนิกเกิดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นสารตั้งต้น โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวตกตะกอน พอลิเอทิลีนไกลคอล-400 (PEG-400) เป็นสารเคลือบ และ นิกเกิดอะซิเตตเป็นสารเจือ อนุภาค ZnO ที่ได้มีรูปร่างแบบหลอดนาโน เส้นผ่านศูนย์กลาง 15-20 นาโนเมตร ความยาว 150-400 นาโนเมตร ที่อัตราส่วนของนิกเกิดเท่ากับ 0.02 สารตัวอย่างแสดง ขอบการดูดกลืนแบบ blue shift หรือขนาด E_g เพิ่มขึ้น เนื่องจากประจุพาหะจากการเจือนิกเกิด เคลื่อนที่ไปยังแถบตัวนำได้บางส่วน ทำให้ E_g มากขึ้น แต่เมื่อปริมาณของนิกเกิดเพิ่มขึ้น ขอบการดูดกลืนแสดงแบบ red shift หรือขนาดของ E_g ลดลง เนื่องจาก Ni^{2+} เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Zn^{2+} เกิดแรงอันตรกิริยาระหว่าง sp-d orbital และ ZnO สามารถสลายสีย้อมโรดามีนบีภายใต้แสงยูวี ได้สมบูรณ์ภายในเวลา 10 นาที ปริมาณนิกเกิดที่มากขึ้นส่งผลให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย เนื่องจากการเจือโลหะทรานซิชันลงไปโดยสารประกอบของหมู่ 2 และ 4 ส่งผลให้เกิดระดับชั้นพลังงานของสารเจือขึ้นใน E_g ที่มีความสามารถดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นของแสง UV ในช่วงที่เข้าใกล้แสงขาว

Jamil K. S. และคณะ (Jamil et al., 2013) สังเคราะห์ ZnO เจือนิกเกิด โดยใช้ซิงค์อะซิเตต นิกเกิดอะซิเตตและเมทานอลเป็นตัวทำละลาย โดยวิธีทางเคมีสารละลาย ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ได้ ZnO ที่มีขนาดผลึก 4-11 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 4 นาโนเมตร อนุภาคเป็นทรงกลมที่กลวงตรงกลางและจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ 600-700 นาโนเมตร ZnO เจือนิกเกิดมี E_g ประมาณ 3.55-3.36 eV แสดงขอบการดูดกลืนแสงแบบ red shift เมื่อเจือนิกเกิด เนื่องจากไอออนของนิกเกิดเข้าไปแทนที่ไอออนของซิงค์

Chao X. และคณะ (Chao et al., 2010) ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ ZnO เจือโคบอลต์ปริมาณต่างกัน (0, 0.5, 1, 3 และ 5 mol%) พบว่าขนาดผลึกเล็กลงเมื่อปริมาณ Co^{2+} เพิ่มขึ้น โดยมีรูปร่างเป็นทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 200 นาโนเมตร ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้แสดง ขอบการดูดกลืนย่านแสง UV และเข้าใกล้ช่วงแสงขาว การสลายสีย้อมเมทิลออเรนจ์ภายใต้แสง UV ZnO เจือโคบอลต์เท่ากับ 3 mol% ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด และสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์ โดยให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อม 78% ที่เวลา 240 นาที

Michele K. L. และคณะ (Michele *et al.*, 2014) สังเคราะห์ ZnO เจือโคบอลต์ปริมาณ 1-10 mol% ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย อนุภาค ZnO ที่ได้เป็นทรงหกเหลี่ยม (เฮกซะโกนอล) มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ ขนาดผลึกเฉลี่ย 25-50 นาโนเมตร ขนาด E_g ลดลงจาก 2.98 eV (ZnO บริสุทธิ์) จนถึง 1.95 eV (Co 10 mol%) ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสง UV เพิ่มขึ้นตามปริมาณของโคบอลต์และยังมีความสามารถยับยั้งแบคทีเรียชนิดแกรมบวกอีกด้วย

ZnO ที่เจือโลหะทรานซิชัน นิกเกิลและโคบอลต์แสดงขอบการดูดกลืนแสงย่านแสง UV ที่เข้าใกล้ช่วงแสงขาว ทำให้มีการวิจัยเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ZnO ที่สามารถใช้งานในย่านแสงขาว

Nina V. K. และคณะ (Nina *et al.*, 2011) สังเคราะห์ ZnO เจือนิกเกิลด้วยวิธีโซล-เจล จากนั้นนำมาเคลือบเป็นฟิล์มบางลงบนแก้ว ฟิล์ม ZnO เจือนิกเกิลที่ได้มีโครงสร้างเฮกซะโกนอล เมื่อตรวจสอบด้วย SEM พบว่าฟิล์มมีลักษณะฐานคล้ายเส้นประสาท การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมมาลาไคท์กรีนภายใต้แสง UV แสงขาว และในที่มืด พบว่า ฟิล์ม ZnO บริสุทธิ์ สลายสีย้อมได้ดีกว่า ฟิล์ม ZnO เจือนิกเกิล แต่อย่างไรก็ตาม ฟิล์ม ZnO เจือนิกเกิลสามารถสลายสีย้อมได้ทั้งภายใต้ที่มีแสง UV และแสงขาว ซึ่งจะเป็นแนวทางให้มีการศึกษาวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายสีย้อมภายใต้แสงขาวให้ดีขึ้น

Qiaoqiao Y. และคณะ (Qiaoqiao *et al.*, 2015) สังเคราะห์ ZnO เจือนิกเกิลที่มีรูปร่างทรงกลมกลวงตรงกลางด้วยวิธีโซโวเทอร์มอล และทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงขาว พบว่าที่ปริมาณสารเจือสูงสุด (10 mol%) ทำให้อัตราการรวมกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มขึ้น ทำให้พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงลดลงด้วย เมื่อทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปริมาณสารเจือ เปลี่ยนสารละลายในการทำปฏิกิริยา พบว่าสารตัวอย่างมีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเป็นแท่งปริซึมยาวที่มีปลายแหลม โครงสร้างคล้ายทรงกลม และโพไลคริสตัลไลน์ตามลำดับ รูปทรงโพไลคริสตัลไลน์แสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมสูงสุด เนื่องจากมีหน้าระนาบที่ดูดซับสีย้อมหลายหน้า ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง และปริมาณสารเจือ 1 mol% เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการใช้เจือ ZnO เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงภายใต้แสงขาว

Biju M. R. และ Samdarshi S.K. (Biju and Samdarshi, 2014) สังเคราะห์ ZnO เจือโคบอลต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อเจือโคบอลต์ อนุภาคที่ได้เป็นแท่งนาโน มีขอบการดูดกลืนแสงแบบ red shift ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ ZnO บริสุทธิ์สูงกว่า ZnO เจือโคบอลต์ เนื่องจากการเจือสารอื่นลงไปโครงสร้างของ ZnO ที่มีช่องว่างออกซิเจนอยู่ทำให้โคบอลต์เข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของช่องว่างออกซิเจน

Qi X. และคณะ (Qi *et al.*, 2007) สังเคราะห์ตัวเร่ง ZnO เจือโคบอลต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้สามารถสลายสีข้อมเทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงขาวที่พีเอช 10.5 ซึ่งเป็นผลมาจากช่องว่างออกซิเจนและตำหนิจากการเจือโคบอลต์ โดยอัตราส่วนสารเจือโคบอลต์เท่ากับ 3 mol% เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมในการเจือเข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ซึ่งสามารถลดการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลและส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงเพิ่มขึ้นด้วย

Rongliang H. และคณะ (Rongliang *et al.*, 2012) เจือโคบอลต์ในโครงสร้างของ ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่า การเข้าแทนที่ในตำแหน่งซิงค์ไอออนของโคบอลต์ไอออนทำให้แลตทิซของ ZnO เกิดการหดตัว เกิดระดับพลังงานของตำหนิซึ่งทำให้อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมโรดามีนบีลดลง โดยอัตราส่วนสารเจือโคบอลต์เท่ากับ 1 mol% แสดงประสิทธิภาพการสลายสีข้อมเพียง 18%

Yongchun L. และคณะ (Yongchun *et al.*, 2011) สังเคราะห์ ZnO เจือโคบอลต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย พบว่า ไอออนของโคบอลต์บางส่วนสามารถเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งช่องว่างซิงค์ เกิดอันตรกิริยาระหว่าง Co^{2+} และ Co^{3+} ทำให้สารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว (red shift) และสามารถสลายสีข้อมอะลิซารินเรดได้ 93% ภายในเวลา 60 นาที

1.7 วัตถุประสงค์

1.7.1 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารแคป PEO_{19} -b- PPO_3 ต่อลักษณะทางสัณฐานของ ZnO

1.7.2 ศึกษาอิทธิพลของตัวตกตะกอน KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ต่อลักษณะทางสัณฐานของ ZnO

1.7.3 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้เป็นสารเจือต่อลักษณะทางสัณฐานของ ZnO

1.7.4 ศึกษาสมบัติทางแสงของ ZnO และ ZnO เจือนิกเกิลและโคบอลต์

1.7.5 ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสงของ ZnO เจือนิกเกิลและโคบอลต์

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 สารเคมี

- 2.1.1 ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$
- 2.1.2 พอลิเอทิลีนออกไซด์บล็อกพอลิพรอพิลีนออกไซด์ $((\text{PEO})_{10}\text{-b-(PPO)}_3)$ MW1000 ยี่ห้อ Huntsman
- 2.1.3 นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 98%
- 2.1.4 โคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich
- 2.1.5 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ยี่ห้อ Emsure[®] ความบริสุทธิ์ $\geq 85\%$
- 2.1.6 ยูเรีย ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ยี่ห้อ VWR Chemicals ความบริสุทธิ์ $\geq 99.6\%$
- 2.1.7 เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ยี่ห้อ VWR Chemicals ความบริสุทธิ์ 99.9%
- 2.1.8 เมทิลีนบลู ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ยี่ห้อ Merck Millipore

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 2.2.1 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น ML 204
- 2.2.2 เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน ยี่ห้อ PNP IKA รุ่น C-MAG HS 7
- 2.2.3 รีแอกเตอร์ (Reactor)
- 2.2.4 ตู้อบ ยี่ห้อ Binder รุ่น FED240
- 2.2.5 เตาเผาอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ Carbolite รุ่น RHF1600
- 2.2.6 เครื่อง X-ray diffraction (XRD) ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert MPD
- 2.2.7 เครื่อง Thermal gravimetric analysis (TGA) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น TGA7
- 2.2.8 เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 400
- 2.2.9 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-2450

2.2.10 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Lambda 25

2.2.11 ชุดทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

2.3 การเตรียมผง ZnO และ ZnO เจือโลหะ

งานวิจัยนี้แบ่งการสังเคราะห์ออกเป็น 2 ส่วน คือ การสังเคราะห์ผง ZnO และการสังเคราะห์ผง ZnO เจือโลหะ โดยใช้สารตั้งต้น คือ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ จำนวน 0.025 โมล ใช้ PEO_{19} -b- PPO_3 เป็นสารแคป (อัตราส่วนต่อโมลระหว่างสารแคปต่อ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เท่ากับ 0 0.25 0.5 0.75 และ 1) ใช้ KOH และ $CO(NH_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน (อัตราส่วนต่อโมลระหว่างตัวตกตะกอนต่อ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เท่ากับ 5) และ $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ และ $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้นสำหรับใช้เป็นแหล่งโลหะเจือ (ปริมาณ 2 4 6 8 และ 10 mol%)

2.3.1 การสังเคราะห์ผง ZnO

2.3.1.1 ละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที จนได้สารละลายใส

2.3.1.2 เติม PEO_{19} -b- PPO_3 ตามอัตราส่วนที่ต้องการลงในสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ สารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่นขาว คนต่อเป็นเวลา 15 นาที

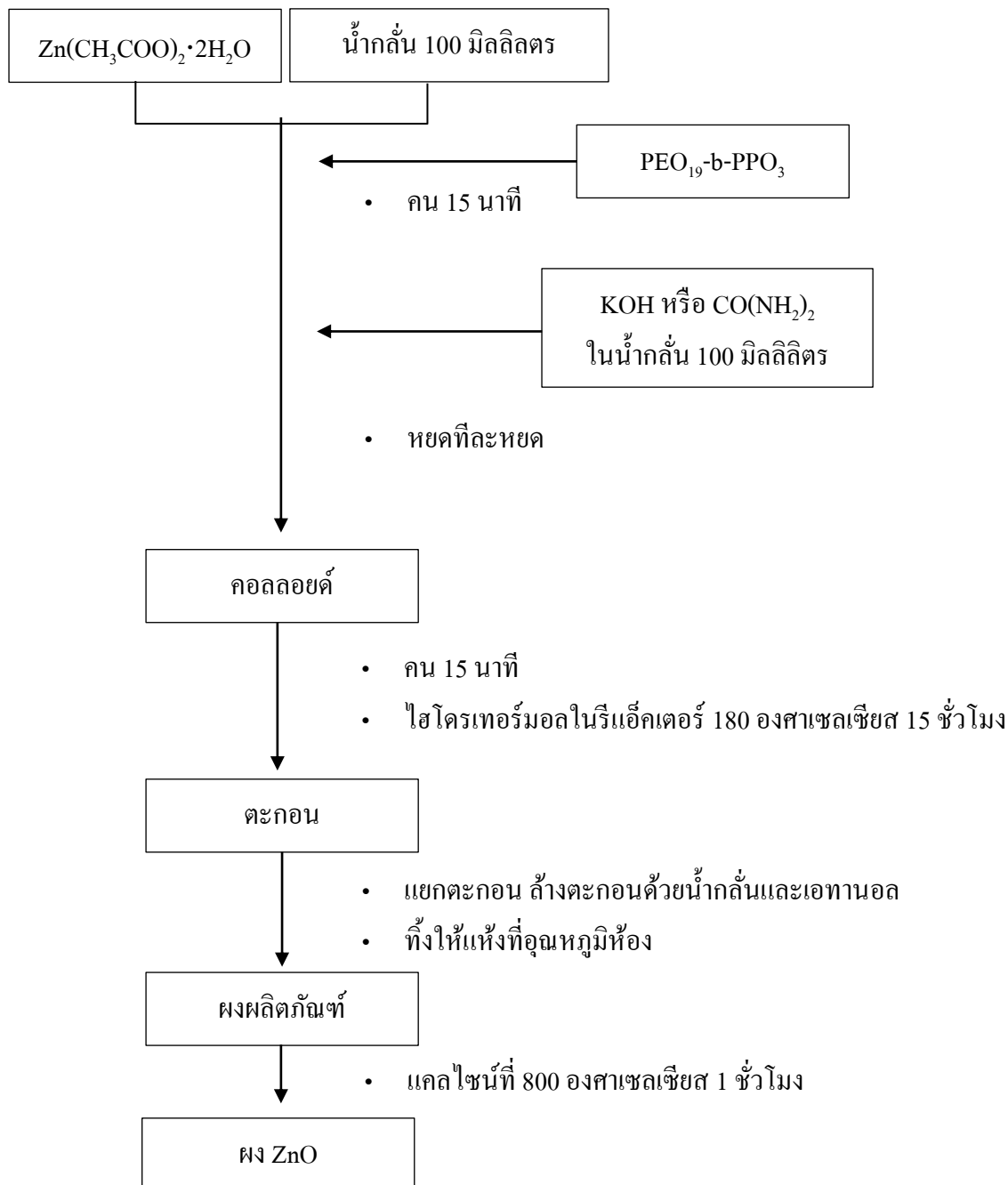
2.3.1.3 ละลาย KOH หรือ $CO(NH_2)_2$ ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งแก้ว คนสารจนสารละลายใส แล้วหยดลงในสารละลายผสมระหว่าง $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ PEO_{19} -b- PPO_3 ที่ละลายจนหมด คนต่อเป็นเวลา 15 นาที จนเกิดคอลลอยด์สีขาว

2.3.1.4 นำคอลลอยด์ที่เตรียมได้เทใส่รีเอ็กเตอร์ และอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง

2.3.1.5 กรองแยกสารละลายทิ้ง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิ ห้อง

2.3.1.6 นำสารตัวอย่างที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นในเตา

การสังเคราะห์ผงนาโน ZnO



2.3.2 การสังเคราะห์ผง ZnO ที่เจือโลหะ

2.3.2.1 ละลาย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 15 นาที จนได้สารละลายใส

2.3.2.2 เติม $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ลงในสารละลายของ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ คนต่อเป็นเวลา 15 นาที สารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นสีเขียว (กรณีเติม $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) หรือสีชมพู (กรณีเติม $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

2.3.2.3 เติม $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ตามอัตราส่วนที่ต้องการลงในสารละลายที่ผสมระหว่าง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สารละลายขุ่นขึ้น คนต่อเป็นเวลา 15 นาที

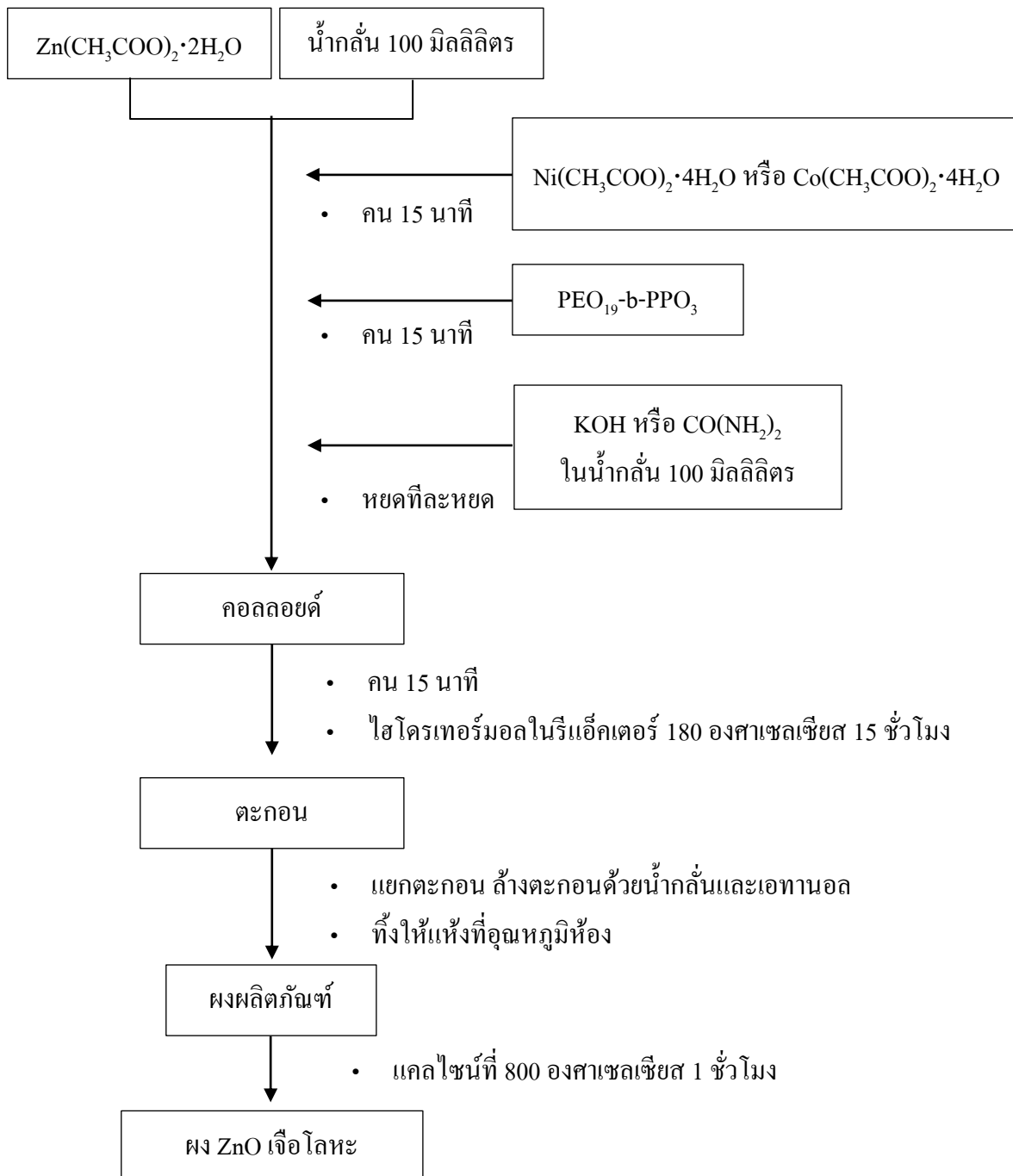
2.3.2.4 ละลาย KOH หรือ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร คนด้วยแท่งแก้ว คนสารจนสารละลายใส แล้วหยดลงในสารละลายที่ผสมระหว่าง $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ หรือ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ที่ละลายจนหมด คนต่อเป็นเวลา 15 นาที จนเกิดคอลลอยด์

2.3.2.5 นำคอลลอยด์ที่เตรียมได้เทใส่รีเอ็กเตอร์ และอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง

2.3.2.6 กรองแยกสารละลายทิ้ง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.3.2.7 นำสารตัวอย่างที่แห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นในเตา

การสังเคราะห์ผง ZnO เจือโลหะ



2.4 การศึกษาสมบัติของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ นำไปศึกษาโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานด้วย XRD และ SEM และศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค DRS และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจากการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู

2.4.1 การทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

3.4.1.1 เตรียมสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลู เข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์

3.4.1.2 เจือจางสารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูให้มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์

3.4.1.3 ชั่งสารตัวอย่างปริมาณ 0.015 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติมเมทิลีนบลูความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร

3.4.1.4 คนสารผสมในข้อ 3) ในที่มีด 30 นาที เพื่อปรับสมดุลระหว่างการดูดซับและการปลดปล่อยที่ผิว (adsorption-desorption equilibrium)

3.4.1.5 หยุดการคนสารละลาย 2 นาที แล้วดูดสารละลายส่วนบน 3 มิลลิลิตร นำไปหมุนเหวี่ยงที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 นาที และเก็บสารละลายใสส่วนบน

3.4.1.6 คนสารละลายภายใต้การฉายแสงยูวีหรือแสงขาว เป็นเวลา 30 60 90 120 150 และ 180 นาที ตามลำดับ ในแต่ละช่วงเวลาที่หยุดให้ทำซ้ำข้อ 5)

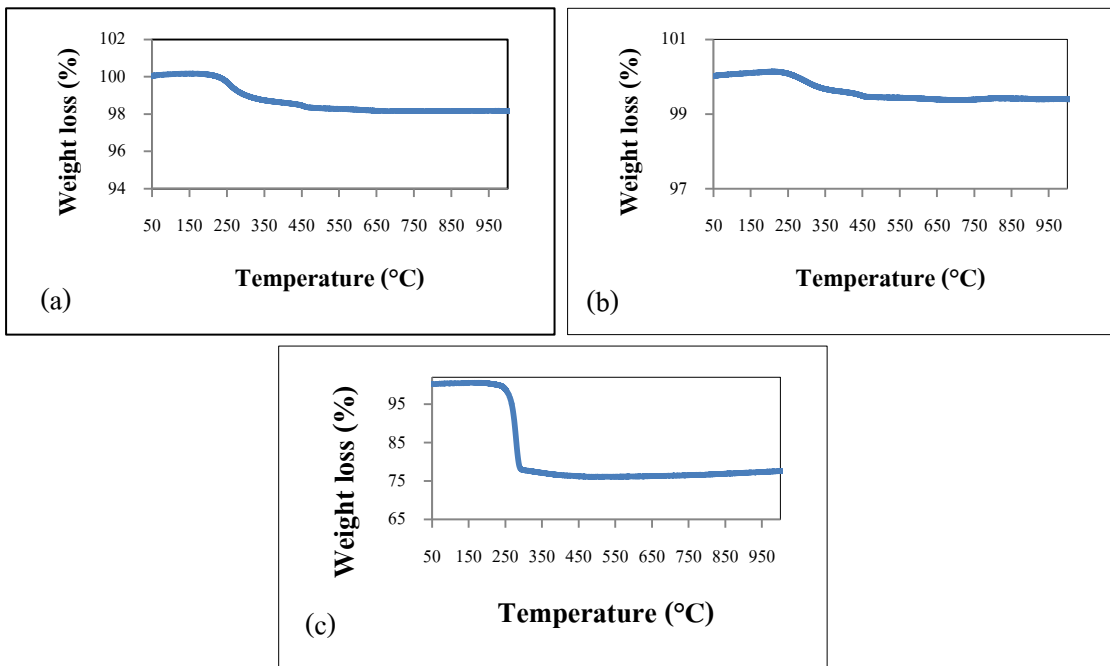
3.4.1.7 ทดสอบการดูดกลืนแสงและคำนวณประสิทธิภาพการสลายสีย้อม

บทที่ 3

ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 สมบัติทางความร้อน

งานวิจัยนี้วิเคราะห์สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.025 โมล เป็นสารตั้งต้น อัตราส่วนต่อโมลของสารแคป $\text{PEO}_{19}\text{-b-PEO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1 และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิค TGA ที่ช่วงอุณหภูมิ 50-1000 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อากาศของก๊าซไนโตรเจน เพื่อหาอุณหภูมิเผาไหม้สารอินทรีย์ที่เหมาะสม ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กราฟ TGA แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและเวลาทำปฏิกิริยาต่างกัน (a) KOH เวลา 0 ชั่วโมง (b) KOH เวลา 15 ชั่วโมง และ (c) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เวลา 15 ชั่วโมง

3.1.1 ผลของเวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่าง

การศึกษาผลของเวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลต่อพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่าง จากกราฟในรูปที่ 3.1 (a) และ (b) เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและใช้เวลาทำปฏิกิริยา 0 และ 15 ชั่วโมง พบว่า สารตัวอย่างทั้ง 2 เจือปน มีการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วง ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 50-350 องศาเซลเซียส และช่วง 350-650 องศาเซลเซียส

การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกเกิดจากการระเหยของน้ำในผลึก โดยสารตัวอย่างที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 0 ชั่วโมง สูญเสียน้ำหนักประมาณ 1.5% และสารตัวอย่างที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 15 ชั่วโมง สูญเสียน้ำหนักประมาณ 0.5% ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 0 ชั่วโมง มีปริมาณน้ำในผลึกเหลืออยู่มากเนื่องจากเฟสของ $Zn(OH)_2$ ที่ยังไม่เปลี่ยนเป็น ZnO อยู่ปริมาณมาก (Molefe *et al.*, 2015) โดยการทำให้ปฏิกิริยาในรีแอกเตอร์ที่อุณหภูมิสูง 180 องศาเซลเซียส ด้วยเวลา 15 ชั่วโมง ทำให้ $Zn(OH)_2$ สลายตัวเป็น ZnO ได้อย่างสมบูรณ์

การสูญเสียน้ำหนักช่วง 350-650 องศาเซลเซียส เกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลสารแคป PEO_{19} -b- PPO_3 โดยทั่วไป PEO_{19} -b- PPO_3 เป็นพอลิเมอร์ที่ละลายน้ำได้ง่าย ส่วนใหญ่จะถูกกำจัดออกไปในระหว่างกระบวนการล้างตะกอน แต่อย่างไรก็ตาม ยังคงมีพอลิเมอร์ปริมาณเล็กน้อยดูดซับอยู่ที่ผิวของ ZnO (Pongsaton *et al.*, 2011) ในช่วงอุณหภูมินี้ การสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างใกล้เคียงกัน โดยสารตัวอย่างที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 0 ชั่วโมง สูญเสียน้ำหนักประมาณ 0.5% และสารตัวอย่างที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 15 ชั่วโมง สูญเสียน้ำหนักประมาณ 0.23%

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเริ่มคงที่หลังจากอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปการสังเคราะห์ ZnO ที่อุณหภูมิต่ำมักเลือกใช้อุณหภูมิช่วง 500-1000 องศาเซลเซียส การเผาได้สารอินทรีย์ไม่นิยมใช้อุณหภูมิสูงเกิน 1000 องศาเซลเซียส เนื่องจาก ZnO เริ่มสลายตัวกลายเป็น Zn^{2+} และ O^{2-} ตั้งแต่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป (Zhiyong and Jia, 2005 และ Morteza, 2013)

งานวิจัยนี้ สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ซึ่งนานเพียงพอที่จะทำให้ $Zn(OH)_2$ สลายตัวเป็น ZnO ได้อย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ การทำปฏิกิริยาในระบบปิดที่อุณหภูมิและความดันสูง ยังทำให้สิ่งเจือปนจำพวกน้ำในผลึกและสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารแคปส่วนใหญ่เกิดการสลายตัว

ไปด้วย สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจึงเกิดการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าวิธีอื่น (Sumetha *et al.*, 2014)

3.1.2 ผลของตัวตกตะกอนต่อสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่าง

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 3.1 (b) และ (c) เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และยูเรีย (CO(NH₂)₂) เป็นตัวตกตะกอนและใช้เวลาทำปฏิกิริยา 15 ชั่วโมง พบว่า การทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลภายใต้สารละลายอัลคาไลน์ของ KOH ส่งผลให้เหลือสารอินทรีย์ดูดซับที่ผิวของสารตัวอย่างน้อยมาก และเกิดเฟส ZnO ได้อย่างสมบูรณ์หลังทำปฏิกิริยา โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์อีก กลไกการเกิด ZnO ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในสารละลาย KOH อธิบายได้ดังสมการที่ (3.1-3.8)

1) การแตกตัวของ KOH



2) การแตกตัวของ Zn(CH₃COO)₂

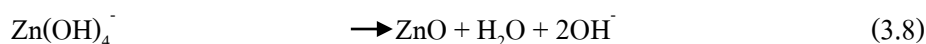


3) การเกิดอินเตอร์มีเดียส





4) การสลายตัวของอินเตอร์มีเดียสเพื่อเกิดเป็น ZnO



สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.1 (c)) เกิดการสูญเสีย น้ำหนัก 2 ช่วงเช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน โดยสูญเสีย น้ำหนักประมาณ 22% ช่วงอุณหภูมิ 175-300 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสลายตัวของ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ เป็น ZnO รวมถึงการระเหยของน้ำที่ดูดซับในซีโรเจล และการสูญเสียน้ำหนัก ในช่วงที่สองประมาณ 3% ช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสลายตัวของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ที่ดูดซับอยู่บนผิวของ ZnO สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน จำเป็นต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์เพื่อไล่สารอินทรีย์และฟอรัม ZnO โดยช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการแคลไซน์อยู่ในช่วง 650-900 องศาเซลเซียส กรณีที่ใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังปฏิกริยาที่ (3.9-3.13) (Hamid *et al.*, 2013)

1) การแตกตัวของ $\text{CO(NH}_2)_2$



2) การเกิดซีโรเจล $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$



3) การสลายตัวของซีโรเจล $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ เป็น ZnO ในกระบวนการแคลไซน์



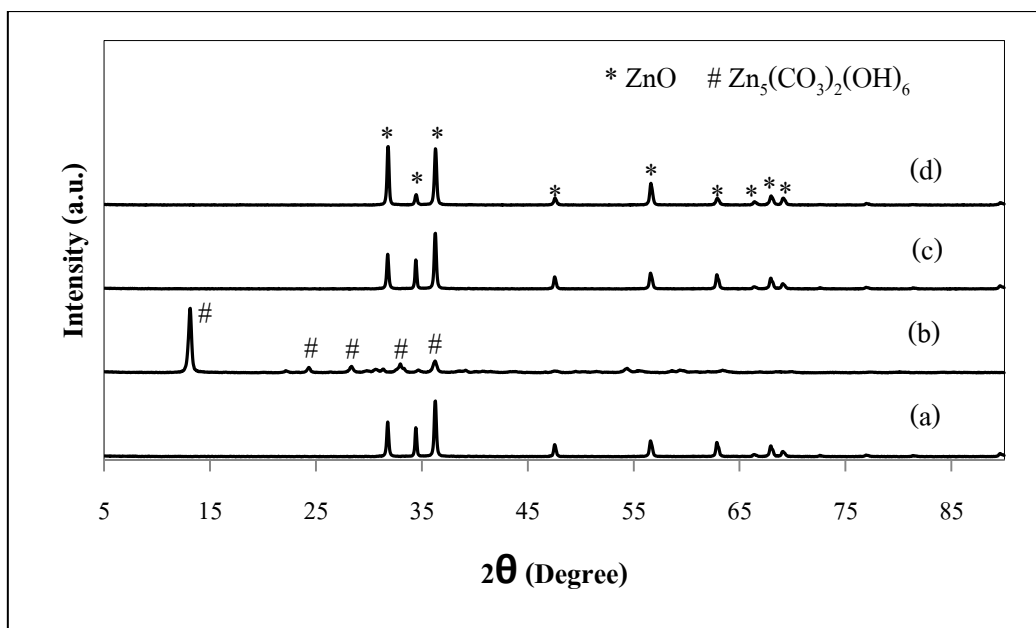
3.2 สมบัติทางโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐาน

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค XRD และ SEM วิเคราะห์โครงสร้าง ขนาดผลึก และลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ปริมาณ 0.025 โมล เป็นสารตั้งต้น ใช้ KOH และ $CO(NH_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และใช้ PEO_{19} -b- PPO_3 เป็นสารเคลือบ เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวตกตะกอนและอัตราส่วนโมลของ PEO_{19} -b- PPO_3 ต่อ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ต่อโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง

3.2.1 โครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานของ ZnO

3.2.1.1 ผลของตัวตกตะกอน

ตัวตกตะกอนส่งผลต่อโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่าง งานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวตกตะกอน KOH และ $CO(NH_2)_2$ ซึ่งเป็นเบสต่างชนิดกัน เพื่อศึกษาผลของแหล่งจ่าย OH^- ที่แตกต่างกันต่อโครงสร้างของสารตัวอย่าง จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.2



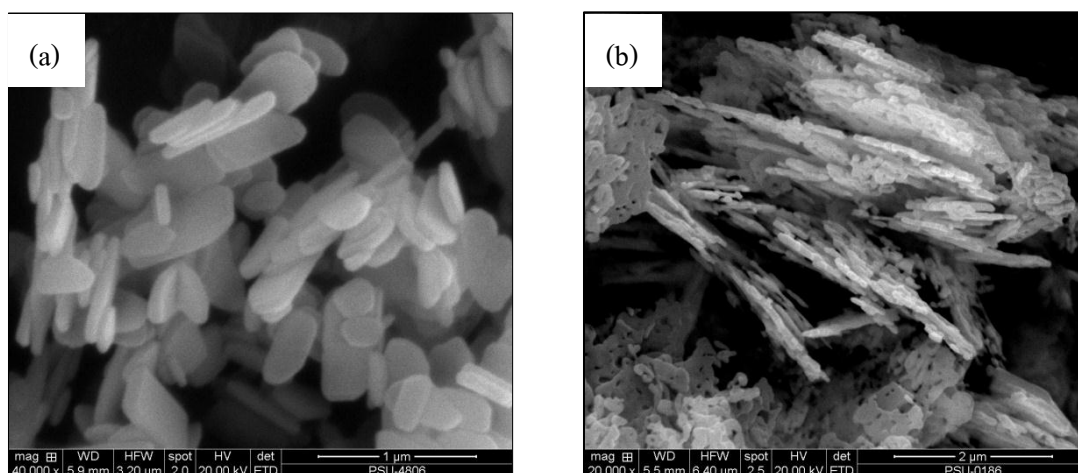
รูปที่ 3.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO₁₉-b-PPO₃ ต่อ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O เท่ากับ 1 โดยใช้ตัวตกตะกอน (a) KOH (b) CO(NH₂)₂ (c) KOH-Calcined และ (d) CO(NH₂)₂-Calcined

สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.2 (a)) แสดงเฟสเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไอซ์ท์ของ ZnO บริสุทธิ์ โดยปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 31.778° 34.440° 36.266° 56.587° และ 62.848° สอดคล้องกับระนาบ (100) (002) (101) (110) และ (103) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 (Pongsaton *et al.*, 2012) ในขณะเดียวกัน สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.2 (b)) แสดงเฟสโมนอคลิติกของ ซิโรเจล Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ โดยมีพีคการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 13.126° 24.363° 28.338° 32.968° และ 36.238° สอดคล้องกับระนาบ (200) (111) (020) (021) และ (510) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 01-072-1100 (Junshu and Dongfeng, 2009)

สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน แสดงเฟส ZnO บริสุทธิ์ หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (รูปที่ 3.2 (c)) พบว่า สารตัวอย่างไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟส ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน ไม่สามารถเกิดเฟส ZnO ได้โดยตรง เนื่องจาก Zn²⁺ ทำปฏิกิริยากับ CO₃²⁻ และ OH⁻ เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ ดังแสดงในสมการที่ (3.11) ดังนั้น สารตัวอย่างที่เตรียมจาก

การใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน จำเป็นต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์เพื่อไล่สารอินทรีย์และเพื่อสลายตัวให้ได้เฟสของ ZnO

หลังแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.2 (d)) พบว่า $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ สลายตัวเป็นเฟสเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของ ZnO ดังแสดงในสมการที่ (3.12) เช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่า ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกันจะแสดงเฟสเฮกซะโกนอลบริสุทธิ์หลังการแคลไซน์ แต่เมื่อสังเกตจะเห็นว่า ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกันแสดงความเข้มฟลักที่มุม 2θ เท่ากับ 34.44° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (002) ต่างกัน ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน แสดงระนาบ (002) ที่มีความเข้มต่ำกว่า ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ทั้งนี้ เนื่องจาก ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอนแตกต่างกันมีลักษณะทางสัณฐานต่างกัน แสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0 โดยใช้ตัวตกตะกอน (a) KOH และ (b) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -Calcined

จากรูปที่ 3.3 แสดงลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.3 (a)) มีรูปทรงเป็นแผ่นนาโน ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.3 (b)) มีรูปทรงโคงมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่น

สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน มีรูปทรงเป็นแผ่นนาโน อธิบายได้จากอัตราการโตของผลึก ZnO ในแต่ละระนาบที่ต่างกัน (Pongsaton *et al.*, 2012)

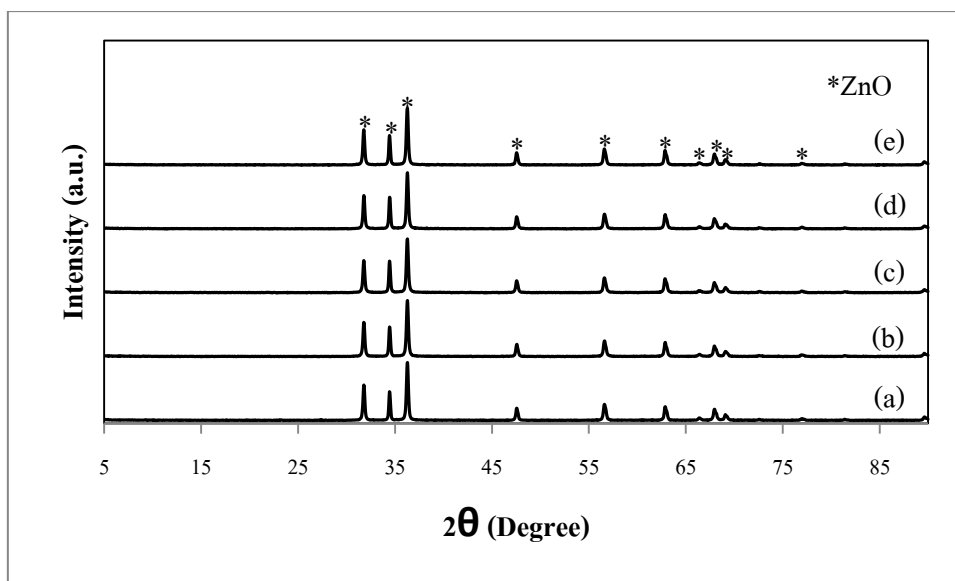
$$V_{(0001)} > V_{(\bar{1}01\bar{1})} > V_{(\bar{1}010)} > V_{(\bar{1}011)} > V_{(000\bar{1})} \quad (3.14)$$

นิเวศของ ZnO ที่เกิดขึ้นในชั้นตอนนิเวศเอชามีรูปทรงเป็นแผ่น เนื่องจาก CH_3COO^- และ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ดูดซับที่หน้าระนาบ (0001) ของนิเวศ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ และลดพลังงานที่ผิวของระนาบ (0001) ทำให้พลังงานที่ผิวของระนาบ $\{10\bar{1}0\}$ มากกว่าระนาบ (0001) เมื่อ Zn^{2+} ดูดซับหน้าระนาบ $\{10\bar{1}0\}$ มากเพียงพอจึงทำให้เกิดการโตไปในระนาบ $\{10\bar{1}0\}$ เป็นแผ่นนาโน

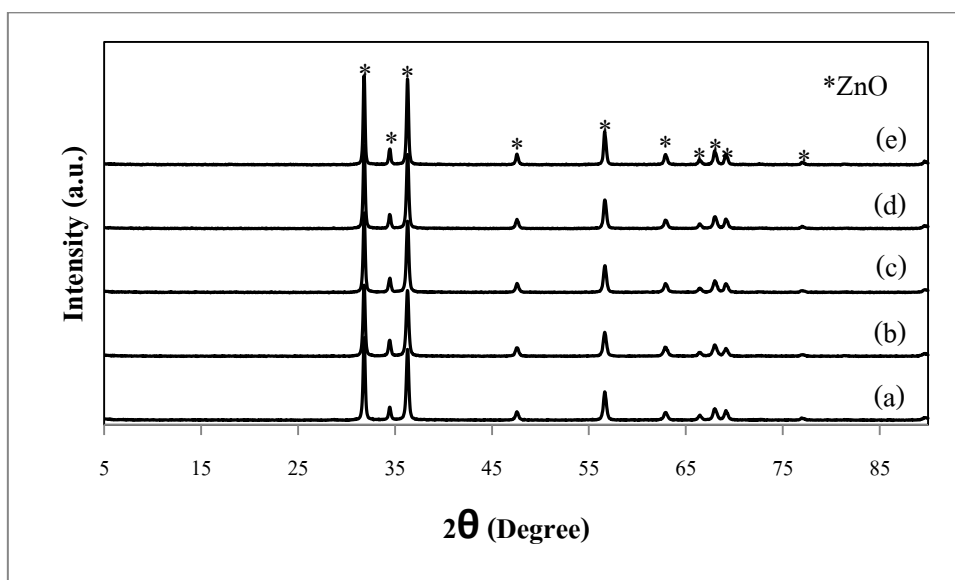
ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน มีรูปทรงโค้งมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่น เนื่องจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส CO_2 และ H_2O ในสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ เกิดการระเหยออกไป เกิดเป็นรูพรุนและ ZnO ที่เชื่อมต่อกันเป็นแผ่น

3.2.1.2 ผลของความเข้มข้นของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อโครงสร้างของ ZnO

$\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ทำหน้าที่ดูดซับที่พื้นผิวของ ZnO เพื่อปรับปรุงขนาดและพื้นผิวของ ZnO จากการศึกษาผลของอัตราส่วนต่อโมลของสารแคป $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ต่อโครงสร้างและเฟสของ ZnO ด้วยเทคนิค XRD เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่ใช้ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ในปริมาณที่ต่างกัน ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.4-3.5



รูปที่ 3.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน



รูปที่ 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.4-3.5 จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่ใช้อัตราส่วนต่อโมลของ PEO₁₉-b-PPO₃ ต่อ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O ต่างกัน พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ของ ZnO บริสุทธิ์ สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารแคป PEO₁₉-b-PPO₃ ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ทั้งนี้ การใช้ PEO₁₉-b-PPO₃ มีจุดประสงค์เพื่อปรับปรุงพื้นผิวอนุภาคและควบคุมขนาดผลึกของสารตัวอย่างเท่านั้น

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD สามารถคำนวณค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างโดยอาศัยระนาบ (100) และ (002) ตามสมการที่ (3.15) และใช้ความสัมพันธ์ของ Debye-Scherrer คำนวณหาขนาดผลึกตามสมการที่ (3.16) (Gandhi *et al.*, 2014) ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 3.1

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.15)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$h k l$ คือ ดัชนีมิลเลอร์

a และ c คือ ค่าคงที่แลตทิซ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.16)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึก

k คือ ค่าคงที่ทางเรขาคณิต

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

β คือ ความกว้างที่ส่วนสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum,

FWHM)

θ คือ มุมของแบรกก์

ตารางที่ 3.1 ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้อัตราส่วนต่อ โมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (R) และตัวตกตะกอนที่ต่างกัน

ตัวตกตะกอน	R	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		c/a	D (nm)
		a	c		
KOH	0	3.250	5.207	1.602	41.54
	0.25	3.251	5.207	1.602	42.34
	0.50	3.251	5.208	1.602	42.44
	0.75	3.250	5.206	1.602	45.30
	1	3.252	5.208	1.602	46.91
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0	3.248	5.206	1.603	34.87
	0.25	3.248	5.208	1.603	32.39
	0.50	3.247	5.205	1.603	37.52
	0.75	3.247	5.204	1.602	37.52
	1	3.248	5.205	1.602	41.05

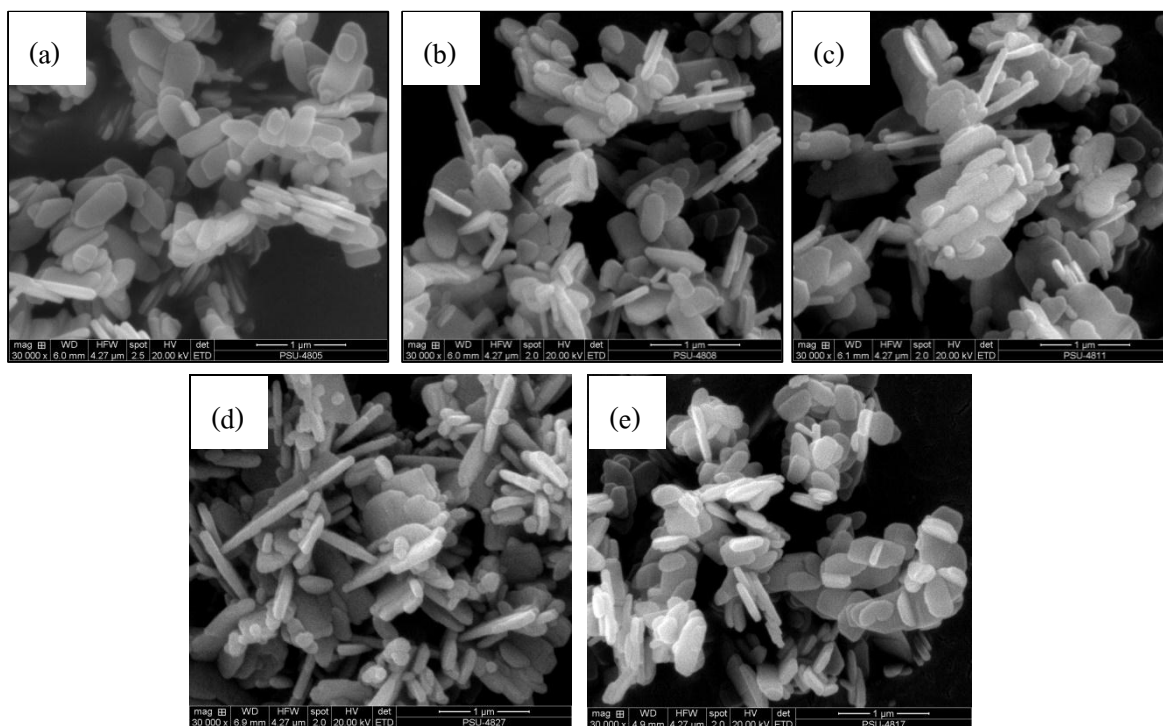
จากตารางที่ 3.1 พบว่า ZnO ทุกเงื่อนไขแสดงค่าคงที่แลตทิซใกล้เคียงกัน โดย ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน มีค่า c/a เท่ากับ 1.602 และ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน มีค่า c/a อยู่ในช่วง 1.602-1.603 ซึ่งใกล้เคียงกับ c/a ของ ZnO มาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.602 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของสารแคปที่ต่างกันไม่ส่งผลต่ออัตราส่วน c/a ของ ZnO ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างทั้งหมดเป็น ZnO จริง

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของ ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน พบว่า ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 41.54 เป็น 46.91 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนต่อ โมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 1 เช่นเดียวกับ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 32.39 เป็น 41.05 นาโนเมตร จากข้อมูลข้างต้นจะเห็นได้ว่า ขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ มีขนาดเล็กกว่า ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน

KOH เป็นตัวตกตะกอนที่แรง เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ OH^- โดยตรง ทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} เกิดเป็นสปีชีส์ที่จะโตขึ้นในระบบ เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สปีชีส์ที่จะโตจึง

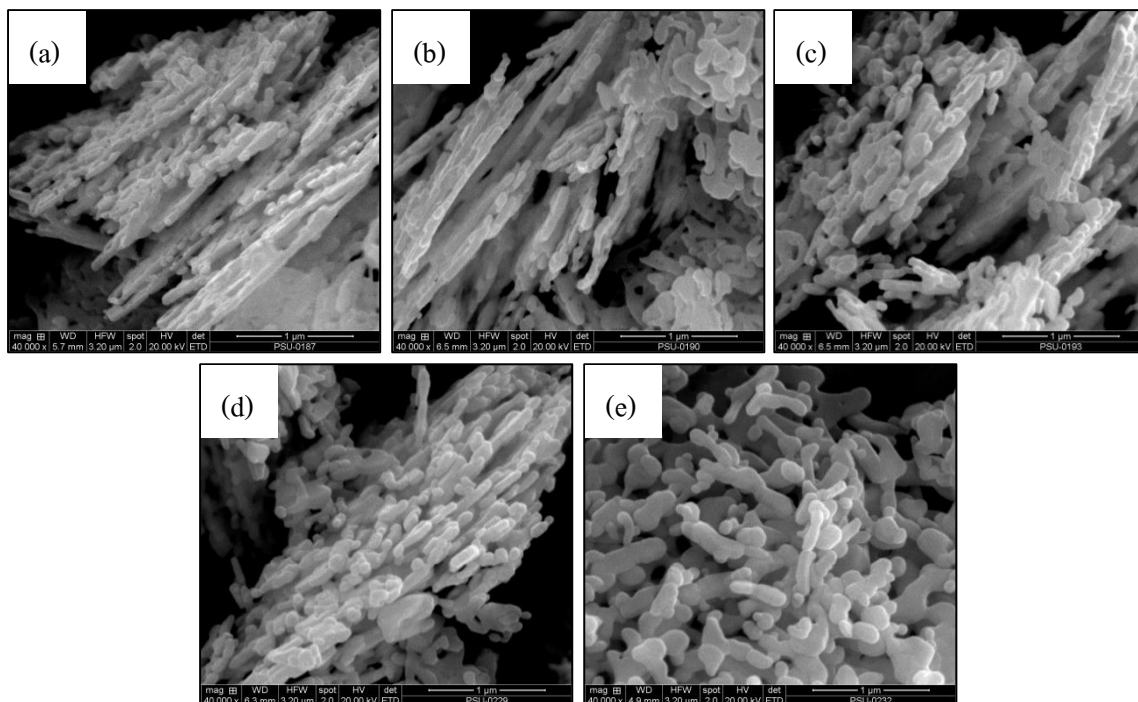
สลายตัวเกิดเป็น ZnO ในกระบวนการนี้ อนุภาคของ ZnO เกิดการรวมตัวกันเกิดเป็น ZnO ที่มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นผ่านกระบวนการ Oswald ripening ในขณะที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ซ้ำกว่า KOH มาก เนื่องจาก $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เมื่อละลายน้ำแล้วแตกตัวให้ผลิตภัณฑ์เป็น NH_3 , H_2O และ CO_2 ก่อน แล้วจึงทำปฏิกิริยาต่อจนได้ OH^- เป็นผลิตภัณฑ์ ทำให้ OH^- เกิดขึ้นน้อยและช้า ทำให้ CO_3^{2-} ที่เหลืออยู่ในระบบทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} และ OH^- เกิดเป็นซีโรเจลของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ขึ้น โครงข่ายของเจล $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่และขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของ OH^- กับ Zn^{2+} เมื่อผ่านกระบวนการแคลไซน์ H_2O และ CO_2 ที่เป็นองค์ประกอบของโครงข่ายเจลเกิดการระเหยหมดไป เกิดเป็น ZnO ขึ้น ทำให้ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ มีขนาดเล็กกว่า ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่ใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งแต่ 0 ถึง 1 ด้วย SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.6-3.7



รูปที่ 3.6 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.6 (a-e) พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน มีรูปทรงเป็นแผ่นนาโน เมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 1 พบว่าแผ่นนาโนมีความกว้างมากขึ้น เนื่องจากสารแคป $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ สามารถดูดซับที่ระนาบ (0001) ในแนวแกน c ได้ดี ทำให้เกิดการโตไปในระนาบปริซึม (prism planes)



รูปที่ 3.7 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.7 (a-e) พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน มีรูปทรงโค้งมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่น เนื่องจาก $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีลักษณะเป็นแผ่น การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดรูพรุนเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายขึ้นระหว่างผลึก ZnO เมื่อมีรูพรุนและพื้นที่ผิวมากทำให้แผ่น ZnO เกิดการเกาะตัวกันเป็นชั้นหลวม ๆ หลายชั้นเพื่อลดพลังงานที่ผิว เมื่ออัตราส่วนต่อโมล ของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 1 สารตัวอย่างมีขนาดใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มเกาะกันเป็นแผ่นมากขึ้น

สารแคป $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ส่งผลต่อขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ตัวตกตะกอน KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ โดย ZnO ที่เตรียมจากการใช้ตัวตกตะกอนทั้งสองชนิด มีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 1 เนื่องจาก $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ มีคุณสมบัติเป็นเบส เมื่อละลายน้ำสามารถแตกตัวให้ OH^- เพิ่มแก่ระบบ สำหรับระบบที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน OH^- ที่เพิ่มขึ้นจาก $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} มากขึ้น ทำให้สปีชีส์ที่จะโตเกิดขึ้นในระบบจำนวนมาก รวมตัวเกิดเป็นเป็นนิวเคลียสของ ZnO ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่ระบบที่ใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ปริมาณ OH^- ที่เพิ่มขึ้นจากสารแคปสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ Zn^{2+} และ CO_3^{2-} มากขึ้น เกิดเป็นซีโรเจล $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และสลายตัวเป็น ZnO เมื่อผ่านการแคลไซน์

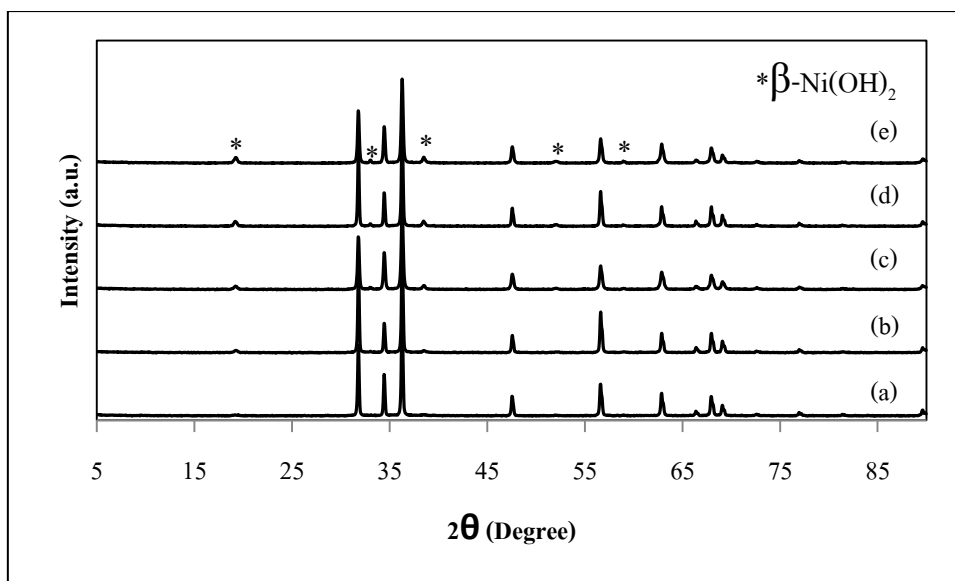
3.2.2 โครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานของซิงค์ออกไซด์เจือโลหะ (Metal-doped ZnO)

การเจือโลหะทรานซิชันในโครงสร้างของ ZnO มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติของ ZnO เนื่องจากสารเจือมีวาเลนซ์ใกล้เคียงกับ Zn^{2+} ทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะเข้าไปแทนที่ Zn^{2+} ใน ZnO ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติของ ZnO

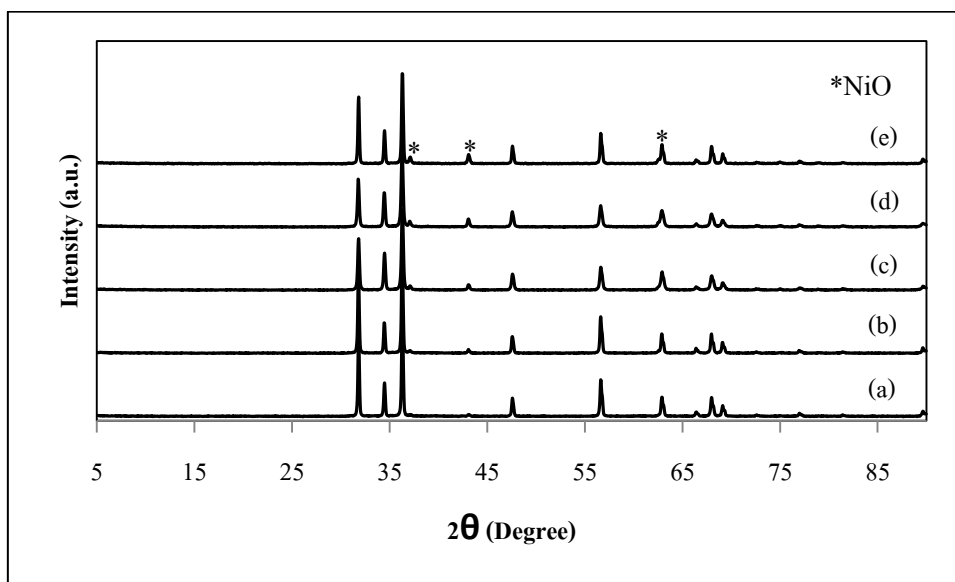
งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้าง ขนาดผลึก และลักษณะทางสัณฐานของ ZnO เจือนิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) เมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75

3.2.2.1 ผลของสารเจือนิกเกิลต่อโครงสร้างและสัณฐานของ ZnO

เมื่อใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO เจือนิกเกิล 2-10 mol% ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.8-3.9



รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%



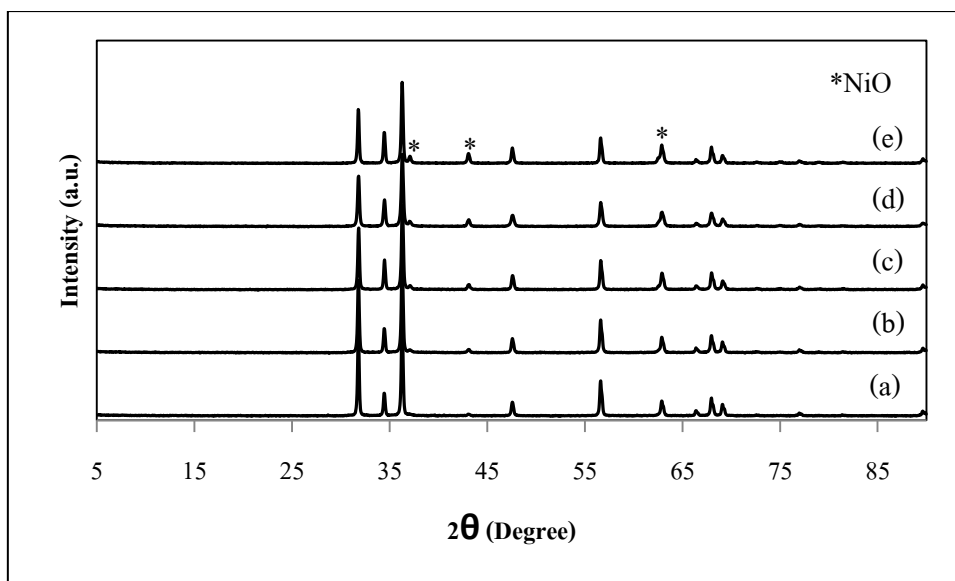
รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO เจื่อนิกเกิดปริมาณต่างกัน พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงพีคการเลี้ยวเบนหลักของ ZnO ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์ สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 นอกจากนี้ยังพบเฟสที่สองของ β -Ni(OH)₂ (Theophrasite) ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอล ในสารตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่มุม 2 θ เท่ากับ 19.261° 33.037° 38.486° 52.078° และ 59.004° สอดคล้องกับระนาบ (001) (100) (101) (102) และ (110) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 14-0117 (Zhao *et al.*, 2014 และ David *et al.*, 2016) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยความเข้มพีคของเฟส β -Ni(OH)₂ สูงขึ้น เมื่อปริมาณ นิกเกิดเพิ่มขึ้น

เมื่อนำสารตัวอย่างมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า สารตัวอย่างแสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ต่างจากสารตัวอย่างที่ไม่แคลไซน์ โดยแสดงพีคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์หลักของ ZnO ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวอร์ตไซต์และแสดงเฟสที่สองของ NiO ที่มีโครงสร้างคิวบิกแบบ FCC ที่มุม 2 θ เท่ากับ 37.106° 43.110° และ 62.893° สอดคล้องกับ ระนาบ (111) (200) และ (220) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 04-0835 (Qiao *et al.*, 2009)

การทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ไม่เพียงพอที่จะทำให้ Ni²⁺ แพร่เข้าไปในโครงสร้างของ ZnO ทำให้ Ni²⁺ ทำปฏิกิริยากับ OH⁻ บางส่วนในระบบ เกิดเฟสที่สอง ของ Ni(OH)₂ (รูปที่ 3.8) และการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ Ni(OH)₂ สลายตัว เกิดเป็นเฟสของ NiO (รูปที่ 3.9) ดังสมการที่ (3.17-3.19)





รูปที่ 3.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.10 สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและผ่านการแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส แสดงผลการเลี้ยวเบนหลักของ ZnO ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอนแบบเวอร์ตไซต์และแสดงเฟสที่สองของ NiO เช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและผ่านการแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส

กระบวนการสังเคราะห์ ZnO ที่ไม่เจือโลหะ โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน เกิดผ่านกระบวนการ Gelation ทำให้ได้เฟสของ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ต้องทำการแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดเฟสของ ZnO สมบูรณ์ ในการสังเคราะห์ ZnO เจือโลหะโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน จึงต้องเผาแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดเฟส ZnO สมบูรณ์ จึงส่งผลให้เกิดเฟสที่สองของ NiO ขึ้น

เมื่อคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซและขนาดผลึกของสารตัวอย่างจากสมการที่ (3.15-3.16) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกลปริมาณต่างกัน

ตัวตกตะกอน	Ni (mol%)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		<i>c/a</i>	D (nm)
		<i>a</i>	<i>c</i>		
KOH	0	3.250	5.206	1.602	46.75
	2	3.249	5.206	1.602	50.61
	4	3.248	5.205	1.603	47.48
	6	3.249	5.205	1.602	41.78
	8	3.249	5.205	1.602	50.62
	10	3.249	5.206	1.602	46.86
KOH (Calcined)	0	3.249	5.205	1.602	50.62
	2	3.246	5.203	1.603	41.89
	4	3.248	5.205	1.602	50.62
	6	3.247	5.202	1.602	41.49
	8	3.250	5.206	1.602	41.05
	10	3.247	5.202	1.602	44.11
CO(NH ₂) ₂	0	3.247	5.204	1.602	37.52
	2	3.249	5.206	1.602	46.02
	4	3.249	5.205	1.602	47.82
	6	3.247	5.203	1.602	41.49
	8	3.248	5.204	1.602	40.21
	10	3.249	5.205	1.602	44.25

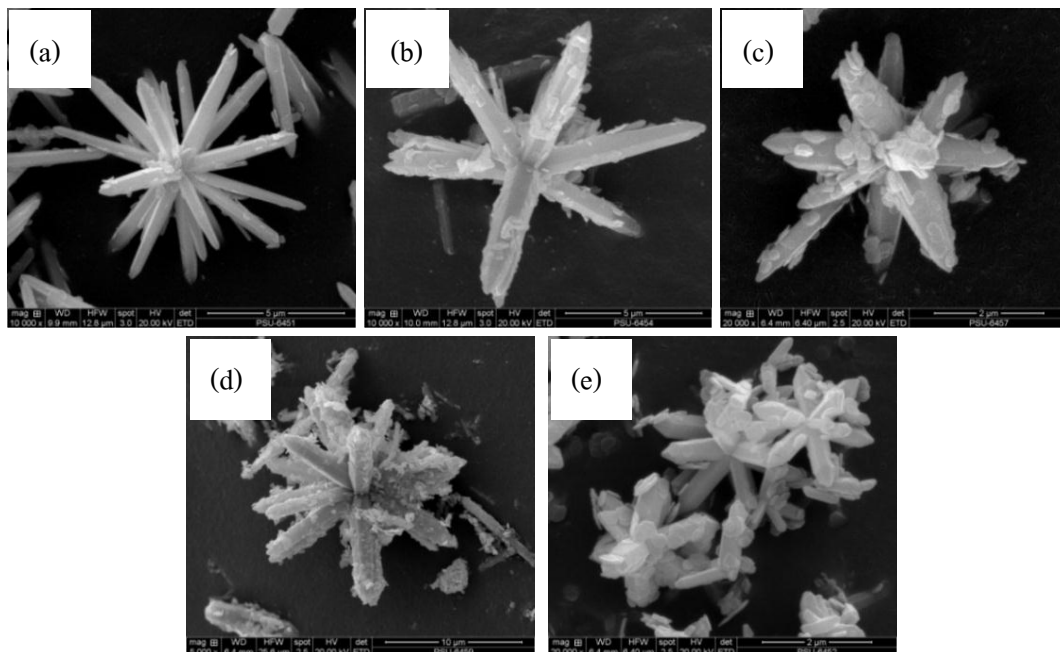
จากตารางที่ 3.2 พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงค่าคงที่แลตทิซใกล้เคียงกัน โดยสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน มีค่า *c/a* อยู่ในช่วง 1.602-1.603 และสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน มีค่า *c/a* เท่ากับ 1.602 ซึ่งใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซของ ZnOบริสุทธิ์ การเกิดเฟสที่สองของ β -Ni(OH)₂ (กรณีใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน) และ NiO (กรณีแคลไซน์) ประกอบกับพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่มีการเลื่อนไปจาก

ตำแหน่งเดิม เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ที่ไม่มีการเจือ Ni เป็นการยืนยันว่า Ni^{2+} ไม่สามารถเข้าแทนที่ตำแหน่งของ Zn^{2+} ได้ ทำให้ค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ไม่เปลี่ยนแปลง

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน พบว่า ขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนอยู่ในช่วง 41.78-51.62 นาโนเมตร โดยขนาดผลึกของ ZnO เจือ निकเกิลมีแนวโน้มโตกว่า ZnO บริสุทธิ์ ซึ่งอาจจะเนื่องจากเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ เกิดการเกาะกลุ่มกัน ทำให้แรงต้านการโตของเกรนลดลง ส่งผลให้ขนาดผลึกของ ZnO เจือ निकเกิลมีขนาดโตกว่า ZnO บริสุทธิ์

สารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ขนาดผลึกของ ZnO เจือ निकเกิลมีแนวโน้มเล็กลง เนื่องจาก निकเกิลบางส่วนสามารถเจือในโครงสร้าง ZnO และ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ สลายตัวให้ NiO ที่มีขนาดเล็กลง ทำให้เกิดปรากฏการณ์ซีเนอร์พินนิง (Zener pinning effect) ทำให้ขนาดผลึกของ ZnO เจือ निकเกิลในกรณีนี้มีขนาดเล็กลง ส่วนสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสนั้น พบว่าผลึก ZnO เจือ निकเกิลมีแนวโน้มโตกว่า ZnO บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับการเตรียมสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่ผ่านการแคลไซน์

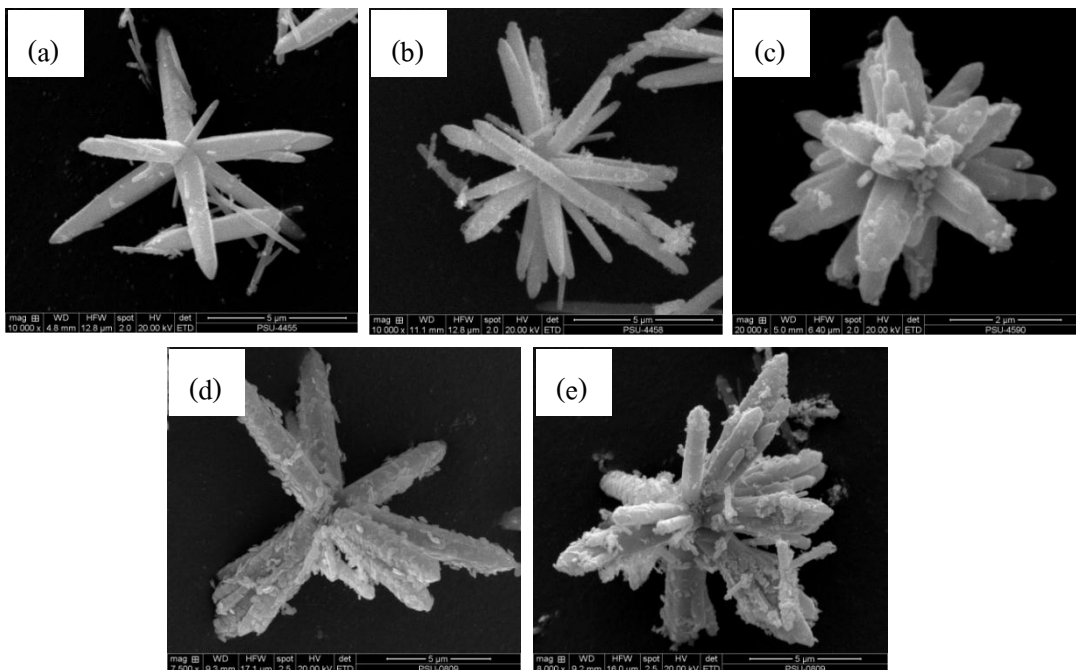
จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของ ZnO เจือ निकเกิลตั้งแต่ 2-10 mol% และใช้ตัวตกตะกอนต่างกันด้วย SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.11-3.13



รูปที่ 3.11 ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

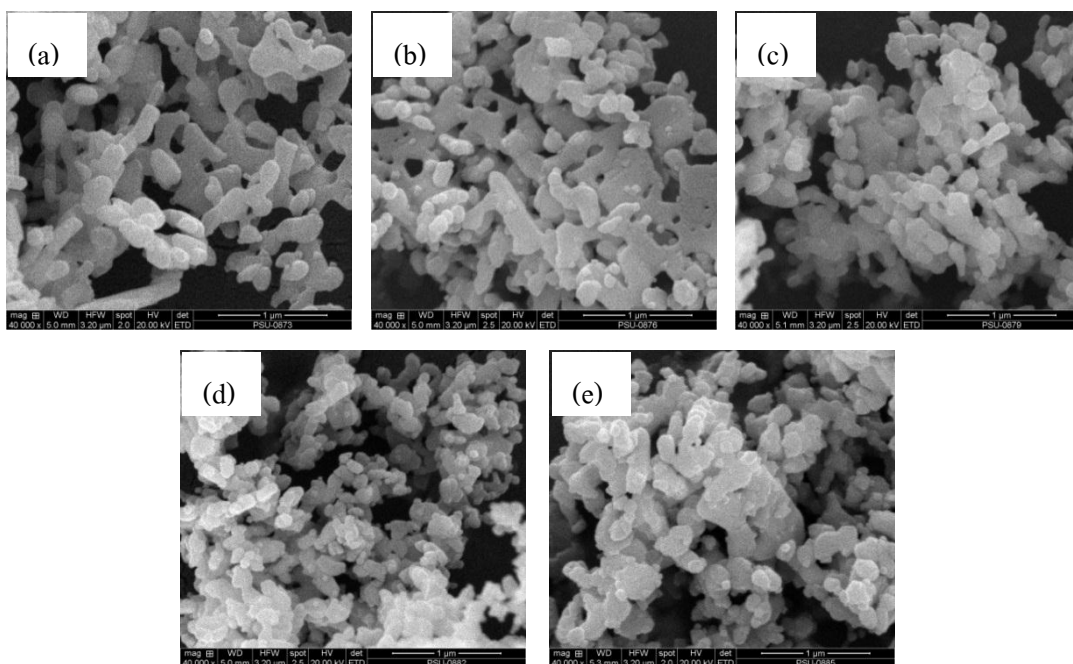
เมื่อพิจารณารูปที่ 3.11 (a-e) พบว่า ผง ZnO เจือปนิกเกิดมีรูปทรงเปลี่ยนไปจากผง ZnO บริสุทธิ์ โดยเปลี่ยนรูปทรงจากแผ่นนาโนหกเหลี่ยมเป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยมที่จับตัวกันหลายแท่งเป็นรูปทรงคล้ายดอกไม้ บริเวณพื้นผิวของผลึก ZnO มีเกล็ดขนาดเล็กซึ่งเป็นเฟสของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ เกาะอยู่ที่ผิวของผลึก ZnO โดยเกาะตัวกันเป็นเกล็ดที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือปนิกเพิ่มมากขึ้น

การโตของแผ่นนาโนหกเหลี่ยม ZnO (กรณีน ZnO บริสุทธิ์) เป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยม ZnO (กรณีน ZnO เจือปนิกเกิด) เกิดขึ้น เนื่องจาก $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPPO}_3$ ที่ใช้เป็นสารเคลือบ เมื่อแตกตัวในสารละลายอัลคาไลน์ให้กลุ่มเอมีน ($-\text{NH}_2$) ที่สามารถสูญเสียโปรตอนหนึ่งตัว เกิดเป็น $-\text{NH}^-$ ซึ่งสามารถดูดซับที่ระนาบ (0001) ของนิวเคลียส ZnO ที่มีประจุบวกเนื่องจากมี Zn^{2+} จำนวนมาก และยังสามารถดูดซับที่ระนาบ (0001) และ (1000) ของนิวเคลียส $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ที่มีประจุบวกเนื่องจากมี Ni^{2+} จำนวนมากเช่นกัน (Pongsaton *et al.*, 2011 และ Li *et al.*, 2013) ทำให้สารเคลือบไม่เพียงพอที่จะดูดซับที่ระนาบ (0001) ของนิวเคลียส ZnO ส่งผลให้ผลึก ZnO เกิดการโตไปในแนวแกน c จากแผ่นนาโน ZnO เป็นแท่งนาโน ZnO



รูปที่ 3.12 ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.12 (a-e) สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส พบว่า ผง ZnO ที่ผ่านการแคลไซน์ไม่มีการเปลี่ยนรูปร่าง โดยผง ZnO ที่เตรียมทุกเงื่อนไขมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ เมื่อผ่านการแคลไซน์พบว่า เกิดของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ที่เกาะบริเวณผิว ZnO สลายตัวเป็น NiO ที่มีขนาดเล็กและละเอียดกว่าเกิด $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ โดยผลึก NiO จับตัวเป็นกลุ่มก้อนหนาขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือปนิกเกิดเพิ่มขึ้น

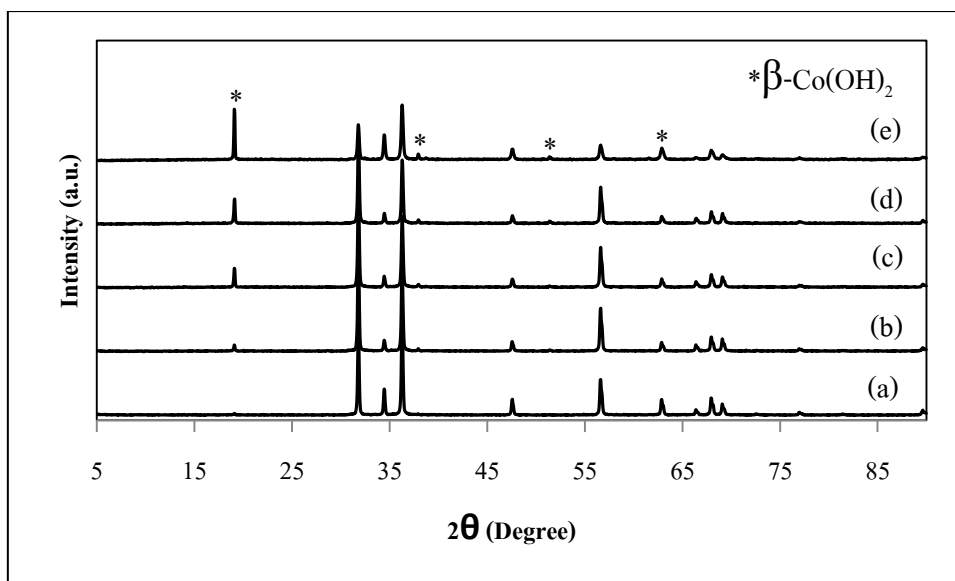


รูปที่ 3.13 ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.13 (a-e) ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า สารตัวอย่างมีรูปร่างทรงโค้งมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่นซ้อนกันหลวม ๆ การแคลไซน์ทำให้ CO_2 และ H_2O ในโมเลกุลของ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ และ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ระบายออกไป เกิดโครงข่ายรูพรุนขึ้นระหว่างผลึก ZnO เมื่ออัตราส่วนของสารเจือ Ni เพิ่มขึ้น รูพรุนที่มากขึ้นทำให้แผ่น ZnO แยกออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ และเกาะกันเป็นกลุ่มเพื่อลดพลังงานที่ผิว

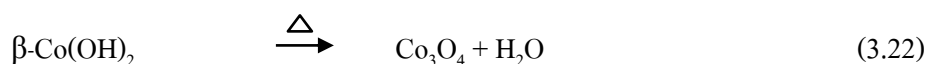
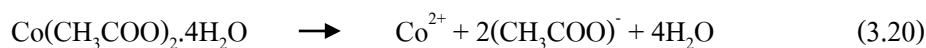
3.2.2.2 ผลของสารเจือโคบอลต์ต่อโครงสร้างและสัณฐานของ ZnO

เมื่อใช้เทคนิค XRD วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO เจือโคบอลต์ที่ปริมาณตั้งแต่ 2-10 mol% ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.14-3.15

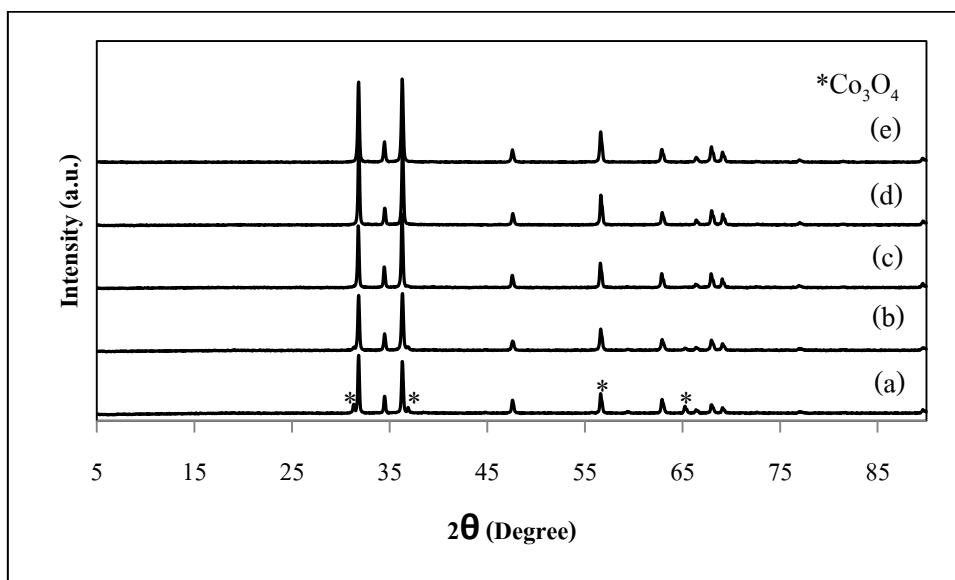


รูปที่ 3.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือด้วยโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.14 พบว่า ZnO เจือโคบอลต์ เมื่อตกตะกอนด้วย KOH แสดงเฟสผสมระหว่าง ZnO และ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ โดยเฟสหลัก ZnO มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 และเฟสที่สอง $\beta\text{-Co(OH)}_2$ มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลรูไคต์ ที่มุม 2θ เท่ากับ 19.1° 37.9° 51.4° และ 61.6° สอดคล้องกับระนาบ (001) (011) (012) และ (111) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 74-1057 (Xue-Ping *et al.*, 2009) การทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลไม่สามารถทำให้ Co^{2+} แพร่เข้าไปแทนที่ในช่องว่างของ Zn^{2+} ได้ Co^{2+} จึงรวมตัวกับ OH^- ในระบบ และตกตะกอนเป็น $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ตามสมการที่ (3.20-3.21) (Vaezi and Kandjani, 2014)



งานวิจัยนี้ไม่พบเฟส α -Co(OH)₂ เนื่องจาก α -Co(OH)₂ เป็นเฟสที่มีความกึ่งเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ จึงมักเปลี่ยนเป็นเฟส β -Co(OH)₂ ที่มีความเสถียรมากกว่าในระหว่างการสังเคราะห์ (Zhang *et al.*, 2000)



รูปที่ 3.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO เจือโคบอลต์ โดยใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงเฟสหลักของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอรัคไซต์ สอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 ZnO เจือโคบอลต์แสดงเฟสที่สองของ Co₃O₄ ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกสปินเนล ที่มุม 2θ เท่ากับ 31.3° 36.9° 59.4° และ 65.3° สอดคล้องกับระนาบ (220) (311) (511) และ (440) ตามลำดับ และสอดคล้องกับ JCPDS หมายเลข 80-1541 (Jie-Zhu *et al.*, 2006)

การเผาแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้ O₂ ในบรรยากาศเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ β -Co(OH)₂ ทำให้ Co²⁺ ถูกออกซิไดซ์เป็น Co³⁺ และ H₂O ซึ่งระเหยออกไประหว่างการเผาแคลไซน์ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก β -Co(OH)₂ เป็น Co₃O₄ ดังสมการที่ (3.22) ค่าคงที่แลตทิซและขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ขนาดผลึก (D) และค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือโคบอลต์ที่ต่างกัน

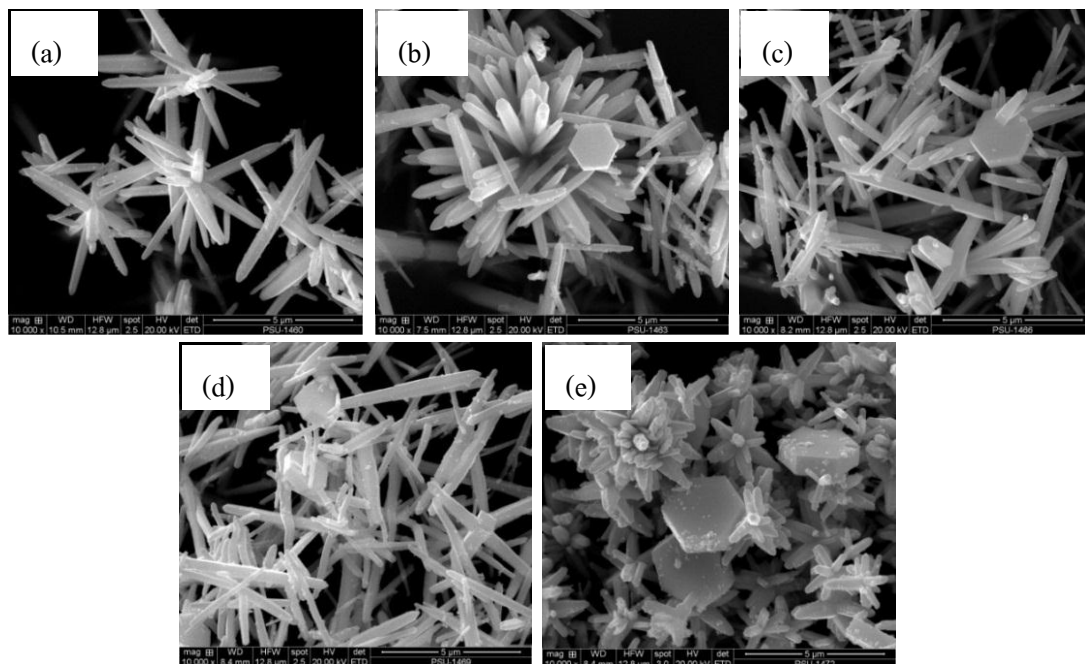
ตัวตกตะกอน	Co (mol%)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			D (nm)
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
KOH	0	3.250	5.206	1.602	45.30
	2	3.249	5.206	1.602	53.73
	4	3.249	5.205	1.602	57.75
	6	3.248	5.205	1.602	54.55
	8	3.248	5.203	1.602	54.32
	10	3.250	5.206	1.602	42.56
CO(NH ₂) ₂	0	3.247	5.204	1.602	37.24
	2	3.247	5.204	1.602	44.56
	4	3.245	5.198	1.602	48.83
	6	3.250	5.205	1.602	50.67
	8	3.247	5.201	1.602	42.82
	10	3.247	5.201	1.602	43.49

จากตารางที่ 3.3 พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงค่าคงที่แลตทิซใกล้เคียงกัน โดยสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH และ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน มีค่า *a* อยู่ในช่วง 3.248-3.250 Å ค่า *c* อยู่ในช่วง 5.203 Å-5.206 Å และค่า *c/a* เท่ากับ 1.602 ซึ่งเท่ากับค่า *c/a* ของ ZnO มาตรฐานจาก JCPDS หมายเลข 36-1451 ซึ่งมีค่า *c/a* เท่ากับ 1.602 แสดงให้เห็นว่า การเจือ Co ในโครงสร้าง ZnO ไม่ทำให้ค่าคงที่แลตทิซของ ZnO เปลี่ยนแปลง เนื่องจากโคบอลต์ไอออนไม่สามารถเข้าแทนที่ตำแหน่งช่องว่างของซิงค์ได้ จึงทำปฏิกิริยากับ OH⁻ เกิดเป็นเฟส β-Co(OH)₂

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน พบว่า สารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือ ZnO เจือโคบอลต์ ขนาดผลึกมีแนวโน้มโตขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO บริสุทธิ์ เนื่องจากเฟสที่สองของ β-Co(OH)₂ เกิดการเกาะกลุ่มกัน ทำให้แรงต้านการโตของเกรนลดลง ส่งผลให้ขนาดผลึกของ ZnO เจือโคบอลต์มีขนาดโตกว่า ZnO บริสุทธิ์ ส่วนสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอน และเผาแคล-

ไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าผลึก ZnO เจือโคบอลต์มีแนวโน้มนำโดกว่า ZnO บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับการเตรียมสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกันและปริมาณโคบอลต์เปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 2-10 mol% ด้วย SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.16-3.17

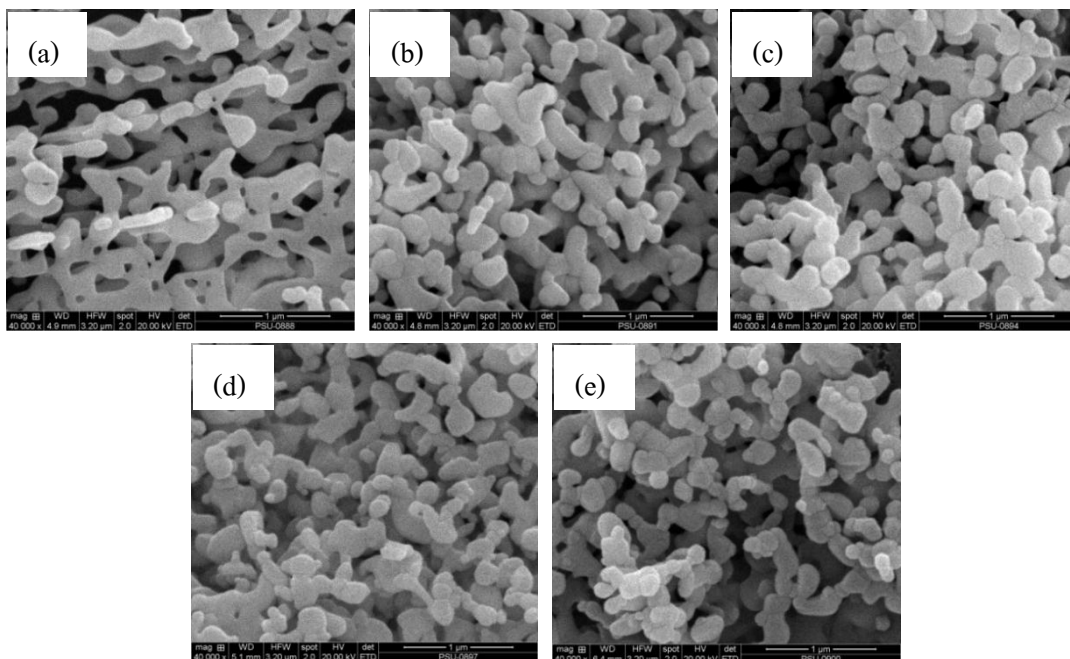


รูปที่ 3.16 ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.16 (a-e) ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน พบว่า พง ZnO เจือโคบอลต์มีรูปร่างเปลี่ยนไปจากแผ่นนาโนหกเหลี่ยม (กรณี ZnO บริสุทธิ์) เป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยมที่เกาะกันหลายแท่งเป็นรูปทรงคล้ายดอกไม้ เนื่องจาก $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ส่วนหนึ่งสามารถดูดซับกับนิวเคลียสของ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ทำให้มีสารเคลือบดูดซับระนาบ (0001) ของนิวเคลียส ZnO ไม่เพียงพอ ส่งผลให้ ZnO เกิดการโตตามระนาบ (0001) เป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยม เช่นเดียวกับกรณีของสารตัวอย่างที่เจือนิกเกิล

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.16 จะเห็นได้ว่า ขนาดของแท่งนาโน ZnO เล็กลง การเกาะกลุ่มของแท่งนาโน ZnO ลดลงเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณโคบอลต์เท่ากับ 10 mol% แท่งนาโน ZnO มีขนาดเล็กที่สุด กระจุกตัวเป็นกลุ่มแน่นและส่วนปลายเว้าแหว่งไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ ที่

ปริมาณโคบอลต์ตั้งแต่ 4-10 mol% ยังพบแผ่นนาโนหกเหลี่ยมของเฟสบริสุทธิ์ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ซึ่งมีลักษณะเป็นชั้นของแผ่นหกเหลี่ยมที่เกิดจากโคบอลต์ไอออนทำพันธะกับไอออนของ OH^- จำนวน 6 พันธะ (Li *et al.*, 2013) โดยขนาดของแผ่นนาโนหกเหลี่ยมโตขึ้นเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.17 ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 2 mol% (b) 4 mol% (c) 6 mol% (d) 8 mol% และ (e) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.17 (a-e) ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า สารตัวอย่างมีรูปทรงโค้งมนเชื่อมต่อกันและมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น การแคลไซน์ทำให้เกิดโครงข่ายรูพรุนขึ้นระหว่างผอง ZnO เนื่องจากการระเหยของโมเลกุล CO_2 และ H_2O

3.3 สมบัติทางแสง

เทคนิค Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) ถูกใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดูดกลืนและสะท้อนแสงของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน BaSO_4 โดยอาศัยทฤษฎีของ Schuster-Kubelka Munk (SKM) ที่กล่าวถึงการสะท้อนแสงของสารตัวอย่างที่มีพื้นผิวไม่เรียบ สารตัวอย่างที่มีลักษณะทางสัณฐานต่างกันจึงมีพฤติกรรมการดูดกลืนและสะท้อนแสงต่างกันด้วย

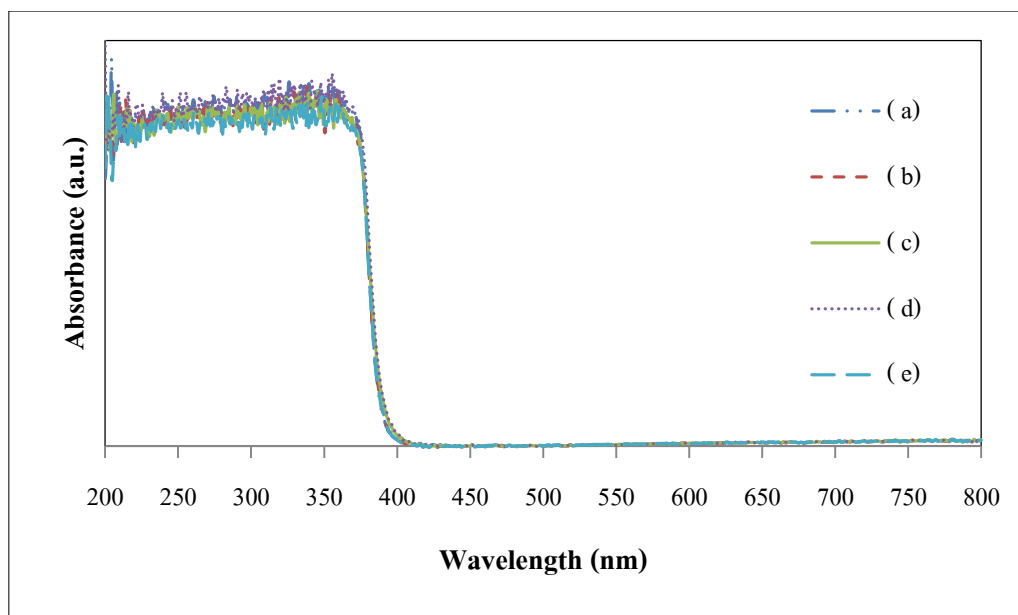
งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดช่องว่างพลังงานและตำหนิในโครงสร้างกับสมบัติต่าง ๆ

3.3.1 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

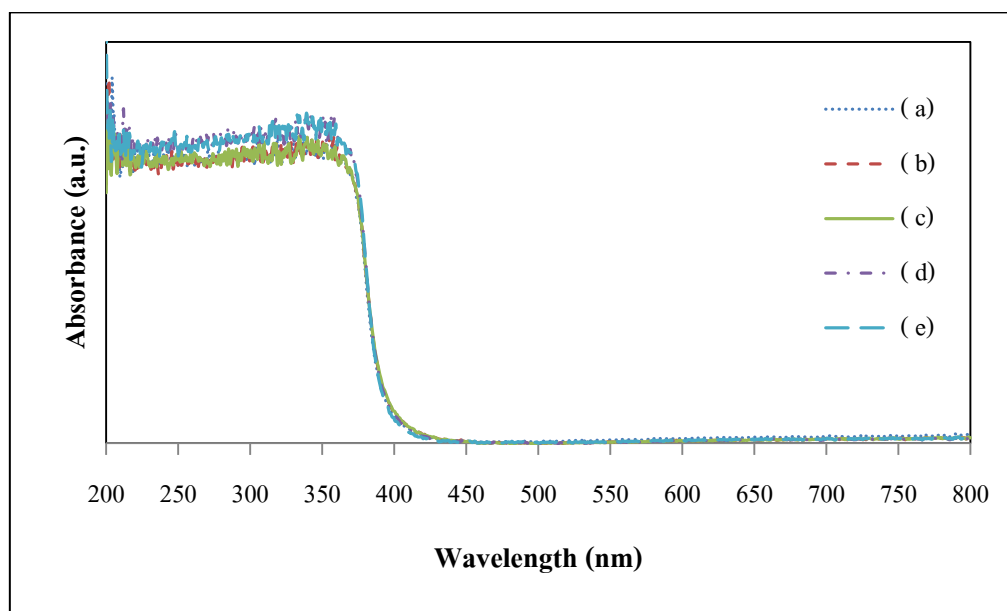
งานวิจัยนี้ ใช้เทคนิค DRS วิเคราะห์สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งแต่ 0 ถึง 1 เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางแสง ขนาดช่องว่างพลังงานและปริมาณตำหนิของสารตัวอย่าง

3.3.1.1 พฤติกรรมทางแสงของสารตัวอย่าง ZnO

จากการศึกษาพฤติกรรมทางแสงของสารตัวอย่างที่ใช้อัตราส่วนสารแคปตั้งแต่ 0 ถึง 1 ด้วยเทคนิค DRS ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 3.18-3.19



รูปที่ 3.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



รูปที่ 3.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 3.18-3.19 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนแสดงขอบการดูดกลืนแสง (absorption edge) ในช่วงแสงยูวีที่ 400 นาโนเมตร ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนแสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ 420 นาโนเมตร เมื่อนำข้อมูลนี้มาคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ T_{auc} ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในสมการที่ (3.26-3.28) (Said *et al.*, 2014) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.20-3.21

$$(\alpha h\nu)^2 = C (h\nu - E_g) \quad (3.26)$$

เมื่อ	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)
	ν	คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ
	C	คือ ค่าคงที่
	E_g	คือ ค่าช่องว่างพลังงาน
	α	คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่หาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการต่อไปนี

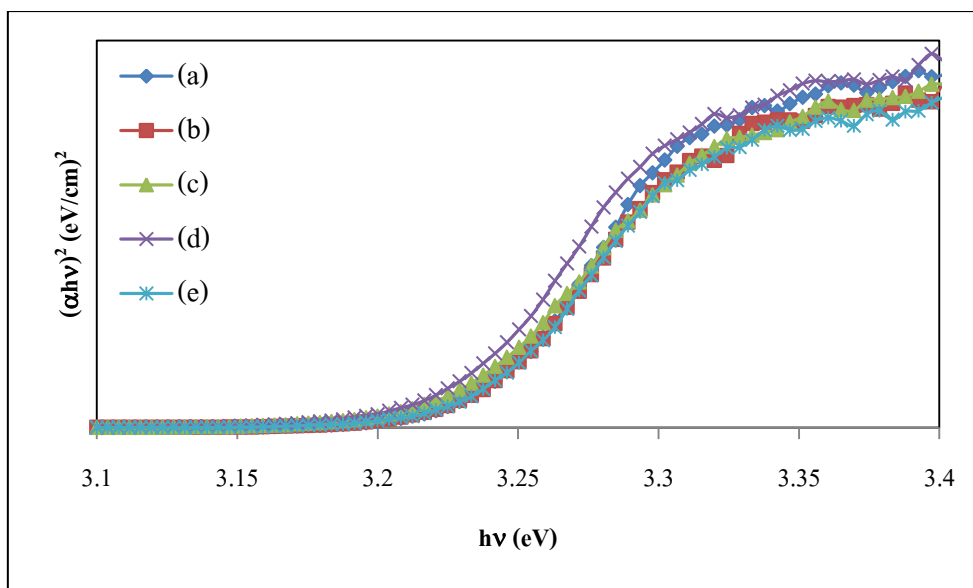
$$\alpha = \frac{A}{t} \quad (3.27)$$

เมื่อ	A	คือ ค่าการดูดกลืนแสง
	t	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

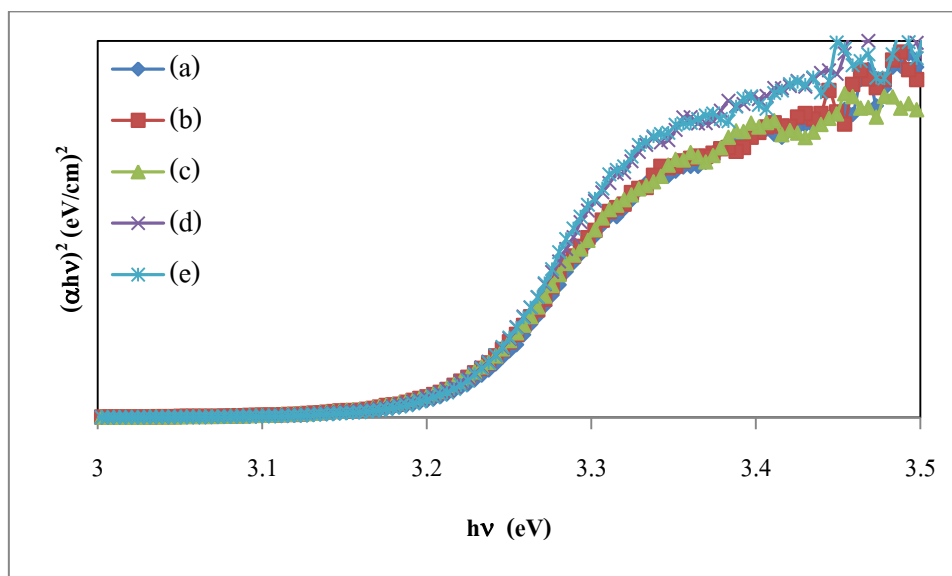
พลังงานของโฟตอนหาได้จากสมการต่อไปนี

$$E = h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.28)$$

เมื่อ	λ	คือ ความยาวคลื่นที่วัดการดูดกลืนแสง (นาโนเมตร)
-------	-----------	--



รูปที่ 3.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



รูปที่ 3.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล ของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

จากกราฟในรูปที่ 3.20-3.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ hv ของ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ตัวตกตะกอน KOH และ $CO(NH_2)_2$ ที่อัตราส่วนต่อโมลของ PEO_{19} -b- PPO_3 ต่อ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ตั้งแต่ 0 ถึง 1 สามารถคำนวณหา E_U ของสารตัวอย่างได้จากการลากเส้นตรงผ่านแกน x ไปตามความชันของกราฟ

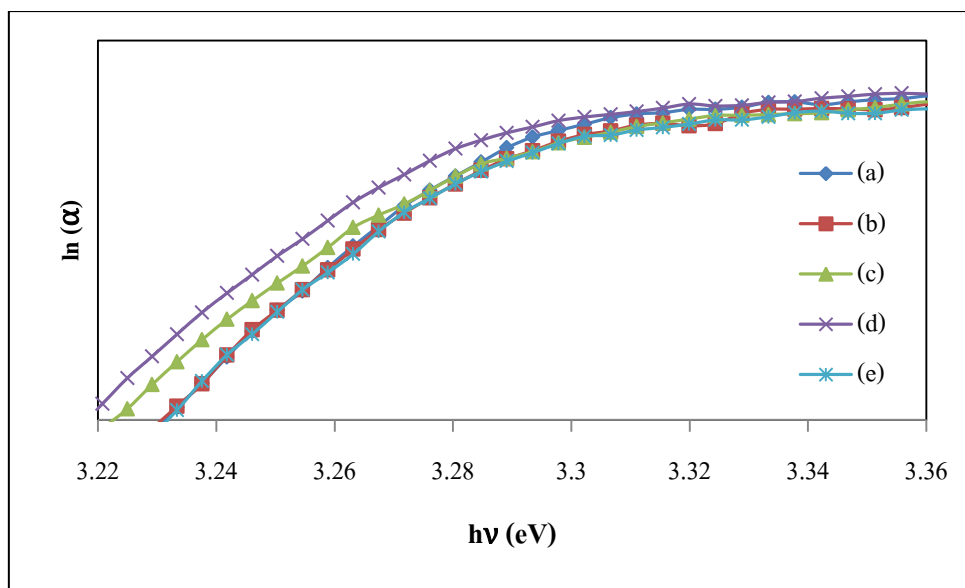
อิทธิพลของขนาดควอนตัมส่งผลต่อสมบัติทางแสงของสารตัวอย่าง เมื่อขนาดผลึกเล็กลงในระดับนาโนเมตร ทำให้ระดับชั้นพลังงานแยกตัว ทำให้ E_g กว้างขึ้น นอกจากอิทธิพลของขนาดควอนตัมแล้ว คำหนิ (Defects) ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างทำให้เกิด Band tailing หรือ Urbach energy (E_U) ซึ่งเป็นระดับพลังงานของคำหนิขึ้นระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ส่งผลต่อค่า E_g โดยสามารถคำนวณค่า E_U ได้จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (3.29-3.30) (Said *et al.*, 2014)

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv-E_g}{E_U}\right) \quad (3.29)$$

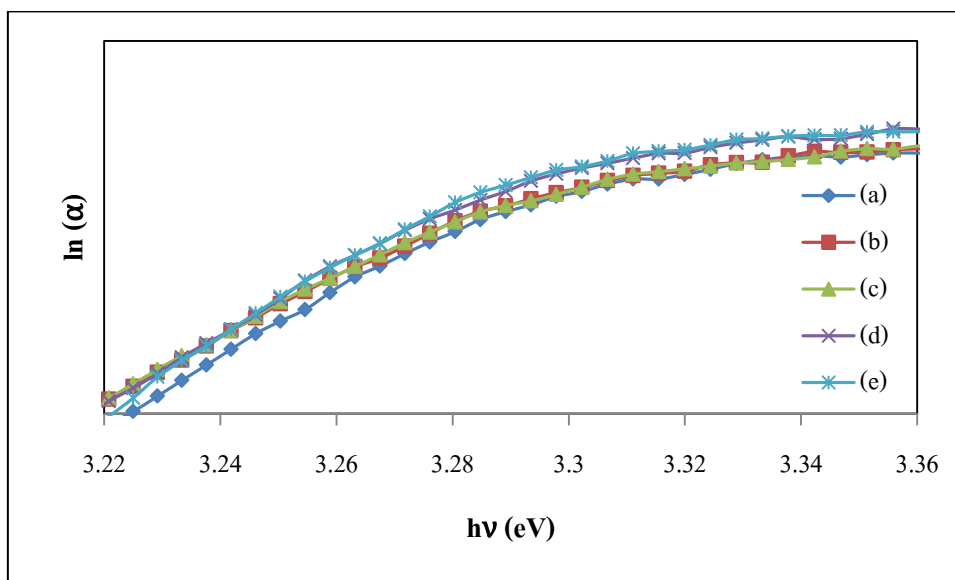
$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv-E_g}{E_U} \quad (3.30)$$

เมื่อ	α_0	คือ	ค่าคงที่
	E_U	คือ	Urbach energy

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ hv จะได้กราฟความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 3.22-3.23



รูปที่ 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

จากกราฟในรูปที่ 3.22-3.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ $h\nu$ ของ ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอน KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งแต่ 0 ถึง 1 สามารถหาค่า E_U ของสารตัวอย่างได้จากส่วนกลับของความชันของกราฟ ค่า E_g และ E_U ที่ได้แสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ช่องว่างพลังงาน (E_g) และ band tail energy (E_U) ของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (R) และตัวตกตะกอนต่างกัน

ตัวตกตะกอน	R	E_g (eV)	E_U (eV)
KOH	0	3.238	0.047
	0.25	3.234	0.052
	0.50	3.226	0.061
	0.75	3.222	0.063
	1	3.235	0.050
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0	3.226	0.076
	0.25	3.222	0.080
	0.50	3.216	0.086
	0.75	3.220	0.084
	1	3.229	0.070

จากตารางที่ 3.4 เมื่อเปรียบเทียบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของ ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอน KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ต่างกัน พบว่า E_g ของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ตัวตกตะกอน KOH แคบลง (red shift) จาก 3.238 เป็น 3.222 eV เมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.75 ในขณะที่ E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.047 eV เป็น 0.063 eV หลังจากนั้น E_g ของสารตัวอย่างกว้างขึ้นเป็น 3.235 eV และ E_U ลดลงเป็น 0.050 eV เมื่ออัตราส่วน $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 1

ปริมาณตำหนิในโครงสร้างสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ส่งผลให้เกิดระดับพลังงานของตำหนิ (E_U) หรือ Band tailing ขึ้นระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำ ดังนั้น เมื่ออิเล็กตรอนในชั้นวาเลนซ์ได้รับพลังงาน จึงเกิดการทรานซิชันจากแถบวาเลนซ์ไปยัง band tail ของ

คำนิยามการทรานซิชันจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ ส่งผลให้ช่องว่างพลังงาน (E_g) ของสารตัวอย่างลดลง

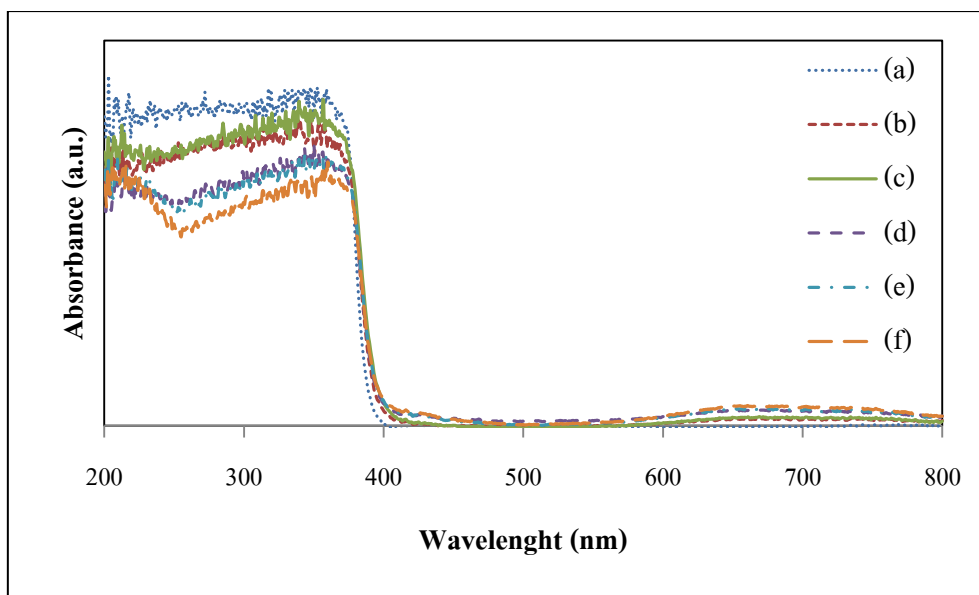
ในขณะที่ E_g ของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ตัวตกตะกอน $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน โดย E_g ของสารตัวอย่างลดลงจาก 3.336 เป็น 3.216 eV และ E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.076 eV เป็น 0.086 eV เมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มจาก 0 ถึง 0.5 หลังจากนั้น E_U ลดลงเป็น 0.084 eV และ 0.070 eV และ E_g กว้างขึ้นเป็น 3.220 eV และ 3.229 eV เมื่ออัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มเป็น 0.75 และ 1 ตามลำดับ สามารถอธิบายปรากฏการณ์นี้ด้วยเหตุผลเดียวกับสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอน KOH

3.3.2 ซิงค์ออกไซด์เจือโลหะ (Metal doped ZnO)

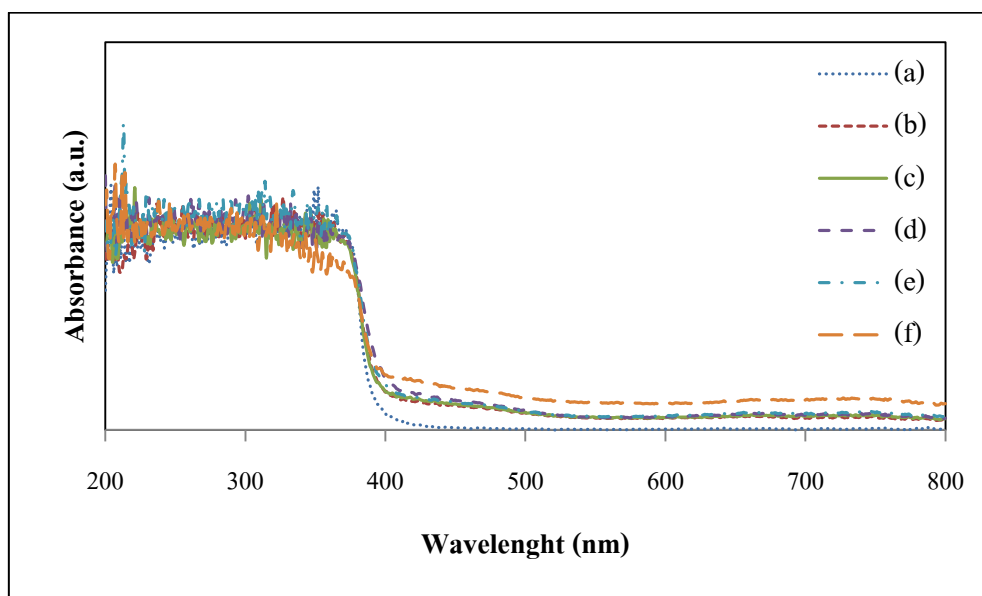
งานวิจัยนี้ ศึกษาพฤติกรรมทางแสง ขนาดช่องว่างพลังงานและปริมาณคำหนิของ ZnO เจือ นิกเกิลและโคบอลต์ปริมาณตั้งแต่ 2-10 mol% ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 โดยใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน

3.3.2.1 พฤติกรรมทางแสงของ ZnO เจือนิกเกิล

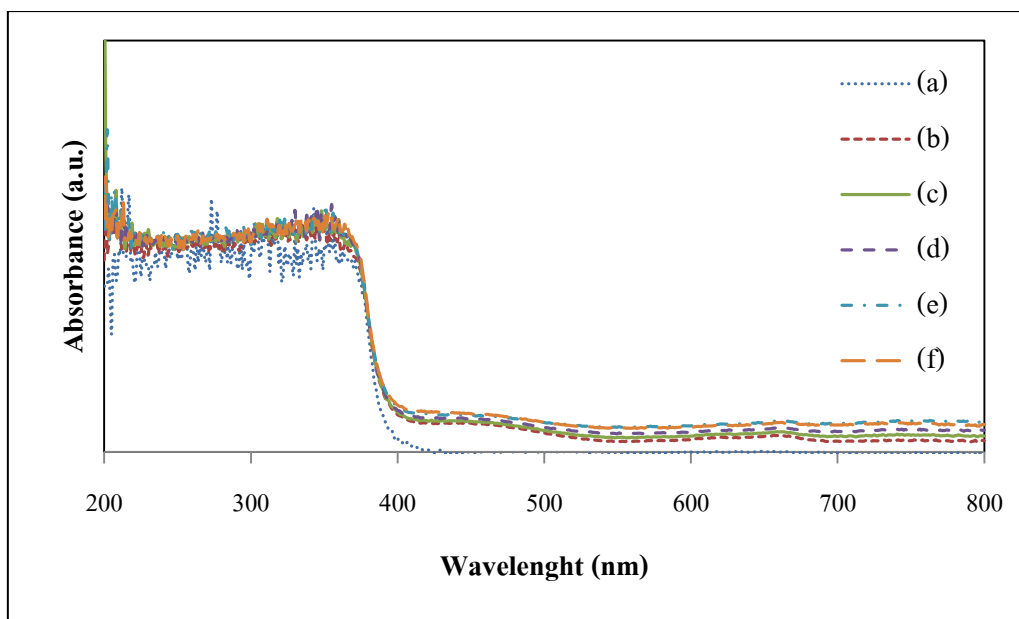
จากการศึกษาพฤติกรรมทางแสงของ ZnO เจือนิกเกิลปริมาณตั้งแต่ 0-10 mol% ด้วยเทคนิค DRS ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.24-3.26



รูปที่ 3.24 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและ แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและ แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 3.24-3.26 พบว่า ZnO เจือปนทุกเงื่อนไขแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงทั้งในช่วงแสงยูวีและแสงขาวเล็กน้อย ในขณะที่ ZnO บริสุทธิ์แสดงสเปกตรัมดูดกลืนแสงเพียงช่วงแสงยูวีและแสดงขอบเขตการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณสารเจือปนเพิ่มขึ้น สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่ผ่านการแคลไซน์ ดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้น้อยลงอย่างชัดเจน ซึ่งเกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพทาง photoelectrochemical โดยประสิทธิภาพนี้กำหนดโดยประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวแสง (light harvesting) และการแยกกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง (separation of photo-generated electron-hole pairs) หรือเอ็กซิตอน (exciton) ในงานวิจัยนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO บริสุทธิ์ ZnO เจือปนไม่สามารถดูดกลืนแสงเพื่อสร้างคู่อิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มได้มากกว่า ZnO บริสุทธิ์ แต่การเจือปนทำให้โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ ZnO สามารถแยกคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้ดีขึ้น (Feng *et al.*, 2014)

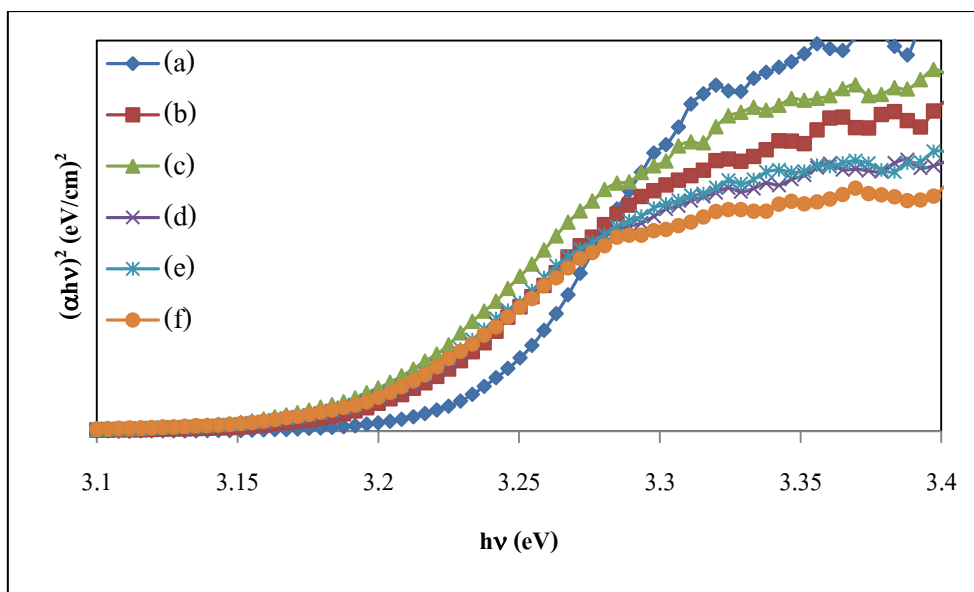
สารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.24) แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวี (200-400 นาโนเมตร) เป็นพฤติกรรมดูดกลืนแสงแบบ intrinsic ของ ZnO ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดช่องว่างพลังงานที่อยู่ในช่วง 3.2-3.3 eV และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสง

ขาว (400-800 นาโนเมตร) เกิดขึ้นเนื่องจากเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ และการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 600-800 นาโนเมตร เป็นการทรานซิชันระหว่างออร์บิทัล d-d ของ Ni^{2+} และการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 450 นาโนเมตร เป็นการเคลื่อนที่แบบ interfacial charge transfer (IFCT) โดยตรงจากแถบวาเลนซ์ของ ZnO ไปยัง Ni^{2+} จะเห็นได้ว่า ขอบเขตการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวี ZnO เจื่อนิกเกิดไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส มีพลังงานไม่เพียงพอที่จะทำให้เฟส $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ที่เกิดขึ้นเข้าไปในแลตทิซของ ZnO จึงเกาะอยู่เพียงที่ผิวหน้าของ ZnO เท่านั้น (Cai *et al.*, 2014)

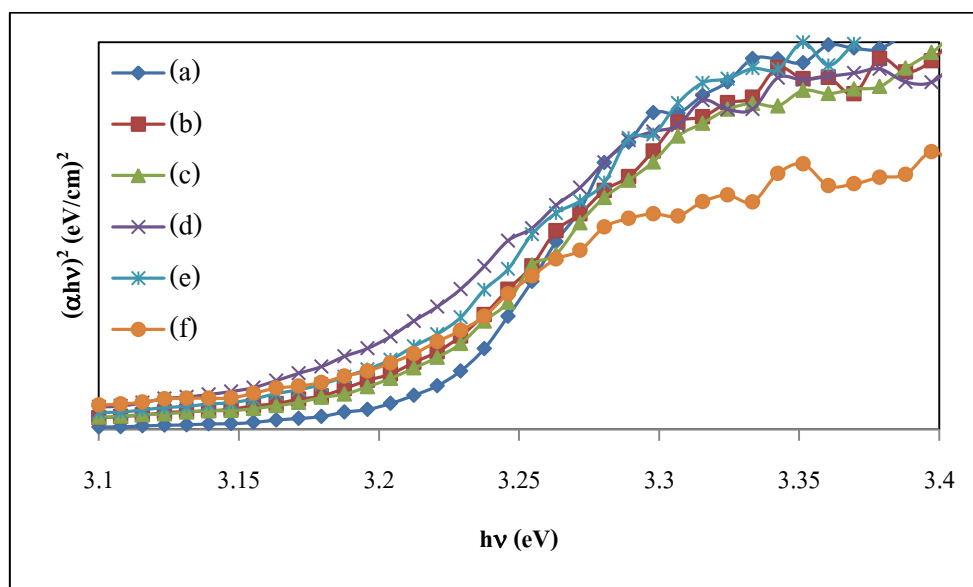
สารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ (รูปที่ 3.25-3.26) แสดงพฤติกรรมดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีเช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่เผาแคลไซน์ การเผาแคลไซน์ทำให้ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ สลายตัวเป็น NiO ทำให้เกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ NiO ในช่วงแสงขาว ที่ความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร โดยแสดงการดูดกลืนสูงสุดในช่วงแสงขาวที่ 720 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการทรานซิชันในแถบ 3d ของ Ni^{2+} ในสนามผลึกโครงสร้างคิวบิกของ NiO (Zhang *et al.*, 2010) นอกจากนี้ การเผาแคลไซน์ยังทำให้นิกเกิลไอออนบางส่วนเข้าแทนที่ตำแหน่งช่องว่างของ Zn^{2+} ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัล sp-d ของอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ของ ZnO และอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของ Ni^{2+} ส่งผลให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางแสงขาวเล็กน้อย (Guruvammal *et al.*, 2016)

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน ได้ผลดังนี้ $\text{KOH} > \text{KOH-Calcined} > \text{CO(NH}_2)_2\text{-Calcined}$ และความสามารถในการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวของสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน ได้ดังนี้ $\text{KOH-Calcined} > \text{CO(NH}_2)_2\text{-Calcined} > \text{KOH}$

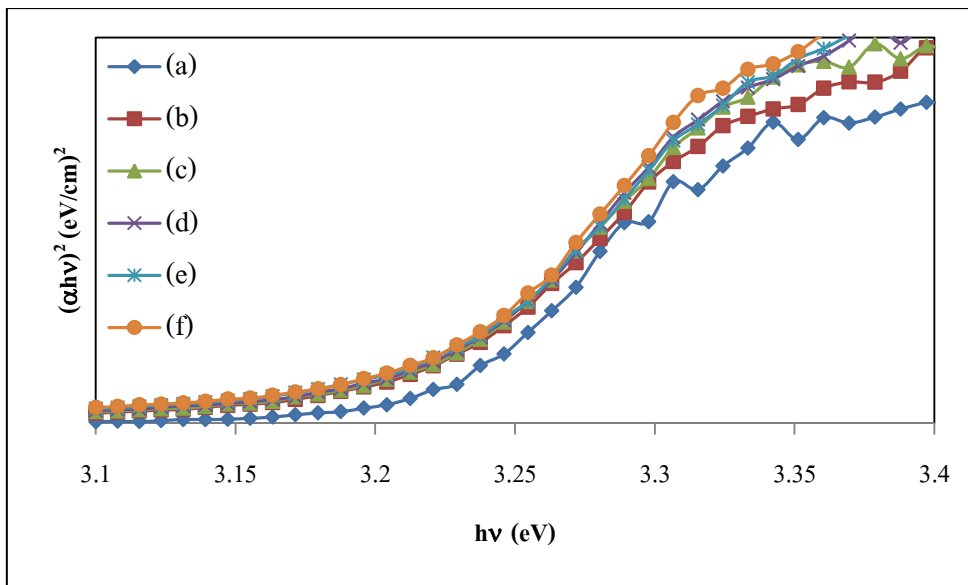
เมื่อคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ T_{auc} ดังแสดงในสมการที่ (3.26-3.28) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.27-3.29



รูปที่ 3.27 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

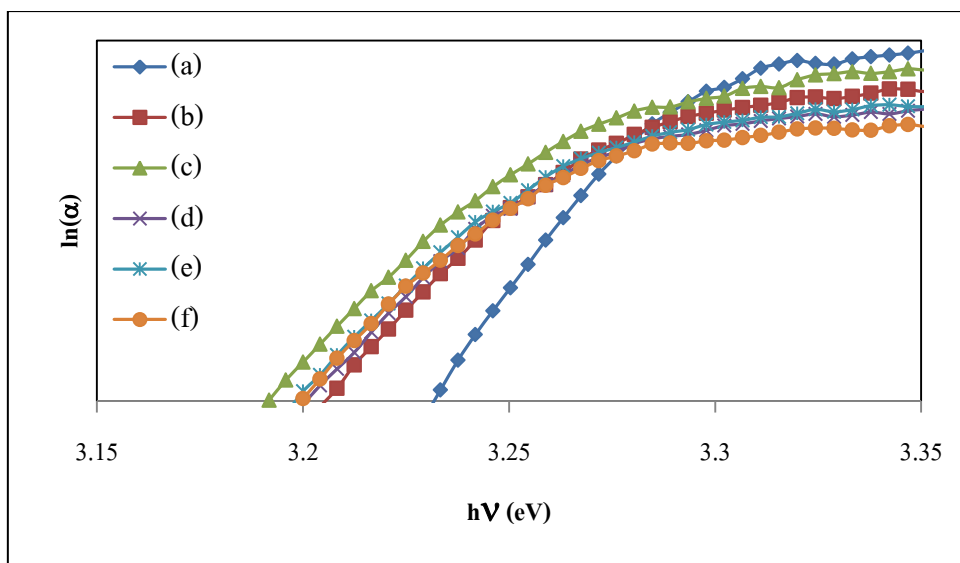


รูปที่ 3.28 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

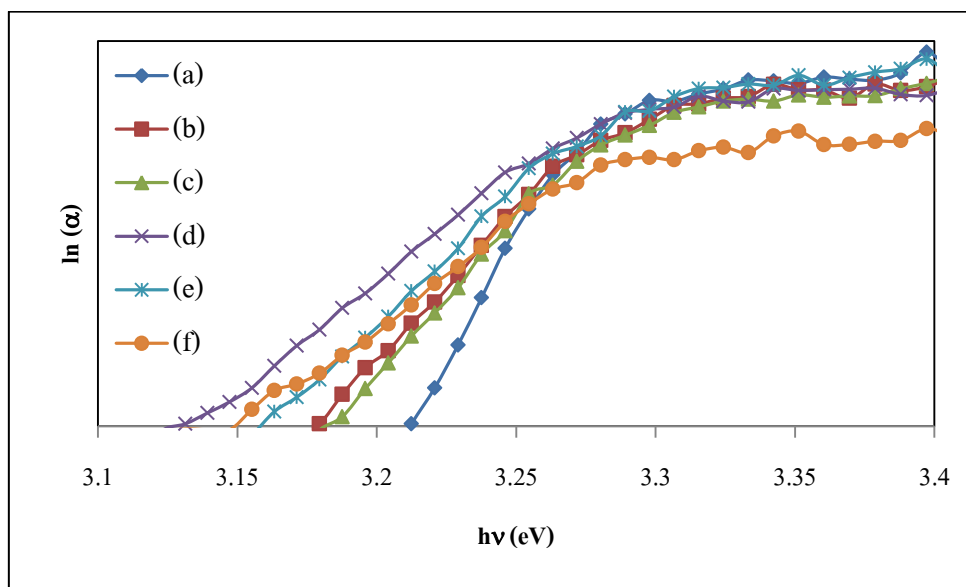


รูปที่ 3.29 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ hv ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตกตะกอนและเจือปนิกเกิด ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

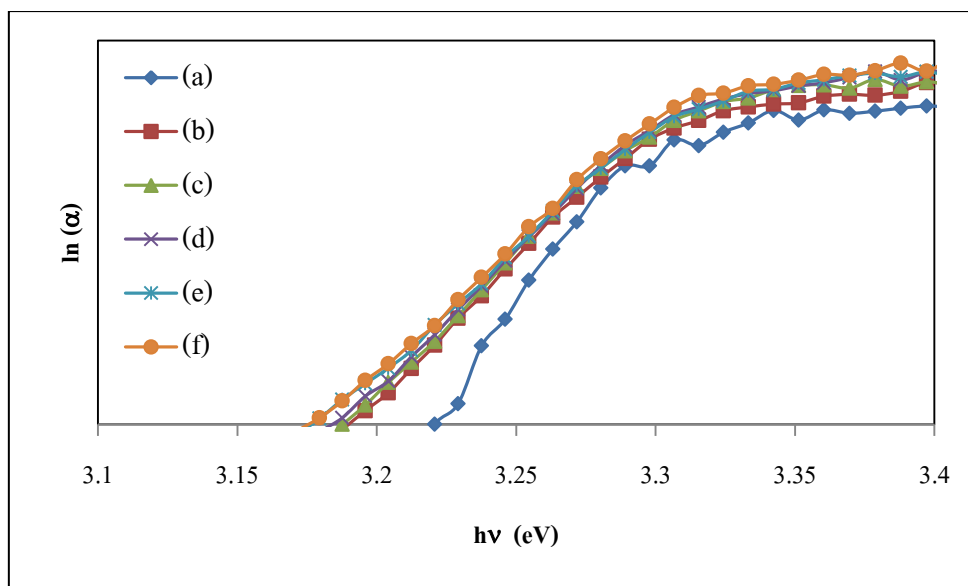
จากกราฟในรูปที่ 3.27-3.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ hv ของ ZnO เจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ และใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน สามารถคำนวณหา E_g ของสารตัวอย่างโดยลากเส้นตรงผ่านแกน x ไปตามความชันของกราฟ ค่า E_g ที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.5



รูปที่ 3.30 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.31 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.32 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจอนิกเกิด ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (3.29-3.30) เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ จะได้ กราฟความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 3.30-3.32 สามารถคำนวณหา E_g ของสารตัวอย่างได้จากส่วน กลับของความชันของกราฟ ค่า E_g ที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ช่องว่างพลังงาน (E_g) และระดับพลังงานของตำหนิ (E_U) ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือปนิกเกิดต่างกัน

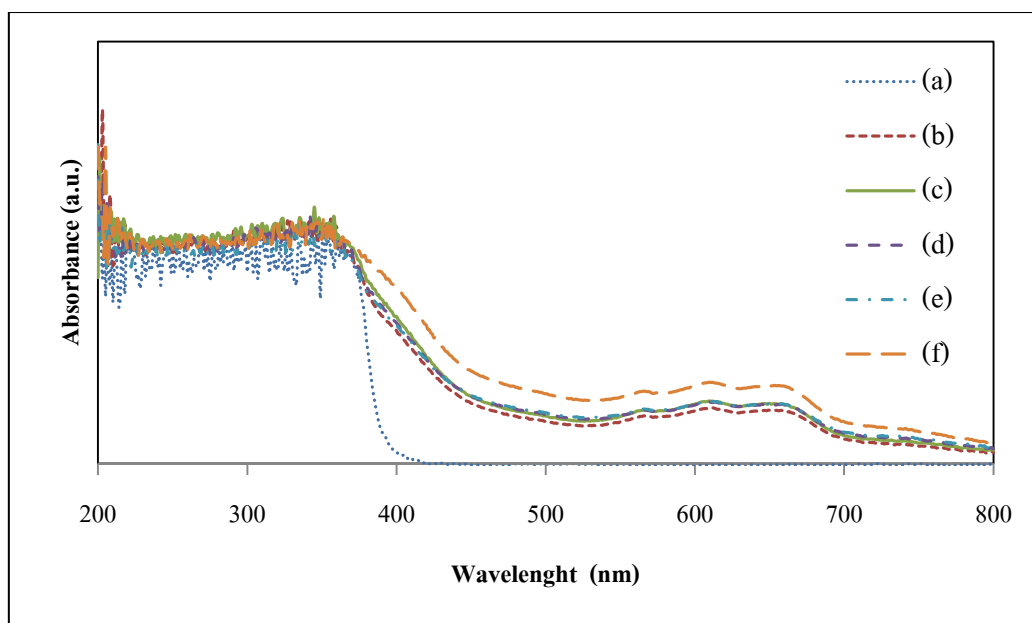
ตัวตกตะกอน	Ni (mol%)	E_g (eV)	E_U (eV)
KOH	0	3.222	0.063
	2	3.200	0.098
	4	3.198	0.117
	6	3.187	0.118
	8	3.187	0.121
	10	3.183	0.123
KOH (Calcined)	0	3.219	0.062
	2	3.193	0.099
	4	3.180	0.097
	6	3.184	0.151
	8	3.167	0.113
	10	3.167	0.137
CO(NH ₂) ₂	0	3.220	0.084
	2	3.215	0.107
	4	3.213	0.108
	6	3.220	0.106
	8	3.220	0.106
	10	3.221	0.105

จากตารางที่ 3.5 เมื่อเปรียบเทียบ E_g ของสารตัวอย่างเจือปนิกเกิดและใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน พบว่า E_g ของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ทั้งกรณีที่ผ่านมาและไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ลดลง และค่า E_U ซึ่งเกี่ยวข้องกับระดับพลังงานของตำหนิในโครงสร้างเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือปนิกเกิดเพิ่มขึ้น โดยค่า E_g ของสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ลดลงจาก 3.222 eV เป็น 3.187 eV ค่า E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.063 eV เป็น 0.121 eV และค่า E_g ของสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ ลดลงจาก 3.219 eV เป็น 3.167 eV และค่า E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.062 eV เป็น 0.137 eV ในขณะที่ค่า E_g ของสารตัวอย่างที่ใช้ CO(NH₂)₂

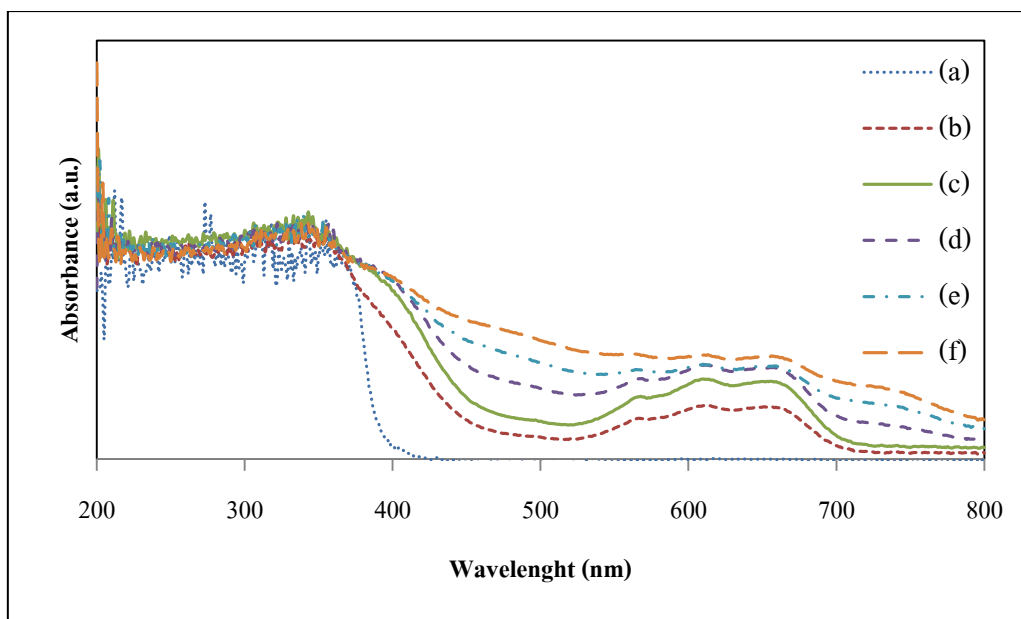
เป็นตัวตกตะกอนลดลงจาก 3.220 eV เป็น 3.213 eV และค่า E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.084 eV เป็น 0.108 eV เมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0-4 mol% และค่า E_g เพิ่มขึ้นจาก 3.213 eV เป็น 3.221 eV ค่า E_U ลดลงจาก 0.108 eV เป็น 0.105 eV โดยความสัมพันธ์ระหว่าง E_g และ E_U สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณี ZnO บริสุทธิ์

3.3.2.2 พฤติกรรมทางแสงของสารตัวอย่าง ZnO เจือโคบอลต์

จากการศึกษาพฤติกรรมทางแสงของสารตัวอย่าง ZnO เจือโคบอลต์ตั้งแต่ 0-10 mol% ด้วยเทคนิค DRS ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.33-3.34



รูปที่ 3.33 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.34 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

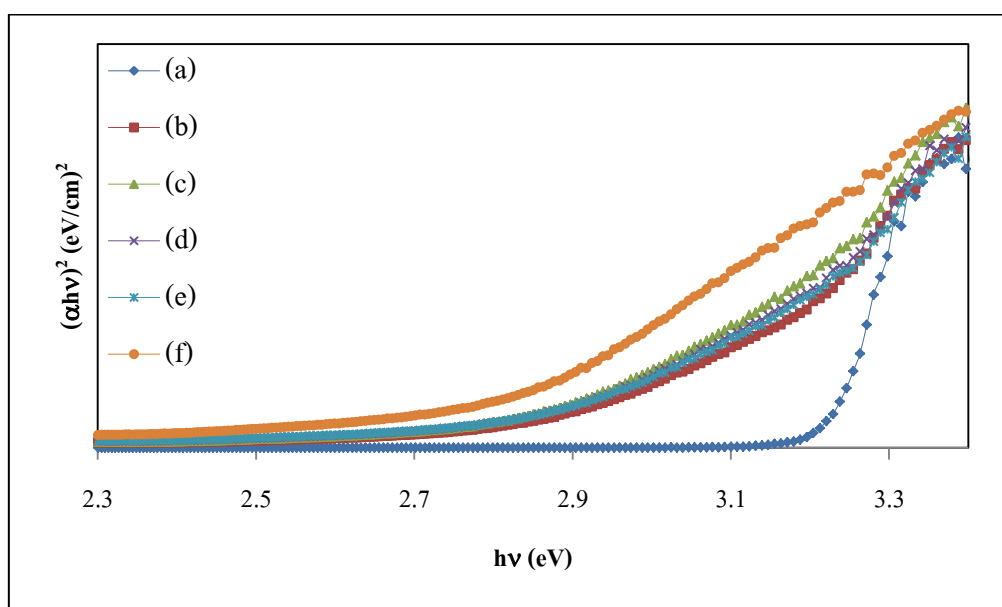
เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 3.33-3.34 พบว่า ZnO เจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ และใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน แสดงพฤติกรรมดูดกลืนแสงเช่นเดียวกัน โดย ZnO บริสุทธิ์แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวี โดยแสดงขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ในขณะที่ ZnO เจือโคบอลต์แสดงสเปกตรัมดูดกลืนแสงทั้งในช่วงแสงยูวีและแสงขาว

สารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวี ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่สัมพันธ์กับขนาดช่องว่างพลังงานที่อยู่ในช่วง 3.2-3.3 eV และแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวซึ่งเกี่ยวข้องกับโคบอลต์ไอออนที่อยู่ในโครงสร้างของ ZnO สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-520 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงของ Co^{2+} ในโครงสร้างของ ZnO และสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวที่ความยาวคลื่น 565 612 และ 656 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการเปลี่ยนระดับพลังงาน ${}^2\text{E}(\text{G})$ ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ และ ${}^2\text{A}_1(\text{G})$ ไปยังระดับพลังงานพื้น ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ ของออร์บิทัล d-d ($3d^7$) ของ Co^{2+} แบบ high spin ในช่องว่างเตตระฮีดรอล (Lu *et al.*, 2011)

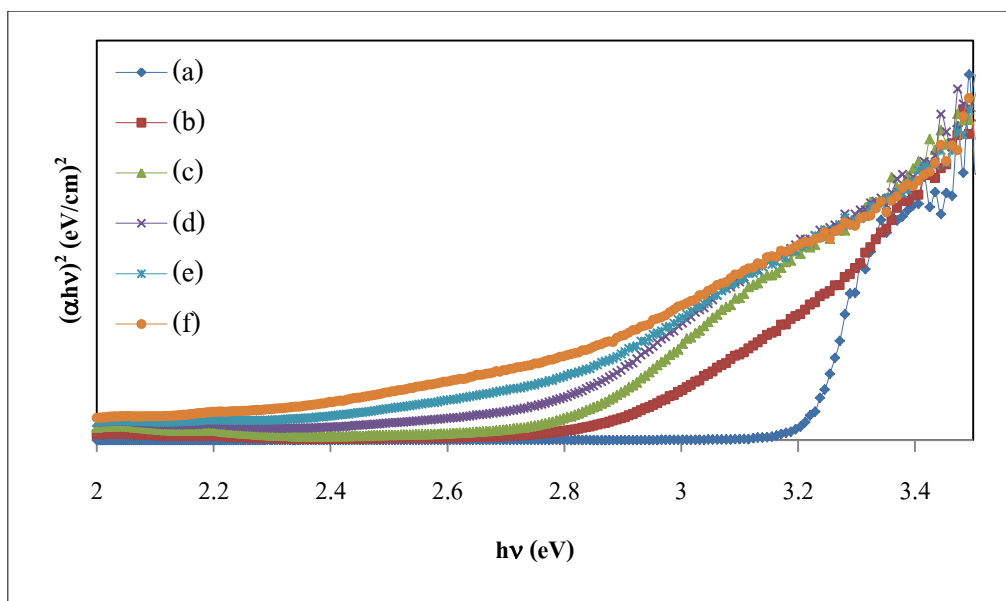
สารตัวอย่างที่ใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีและแสงขาวเช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่

เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน การเลื่อนของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงไปทางแสงขาว แสดงให้เห็นว่าช่องว่างพลังงานของ ZnO เจือโคบอลต์แคบลง (เปรียบเทียบกับ ZnO บริสุทธิ์) เนื่องจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้โคบอลต์ไอออนบางส่วนเข้าแทนที่ตำแหน่งช่องว่าง Zn^{2+} เกิดอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัล sp-d ของอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์กับอิเล็กตรอนของ Co^{2+} ที่แทนที่ในตำแหน่ง Zn^{2+} (Shi *et al.*, 2013)

สามารถคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างจากความสัมพันธ์ของ $Tauc$ ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสงกับช่องว่างพลังงาน ดังแสดงในสมการที่ (3.26-3.28) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.35-3.46

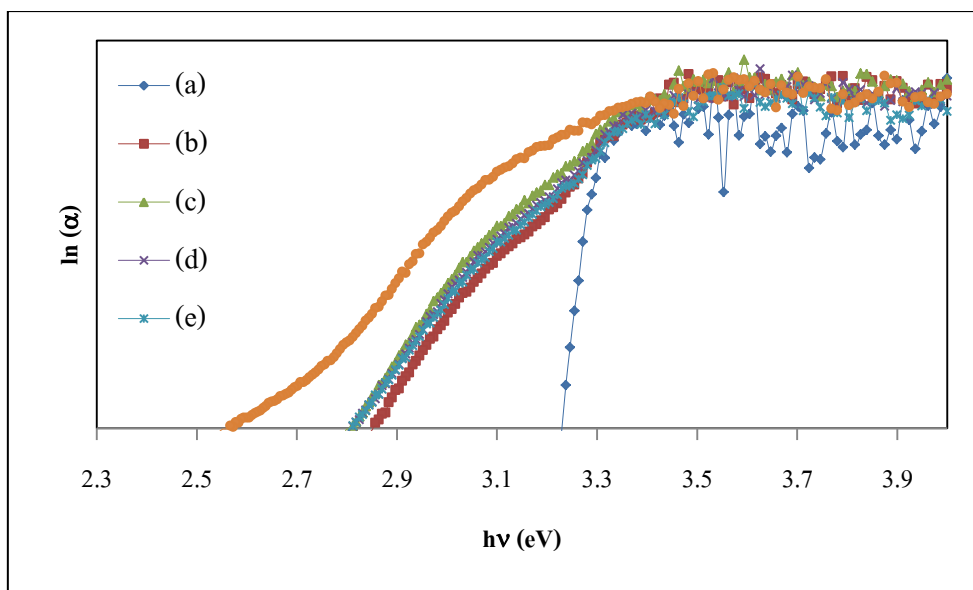


รูปที่ 3.35 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

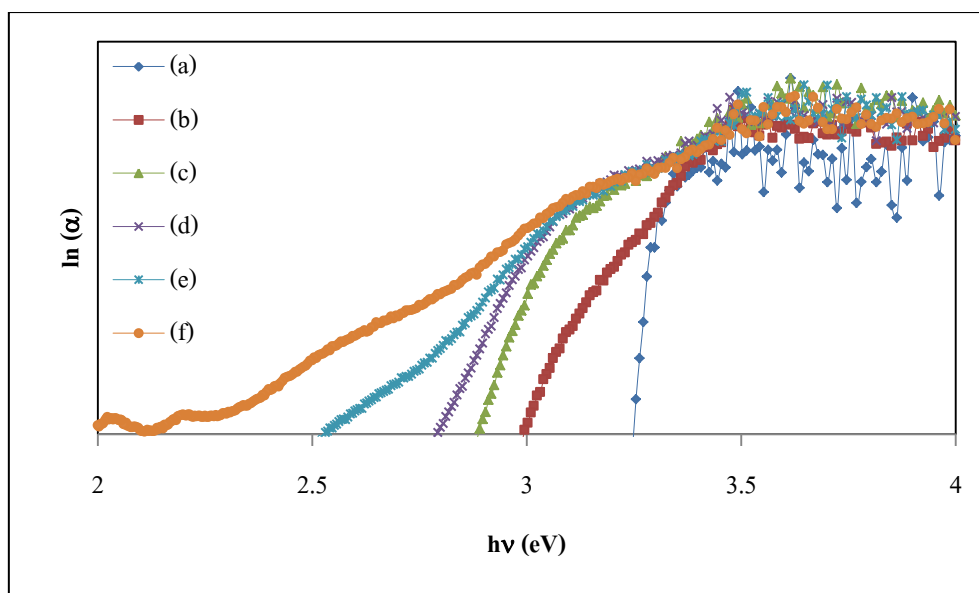


รูปที่ 3.36 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

จากความสัมพันธ์ในสมการที่ (3.29-3.30) เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ จะได้กราฟความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 3.37-3.38 สามารถคำนวณหา E_G ของสารตัวอย่างได้จากส่วนกลับของความชันของกราฟ ค่า E_G ที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.6



รูปที่ 3.37 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.38 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ และ $h\nu$ ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

ตารางที่ 3.6 ช่องว่างพลังงาน (E_g) และ band tail energy (E_U) ของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เมื่อใช้ตัวตกตะกอนและปริมาณสารเจือโคบอลต์ต่างกัน

ตัวตกตะกอน	Co (mol%)	E_g (eV)	E_U (eV)
KOH	0	3.222	0.063
	2	3.078	0.379
	4	3.011	0.383
	6	3.000	0.418
	8	3.000	0.418
	10	2.800	0.443
CO(NH ₂) ₂	0	3.220	0.084
	2	2.872	0.231
	4	2.815	0.269
	6	2.746	0.274
	8	2.677	0.307
	10	2.577	0.322

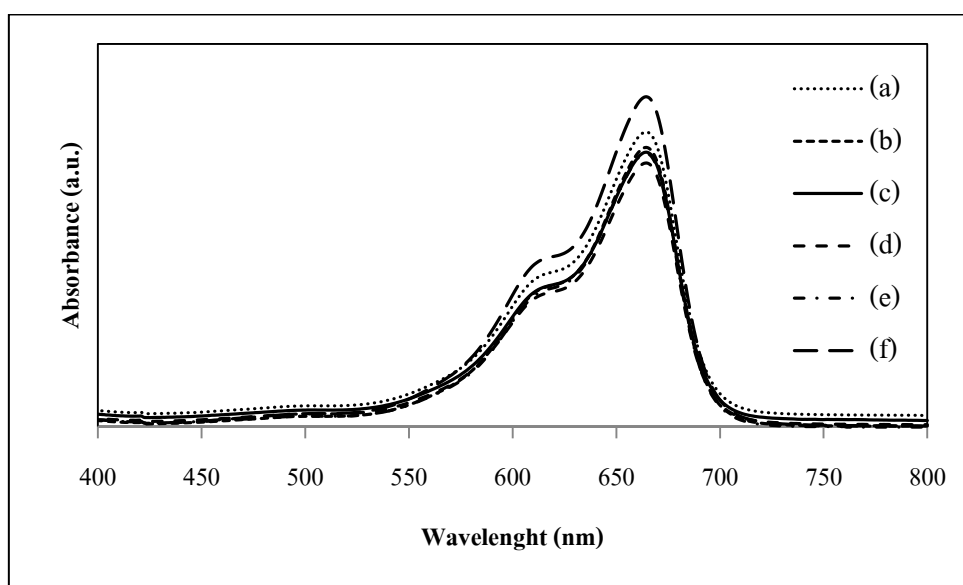
จากตารางที่ 3.6 เมื่อเปรียบเทียบค่า E_g ของ ZnO เจือโคบอลต์และใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน พบว่าค่า E_g ของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขลดลงและค่า E_U เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโคบอลต์เพิ่มขึ้น โดยค่า E_g ของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนลดลงจาก 3.222 eV เป็น 2.800 eV ค่า E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.063 eV เป็น 0.443 eV และค่า E_g ของสารตัวอย่างที่ใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอนลดลงจาก 3.220 eV เป็น 2.577 eV ค่า E_U เพิ่มขึ้นจาก 0.084 eV เป็น 0.322 eV เมื่อปริมาณสารเจือโคบอลต์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณสารเจือโคบอลต์ที่มากขึ้นส่งผลให้ระดับพลังงานตำหนิที่เกิดจากเฟสที่สองของ β -Co(OH)₂ (กรณีใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน) และ Co₃O₄ (กรณีใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส) เพิ่มมากขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่าง E_g และ E_U สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณี ZnO เจือนิกเกิล

3.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

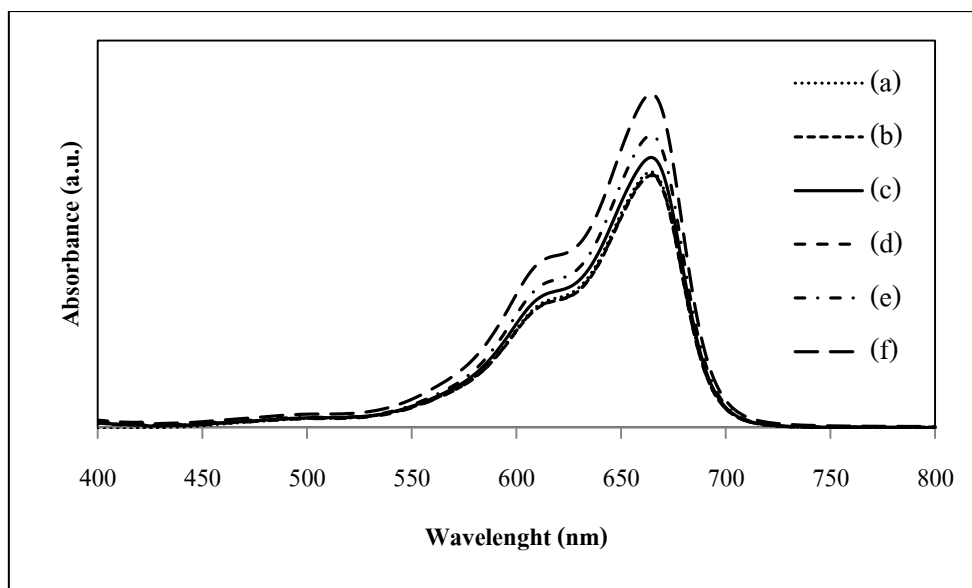
รูปร่าง ขนาดผลึก และ E_g ส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่าง งานวิจัยนี้ ศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของสารตัวอย่างจากการสลายสีย้อมเมทิลีนบลู (Methylene blue) ที่มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ภายใต้การฉายแสงยูวีและแสงขาวเป็นเวลา 180 นาที โดยเก็บตัวอย่างทุก 30 นาที

3.4.1 การดูดซับสีย้อมของผง ZnO

เมื่อนำผง ZnO ที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน และอัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตั้งแต่ 0-1 มาผสมในสารละลายเมทิลีนบลู เข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ และคนในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที แล้วทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.39-3.40



รูปที่ 3.39 การดูดซับสีย้อมเมทิลีนบลูของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 (e) 1 และ (f) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO



รูปที่ 3.40 การดูดซับสีของเมทิลินบลูของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเฟาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 (e) 1 และ (f) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลินบลูที่ไม่มีการเติม ZnO

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.39-3.40 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายสีของเมทิลินบลู พบว่า เมื่อทำการทดลองในที่มืด สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงพีคการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงแสงขาวที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับเมทิลินบลู สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 แสดงความเข้มการดูดกลืนแสงต่ำที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ZnO ที่ใช้อัตราส่วนต่อโมล $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 สามารถดูดซับสีของเมทิลินบลูได้มากที่สุด ส่งผลให้เหลือสีของเมทิลินบลูในสารละลายน้อย จึงดูดกลืนแสงได้น้อยลง

สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 มีลักษณะเป็นแผ่นนาโนที่เกาะกลุ่มกันน้อย ทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับกับสารละลายของสีของเมทิลินบลูได้มาก ในขณะที่ ZnO ที่ใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 มีรูปทรงโกล่งมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่น เกาะกลุ่มกันน้อยและมีรูพรุนจำนวนมาก ทำให้มีพื้นที่ผิวในการดูดซับสีของเมทิลินบลูได้มาก เช่นเดียวกับ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน

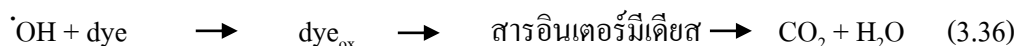
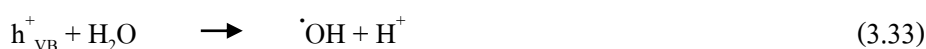
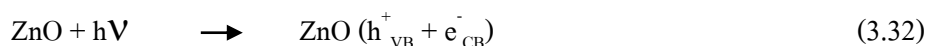
3.4.2 การสลายสีของผง ZnO

เปอร์เซ็นต์การสลายสี (%decolorization (% D.E.)) บ่งบอกถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของสารตัวอย่าง ประสิทธิภาพการสลายสีของสารตัวอย่างสามารถหาได้โดยการนำค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) (Gondal *et al.*, 2008)

$$\% \text{ D.E.} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.31)$$

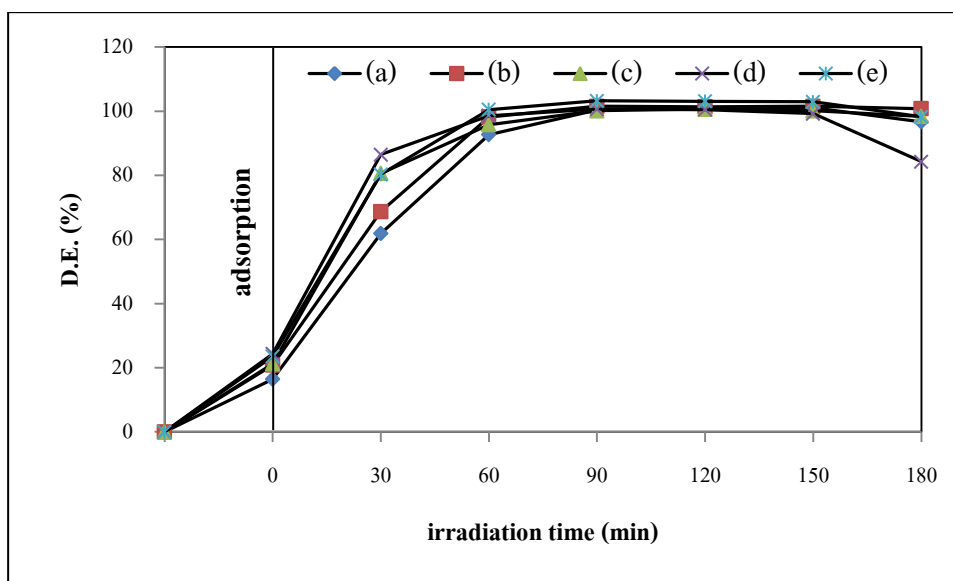
เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสี
 C คือ ความเข้มข้นของสีที่เวลาใด ๆ

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการของ ZnO เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงจันทราขึ้นไปยังแถบการนำ ส่งผลให้เกิดโฮลขึ้นในแถบวาเลนซ์ อิเล็กตรอนและโฮลทำปฏิกิริยากับ H_2O และ O_2 เกิดซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (O_2^-) และไฮดรอกซิลเรดิคัล (OH^\cdot) ซึ่งสามารถออกซิไดซ์โมเลกุลของสีเป็นสารโมเลกุลเล็ก ๆ จำพวก H_2O และ CO_2 ดังสมการที่ (3.32-3.36) (Pongsaton *et al.*, 2012)

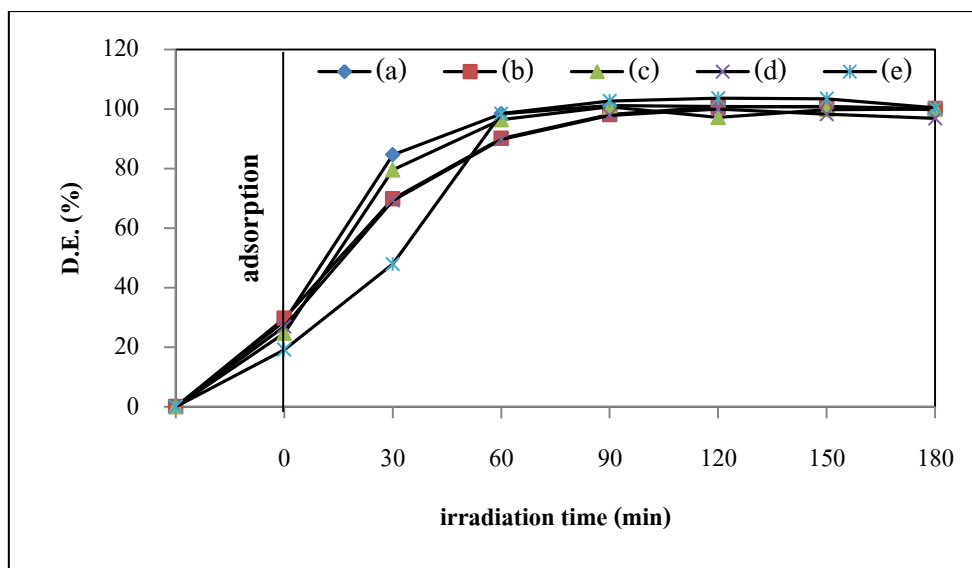


3.4.2.1 การสลายสีของสีย้อมภายใต้การฉายแสงยูวี

เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างซึ่งผ่านการฉายแสงยูวีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.41-3.42



รูปที่ 3.41 เปรี่เซ็นต์การสลายสีของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมล ของ PEO_{19} - b - PPO_3 ต่อ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



รูปที่ 3.42 เปรอ์เซ็นต์การสลายสีของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.41-3.42 พบว่า เมื่อเวลาการสลายสีของเมทิลีนบลูมากขึ้น ZnO สามารถสลายสีของเมทิลีนบลูได้มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวอย่างมีเวลาในการผลิตอนุมูลอิสระ (free radicals) ออกมาสลายพันธะไพไนโมเลกุลสีของเมทิลีนบลูมากขึ้น (Gondal *et al.*, 2008) ส่งผลให้สีของสลายตัวเป็นสารโมเลกุลเล็ก ๆ จำพวก H_2O และ CO_2

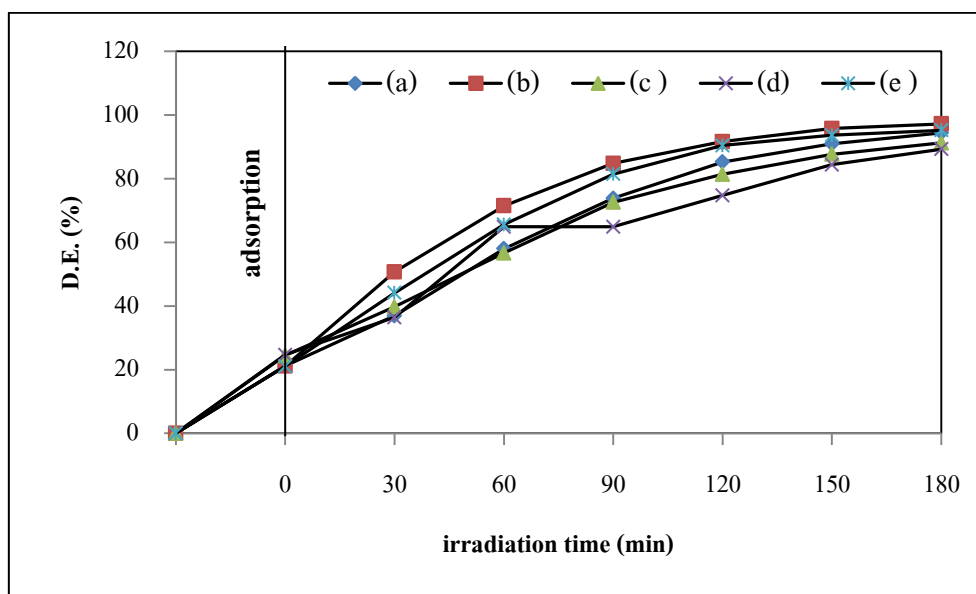
ZnO ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนสามารถสลายสีของเมทิลีนบลูได้ในเวลา 60 นาที โดย ZnO ที่ใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 แสดงประสิทธิภาพการสลายสีของสูงที่สุด ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนสามารถสลายสีของเมทิลีนบลูได้ในเวลา 90 นาที โดย ZnO ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.5 แสดงประสิทธิภาพการสลายสีของสูงที่สุด เนื่องจากการโตของผลึกจะลดปริมาณตำหนิที่ผิวของสารตัวอย่าง

ตำหนิที่ผิวของ ZnO ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination) ZnO ที่มีขนาดเล็กจะมีตำหนิที่ผิวปริมาณมาก ส่งผลให้อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลมากขึ้น จึงลดการทำปฏิกิริยาที่ผิวหน้าสารตัวอย่างกับสีของ ทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสีของลดลง การโตของผลึก ZnO ที่มีขนาดผลึกใหญ่ทำให้ตำหนิที่ผิวของ ZnO น้อยลง แต่ตำหนิในโครงสร้างมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน

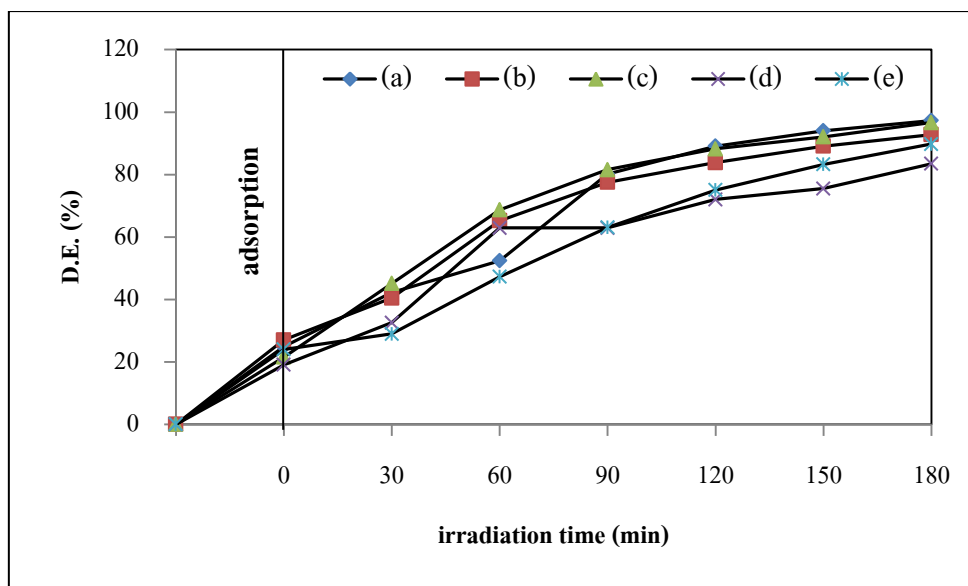
และโพลลดลง นอกจากนี้ คำหั้นในโครงสร้างยังทำหน้าที่หน่วงคู่อิเล็กตรอนและโฮล ทำให้คู่อิเล็กตรอนและโฮลสามารถอยู่บริเวณผิวหน้าของสารตัวอย่างเพื่อทำปฏิกิริยากับสีย้อมได้นานขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมสูงขึ้น (Fumiaki *et al.*, 2013 และ Bai *et al.*, 2016)

3.4.2.2 การสลายสีย้อมภายใต้การฉายแสงขาว

เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO ซึ่งผ่านการฉายแสงขาวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.43-3.44



รูปที่ 3.43 เปอร์เซ็นต์การสลายสีย้อมของ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



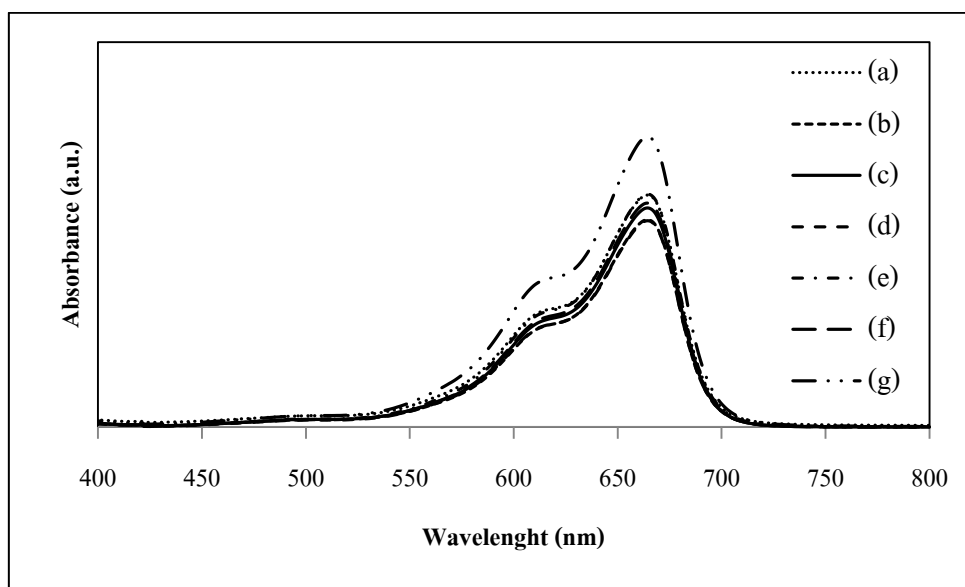
รูปที่ 3.44 เปร็เซ้นต์การสลายลึย้อมของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน ที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.43-3.44 พบว่า ZnO สามารถสลายลึย้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุด 97.3% ภายในเวลา 180 นาที โดยสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนที่อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.25 แสดงประสิทธิภาพการสลายลึย้อมสูงสุด ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนที่ใช้อัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{19}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0 แสดงประสิทธิภาพการสลายลึย้อมสูงสุด เนื่องจาก ZnO ทั้งสองเงื่อนไขมีขนาดผลึกเล็ก ทำให้มีพื้นที่ดูดซับและสามารถสลายลึย้อมได้สูง

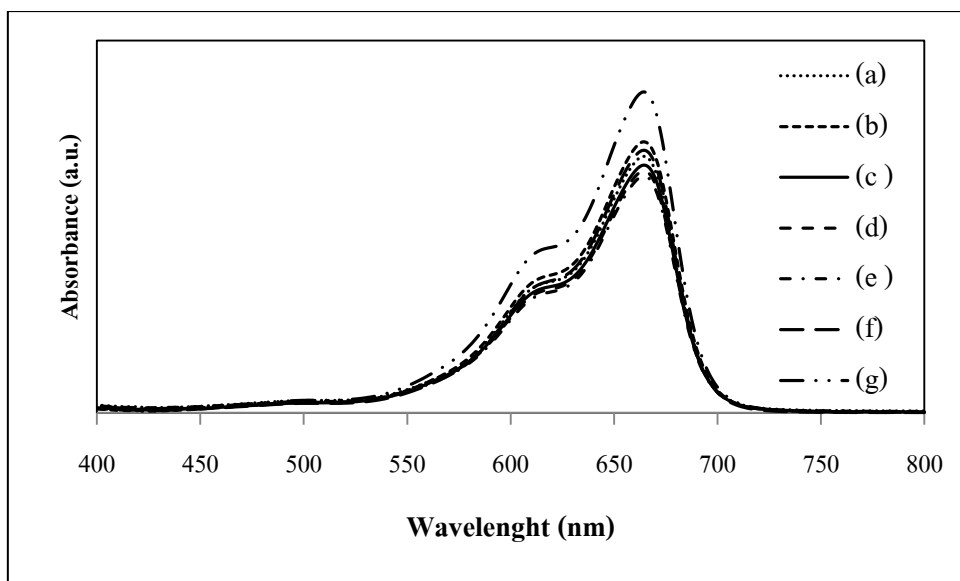
3.4.3 การดูดซับสีของผง ZnO เจือโลหะ

3.4.3.1 การดูดซับสีของ ZnO เจือนิกเกิล

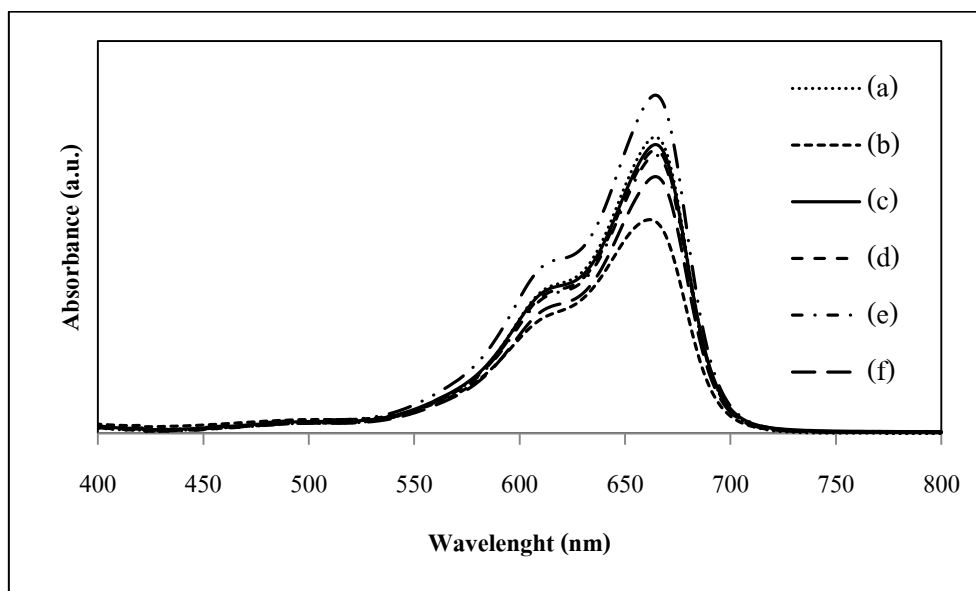
เมื่อนำผง ZnO เจือนิกเกิลที่เตรียมโดยการใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และอัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{10}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 มาผสมในสารละลายเมทิลีนบลู เข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ และคนในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อปรับสมดุลระหว่างการดูดซับและการปลดปล่อยที่ผิว (Adsorption-Desorption equilibrium) แล้วทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.45-3.47



รูปที่ 3.45 การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO



รูปที่ 3.46 การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO

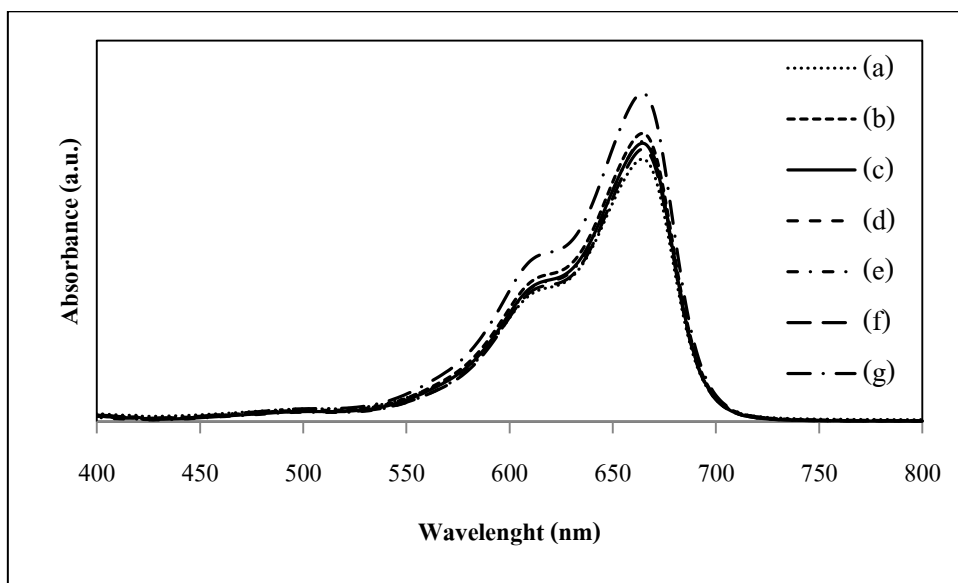


รูปที่ 3.47 การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO

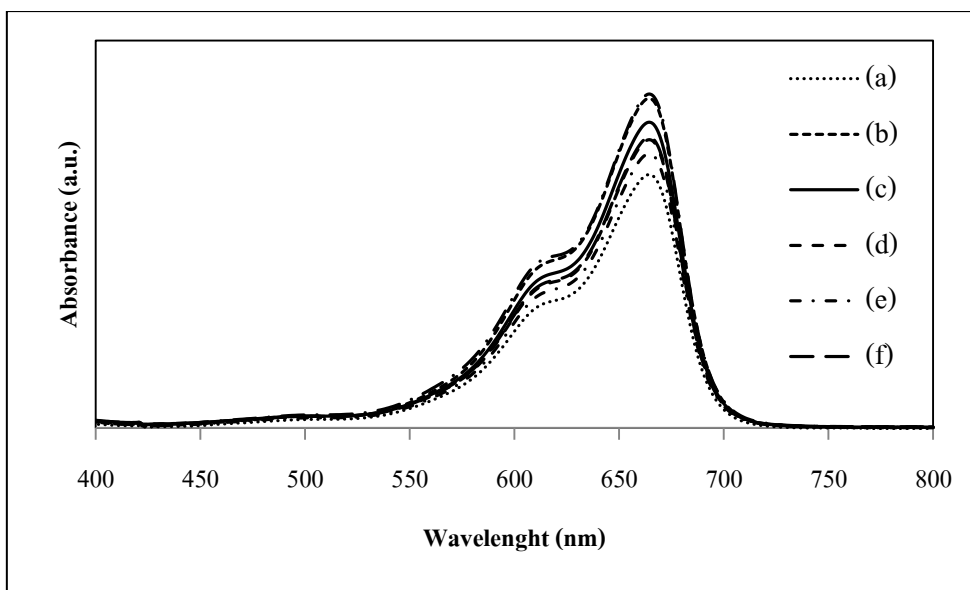
เมื่อพิจารณารูปที่ 3.45-3.47 พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงแสงขาวที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร โดยสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดที่ปริมาณ 6 mol% ทั้งที่เผาแคลไซน์และไม่เผาแคลไซน์ สามารถดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน โดยเจือปนิกเกิดปริมาณ 2 mol% และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูได้ดีที่สุด เนื่องจากสารตัวอย่างทั้งสองเงื่อนไขมีการกระจายตัวดี และเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (กรณีใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน) และ NiO (กรณีแคลไซน์) เกาะอยู่ที่ผิวของ ZnO น้อย ทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับสีข้อมได้มากที่สุด

3.4.3.2 การดูดซับสีข้อมของ ZnO เจือโคบอลต์

เมื่อนำผง ZnO เจือโคบอลต์ที่เตรียมโดยการ ใช้ KOH และ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และอัตราส่วนต่อโมลของ $\text{PEO}_{10}\text{-b-PPO}_3$ ต่อ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 0.75 มาผสมในสารละลายเมทิลีนบลู เข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ และคนในที่มีดเป็นเวลา 30 นาที แล้วทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.48-3.49



รูปที่ 3.48 การดูดซับสีข้อมเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO



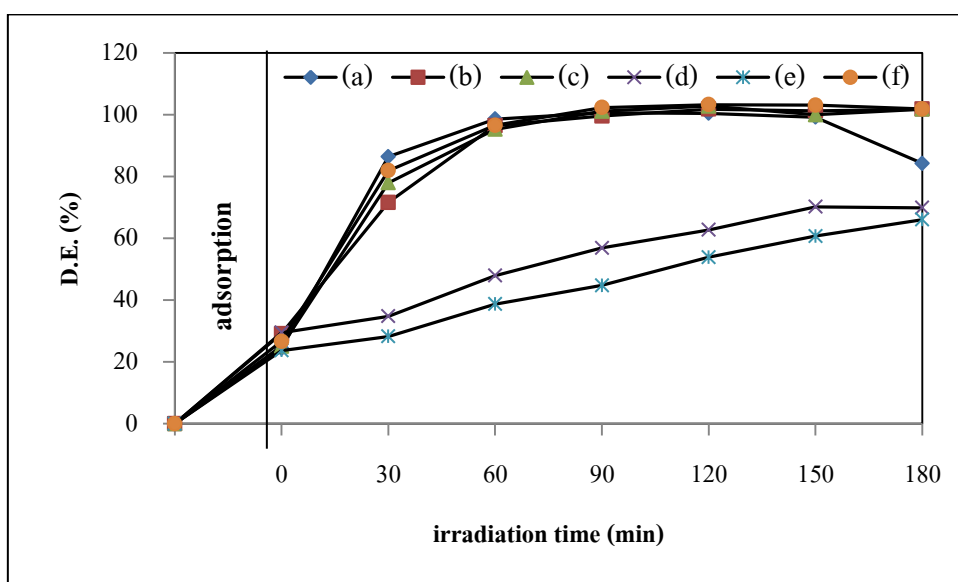
รูปที่ 3.49 การดูดซับสีของเมทิลีนบลูของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% (f) 10 mol% และ (g) คือค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ไม่มีการเติม ZnO

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.48-3.49 พบว่า สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงพีคการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงแสงขาวที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ZnO เจือโคบอลต์แสดงประสิทธิภาพการดูดซับสี ย้อมต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ โดย ZnO ที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณ 10 mol% สามารถดูดซับสีของเมทิลีนบลูสูงสุด ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน และเจือโคบอลต์ปริมาณ 10 mol% สามารถดูดซับสีของเมทิลีนบลูได้สูงสุด เช่นเดียวกับสาร ตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน เนื่องจากสารตัวอย่างทั้งสองเงื่อนไขมีขนาดผลึก เล็กทำให้มีพื้นที่ในการดูดซับสีได้มากที่สุด เช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เจือนิกเกิล

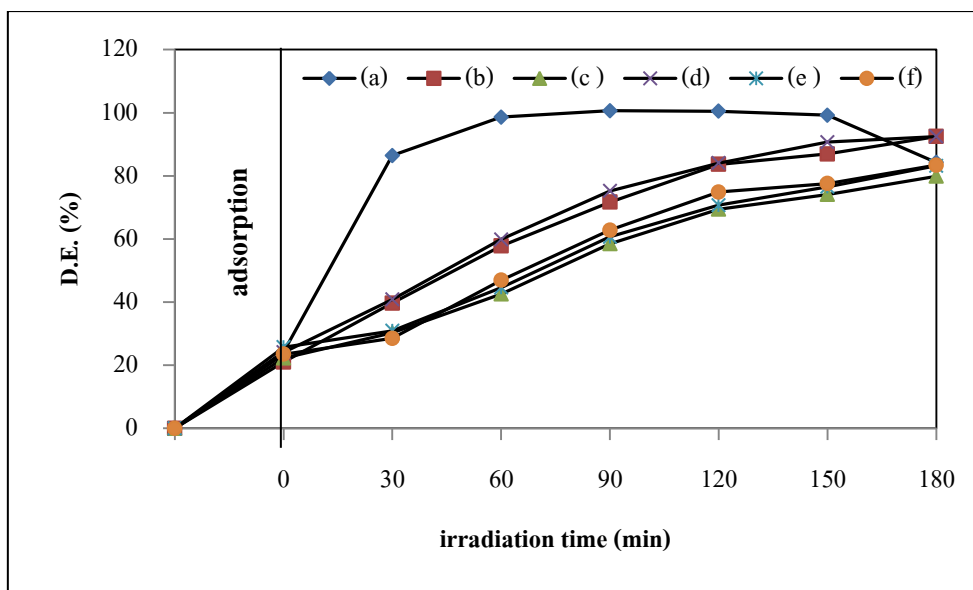
3.4.4 การสลายสีของผง ZnO เจือโลหะ

3.4.4.1 การสลายสีของ ZnO เจือนิกเกิลภายใต้การฉายแสงยูวี

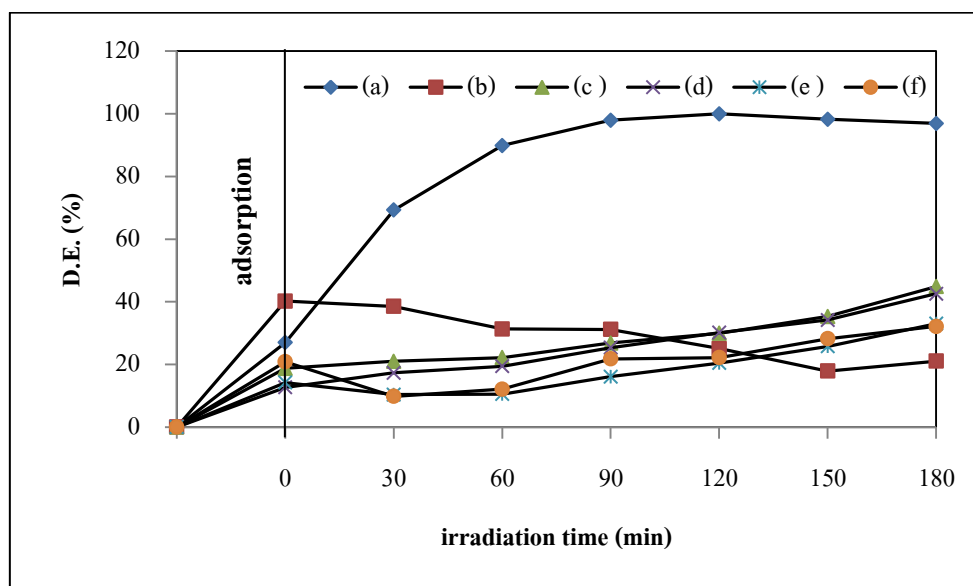
เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เจือนิกเกิลซึ่งผ่านการฉายแสงยูวีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีข้อมเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.50-3.52



รูปที่ 3.50 เปรียบเทียบการสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.51 เปอร์เซนต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.52 เปอร์เซนต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.50-3.52 พบว่า ZnO เจื่อนิกเกิดปริมาณ 10 mol% ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน สามารถสลายสีข้อมเมทิลินบลูได้สมบูรณ์ ภายในเวลา 90 นาที ZnO เจื่อนิกเกิดปริมาณ 6 mol% ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและผ่านการแคลไซน์ สามารถสลายสีข้อมได้ 92.5% ภายในเวลา 180 นาที และ ZnO เจื่อนิกเกิดปริมาณ 4 mol% ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถสลายสีข้อมเมทิลินบลูได้สูงสุด 44.9% ภายในเวลา 180 นาที

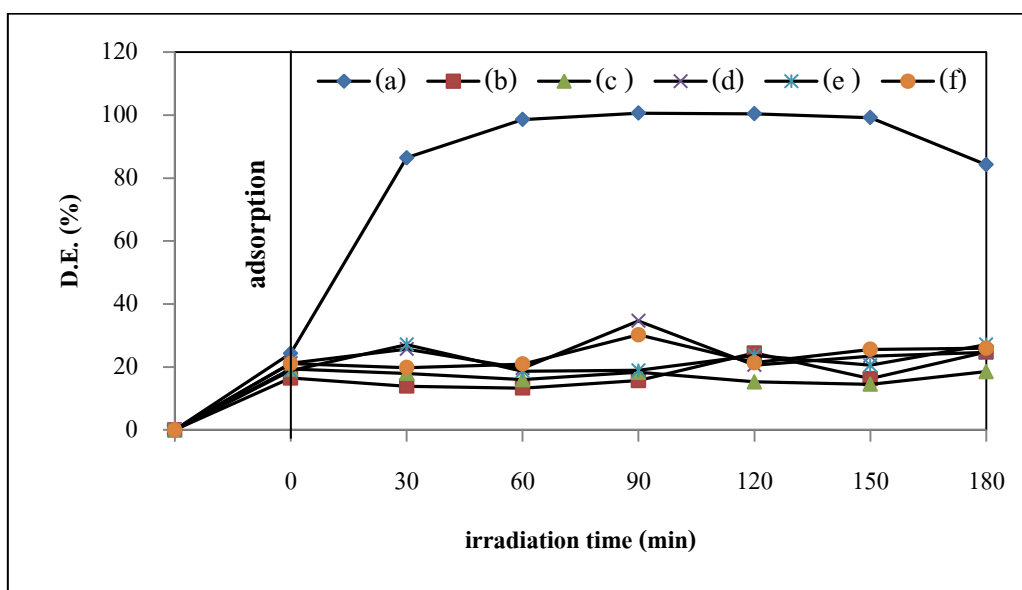
สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน (รูปที่ 3.50) แสดงประสิทธิภาพการสลายสีข้อมสูงสุดเนื่องจาก ZnO เจื่อนิกเกิดปริมาณ 10 mol% มีค่า E_g แคบและ E_u มาก แสดงให้เห็นว่าการเจื่อนิกเกิดส่งผลให้ระดับพลังงานตำหนักของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ทำให้ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างลดลง นอกจากนี้ การเกิดเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ที่มีลักษณะเป็นแผ่นนาโนเกาะที่พื้นผิว ZnO ส่งผลให้เกิดการทำงานแบบ heterojunction ของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ ขึ้น เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ของ ZnO จะทรานซิชันไปยังผิวหน้าของแผ่นนาโน $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ และรีดิวซ์ Ni^{2+} บางส่วนเป็น Ni^0 เกิดเป็นกลุ่มอะตอมนิเกิล กลุ่มอะตอมนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางแยกอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำของ ZnO ไปยังกลุ่มของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ แทน ทำให้อิเล็กตรอนอยู่ที่ผิวหน้าของสารตัวอย่างและผลิต $\cdot\text{OH}$ ออกมาสลายสีข้อมเมทิลินบลูได้มากขึ้น (Cai *et al.*, 2014) ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมของ ZnO เจื่อนิกเกิด 10 mol% ที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนสูงขึ้น

สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ (รูปที่ 3.51-3.52) แสดงประสิทธิภาพการสลายสีข้อมต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่ผ่านการแคลไซน์ เนื่องจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ทำให้แผ่นนาโน $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ สลายตัวเป็น NiO เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่ผิวหน้าของ ZnO (กรณีใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน) และยังทำให้เกรนของสารตัวอย่างเกิดการโต (กรณีใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน) ทำให้พื้นที่การดูดซับและสลายสีข้อมของสารตัวอย่างลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมลดลงด้วย

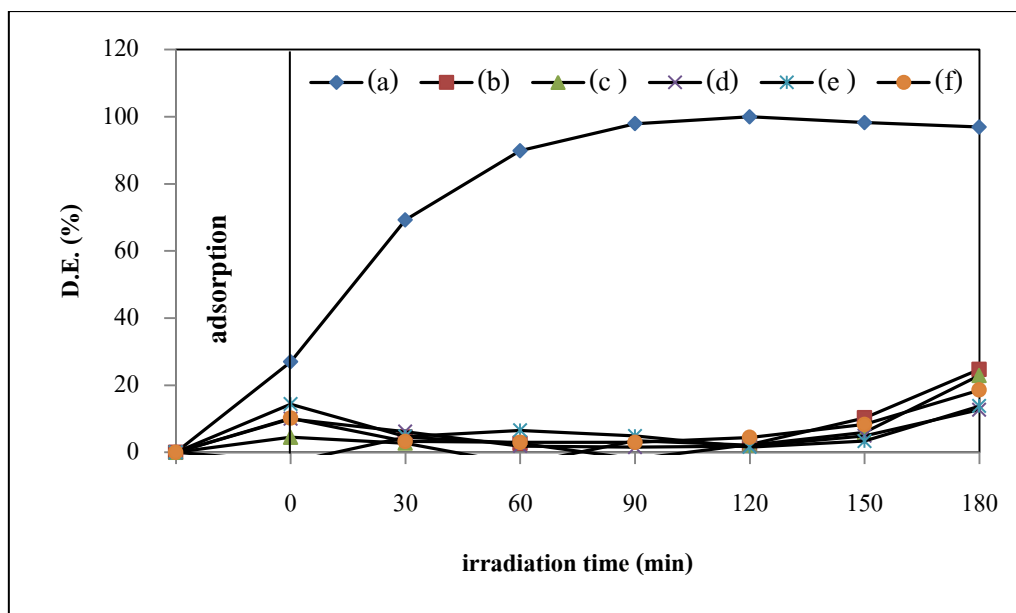
เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการสลายสีข้อมของ ZnO บริสุทธิ์กับ ZnO เจื่อนิกเกิด พบว่า ZnO เจื่อนิกเกิดมีประสิทธิภาพการสลายสีข้อมต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ที่สามารถสลายสีข้อมได้สมบูรณ์ในเวลา 60 นาที เนื่องจากการทำงานแบบการเกิดเฟสที่สองทำให้ระดับพลังงานของตำหนัก ในที่นี้คือเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ เพิ่มขึ้น ทำให้ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางของคู่อิเล็กตรอนและโฮล นอกจากนี้ การเกาะกลุ่มของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (กรณีไม่เผา) และ NiO (กรณีแคลไซน์) ส่งผลให้พื้นที่ผิวของ ZnO เจื่อนิกเกิดลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมของ ZnO เจื่อนิกเกิดลดลงอีกด้วย

3.4.4.2 การสลายสีของ ZnO เจือโคบอลต์ภายใต้การฉายแสงยูวี

เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เจือโคบอลต์ซึ่งผ่านการฉายแสงยูวีที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.53-3.54



รูปที่ 3.53 เปรียบเทียบการสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.54 เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.53-3.54 พบว่า ZnO เจือโคบอลต์แสดงประสิทธิภาพการสลายสีต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ เช่นเดียวกับกรณี ZnO เจือ निकเกิด และสารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกันและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ แสดงประสิทธิภาพการสลายสีใกล้เคียงกัน โดยสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณ 8 mol% สลายสีข้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุด 27.1% ภายในเวลา 180 นาที ส่วนสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณ 2 mol% และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถสลายสีข้อมเมทิลีนบลูได้เพียง 24.7 mol% ภายในเวลา 180 นาที ในขณะที่ ZnO บริสุทธิ์สามารถสลายสีข้อมได้สมบูรณ์ภายในเวลา 60 นาที

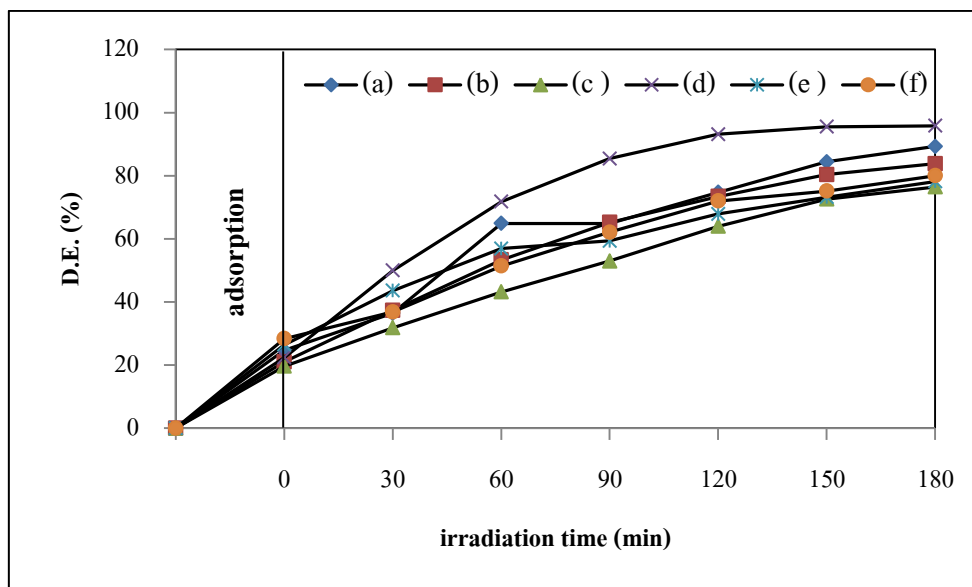
การเจือโคบอลต์ของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน ทำให้เกิดเฟส $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกลาง หน่วงตัวรับอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ของ ZnO เช่นเดียวกับกรณีการเจือ निकเกิด แต่ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมของสารตัวอย่างที่เจือโคบอลต์ต่ำกว่าสารตัวอย่างที่เจือ निकเกิด เนื่องจากขนาดช่องว่างพลังงานงานของ ZnO ที่เจือโคบอลต์แคบกว่า ZnO เจือ निकเกิด ทำให้อัตราการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอนและโฮลเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีข้อมเมทิลีนบลูลดลง การเผาแคลไซน์สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนทำให้เกิด Co_3O_4 ที่เกรนเกิดการโตเชื่อมและเกาะกลุ่มกัน ส่งผลให้

พื้นที่ผิวของสารตัวอย่างลดลง นอกจากนี้ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ และ Co_3O_4 มีพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่ำ การเกิดเฟสที่สองของ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ และ Co_3O_4 ทำให้พื้นที่ในการโดนแสงและเกิดปฏิกิริยาเพื่อสลายสีของผลึก ZnO ลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการดูดซับและสลายสีของเมทิลีนบลูของ ZnO เจือโคบอลต์ลดลง

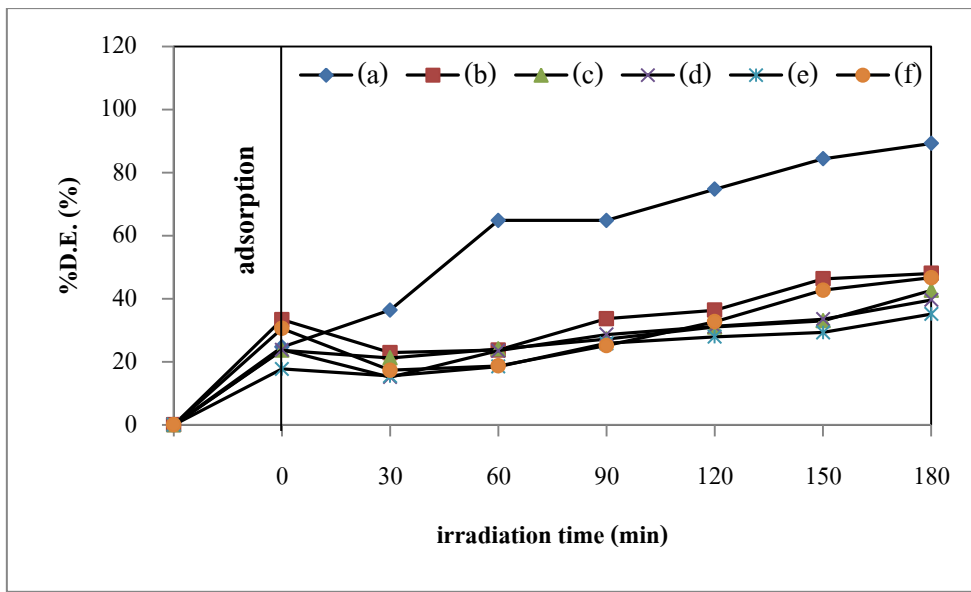
ZnO เจือโคบอลต์แสดงประสิทธิภาพการสลายสีของเมทิลีนบลูต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ เนื่องจากการทำงานแบบ heterojunction ของ ZnO กับเฟสที่สองซึ่งสามารถอธิบายด้วยเหตุผลเดียวกับกรณีสารตัวอย่างที่เจือนิกเกิล

3.4.2.3 การสลายสีของ ZnO เจือนิกเกิลภายใต้การฉายแสงขาว

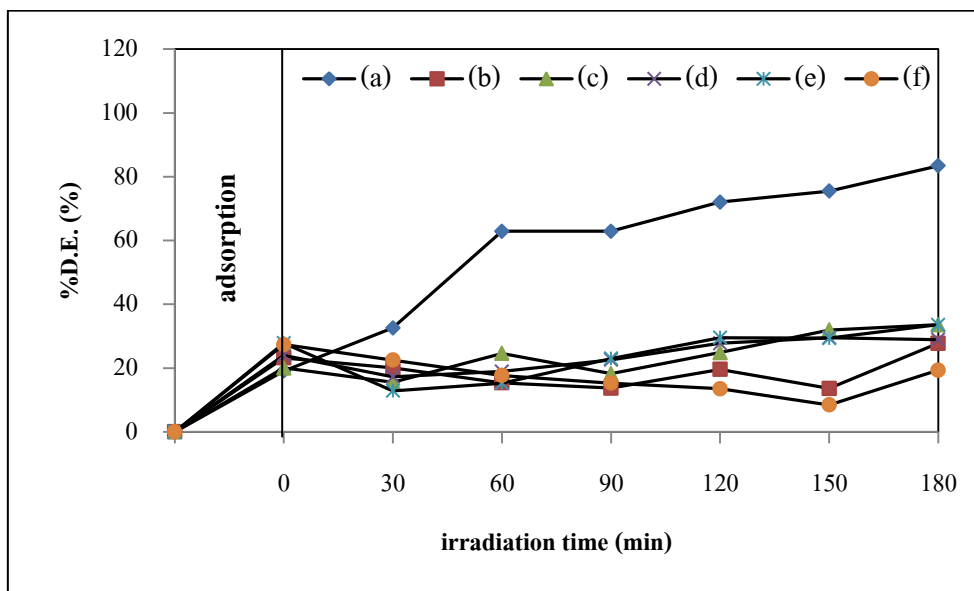
เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เจือนิกเกิลซึ่งผ่านการฉายแสงขาวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีของเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.55-3.57



รูปที่ 3.55 เปรียบเทียบการสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.56 เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



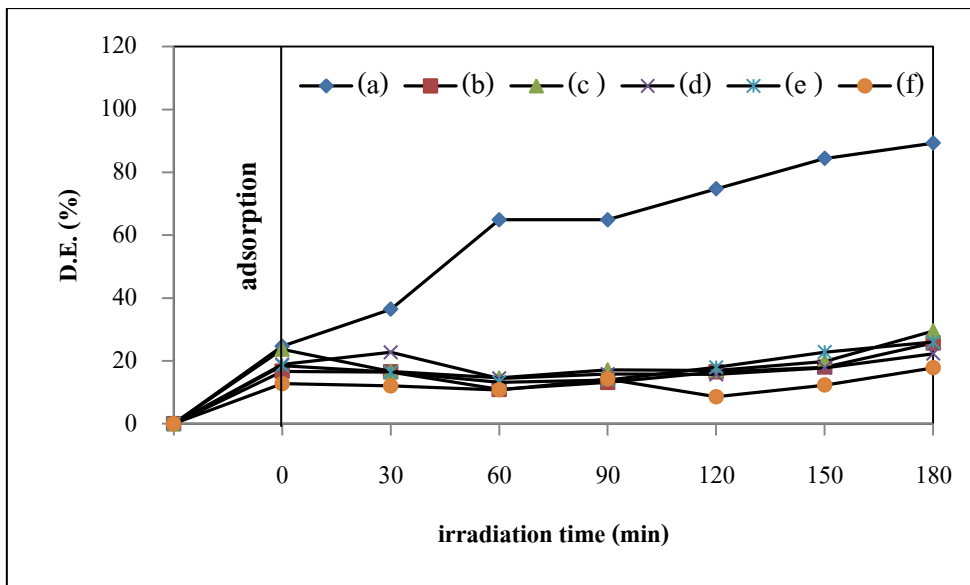
รูปที่ 3.57 เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอนและเจือปนิกเกิดปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.55 พบว่า ZnO ที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนแสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์ โดย ZnO เจือนิกเกิลปริมาณ 6 mol% สามารถสลายสีย้อมได้ 95.9% ภายในเวลา 180 นาที ในขณะที่ ZnO บริสุทธิ์สลายสีย้อมได้ 89.3% ภายในเวลา 180 นาที ทั้งนี้ จากผลการทดสอบการดูดกลืนแสง จะเห็นได้ว่า ZnO บริสุทธิ์ดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวน้อย ส่งผลให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นและทรานซิชั่นจากแถบวาเลนซ์ของ ZnO ได้น้อย ทำให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมของ ZnO บริสุทธิ์ภายใต้แสงขาวลดลง ในขณะที่สารตัวอย่างที่เจือนิกเกิลสามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว เนื่องจากการทำงานแบบ heterojunction ของ β -Ni(OH)₂/ZnO ทำให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมของสารตัวอย่างที่เจือนิกเกิลสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์

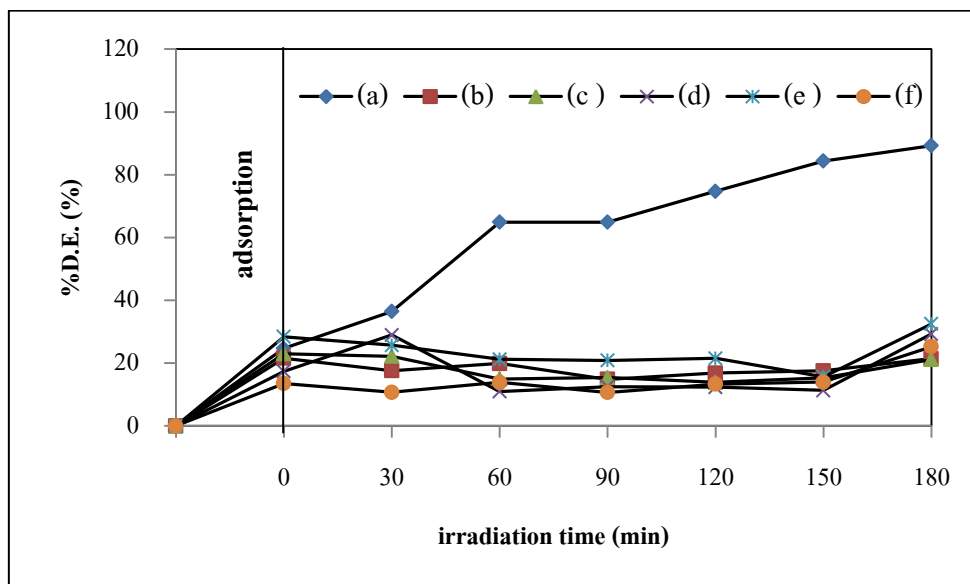
สารตัวอย่างที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกันและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูปที่ 3.56-3.57) แสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกับการทดสอบประสิทธิภาพการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวี โดยสารตัวอย่างที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณ 2 mol% สลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สูงสุด 48.1% ภายในเวลา 180 นาที ในขณะที่ ZnO บริสุทธิ์สามารถสลายสีย้อมได้ 89.3% ภายในเวลา 180 นาที ส่วนสารตัวอย่างที่ใช้ CO(NH₂)₂ เป็นตัวตกตะกอนและเจือนิกเกิลปริมาณ 4 mol% สลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพียง 33.6% ภายในเวลา 180 นาที

3.4.2.2 การสลายสีย้อมของ ZnO เจือโคบอลต์ภายใต้การฉายแสงขาว

เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เจือโคบอลต์ซึ่งผ่านการฉายแสงขาวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrometer มาคำนวณด้วยสมการที่ (3.31) โดยเลือกค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสีย้อมเมทิลีนบลู ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.58-3.59



รูปที่ 3.58 เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%



รูปที่ 3.59 เปอร์เซ็นต์การสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณต่าง ๆ (a) 0 mol% (b) 2 mol% (c) 4 mol% (d) 6 mol% (e) 8 mol% และ (f) 10 mol%

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.58-3.59 พบว่า ZnO เจือโคบอลต์แสดงประสิทธิภาพการสลายสีข้อมต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์และ ZnO เจือ निकเกิล โดย ZnO ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณ 4 mol% สลายสีข้อมเมทิลินบลูได้สูงสุด 29.5% ภายในเวลา 180 นาที ส่วน ZnO ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและเจือโคบอลต์ปริมาณ 8 mol% สามารถสลายสีข้อมเมทิลินบลูได้เพียง 32.5% ภายในเวลา 180 นาที ในขณะที่ ZnO บริสุทธิ์สามารถสลายสีข้อมได้สมบูรณ์ภายในเวลา 60 นาที สามารถอธิบายการลดลงของประสิทธิภาพการสลายสีข้อมของ ZnO เจือโคบอลต์ได้ด้วยเหตุผลเดียวกับกรณีการทดสอบภายใต้แสงยูวี

บทที่ 4

สรุปผล

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารตัวอย่าง ZnO บริสุทธิ์และ ZnO เจื่อนิกเกิดและ โคบอลต์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ZnO ที่ใช้ตัวตกตะกอนต่างกัน มีรูปร่างต่างกัน โดยสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน เกิดเฟสของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์โดยไม่ต้องผ่านการแคลไซน์ ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน เกิดเฟส $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก จึงต้องเผาแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ สลายตัวเป็น ZnO รูปร่างของ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโนหกเหลี่ยมที่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนเพื่อลดพลังงานที่ผิว ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน มีรูปร่างมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่นเกาะกลุ่มกันหลายแผ่น โดยรูพรุนที่เกิดจากการสลายตัวของ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ เป็น ZnO ในกระบวนการแคลไซน์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

ZnO บริสุทธิ์ที่เตรียมโดยใช้ตัวตกตะกอนทั้งสองชนิด สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้ดีและดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวเล็กน้อย และแสดงประสิทธิภาพการสลายสีข้อมภายใต้แสงยูวีและแสงขาวได้สมบูรณ์ ภายในเวลา 60 นาที (กรณีใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน) และ 90 นาที (กรณีใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน)

ZnO เจื่อนิกเกิดที่เตรียมโดยใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนแสดงเฟสหลักของ ZnO และเฟสที่สองของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอล เมื่อผ่านการแคลไซน์ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ สลายตัวเป็น NiO ที่มีโครงสร้างคิวบิกแบบ FCC โดย ZnO ได้จากรูปร่างแบบแผ่นนาโนหกเหลี่ยม (กรณี ZnO บริสุทธิ์) เป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยม เนื่องจากสารแคปสามารถดูดซับที่นิวเคลียส $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ทำให้มีสารแคปดูดซับที่ระนาบ (0001) ของนิวเคลียส ZnO ไม่เพียงพอ ส่งผลให้ผลึก ZnO เกิดการโตในระนาบ (0001) เป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยมและมีเกล็ดของ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ เกาะที่ผิวหน้าของแท่งนาโนหกเหลี่ยม เมื่อเผาแคลไซน์ เกล็ด $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ สลายตัวเป็น NiO ที่มีขนาดเล็กลง ทำให้เกล็ด NiO เกาะตัวเป็นก้อนที่ผิวหน้า ZnO มากขึ้น ในขณะที่ ZnO เจื่อนิกเกิดที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แสดงเฟส NiO เช่นเดียวกับ ZnO เจื่อนิกเกิดที่ใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและเผาแคลไซน์ มีรูปร่างมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่นเกาะกลุ่มและมีรูพรุนที่เกิดจากกระบวนการแคลไซน์เช่นเดียวกับ ZnO บริสุทธิ์

ZnO เจื่อนิกเกิด สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีและแสงขาวได้ดี โดย ZnO เจื่อนิกเกิดที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอนและไม่ผ่านการแคลไซน์ แสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมภายใต้แสงขาวสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์ เนื่องจาก ZnO บริสุทธิ์ ดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวได้น้อยกว่า ZnO เจื่อนิกเกิด ทำให้ประสิทธิภาพการเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลของ ZnO บริสุทธิ์ภายใต้การฉายแสงขาวต่ำกว่า ZnO เจื่อนิกเกิด โดย ZnO เจื่อนิกเกิด เกิดระดับพลังงานของเฟสที่สองขึ้นระหว่างแถบต้องห้าม ทำให้คู่อิเล็กตรอนสามารถทรานซิชั่นจากแถบวาเลนซ์ไปยังระดับพลังงานของเฟสที่สองได้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมของ ZnO เจื่อนิกเกิดสูงกว่า ZnO บริสุทธิ์

อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีของ ZnO เจื่อนิกเกิด ต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ เนื่องจาก ZnO เจื่อนิกเกิด สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้น้อยกว่า ZnO บริสุทธิ์ และเกิดการ ทำงานแบบ heterojunction ของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{ZnO}$ โดย $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮล ทำให้อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลที่ผิวของ $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูภายใต้แสงยูวีของ ZnO เจื่อนิกเกิดจึงต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ ในขณะที่ ZnO เจื่อนิกเกิดที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน มีพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาน้อย เนื่องจากการเกาะกลุ่มของ NiO ที่ผิวหน้าของ ZnO ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมภายใต้แสงยูวีต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์และ ZnO เจื่อนิกเกิดที่ไม่ผ่านการแคลไซน์

ZnO เจือโคบอลต์ที่เตรียมจากการใช้ KOH เป็นตัวตกตะกอน แสดงเฟสหลักของ ZnO และเฟสที่สองของ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ดไซต์ โดยมีรูปร่างเป็นแท่งนาโนหกเหลี่ยมที่เกาะกลุ่มคล้ายดอกไม้ และเกิดเฟสที่สองของ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ที่มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโนหกเหลี่ยม ในขณะที่ ZnO เจือโคบอลต์ที่เตรียมจากการใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอนและผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แสดงเฟส Co_3O_4 ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกสปิเนลและมีรูปร่างมนเชื่อมต่อกันเป็นแผ่นและมีรูพรุนที่เกิดจากกระบวนการแคลไซน์เช่นเดียวกับ ZnO เจื่อนิกเกิดและ ZnO บริสุทธิ์

ZnO เจือโคบอลต์ สามารถดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีได้น้อยลงเมื่อเทียบกับ ZnO บริสุทธิ์ แต่ดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวได้ดีกว่า ZnO บริสุทธิ์ เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัล sp-d ของอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์กับอิเล็กตรอนของ Co^{2+} บางส่วนที่แทนที่ในช่องว่างของ ZnO

ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูของ ZnO เจือโคบอลต์ ต่ำกว่า ZnO บริสุทธิ์ และ ZnO เจือ निकเกิด เนื่องจากการทำงานแบบ heterostructure ของ $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{ZnO}$ และช่องว่างพลังงานที่แคบกว่า ZnO บริสุทธิ์ และ ZnO เจือ निकเกิด ทำให้อัตราการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลมากขึ้น ZnO เจือโคบอลต์ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ เป็นตัวตกตะกอน เกิดการโตของเกรน เนื่องจากการแคลไซน์ ทำให้พื้นที่ผิวของ ZnO เจือโคบอลต์ที่เตรียมโดยใช้ $\text{CO(NH}_2)_2$ ลดลง โดย $\beta\text{-Co(OH)}_2$ และ Co_3O_4 มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่ำ เมื่อเกิดเป็นเฟสที่สองร่วมกับ ZnO ที่เป็นเฟสหลัก ทำให้พื้นที่ได้รับแสงเพื่อดูดซับและสลายสีย้อมของ ZnO ลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูลดลงด้วย

บรรณานุกรม

- สุเมธา สุวรรณบุรณ์. การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน, โรงพิมพ์จิตตอล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา, 2555.
- พรบ.กฎหมาย และมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมมลพิษ : มาตรฐานคุณภาพน้ำ.
http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_water04.html (accessed 25 April, 2016)
- การพัฒนาสีย้อมผ้าและผ้าที่ด้านทานแบคทีเรีย. <https://www.mtec.or.th/academic-services/mtec-knowledge/1427-> (accessed 17 June, 2016)
- กระบวนการโฟโตแคตาไลติก. <http://sichon.wu.ac.th/file/envi-shh-20090110-112240-pwrqr.pdf>
(accessed 17 June, 2016)
- Adriana M. and Wiklund J. Methylene blue, an old drug with new indications?. *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensive*. 2010, 17, 35-41 .
- Amir M., Andrew M. M. and Michael B. C. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 1– 22, 185-186.
- Ardcavan. Waste water treatment manual primary, secondary and tertiary treatment. *Environmental Protection Agency, Wexford, Ireland*. 1997.
- Bai X., Wei J., Tian B., Liu Y., Reiss T., Guiblin N., Gemeiner P., Dkhil B. and Infante I. C. Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120, 3595-3601.
- Biju M. R., and Samdarshi S. K. ZnO and Co-ZnO nanorods-Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux. *Materials Science and Engineering B*. 2014, 182, 21–28.

- Bing T. K., Mohammadtaghi V., Bahman A. H., Phaik E. P., Ahmad Z. A. and Babak S. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 2015, *150*, 229–242.
- Cai X., Cai Y., Liu Y., Deng S., Wang Y., Wang Y., Djerdj I. Photocatalytic degradation properties of Ni(OH)₂ nanosheets/ZnO nanorods composites for azo dyes under visible-light irradiation. *Ceramics International*. 2014, *40*, 57–65.
- Chao X., Lixin C., Ge S., Wei L., Xiaofei Q. and Yaqin Y. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, *497*, 373–376.
- David S. H., David J. L., Christina B. and Barry R. M. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society*, 2014, *A471*, 0792.
- Fumiaki A., Eri I. and Akira Y. Effect of particle size on the photocatalytic activity of WO₃ particles for water oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, *117*, 22584-22590.
- Gandhi V., Ganesan R., Syedahamed H. H. A. and Thaiyan M. Effect of cobalt doping on structural, optical, and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, *118*, 9715-9725.
- Gondal M. A., Sayeed M. N. and Seddigi Z. Laser enhanced photo-catalytic removal of phenol from water using p-type NiO semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, *155*, 83-89.

- Guruvammal D., Selvaraj S. and Meenakshi S. Effect of Ni-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles by solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 682, 850-855.
- Haili L., Shujie J., Hongtao L. and Lin L. Growth and characterization of ZnO nanoflakes by hydrothermal method: effect of hexamine concentration. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25, 2569–2573.
- Hamid T., Majid J., Mehdi R., Reza E. K. and Omid T. Facile growth of porous hierarchical structure of ZnO nanosheets on alumina particles via heterogeneous precipitation. *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, 29 (10), 915-918.
- Jamil K. S., Talaat M. H. and Roger R. H. Synthesis, structural and optical properties of Ni-doped ZnO micro-spheres. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24, 1670-1676.
- Ji Y. L., Guo L., Xu H. B., Liu J., Li X. D., Wu Z. H., Wu Z. Y. and Jörg W. A novel synthesis route and phase transformation of ZnO nanoparticles modified by DDAB. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 252, 226-229.
- Jie Z. Y., Zhen H. L., Guo F. C. and Yue H. H. Microwave-assisted synthesis of β -Co(OH)₂ and Co₃O₄ nanosheets via a layered precursor conversion method. *Canadian Journal of Chemistry*, 2006, 84, 1050-1053.
- Jing Z., Li W., Xiaoqin Y., Ya Y., Yang L., Jing Z., Yunhua H., Yousong G. and Yue Z. Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46, 1207-1210.

- Jun W., Yonghong H., Kongjun Z., Yufang L. and Jizhong S. High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window. *Current Applied Physics*, 2014, 14, 359-365.
- Junshu W. and Dongfeng X. Hierarchical $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ structure assembled in an aqueous solution. *Modern Physics Letters B*, 2009, 23 (31-32), 3911-3918.
- Kejun F., Wei L., Shilei X. and Xihong L. Nickel hydroxide decorated hydrogenated zinc oxide nanorod arrays with enhanced photoelectrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 2014, 137, 108–113.
- Michele K. L., Daniela M. F., Marcela F. S., Mauro L. B., Antonio M. N., Gutierrez R. M., Celso V. N., Angelo O. C., Ana A. W. H. and Edgardo A. P. Co-doped ZnO nanoparticles synthesized by an adapted sol-gel method: effects on the structural, optical, photocatalytic and antibacterial properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 72, 301-309.
- Molefe F. V., Koao L.o F., Dejene B. F. and Swart H. C. Phase formation of hexagonal wurtzite ZnO through decomposition of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ at various growth temperatures using CBD method. *Optical Materials*, 2015, 46, 292-298.
- Morteza A. Thermodynamic analysis of ZnO crystal growth from the melt. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 2013, 3, 75-80.
- Naveed ul Hassan Alvi. Luminescence properties of ZnO nanostructures and their implementation as white light emitting diodes (LEDs). Ph.D. Dissertation, Department of Science and Technology, Linköping University Sweden, 2011.

- Nina V. K., Dimitre T. D. and Ceco D. D. Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light. *Applied Surface Science*, 2011, 257, 8113-8120.
- Parag V. A., Satish P. M., Dinesh P. A. and Imtiaz S. M. Structurally enhanced photocatalytic activity of flower-like ZnO synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. *Ceramics International*, 2014, 40, 1951-1959.
- Pareek S. S. and Pareek K. An Empirical Study on structural, optical and electronic properties of ZnO nanoparticles. *IOSR-Journal of Applied Physics*, 2013, 3,16-24.
- Pongsaton A., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A., Wudtipan J., Srijan K. and Kaewtaro S. Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer. *Powder Technology*, 2011, 212, 432-438.
- Pongsaton A., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A. and Nantakan M. Morphology, photocatalytic and antibacterial activities of radial spherical ZnO nanorods controlled with a diblock copolymer. *Superlattices and Microstructures*, 2012, 51, 103-113.
- Pongsaton A., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A. and Nantakan M. and Baltrusaitis J. Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer. *Powder Technology*, 2012, 219, 158-164.
- Qi X., Jiang Z., Chong X., Xiaoke T. Photocatalytic decolorization of methylene blue over $Zn_{1-x}Co_xO$ under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 142, 121-125.
- Qiao H., Wei Z., Yang H., Zhu L. and Yan X. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 2009, 795928.

- Qiaoqiao Y., Ru Q., Zhengquan L., Xiao L. Z. and Lanlan Z. Hierarchical nanostructures of nickel-doped zinc oxide: Morphology controlled synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618, 318–325.
- Ramu P., Anbarasan P.M., Ramesh R., Aravindan S., Ponnusamy S. Yaakob Z. and Muthamizchelvan C. Synthesis of dumbbell shaped ZnO crystals using one-pot hydrothermal method and their characterisations. *Materials Letters*, 2014, 122, 230-233.
- Rongliang H., Rosalie K. H. and Takuya T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132, 1035-1040.
- Said B., Hachemi B. T., Ali A., Abderrazak G., Okba B. Correlation between the structural and optical properties of Co doped ZnO thin films prepared at different film thickness. *Optik*, 2014, 125, 1816-1820.
- Samaele N., Amornpitoksuk P. and Suwanboon S. Morphology and optical properties of ZnO particles modified by diblock copolymer. *Materials Letters*, 2010, 64, 500-502.
- Shaobo S., Yu Y., Jianping X., Lan L., Xiaosong Z., Guo H. H., Zhi M. D. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods prepared by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 576, 59-65.
- Shyam S. P. and Kapil P. An empirical study on structural, optical and electronic properties of ZnO nanoparticles. *IOSR Journal of Applied Physics*, 2013, 3, 16-24.
- Sumetha S., Pongsaton A., Phuwadol B. and Chamnan R. Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods. *Ceramics International*, 2014, 40, 975-983.

- Thenarasu G. and Sivasamy A. Metal ion doped semiconductor metal oxide nanosphere particles prepared by soft chemical method and its visible light photocatalytic activity in degradation of phenol. *Powder Technology*, 2013, 250, 1–12.
- Vaezi M. R. and Esmailzadeh A. K. CTAB assisted hydrothermal synthesis of ZnO/Co(OH)₂ nano-composites: Mechanisms of synthesis and growth of composite. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2014, 15, 376-381.
- Xiaohua Z., Feijian L., Meng L., Xiangdong L., Zhenzhen L. and Jianguo Z. Solgel-based hydrothermal method for the synthesis of 3D flower-like ZnO microstructures composed of nanosheets for photocatalytic applications. *Ceramics International*, 2014, 40, 5507-5514.
- Xue L., Gui L. X., Fang F., Zhou L., Qi W., Ling H., Jun T. L. and Shi G. S. Room-temperature synthesis of Co(OH)₂ hexagonal sheets and their topotactic transformation into Co₃O₄ (111) porous structure with enhanced lithium-storage properties. *Electrochimica Acta*, 2013, 96, 134-140.
- Xue-Ping G., Su-Mei Y., Tian-Ying Y. and Zhen Z. Alkaline rechargeable Ni/Co batteries: Cobalt hydroxides as negative electrode materials. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2, 502–505.
- Yang L. L. Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanostructures. Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 2008.
- Yongchun L., Yanhong L., Dejun W., Lingling W., Tengfeng X., and Tengfei J. A high performance cobalt-doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties. *Nano Research*, 2011, 4 (11), 1144-1152.

- Yongling F., Zhongyu L., Song X., Dandan H. and Dayong Lu. Optical properties and photocatalytic activities of spherical ZnO and flower-like ZnO structures synthesized by facile hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 575, 359-363.
- Zhang X. L., Dai H. T., Zhao J. L., Wang S. G., and Sun X. W. Surface-morphology evolution of ZnO nanostructures grown by hydrothermal method. *Crystal Research and Technology*, 2014, 49 (4), 220–226.
- Zhenyi Z., Changlu S., Xinghua L., Changhua W., Mingyi Z., and Yichun L. Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *Apply Materials & Interfaces*, 2010, 2 (10), 2915–2923.
- Zhiyong Fan and Jia G. LuZinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. University of California, Irvine, CA 92697, USA.
- Zongping W., Miaomiao X., Kai H. and Zizheng L. Textile Dyeing Wastewater Treatment, Advances in Treating Textile Effluent, Prof. Peter Hauser (Ed.), ISBN: 978-953-307-704-8, InTech, 2011. Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-treating-textile-effluent/textile-dyeing-wastewatertreatment>.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวสรัญญา กลั่นนวล

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5710220103

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2556

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

1. ทุนผู้ช่วยนักวิจัย (RA) ประจำปีการศึกษา 2557 สัญญาทุนเลขที่ 1-2557-02-008
2. ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีการศึกษา 2558

การตีพิมพ์และเผยแพร่ผลงาน

การตีพิมพ์ผลงาน

Sarunya K., Sumetha S. and Pongsaton A. Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method. *Optical Materials*. 2016, 53, 134–141.

การเผยแพร่ผลงาน

Sarunya K., Sumetha S. and Pongsaton A. Investigation on the structural and optical properties of β -Ni(OH)₂/ZnO nanocomposite powders. 2nd International Sciences, Technology and Engineering Conference: Advanced Materials Chemistry and Physics by Universiti MARA, Equatorial hotel, Penang, Malaysia, 20-23 April 2016.