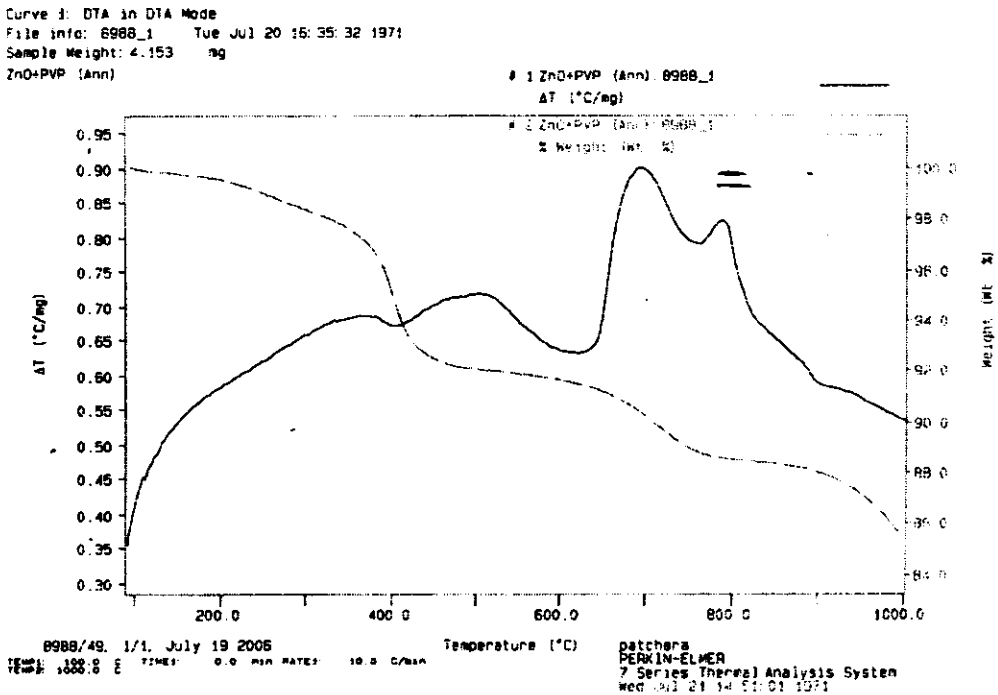


บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structural properties)

3.1.1 การตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วย TG-DTA เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาไหม้สารอินทรีย์

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนภายใต้สภาวะที่กำหนด ส่วน DTA เป็นเทคนิคการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสาร สำหรับการศึกษาค้างนี้ จะวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากการตกตะกอนในระบบที่มี PVP เป็นองค์ประกอบ ในช่วงอุณหภูมิ 100-1,000 °C โดยให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 °C/นาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อเผาไหม้สารอินทรีย์ ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 1



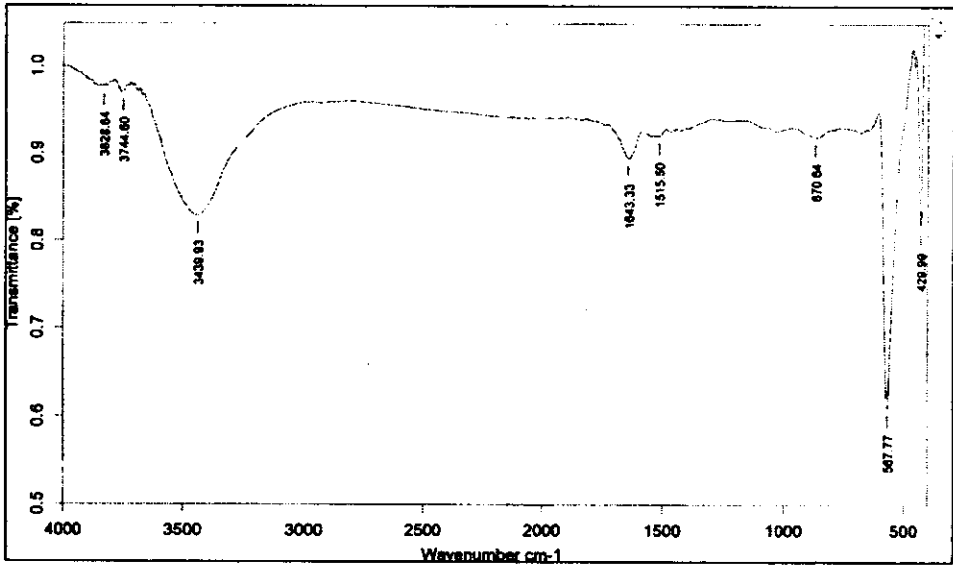
รูปที่ 3 กราฟ TGA-DTA แสดงผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผง ZnO

เมื่อพิจารณาข้อมูลที่ได้จาก TGA ในรูปที่ 3 พบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 100-300 °C น้ำหนักของสารตัวอย่างเกิดการสูญหายไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้นซึ่งเกิดจากโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่บนอนุภาคของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ น้ำหนักของสารตัวอย่างมีการสูญหายอีกครั้งในช่วงอุณหภูมิ 300-600 °C ซึ่งน้ำหนักที่สูญหายไปในช่วงอุณหภูมินี้เกิดจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ เช่น PVP ที่ใช้เป็น capping agent และน้ำหนักของสารตัวอย่างเกิดการสูญหายอีกในช่วงอุณหภูมิ 700-1,000 °C ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (Zn-OH)

ส่วนข้อมูลที่ได้จาก DTA นั้นแสดงพีคการดูดความร้อน (endothermic peak) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C ซึ่งเป็นผลจากการกำจัดโมเลกุลของน้ำที่ดูดซับอยู่บนผิวของสารตัวอย่าง (Suwanchaowalit) ซึ่งข้อมูลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับน้ำหนักที่สูญหายไปเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย TGA นอกจากนี้ DTA ยังแสดงพีคการคายความร้อน (exothermic peak) ที่อุณหภูมิประมาณ 600-780 °C ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO และคาร์บอนที่เหลือในระบบและการเกิดผลึกของ ZnO ในระดับนาโนเมตรจากองค์ประกอบที่เป็นอสังฐานหรือ $Zn(OH)_2$

จากข้อมูลดังกล่าวอุณหภูมิประมาณ 600 °C น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาไล่สารอินทรีย์ต่างๆ ออกจากระบบ ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากงานวิจัยของ Maensiri (Maensiri et al., 2006) พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาไล่สารอินทรีย์ในระบบที่มีการใช้ PVP นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมินี้เช่นกัน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกอุณหภูมิที่ 600 °C เป็นอุณหภูมิสำหรับการเผาไล่สารอินทรีย์ โดยให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 3 °C/นาที และเผาแช่ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.1.2 การตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR



รูปที่ 4 แสดงการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง

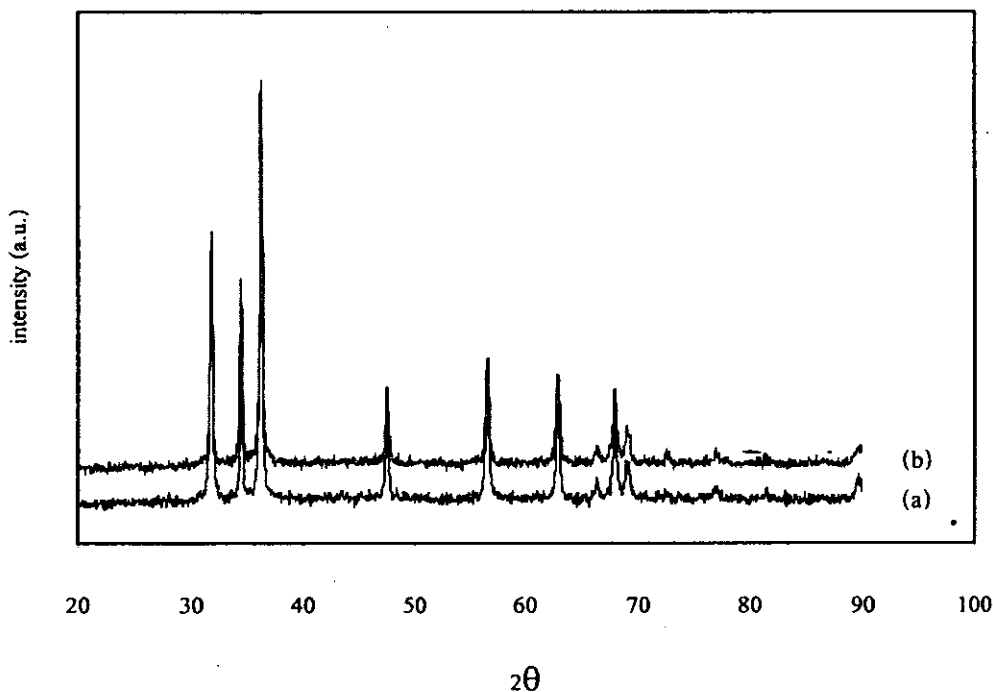
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4 พบว่าสเปกตรัมของ FT-IR แสดงแถบการดูดกลืนที่ 3439.93 cm^{-1} เนื่องจากการยืดออกของหมู่พันธะ O-H ซึ่งอาจจะมาจากโมเลกุลของน้ำ แถบการดูดกลืนที่ 1643.33 และ 1515.50 cm^{-1} เนื่องจากการยืดออกของพันธะ C=O ชนิดไม่สมมาตรและสมมาตร ตามลำดับ ซึ่งมาจากโมเลกุล $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ตกค้างในระบบ แถบการดูดกลืนที่ 567.77 cm^{-1} เนื่องจากการโค้งงอของพันธะ O-H และแถบการดูดกลืนที่ 429.99 cm^{-1} เนื่องจากการยืดออกของพันธะ Zn-O ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าระบบที่ศึกษามี ZnO เกิดขึ้นจริง และสามารถยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย XRD ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

3.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างสารตัวอย่างด้วย XRD

XRD เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีความจำเป็นทางด้านวัสดุศาสตร์ เทคนิคนี้นิยมใช้เพื่อยืนยันว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นเป็นสารที่ต้องการจริงๆ และมีความบริสุทธิ์โดยไม่มีเฟสของสารที่ไม่ต้องการเจือปน ซึ่งสามารถทำได้ด้วยการนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารที่วิเคราะห์ไปเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนที่แน่นอนของสารมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS

(1) อิทธิพลของความเข้มข้นของ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่สำคัญปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่เตรียม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคหรือผง ZnO จากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ที่มีความเข้มข้นเป็น 0.1 M และ 0.2 M ตามลำดับ โดยทำการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.4 M แล้วทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์แล้วด้วย XRD ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผง ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (a) 0.1 M และ (b) 0.2 M

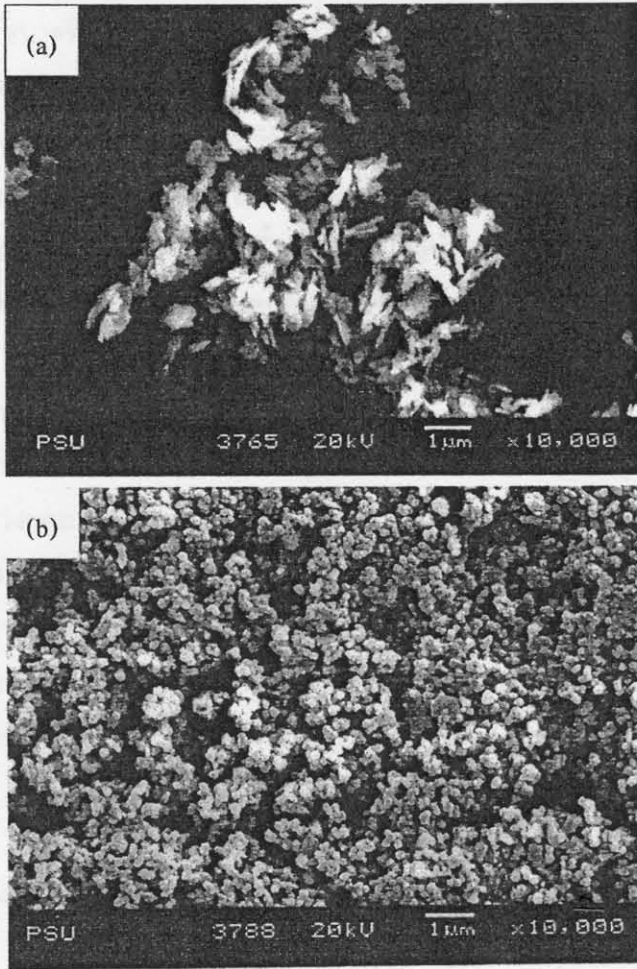
เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมจาก $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M และ 0.2 M ตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับผง ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 แสดงว่าสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์นี้เป็น ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ หรือเฮกซะโกนัลที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 0.3250$ nm และ $c = 0.5205$ nm (ที่ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M) และค่าคงตัวแลตทิซ $a = 0.3249$ nm และ $c = 0.5206$ nm (ที่ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.2 M) ซึ่งค่าคงที่แลตทิซที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าใกล้เคียงกับผง ZnO มาตรฐานด้วย ($a = 0.3250$ nm และ $c = 0.5206$ nm)

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนมาคำนวณหาขนาดผลึกจากความสัมพันธ์ของ Scherrer ($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$) พบว่า ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M มีขนาดของผลึกเฉลี่ยประมาณ 33.94 ± 3.85 nm ในขณะที่ ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.2 M มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 37.03 ± 5.69 nm จากข้อมูลที่สามารถคำนวณได้ พบว่าขนาดของผลึกที่ความเข้มข้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ สูงกว่าจะมีขนาดโตกว่าเล็กน้อย

สำหรับรายละเอียดของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ข้อมูลการวิเคราะห์ของผง ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M และ 0.2 M ด้วยเทคนิค XRD

[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (M)	ระนาบ	มุมของ แบรกก์ (2θ)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงตัวแลตทิซ		
					a	c	c/a
0.1	(100)	31.7962	37.02	33.94 ± 3.85	0.3250	0.5205	1.602
	(002)	34.4635	46.52				
	(101)	36.2879	37.38				
	(102)	47.5674	38.52				
	(110)	56.6367	39.73				
	(103)	62.8424	33.94				
	(112)	67.9551	29.75				
0.2	(100)	31.8084	37.30	37.03 ± 5.69	0.3249	0.5206	1.602
	(002)	34.4550	37.55				
	(101)	36.2903	47.18				
	(102)	47.6061	39.20				
	(110)	56.6739	29.12				
	(103)	62.9077	30.03				
	(112)	67.9583	30.90				



รูปที่ 6 แสดงรูปจาก SEM ของผง ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น (a) 0.1 M และ (b) 0.2 M

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 6 พบว่าผง ZnO ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่มีความเข้มข้น 0.1 M และ 0.2 M มีขนาดเกรนประมาณ 200 nm และเมื่อพิจารณารูปร่างของเกรนที่ได้พบว่ามี ความแตกต่างกัน กล่าวคือ ZnO ที่ได้จากการเตรียมด้วยสารละลาย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.1 M ($[\text{NaOH}]/[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 4$) มีรูปร่างคล้ายเกล็ด (plate-like) ในขณะที่ผง ZnO ที่เตรียม จาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.2 M ($[\text{NaOH}]/[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 2$) มีรูปร่างของเกรน เป็นทรงกลม แสดงว่า อัตราส่วนต่อโมลของ $[\text{NaOH}]/[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ มีผลโดยตรงต่อการ ฟอर्मตัวของเกรนในลักษณะที่แตกต่างกัน

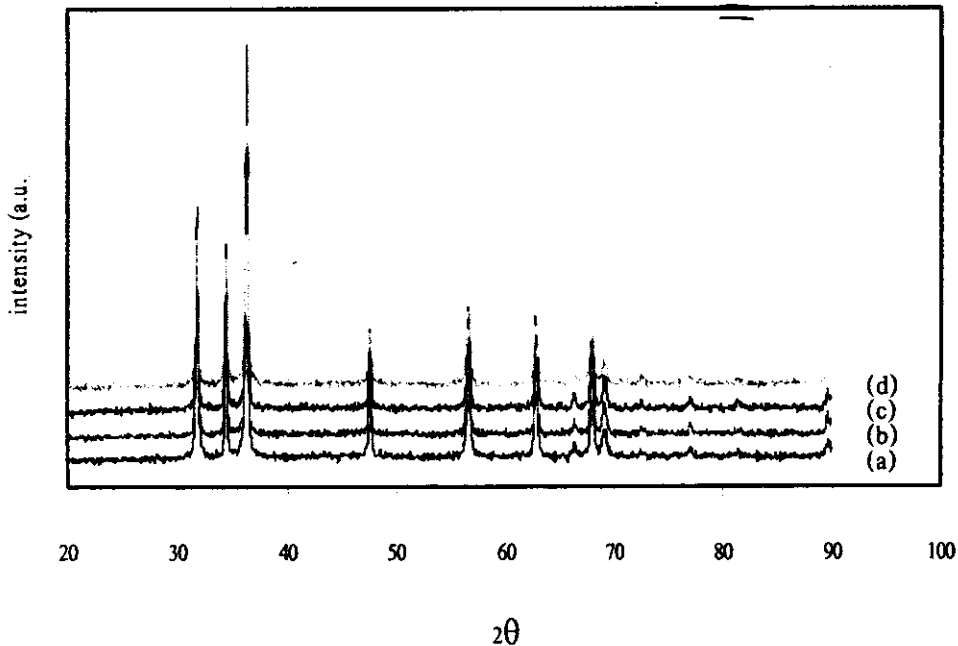
เมื่อพิจารณาขนาดของอนุภาคหรือผง ZnO ที่ได้จาก XRD และ SEM พบว่าขนาดที่ได้ไม่ เท่ากัน ทั้งนี้เนื่องจากการวัดขนาดด้วย SEM เป็นการวัดระยะห่างระหว่างขอบเกรน 2 ขอบเกรนที่ สามารถมองเห็น ได้ชัดเจน แต่ขนาดที่ได้จาก XRD นั้นเป็นขนาดของผลึกที่เกิดจากการสะท้อนของ

รังสีเอกซ์ ทำให้ขนาดที่รายงานเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD เล็กกว่าขนาดที่ได้จากเทคนิค SEM (Bandyopadhyay et.al., 2002)

อย่างไรก็ตามในการศึกษาในงานวิจัยนี้พบว่าขนาดของ ZnO ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM มีความสอดคล้องกัน สำหรับในการทดลองขั้นต่อไปนั้นจะเลือกใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M เท่านั้น เพื่อประหยัดสารเคมี และเมื่อพิจารณาจากขนาดที่ได้จากความเข้มข้น 0.1 M และ 0.2 M ก็ไม่แตกต่างกันมากนัก

(2) อิทธิพลของความเข้มข้นของ PVP

เสถียรภาพของระบบเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของอนุภาคให้อยู่ในช่วงแคบ (narrow size distribution) หรือการทำให้อนุภาคมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน (monosize) ในปัจจุบันนักวิจัยจำนวนมากมุ่งเน้นศึกษาบทบาทของสารเพิ่มเสถียรภาพหรือ capping agent ที่ใช้เพื่อควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาค ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาบทบาทของ PVP ในการควบคุมขนาดและการกระจายตัวของผง ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M โดยใช้ PVP ที่เข้มข้นต่างๆ กัน คือ 0 , 1×10^{-4} , 2×10^{-4} และ 3×10^{-4} M ตามลำดับ



รูปที่ 7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผง ZnO ที่เตรียมจาก $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M เมื่อใช้ PVP เข้มข้นแตกต่างกัน (a) ไม่มี PVP, (b) 1×10^{-4} M, (c) 2×10^{-4} M และ (d) 3×10^{-4} M

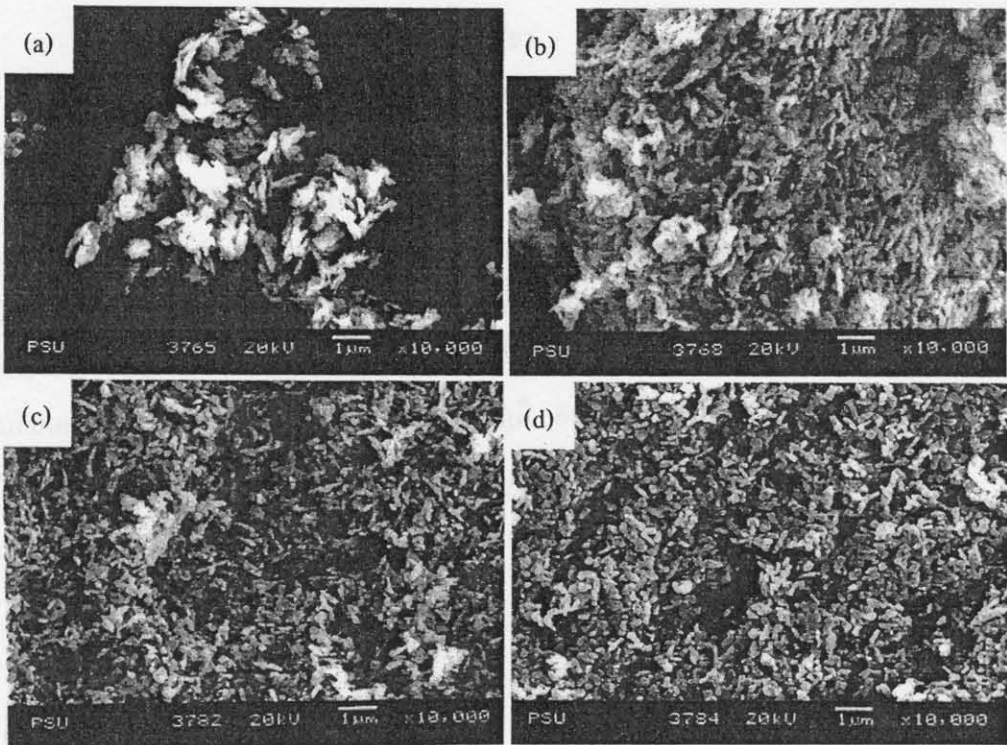
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 7 พบว่า สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ PVP เข้มข้นต่างกันให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของฟลักเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD เหมือนกันและสอดคล้องกับ ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 นั่นคือ สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้ PVP ที่มีความเข้มข้นต่างกันล้วนเป็นผล ZnO ที่มีโครงสร้างแบบแบบเวอร์ดไซต์ โดยผล ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ปราศจาก PVP จะให้ค่าคงตัวแลตทิซ $a = 0.3250$ nm และ $c = 0.5205$ nm ที่ 1×10^{-4} M ให้ค่าคงตัวแลตทิซ $a = 0.3250$ nm และ $c = 0.5205$ nm ที่ 2×10^{-4} M PVP ให้ค่าคงตัวแลตทิซ $a = 0.3249$ nm และ $c = 0.5205$ nm ที่ 3×10^{-4} M ให้ค่าคงตัวแลตทิซ $a = 0.3250$ nm และ $c = 0.5206$ nm ซึ่งทุกๆ ความเข้มข้นให้อัตราส่วน $c/a = 1.602$ ทั้งหมด

เมื่อคำนวณขนาดของผลึกจากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ทำให้เสถียรด้วย PVP ที่มีความเข้มข้นต่างๆ กัน จะให้ขนาดของผลึกที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาจากขนาดของผลึกที่คำนวณได้ พบว่า PVP ที่ใช้ในระบบนี้มีบทบาทที่สำคัญ 2 ประการ คือ ประการแรก PVP ที่ใช้อาจจะช่วยกระตุ้นปฏิกิริยาการเกิด $Zn(OH)_2$ เนื่องจาก pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ $Zn(OH)_2$ เกิดได้ดีขึ้นและทำให้เกรนโตขึ้นด้วย ประการที่สอง PVP ประพฤติตัวเสมือนเป็น capping agent เมื่อความเข้มข้นของ PVP ในระบบสูงกว่า 1×10^{-4} M ดังนั้น PVP จะเข้าล้อมรอบอนุภาค $Zn(OH)_2$ และทำหน้าที่ได้ดียิ่งขึ้นเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการยับยั้งการเติบโตของเกรน เกรนที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง (Caswell et.al., 2003) สำหรับรายละเอียดของข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผล ZnO ที่เตรียมจาก $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M เมื่อใช้ PVP ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน

[PVP] (M)	ระนาบ	มุมของ แบรกก์ (2θ)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงตัวแลตทิซ		
					a	c	c/a
0	(100)	31.7962	37.02	33.94±3.85	0.3250	0.5205	1.602
	(002)	34.4635	46.52				
	(101)	36.2879	37.38				
	(102)	47.5674	38.52				
	(110)	56.6367	39.73				
	(103)	62.8424	33.94				
	(112)	67.9551	29.75				

[PVP] (M)	ระนาบ	มุมของ แบรกก์ (2θ)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงตัวแลตทิซ		
					a	c	c/a
1×10^{-4}	(100)	31.7959	46.62	55.73 ± 10.97	0.3250	0.5206	1.602
	(002)	34.4576	62.59				
	(101)	36.2849	54.68				
	(102)	47.5799	56.79				
	(110)	56.6238	33.95				
	(103)	62.8814	35.03				
	(112)	67.9387	72.08				
2×10^{-4}	(100)	31.8072	46.61	49.73 ± 6.69	0.3249	0.5205	1.602
	(002)	34.4602	62.59				
	(101)	36.2905	47.18				
	(102)	47.5782	49.00				
	(110)	56.6237	33.95				
	(103)	62.8767	35.03				
	(112)	67.9622	43.25				
3×10^{-4}	(100)	31.7979	46.62	44.76 ± 8.78	0.3249	0.5205	1.602
	(002)	34.4553	62.59				
	(101)	36.2871	47.18				
	(102)	47.5678	49.00				
	(110)	56.6177	31.25				
	(103)	62.8747	32.03				
	(112)	67.9582	40.25				



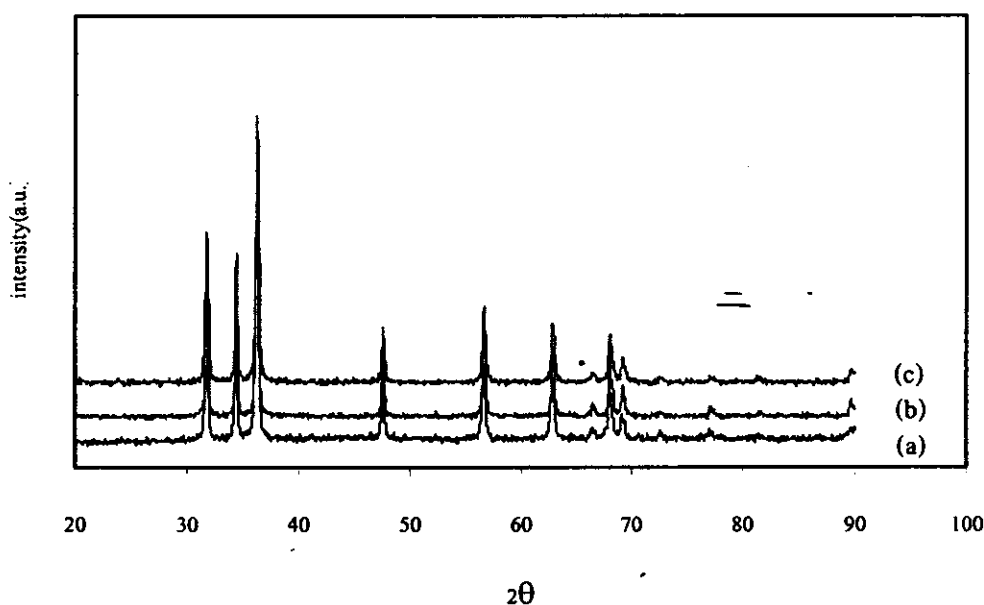
รูปที่ 8 แสดงภาพถ่าย SEM ของผง ZnO ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.1 M เมื่อใช้ PVP ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน (a) ไม่มี PVP, (b) 1×10^{-4} M PVP, (c) 2×10^{-4} M PVP และ (d) 3×10^{-4} M PVP

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะรูปร่างและขนาดเกรนของผง ZnO ทั้งหมด จะสังเกตได้ว่ารูปร่างของเกรนเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเติม PVP ลงในระบบที่ศึกษา โดยรูปร่างของเกรนจะเปลี่ยนแปลงจากลักษณะคล้ายเกล็ด (plate-like) ในระบบที่ปราศจาก PVP เป็นรูปร่างคล้ายแท่งสั้นๆ เมื่อเติม PVP ซึ่งรูปร่างคล้ายแท่งนี้จะเกิดเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVP สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5 เนื่องจาก PVP ที่ถูกโปรโตเนตซึ่งมีประจุบวกเข้าไปอุดจับอยู่บนระนาบ (100) ของโครงสร้างเวอร์ตไซต์ ซึ่งเป็นระนาบที่มีประจุเป็นลบ ส่งผลให้เกรนเกิดการเติบโตในทิศทางของระนาบ (002) ซึ่งเป็นบวกได้ดีขึ้น ทำให้เกรนยาวขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVP เพิ่มขึ้น (Caswell et.al, 2003)

นอกจากนี้ยังพบว่าระบบที่มีการทำให้เสถียรด้วย PVP จะให้ลักษณะของเกรนที่มีขนาดที่สม่ำเสมอกว่าระบบที่ปราศจาก PVP และขนาดเกรนนี้จะใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVP เพิ่มขึ้น สำหรับระบบที่ศึกษาในครั้งนี้อาจให้ขนาดของผง ZnO เล็กที่สุด ประมาณ 130 nm ที่ความเข้มข้นของ PVP เป็น 3×10^{-4} M

(3) อิทธิพลของอุณหภูมิสำหรับทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิเป็นปัจจัยๆ หนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากที่อุณหภูมิห้อง บางโมเลกุลในสารละลายจะเคลื่อนที่ช้า บางโมเลกุลเคลื่อนที่เร็ว ซึ่งโมเลกุลที่เคลื่อนที่ช้าจะมีพลังงานจลน์ต่ำ อาจจะทำให้เกิดการชนกันของโมเลกุลได้ไม่สมบูรณ์ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลจะเคลื่อนที่เร็วขึ้นทำให้พลังงานจลน์สูงขึ้นด้วย ส่งผลให้เกิดการชนกันของโมเลกุลที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเตรียม ZnO จากระบบที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M และ PVP เข้มข้น 3×10^{-4} M โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องเป็นอุณหภูมิ 60 และ 80 °C และใช้เวลา 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกับการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง

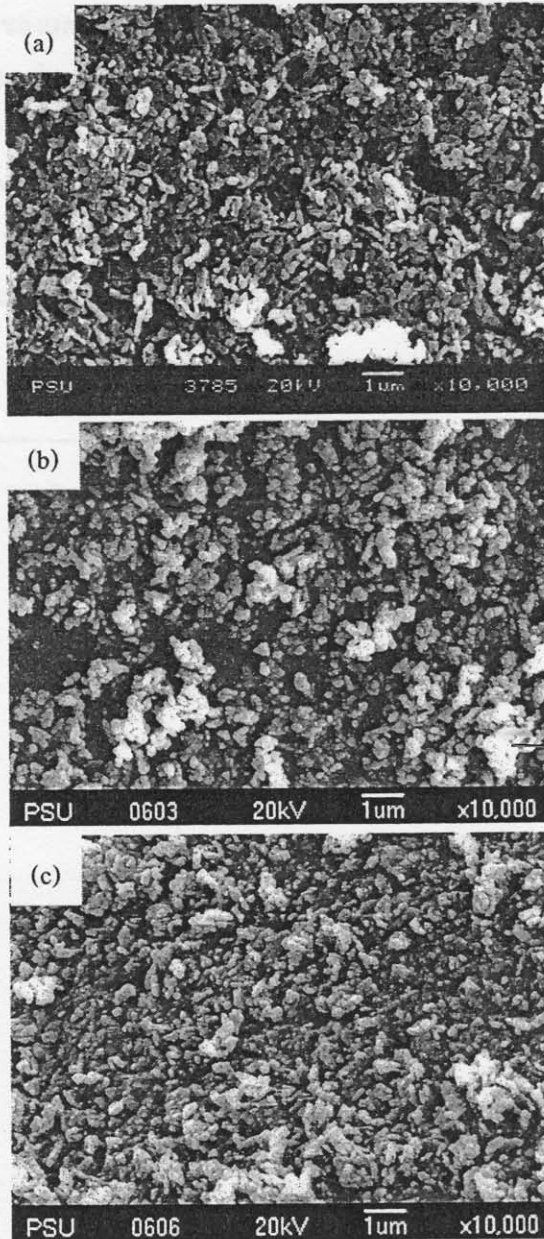


รูปที่ 9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง ZnO ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 60 °C และ (c) 80 °C

รูปที่ 9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า สารตัวอย่างแสดงโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ที่ทุกๆ อุณหภูมิ สอดคล้องกับ ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 และเมื่อนำข้อมูลพื้นฐานที่ได้มาคำนวณขนาดของผลึกจากความสัมพันธ์ของ Scherrer พบว่า ผง ZnO ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 60 °C มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 42.70 ± 0.84 nm และที่อุณหภูมิ

คุณหญิงหลง อรรถกระวิษณุศรี

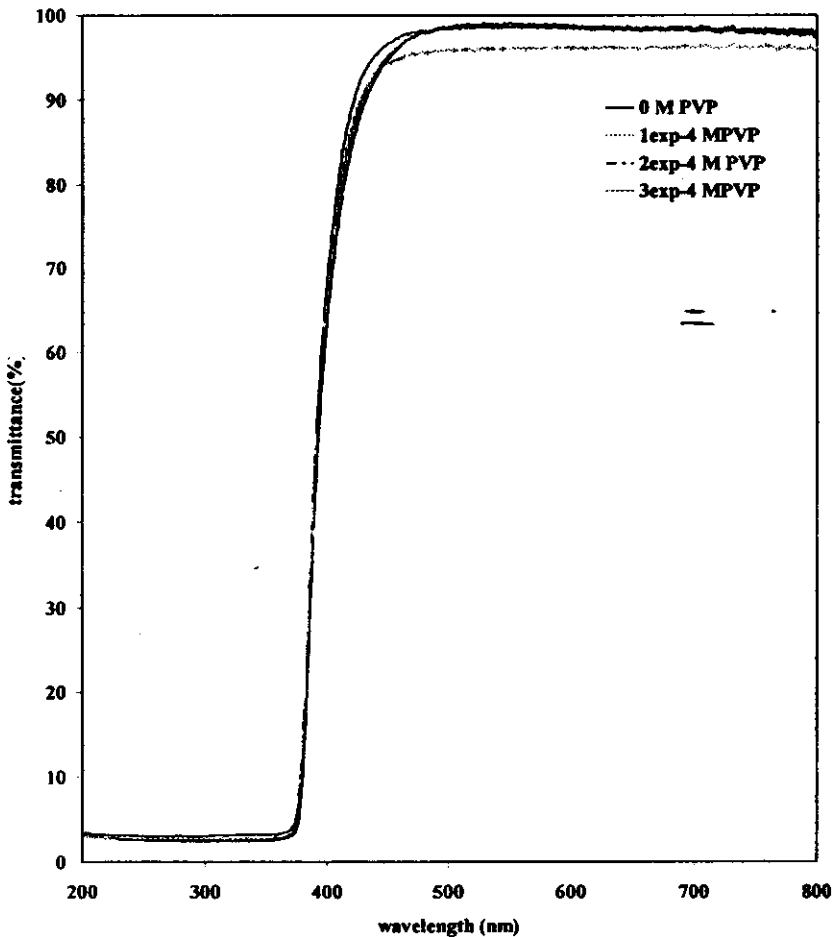
80 °C มีขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ 43.50 ± 2.25 nm ซึ่งขนาดผลึกเฉลี่ยที่ได้มีค่าไม่แตกต่างกันมากนักกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิห้องซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยรูป SEM ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดงรูป SEM ของผง ZnO ที่เตรียมจาก $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 0.1 M และ PVP เข้มข้น 3×10^{-4} M ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) อุณหภูมิห้อง (b) 60 °C และ (c) 80 °C

3.2 สมบัติเชิงแสง (Optical properties)

อนุภาคหรือผง ZnO ที่มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันจะมีพฤติกรรมการส่องผ่านของแสง (transmittance) และพลังงานที่ใช้ในการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงและพลังงานที่ใช้ในการดูดกลืนแสง เนื่องจากสารที่มีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านสูงและมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้มากมายดังที่ได้กล่าวมาแล้วในส่วนของ การสำรวจงานวิจัย งานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมทางแสงของผง ZnO ที่เตรียมจาก $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.1 M ที่มีการปรับปรุงโครงสร้างของผงด้วย PVP ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน เมื่อผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 600°C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 11 แสดงสเปกตรากการส่องผ่านทางแสงของผง ZnO ที่ความเข้มข้นของ PVP ต่างๆ

รูปที่ 10 แสดงสเปกตรากการส่องผ่านของแสงเมื่อทำการวัดในช่วงของความยาวคลื่น 200-800 nm พบว่า ผง ZnO ที่เตรียมได้จากทุกๆ เงื่อนไขมีการส่องผ่านในช่วงวิสิเบิลสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ จากข้อมูลการส่องผ่านของแสงนี้สามารถคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างได้ ซึ่งโดยทั่วไป ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์จะมีแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงหรือมีการทรานสิชันแบบตรง ดังนั้นจึงสามารถหาค่าช่องว่างพลังงานของผง ZnO ที่เตรียมได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับช่องว่างพลังงานดังนี้ (Serpone et.al., 1995)

$$(\alpha h\nu)^2 = E_D (h\nu - E_{opt})$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

ν คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ

E_D คือ ค่าคงที่

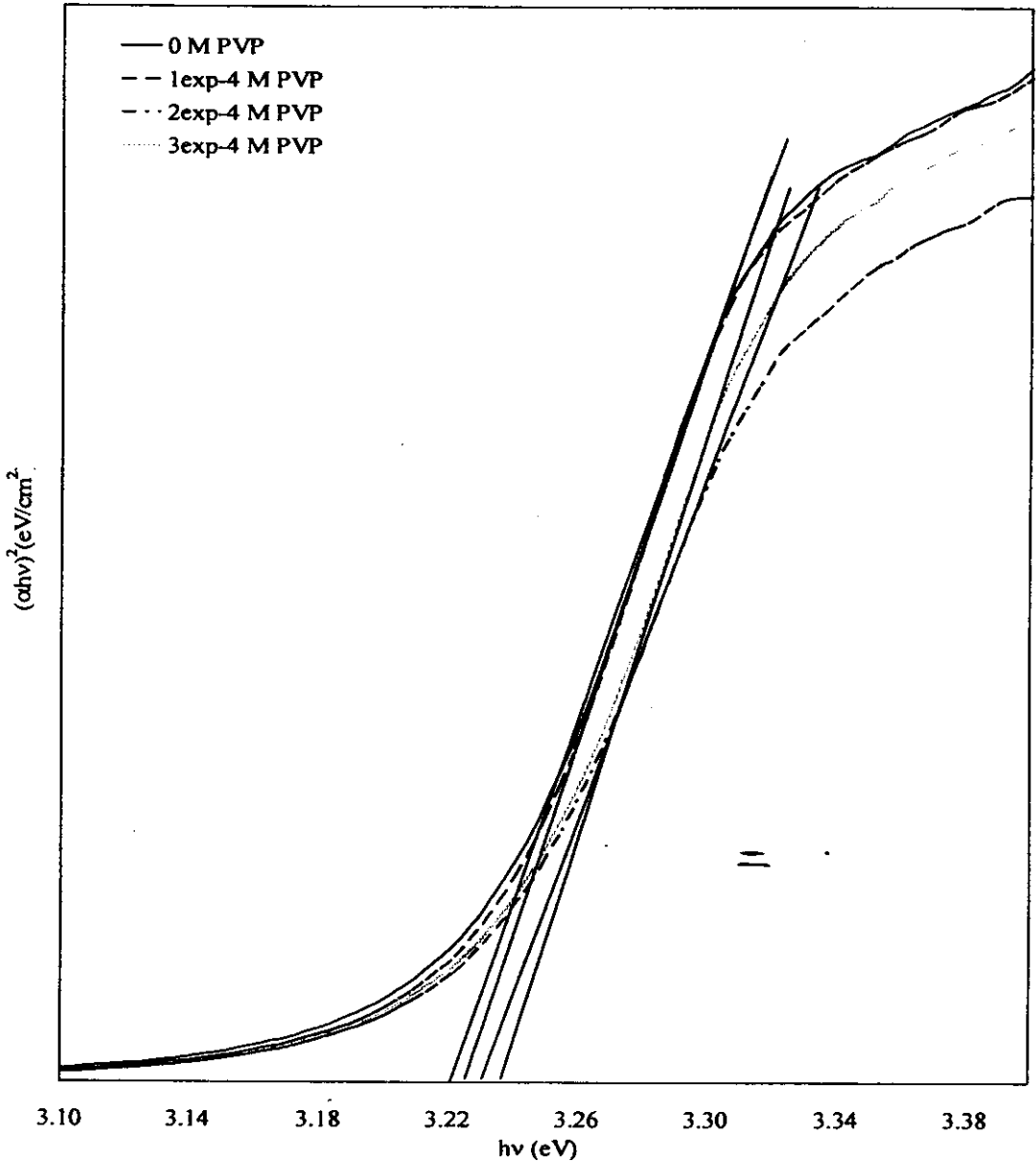
E_{opt} คือ ค่าช่องว่างพลังงาน

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสง (optical absorption coefficient) ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) =$$

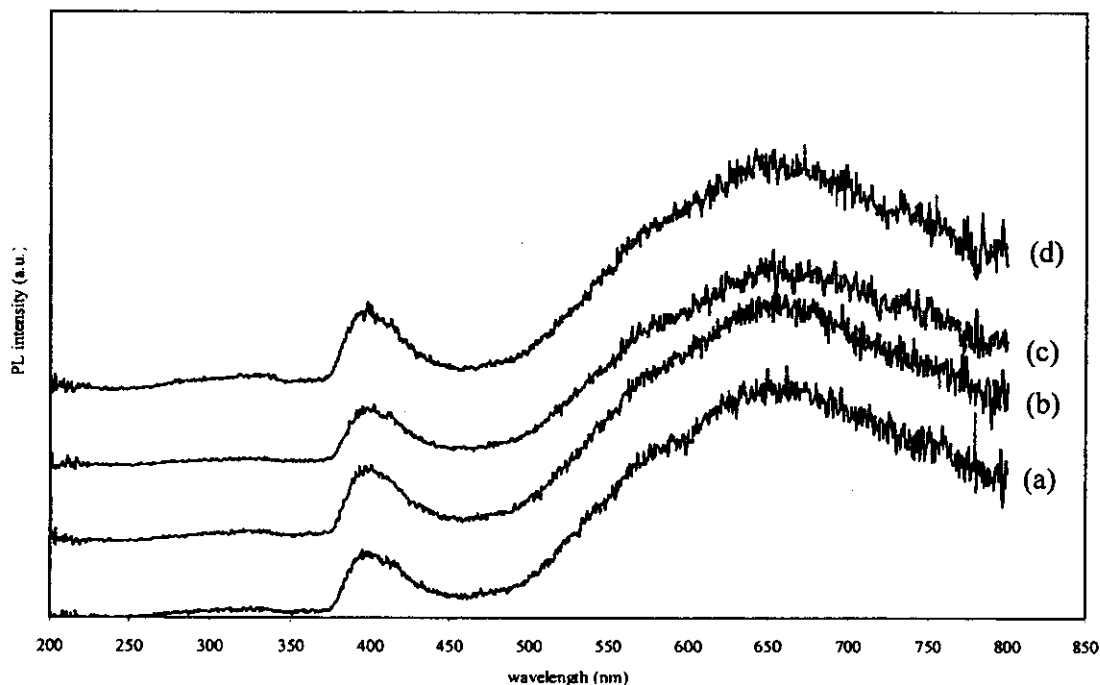
เมื่อ t คือ ความหนา (thickness)

T คือ ค่าการส่องผ่าน (transmittance)



รูปที่ 12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของผง ZnO ที่ความเข้มข้นของ PVP ต่างๆ

รูปที่ 12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของผง ZnO ที่ความเข้มข้นของ PVP ต่างๆ เพื่อประกอบการวิเคราะห์ค่าช่องว่างพลังงาน ซึ่งสามารถหาได้จากการลากเส้นตรงผ่านแกน จากผลการวิเคราะห์พบว่าผง ZnO แสดงค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.222, 3.225, 3.230 และ 3.237 eV เมื่อใช้ PVP เข้มข้น 0, 1×10^{-4} , 2×10^{-4} และ 3×10^{-4} M ตามลำดับ จากการทดลองในครั้งนีพบว่าขนาดของช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVP สูงขึ้นหรือเมื่อขนาดของผลึกหรือเกรนเล็กลง เนื่องจากการหดรัดของแถบการนำและแถบวาเลนซ์



รูปที่ 13 โฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้องของผง ZnO ที่ความเข้มข้นของ PVP ต่างๆ
(a) ไม่มี PVP, (b) 1×10^{-4} M, (c) 2×10^{-4} M และ (d) 3×10^{-4} M

งานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของผง ZnO ทั้งหมดที่ทำการวัดการส่องผ่านของแสงมาแล้วและได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 13 จากข้อมูลที่ได้จะเห็นได้ชัดเจนว่าแต่ละสเปกตรัมแสดงพิคการเปล่งแสงสองพิค คือ พิคการเปล่งแสงยูวีที่ตำแหน่งประมาณ 390 nm ในกรณีที่ไม่มีสารเติม PVP ในระบบ ซึ่งเป็นการเปล่งแสงที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันใหม่ (recombination) ของเอกซิตรอนอิสระผ่านกระบวนการชนกันของเอกซิตรอนกับเอกซิตรอน (Kong et al., 2001) ส่วนอีกหนึ่งพิคแสดงพิคการเปล่งแสงสีเหลืองที่ตำแหน่งประมาณ 640 nm ซึ่งการเปล่งแสงนี้เกิดจากออกซิเจนที่แทรกอยู่ในโครงสร้างซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีอยู่ในโครงสร้าง ZnO ในธรรมชาติ (Vanheusden et al., 1996) ยิ่งไปกว่านั้นจะสังเกตได้ว่าในระบบที่มีความเข้มข้นของ PVP สูงขึ้นพิคการเปล่งแสงยูวีของสารตัวอย่างจะเกิดการเลื่อนไปด้านที่มีความยาวคลื่นสั้นหรือด้านที่มีพลังงานสูงกว่าซึ่งข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยการส่องผ่านของแสง นั่นคือ เมื่อขนาดของผงหรืออนุภาคเล็กลงจะทำให้ช่องว่างพลังงานของผง ZnO มีค่าสูงขึ้น