

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทต่อชีวิตประจำวันของมนุษย์มากยิ่งขึ้น ด้วยเทคโนโลยีที่พัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วนี้ ทำให้เกิดนวัตกรรมใหม่ ๆ ที่ช่วยให้มนุษย์สามารถดำเนินชีวิตได้อย่างสะดวกสบายมากยิ่งขึ้น เช่นเดียวกับกับเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ที่ได้มีการพัฒนาไปเป็นอย่างมากและรวดเร็วโดยการใช้นาโนเทคโนโลยีเข้าร่วม มีการสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ๆ ขึ้นมามากมายและมีการประยุกต์ใช้งานวัสดุอย่างแพร่หลาย โดยวัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างสูงในปัจจุบันในเชิงอุตสาหกรรมและเชิงวิชาการได้แก่ วัสดุนาโนคือ วัสดุที่มีขนาดเล็กอยู่อยู่ในระดับ 1-100 นาโนเมตร โดยการสังเคราะห์ให้อยู่รูปโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโน ทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดเล็กลงแต่มีประสิทธิภาพที่โดดเด่นขึ้น สมบัติที่พิเศษของวัสดุเหล่านี้แสดงออกมาเมื่อขนาดของวัสดุอยู่ในขนาดนาโนเมตร อาทิเช่น โลหะเงินระดับนาโน (Nano Silver) ที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โลหะทองระดับนาโน (Nano Gold) ที่มีสมบัติทางแสงที่โดดเด่นที่เกิดจากปรากฏการณ์ Surface Plasmon Effect [1-3] ซึ่งสามารถนำประยุกต์ใช้งานจริงในหลาย ๆ ด้าน อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพการทำงานโดยใช้แสงกระตุ้นมากขึ้นเมื่อมีขนาดอนุภาคที่เล็กลง ทำให้สามารถนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงอย่างมีประสิทธิภาพ เป็นต้น ขณะเดียวกันในปัจจุบันได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุระดับนาโนของโลหะออกไซด์อย่างแพร่หลายเนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการเช่น สามารถเตรียมได้ง่ายและเตรียมได้ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อน ราคาถูก มีความเสถียรภาพทางโครงสร้างและทางเคมีสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ในกลุ่มของโลหะออกไซด์นั้น สารประกอบของ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างสูง เพราะมีสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า ทางกายภาพ ทางเคมี ที่ดีมาก ตลอดจนสามารถเตรียมให้อยู่ในรูป โครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลายเช่น อนุภาคนาโน(Nanoparticle) แท่งนาโน (Nanorod) เข็มนาโน (Nanoneedle) ทรงกลมนาโน (Nanosphere) และอื่นๆ ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่นเป็นตัวย่อยสลายสารเคมีด้วยแสง [4-5] วัสดุสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [6-7] เซลล์วัสดุสำหรับแสงอาทิตย์แบบผสม [8] วัสดุดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต[9] วัสดุตรวจจับแก๊ส สารเคมี [10-11] วัสดุตรวจจับแสง [12-13] เป็นต้น นอกจากนั้นในปัจจุบันได้มีการวิจัยและพัฒนาที่มุ่งเน้นสร้างและสังเคราะห์วัสดุรูปแบบใหม่ที่สามารถทำงานได้หลายหน้าที่ (Multi-Functional Material) โดยอยู่ในรูปของวัสดุแอลลอยด์ (Alloys) วัสดุผสม (Composites) หรือสารประกอบ (Compound) โดยการนำเอาสมบัติที่ดีของสารแต่ละชนิดมารวมกัน ซึ่งจะทำให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติที่โดดเด่นหลายประการมากขึ้นและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น โลหะออกไซด์ของ CuO มีสมบัติที่ดีหลายประการและเข้ากันได้ดีกับ

ZnO อาทิเช่น เป็นสารกึ่งตัวนำแบบ P-type ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สามารถนำมาใช้ในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย อีกทั้งยังใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์และแก๊สที่เป็นพิษที่ย่อยสลายได้ยากเช่น ไฮยาไนด์ (Cyanide), อะซีทอลดีไฮด์ (acetaldehyde) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide; CO) ได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ระหว่าง ZnO-CuO โดยจะมีสมบัติร่วมระหว่าง ZnO และ CuO ทำให้ได้วัสดุใหม่ระดับนาโนที่มีสมบัติทางแสง ทางไฟฟ้า ทางกายภาพ และทางชีวภาพที่ดีขึ้นและสามารถต่อยอดไปประยุกต์ใช้งานต่างๆได้หลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านสิ่งแวดล้อม ทางด้านพลังงานและทางด้านชีวภาพ โดยผู้วิจัยเลือกวิธีการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม เนื่องจากเป็นการสังเคราะห์ที่ง่าย ไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ เหมาะสมกับการสังเคราะห์สารประกอบโลหะออกไซด์ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีและสังเคราะห์ได้ครั้งละจำนวนมากซึ่งสามารถนำไปสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์และสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลาในการสังเคราะห์ ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.2.5 เพื่อให้ได้วัสดุใหม่ที่ทำงานได้หลายหน้าที่ ที่สามารถนำไปประยุกต์ในด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม

1.2.6 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.2 เตรียมระบบการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วมและทำการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นของ ZnO และ CuO ต่อสมบัติทางกายภาพ ทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง ของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อสมบัติที่สำคัญของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.5 ตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ของ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

1.3.6 ทดสอบการนำสารประกอบออกไซด์ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ไปประยุกต์ใช้งานตรวจสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อประยุกต์ใช้ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ การยับยั้งแบคทีเรียและการทำงานในเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง เป็นต้น

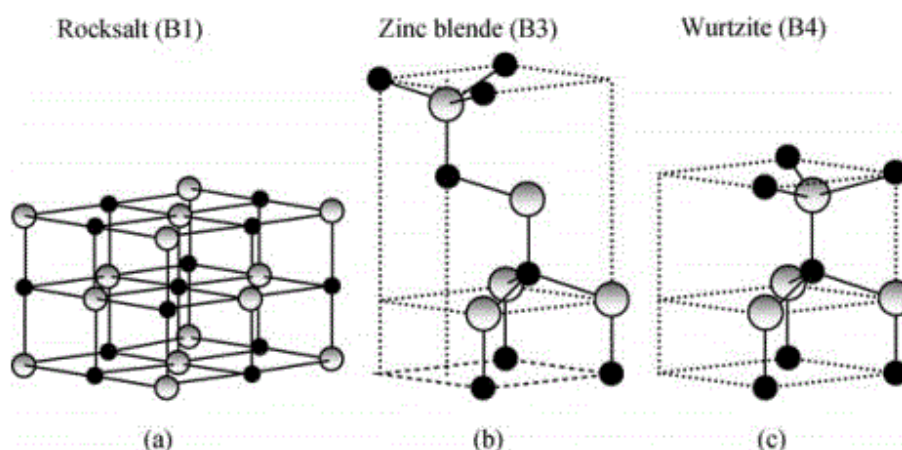
บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 แนวคิด ทฤษฎีหลักตามประเด็นให้ครอบคลุมเรื่องที่วิจัย

2.1.1 สมบัติของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide: ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap) มีแถบพลังงาน 3.3 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิห้องและ 3.44 อิเล็กตรอนโวลต์ที่อุณหภูมิ 4 เคลวิน ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ไซด์ (Hexagonal wurtzite) หรือ คิวบิกซิงค์เบลน (Cubic Zinc Blende) หรือ ร็อกซอลต์ (Cubic Rocksalt) แสดงดังรูปที่ 1 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เวอร์ไซด์ มีค่าคงที่ผลึก $a=b=3.24 \text{ \AA}$ และ $c=5.20 \text{ \AA}$ มีค่ามวลยังผลพาหะ (carrier effective mass) ของอิเล็กตรอนกับโฮล คือ $0.24 m_0$ และ $0.59 m_0$ ตามลำดับ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Electron mobility) ที่ผลึกเดี่ยวซิงค์ออกไซด์ (ZnO single crystal) ระหว่าง 100 ถึง $200 \text{ cm}^2/\text{V}$ และ มีค่าความเร็วของการเคลื่อนที่ของโฮล (hole mobility) ประมาณ $180 \text{ cm}^2/\text{V}$ หลายปีที่ผ่านมาซิงค์ออกไซด์จึงเป็นที่นิยมนำไปสร้างอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์เช่น ตัวเปล่งแสงย่านสีน้ำเงิน (light emitting diodes, LED) ไดโอดเลเซอร์ (Laser diodes) และตัวตรวจจับแสงย่านอัลตราไวโอเลต (ultraviolet photodetector) เป็นต้น นอกจากนี้ ZnO ยังสามารถสร้างให้มีโครงสร้างระดับนาโนที่หลากหลาย เช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticle) แท่งนาโน (Nanorod) เข็มนาโน (Nanoneedle) ทรงกลมนาโน (Nanosphere) และอื่นๆ ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น เป็นตัวย่อยสลายสารเคมีด้วยแสง [4-5] วัสดุสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์สีย้อมไวแสง [6-7] เซลล์วัสดุสำหรับแสงอาทิตย์แบบผสม [8] วัสดุดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต [9] วัสดุตรวจจับแก๊ส สารเคมี [10-11] วัสดุตรวจจับแสง [12-13] เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (a) Cubic Rocksalt (b) Cubic Zinc Blende และ (c) Hexagonal Wurtzite อนุภาคนาโนเป็นซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนเป็นออกซิเจน

2.1.2 สมบัติของคอปเปอร์ออกไซด์

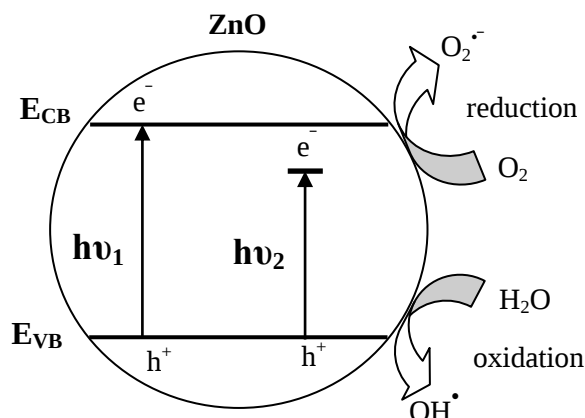
คอปเปอร์ออกไซด์หรือเรียกว่า Copper (II) Oxide หรือ Cupric oxide มีสูตรทางเคมีว่า CuO มีลักษณะเป็นผงสีดำ สามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นที่หาได้ทั่วไปด้วยวิธีการให้ความร้อนเช่น คอปเปอร์ไนเตรต (copper (II) nitrate), คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ (copper (II) hydroxide) หรือคอปเปอร์คาร์บอเนต (copper (II) carbonate) คอปเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ monoclinic อีกทั้งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type โดยมีแถบพลังงานแคบเท่ากับ 1.2 eV และยังมีสมบัติทางด้านเซลล์ไฟฟ้าเคมีและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้มีการนำคอปเปอร์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ เช่น ตัวตรวจวัดแก๊ส, อุปกรณ์ทางแสง, ขั้วนำไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลิเทียม และเซลล์แสงอาทิตย์เป็นต้น รวมทั้งมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อราและแบคทีเรีย

2.1.3 กระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation Process)

การตกตะกอนร่วมเป็นกระบวนการตกตะกอนของสาร โดยจะทำการเลือกสารที่มีโครงสร้างผลึกที่คล้ายกัน มาทำการละลายเข้าด้วยกันและเกิดเป็นตะกอนของผลึกที่มีคุณสมบัติของสารตั้งต้นจำนวนตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งกล่าวได้ว่าเป็นกระบวนการของอนุภาคที่มีลักษณะแขวนลอยอยู่ในน้ำที่มีประจุไฟฟ้าที่เหมือนกัน ทำให้เกิดแรงผลักรังกันและกัน ทำให้อนุภาคกระจายตัวอยู่ห่างกันในน้ำและสารโมเลกุลที่มีประจุไฟฟ้าตรงข้ามกับอนุภาค หลายประจุในหนึ่งโมเลกุล สารนั้นจะดึงดูดให้อนุภาครวมกัน โดยมีโมเลกุลของสารนั้นเป็นตัวเชื่อม ผลที่ได้คืออนุภาคจะรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถตกตะกอน (Precipitate) ได้ จากนั้นนำสารที่ได้จากการตกตะกอนร่วม มาล้างและทำการเผาให้แห้ง เพื่อได้สารที่มีอนุภาครวมตัวกันตามที่ต้องการ การตกตะกอนร่วมนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารแล้ว ยังมีตัวแปรอื่นๆ ที่มีผลต่อการตกตะกอน เช่น ค่า pH, อุณหภูมิและองค์ประกอบของสารละลายในตะกอนอีกด้วย

2.1.4 การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงของซิงค์ออกไซด์

การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงคือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการใช้แสงและตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นตัวกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยซิงค์ออกไซด์สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่ออยู่ภายใต้การฉายด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมที่ทำให้ซิงค์ออกไซด์ถูกกระตุ้นและเกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอนจะไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดอนุมูลซูเปอร์ออกซิเจน (O_2^- radical) ส่วนโฮลจะไปทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดอนุมูลไฮดรอกซิล ($\bullet OH$ radical) ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ซึ่งทั้งสองอนุมูลนี้จะไปเป็นบทบาทสำคัญที่จะนำไปย่อยสลายพันธะของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำ จากสมบัตินี้ของไทเทเนียมไดออกไซด์จึงได้นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายสารอินทรีย์และแบคทีเรียที่ปนเปื้อนอยู่ในน้ำและอากาศ แต่เนื่องจากการรวมตัวที่รวดเร็วของคู่อิเล็กตรอนและโฮลของซิงค์ออกไซด์ ไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงธรรมชาติได้ จึงเป็นข้อด้อยที่จะต้องมีการศึกษาเพื่อพัฒนา จึงได้มีการนำมาทำเป็นสารประกอบกับออกไซด์ตัวอื่น เพื่อเป็นการปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพให้ดีขึ้น

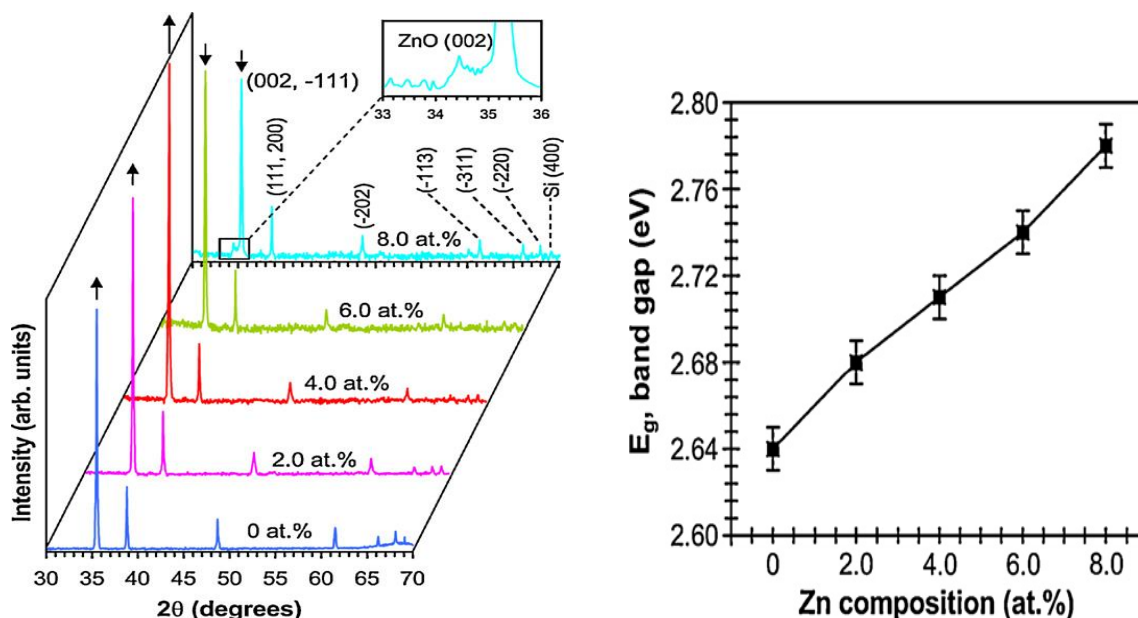


รูปที่ 2.2 กลไกการทำงานของสารเร่งปฏิกิริยาดำรงด้วยแสงของซิงค์ออกไซด์

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง /การทบทวนวรรณกรรม

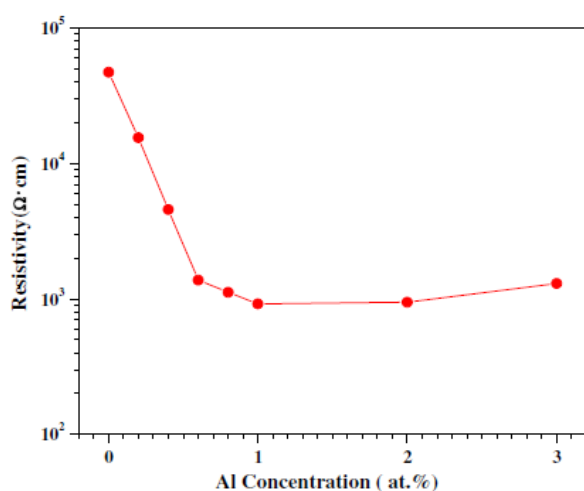
สารประกอบซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางทั้งในด้านการศึกษา ค้นคว้า และนำไปประยุกต์ใช้งานตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติโดดเด่นหลายประการ เช่น มีประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ มีเสถียรภาพทางเคมีและทางโครงสร้างสูง มีโครงสร้างระดับนาโนที่โดดเด่น แต่อย่างไรก็ตาม ZnO ยังมีข้อบกพร่องอันเนื่องมาจากมีแถบพลังงานกว้าง แสงย่านตามองเห็น (Visible light) ที่มีพลังงานต่ำจึงไม่สามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ (Valence Band) ไปยังแถบนำ (Conduction Band) ได้ต้องใช้แสงอัลตราไวโอเลต (UV) เท่านั้น แต่ในความเป็นจริงพลังงาน 45% จากการแผ่รังสีจากดวงอาทิตย์เกิดจากแสงย่านตามองเห็นซึ่งมีความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร แต่แสงอัลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่านั้นกลับมีพลังงานน้อยกว่า 10% เท่านั้น[14] นอกจากนี้ อัตราการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เร็วมากของ ZnO เป็นตัวลดทอนประสิทธิภาพทางแสงอีกด้วย ดังนั้นการพัฒนาวัสดุประกอบของ ZnO กับธาตุอื่น อาทิเช่น AlZnO, CuZnO เพื่อให้มีการตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างมากขึ้นจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

I.R. Erdagan [15] ได้ทำการปลูกฟิล์มบาง CuZnO ด้วยวิธีการหมุนเคลือบสารละลายระหว่าง $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนปริมาณการเจือของ Zn และทำการเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 3(ก) พบว่าเมื่อเจือปริมาณของ Zn ไม่เกิน 4% จะส่งผลทำให้อะตอมของ Zn สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของ Cu โดยไม่ไปทำลายโครงสร้างของ CuO และเมื่อเจือเกิน 8% จะทำให้เกิดโครงสร้างของ ZnO ขึ้น โดยที่ทั้งสองโครงสร้างสามารถอยู่ร่วมกันได้ดี ขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณการเจือของ Zn จะทำให้แถบพลังงานของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2(ข)



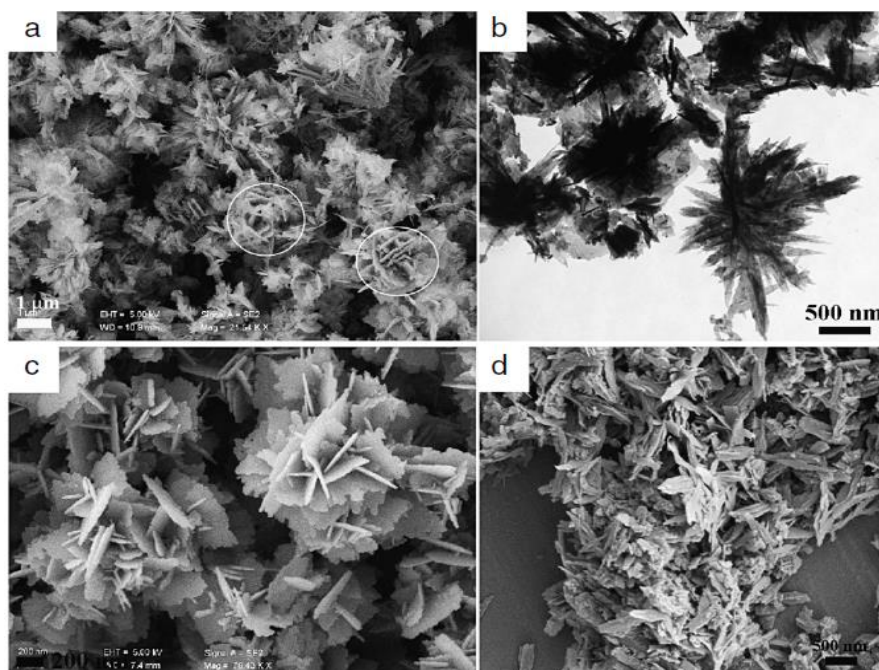
รูปที่ 2.3 (ก) ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และ (ข) แถบพลังงานของฟิล์มบาง CuZnO ที่มีปริมาณการเจืออะตอมของ Zn ค่าต่าง ๆ

M.H. Mamat และคณะ [16] ได้ทำการทดลองเจืออลูมิเนียม (Al) เข้าไปในฟิล์มบาง ZnO โดยวิธีการเตรียมสารละลายแบบโซลเจล (Sol-gel) ด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วใช้การหมุนเคลือบ (Spin coating) ช่วยในการปลูกฟิล์มบางดังกล่าวลงบนฐานรองรับที่ทำมาจากแก้ว โดยใช้ความเร็วในการหมุน 3000 รอบต่อนาที นาน 1 นาที หลังจากนั้นจึงนำไปเผาแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ซึ่งจากผลการทดลอง(รูปที่ 2.4) ส่วนหนึ่งพบว่าเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ Al เพิ่มขึ้นถึง 1% จะส่งผลทำให้สภาพความต้านทานทางไฟฟ้าลดน้อยลงเป็นอย่างมาก เนื่องมาจากอะตอมของ Al ที่เจือเข้าไปจะไปแทรกตัวอยู่ตรงที่ว่างระหว่างอะตอมของออกซิเจน ประจุไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่ได้ดีมากยิ่งขึ้น จากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบถึงการเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของ ZnO ได้โดยการเจือธาตุบางชนิดที่เหมาะสม

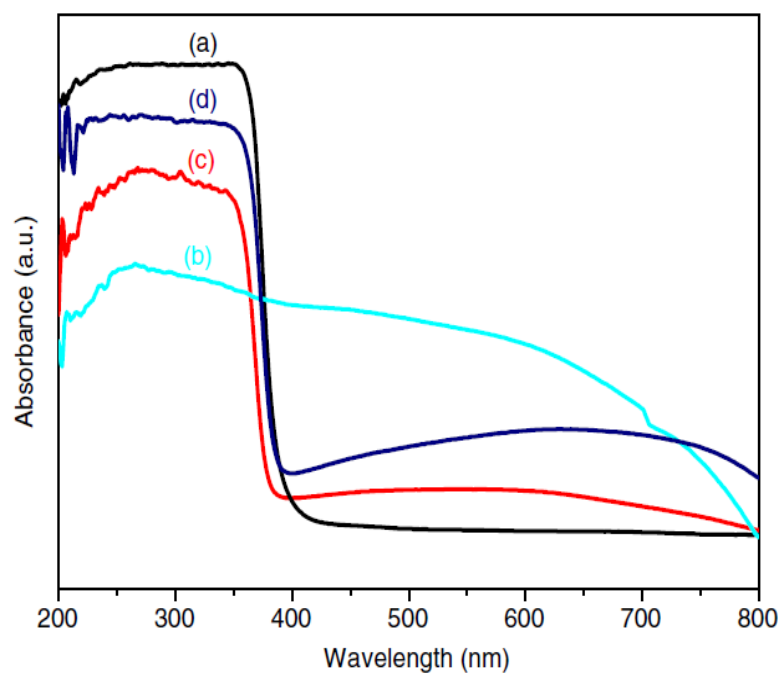


รูปที่ 2.4 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วย Al ด้วยปริมาณต่าง ๆ

นอกจากนั้น Benxia Li และคณะ [17] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้ ZnCl_2 กับ CuSO_4 เป็นสารตั้งต้นละลายลงในน้ำกลั่น แล้วนำไปผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ร่วมกับการคนนาน 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปใส่เครื่องปั่นเหวี่ยง เพื่อให้เกิดการตกตะกอน ซึ่งวัสดุประกอบระหว่าง ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยวิธีนี้มีโครงสร้าง 3D-Nanoflower ดังแสดงในรูปที่ 3 นอกจากนั้นจากผลการทดลองวัดการดูดกลืนแสง (รูปที่ 2.5) ZnO เพียงอย่างเดียวจะสามารถดูดกลืนแสงย่านอัลตราไวโอเล็ตได้ดีที่สุดในช่วง 200 – 400 นาโนเมตร ส่วน CuO เพียงอย่างเดียวจะสามารถดูดกลืนแสงได้ทุกช่วง แต่สำหรับสารประกอบ ZnO-CuO นั้นสามารถดูดกลืนในย่านอัลตราไวโอเล็ตได้ดีมากไปจนถึงย่านอินฟราเรดด้วยเช่นกัน โดยที่วัสดุประกอบที่เตรียมได้โดยวิธีดังกล่าวมีประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ด้วยการกระตุ้นด้วยแสง

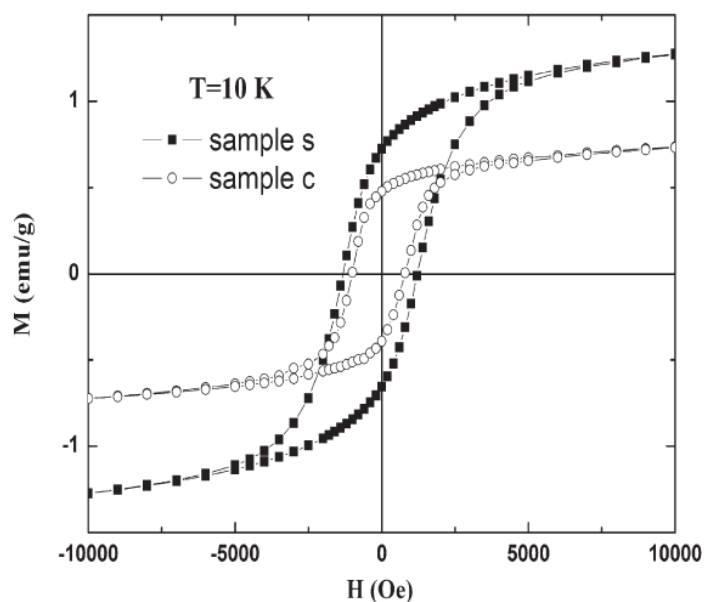


รูปที่ 2.5 (a) ภาพ SEM ของ ZnO-CuO (b) ภาพ TEM ของ ZnO-CuO (c) ภาพ SEM ของ ZnO และ (d) ภาพ SEM ของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน



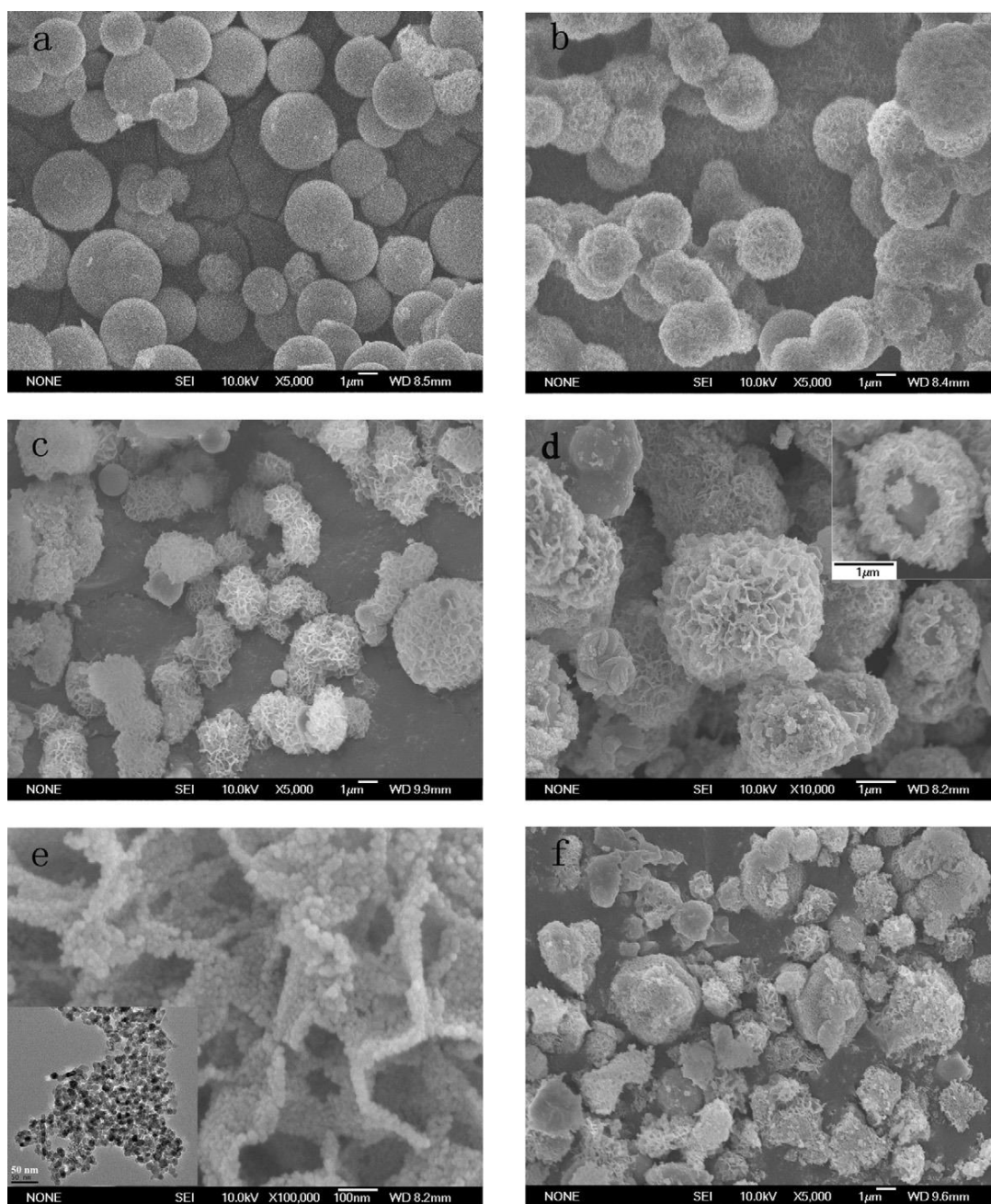
รูปที่ 2.6 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ (a) ZnO, (b) CuO, (c) ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยวิธีตกตะกอนร่วม , (d) Physical mixture ของ ZnO-CuO

K.L Liu และคณะ [18] ได้ทำการเตรียมวัสดุ CuO ที่เจือด้วยเหล็ก (Fe) โดยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ เป็นสารตั้งต้นและทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารที่เตรียมได้โดยวิธีทาง Sol-gel พบว่าสารที่เตรียมได้ทั้งสองวิธีมีสมบัติเป็น Ferromagnetic ดังแสดงในรูปที่ 2.7



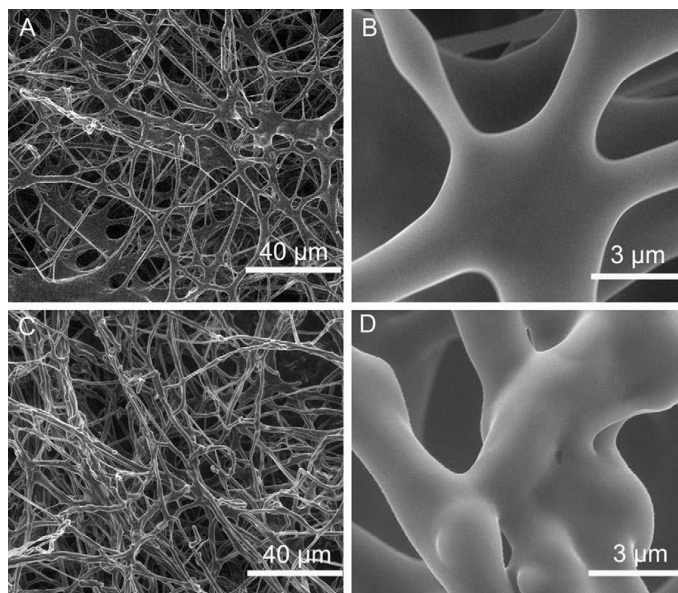
รูปที่ 2.7 Hysteresis loop ของ Fe-doped CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม (c) และวิธีโซลเจล (s)

เมื่อไม่นานนี้ F. Meng และคณะ [19] ทำการสังเคราะห์อนุภาค ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น และใช้ Hexamethylenetetramine $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและพบว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของอนุภาค ZnO ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยโครงสร้างที่น่าสนใจคือ โครงสร้างแบบทรงกลมกลวง และมีความพรุนสูง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุในการตรวจวัดก๊าซที่มีประสิทธิภาพสูงได้

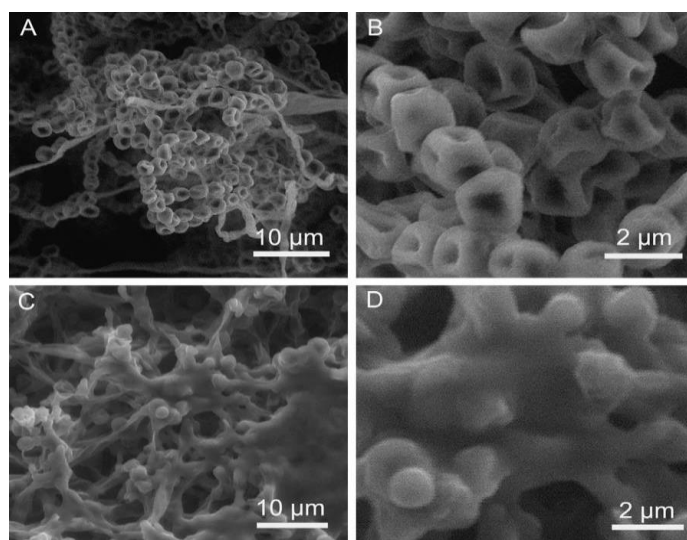


รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค นาโนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน (a) 1 ชั่วโมง , (b) 2 ชั่วโมง, (c) 3 ชั่วโมง, (d) 5 ชั่วโมง, (e) ภาพกำลังขยายสูงของรูป (d) และ (f) 7 ชั่วโมง

นอกจากนั้น ได้มีการศึกษาการยับยั้งเชื้อรา *Botrytis cinerea* และ *Penicillium expansum* ด้วยอนุภาคนาโนของ ZnO โดย L. He และคณะ [20] ผู้วิจัยพบว่าอนุภาคนาโน ZnO ที่มีขนาดประมาณเฉลี่ยประมาณ 70 nm และความเข้มข้นตั้งแต่ 3 mmol/l สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราทั้งสองชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังแสดงด้วยภาพ SEM ในรูปที่ 2.9 และ 2.10



รูปที่ 2.9 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Botrytis cinerea* (A,B) ที่ไม่ใช้อนุภาค ZnO (C,D) ใช้อนุภาค ZnO



รูปที่ 2.10 ภาพถ่าย SEM ของเชื้อ *Penicillium expansum* (A,B) ที่ไม่ใช้อนุภาค ZnO (C,D) ใช้อนุภาค ZnO

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ ZnO และ CuO ที่ได้นำเสนอนั้น จะเห็นถึงสมบัติและหน้าที่ที่หลากหลายของวัสดุทั้งสองและความเป็นไปได้ในการเตรียมวัสดุทั้งสองในระดับนาโน โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม เพื่อให้ได้วัสดุประกอบระหว่าง ZnO-CuO ที่สามารถทำงานได้หลายอย่างพร้อมกันได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ขั้นที่ 1 การเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นเริ่มจากการนำสารประกอบนำสารตั้งต้น ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), คอปเปอร์คลอไรด์ ไดไฮเดรต ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ทำการผสมกัน โดยมีน้ำปลอดประจุ (DI-Water) เป็นตัวทำละลายและเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ภายใต้การทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนกวน (Magnetic stirrer) จนมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ทำการปิดผนึกแล้ววางเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะเกิดการตกตะกอนของสารละลายจากที่เรา นำสารละลายมาทำการหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) เพื่อเร่งให้อนุภาคของสารโลหะออกไซด์ทั้งสองเกิดการตกตะกอนเร็วขึ้น จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุและแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Absolute alcohol) ทำให้แห้งโดยวางไว้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง สุดท้ายจะได้สารประกอบออกไซด์ที่รวมเป็นเนื้อเดียวกันของ ZnO-CuO ซึ่งจากงานวิจัยนี้ ผู้ทำการทดลองได้ทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบอัตราส่วนของสารประกอบออกไซด์ทั้งสองชนิดในปริมาณอัตราส่วนของ Zn:Cu (99.5:0.5 , 99.0:1, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50) ตามลำดับ เพื่อให้ได้อัตราการเกิดการตกตะกอนของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการนำไปศึกษาต่อไป

ขั้นที่ 2 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้

นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้จากขั้นที่ 1 ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สันฐานวิทยาด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และเครื่อง Transmission electron microscope (TEM) ศึกษาสมบัติทางแสงของสารประกอบออกไซด์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectroscopy ตลอดจนกระบวนการ Photocatalytic activity รวมทั้งศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม เช่น อัตราส่วนระหว่าง Zn:Cu อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) และองค์ประกอบของสารละลายที่มีผลต่อสมบัติของสารประกอบออกไซด์ที่เตรียมขึ้นได้

ขั้นที่ 3 ทดสอบนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้นำไปประยุกต์ใช้งาน

3.1 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสารอินทรีย์ โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับ ZnO ที่บริสุทธิ์

(ยังไม่มีส่วนผสมด้วยโลหะออกไซด์) และหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพอัตราการย่อยสลายที่ดีที่สุด

3.2 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุปรับปรุงชิ้นงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง โดยจะทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับโดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับ ZnO ที่บริสุทธิ์ (ยังไม่มีส่วนผสมด้วยโลหะออกไซด์) และหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ดีเมื่อเทียบกับวัสดุผงนาโน TiO_2

3.3 ทดสอบโดยการนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่สังเคราะห์ได้ไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วยังเชื่อว่า ซึ่งจะทำการวิเคราะห์โครงสร้างของเชื้อราและเชื้อแบคทีเรียได้ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานกับวัสดุอื่นที่นิยมใช้คือผงนาโน ZnO อนุภาคนาโนโลหะเงินเป็นต้น

สถานที่ทำการทดลอง: การเตรียมวัสดุทุกขั้นตอนทดลองที่ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- ซิงค์คลอไรด์ [Zinc chloride ; ZnCl_2]
- คอปเปอร์คลอไรด์ ไดไฮเดรต (Copper chloride dihydrate; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- สารลดแรงตึงผิว Triton X-100
- ตัวทำละลายเอทานอล 95% (95% Ethanol Solution)
- อะซิโตน (Acetone)
- น้ำปอดประจุ (DI water)

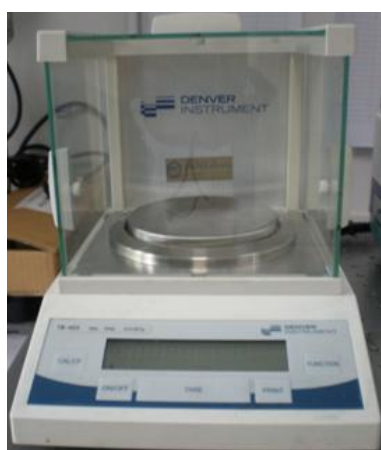
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)
- ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- คูชิเบล (Crucible)
- บิวเรต (buret)
- เครื่องชั่งสารอย่างละเอียด

- เตาเผาสารอุณหภูมิสูง
- ตู้อบสาร
- แท่งแก้ว
- กระดาษกรองสาร
- ปีมล
- กระจกน้ำไฟฟ้า (FTO)
- ชุดกรองแบบสูญญากาศ
- เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง



สารตั้งต้นคอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต และ ซิงค์คลอไรด์



เครื่องชั่งสาร



เครื่องกวนสารละลาย



ชุดกรองแบบสุญญากาศ



เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง



เตาอบความร้อน



เตาเผาสาร



คูชิเปิล

ภาพที่ 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร

3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมสาร ZnO จากสารตั้งต้น ZnCl_2

- 1) คำนวณปริมาณสาร ZnCl_2 ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
- 2) นำ ZnCl_2 ที่หาได้ มาผสมลงในน้ำปอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer)
- 3) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12
- 4) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
- 5) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่ได้ไปบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
- 6) นำสาร ZnO ที่ได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

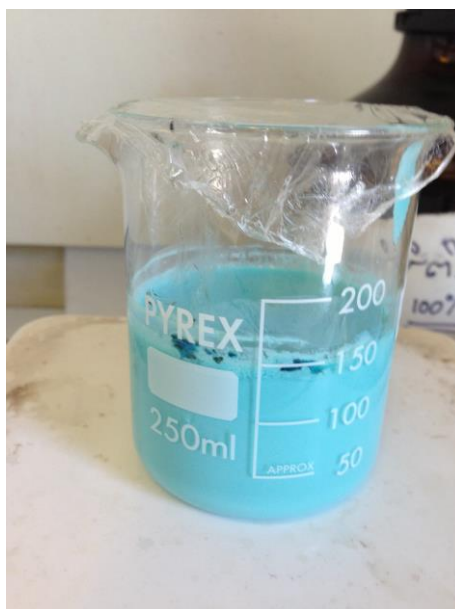


ภาพที่ 3.2 ภาพขณะทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer)

3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร CuO จากสารตั้งต้น CuCl_2

- 7) คำนวณปริมาณสาร CuCl_2 ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
- 8) นำ CuCl_2 ที่หาได้ มาผสมลงในน้ำปอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer)
- 9) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12

- 10) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
- 11) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำสารที่ได้ไปบด และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
- 12) นำสาร ZnO ที่ได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน



ภาพที่ 3.3 ลักษณะของตะกอนที่ได้หลังจากการปั่นเหวี่ยง

3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO

- 13) คำนวณปริมาณสารอัตราส่วน Zn:Cu (99.5:0.5 , 99.0:1, 95:5, 90:10, 70:30, 50:50) % ตามลำดับ ที่ความเข้มข้น 0.4 กรัม
- 14) นำปริมาณสารทั้งสองที่หาได้ มาผสมลงในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาทำให้ละลายโดยเครื่องหมุนวน (Magnetic stirrer)
- 15) เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่สารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้น จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 12
- 16) นำสารละลายในข้อ 3) ที่เตรียมได้ มาทำการปิดผนึกแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับ 7 แล้วสุดท้ายจึงล้างด้วยสารละลายเอทานอล 95%
- 17) นำสารในข้อ 4) มาอบในตู้อบที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงและนำสารที่ได้ไปบดและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง
- 18) นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ เพื่อหาสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารตั้งต้นซิงค์ออกไซด์

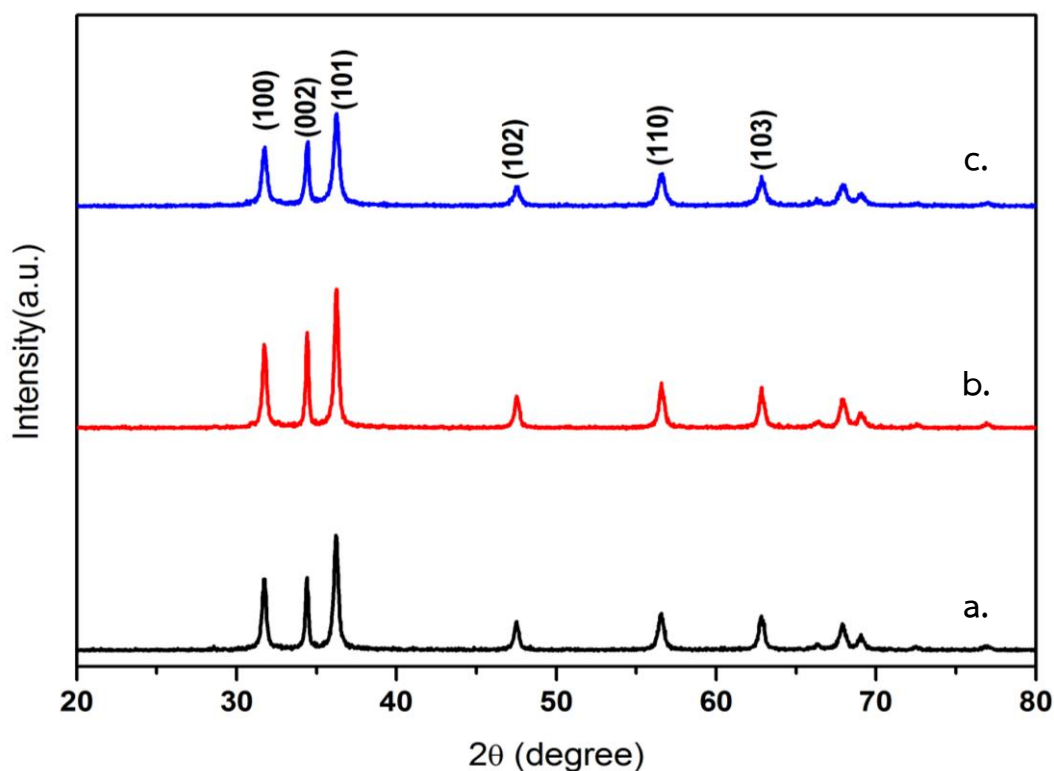
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

ลักษณะของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ผลผลิตที่ได้จะมีลักษณะจะเป็นผงสีขาวโดยลักษณะภายนอกไม่มีความแตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จาก a) ZnCl_2 , b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ c) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})$

4.1.2 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

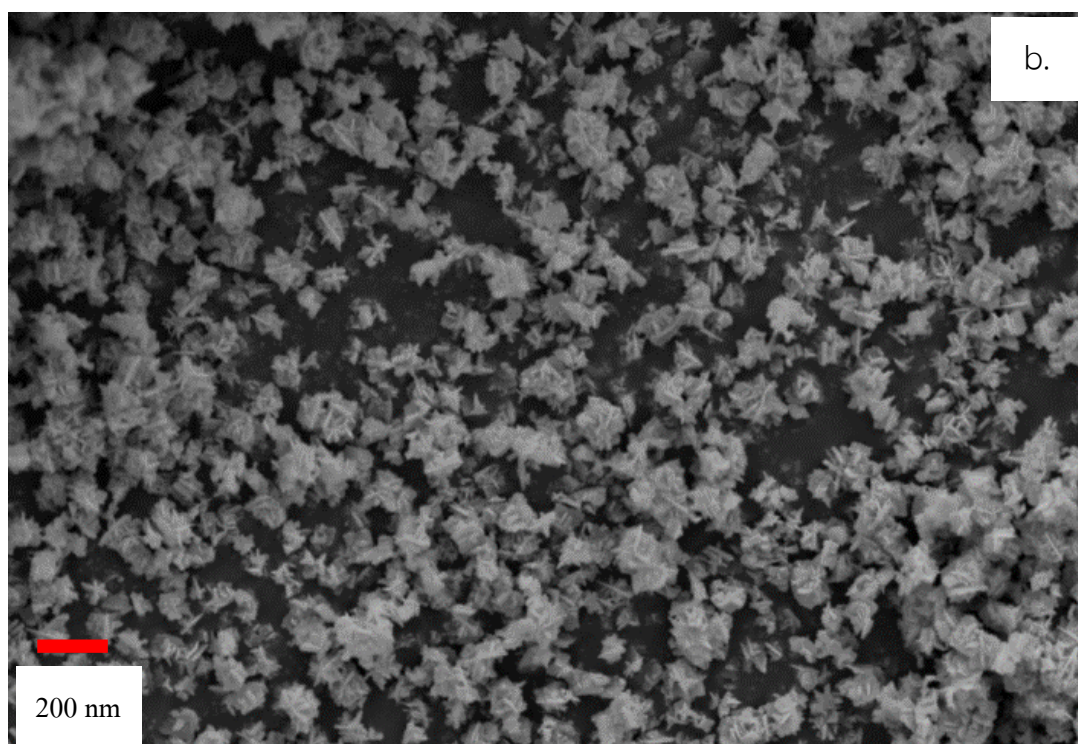
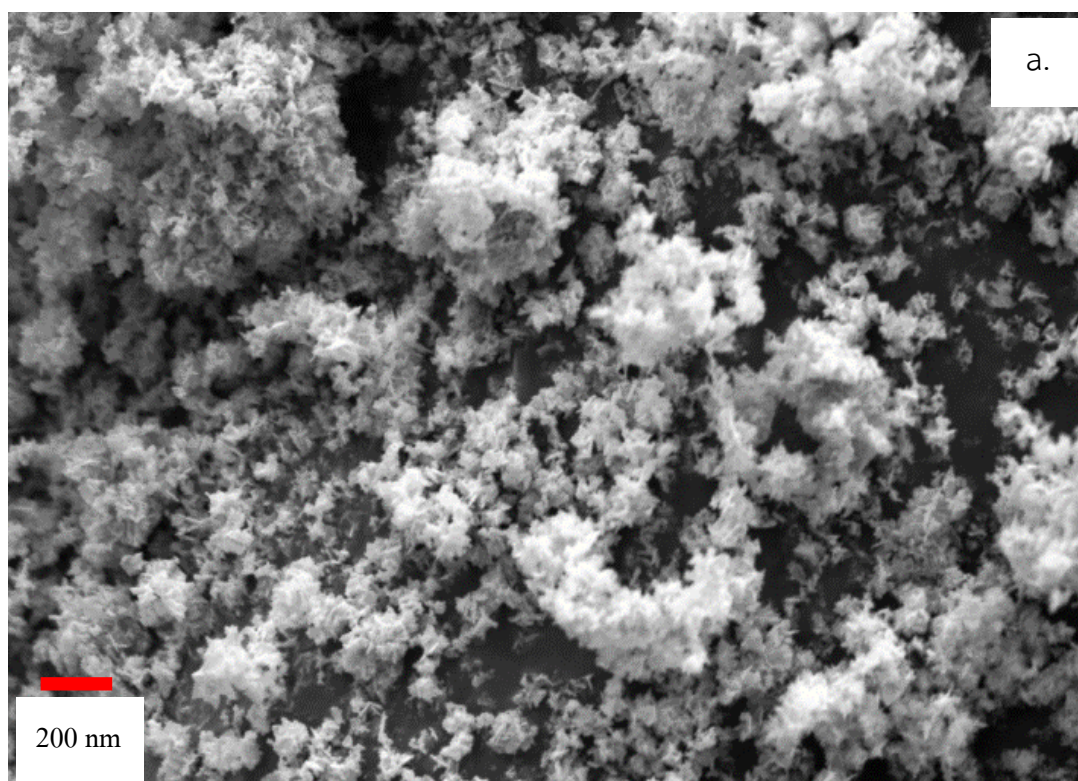


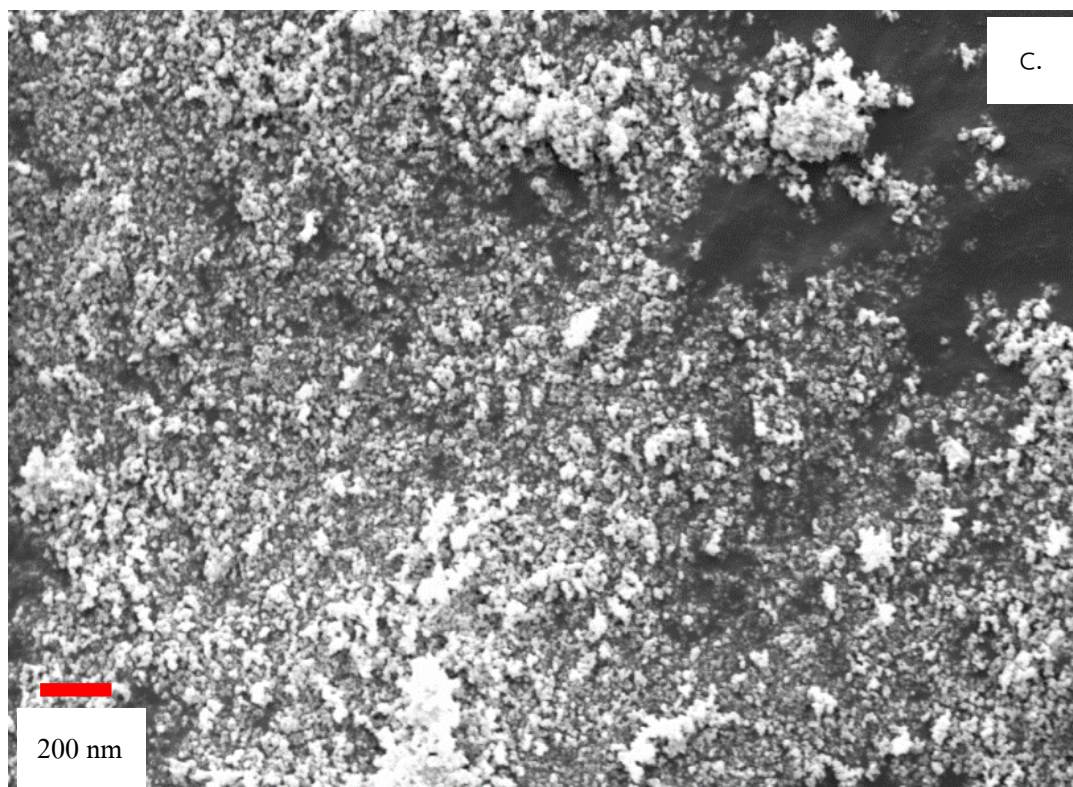
ภาพที่ 4.2 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก

a) ZnCl_2 , b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ c) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})$

การวิเคราะห์โครงสร้างของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้ สารตั้งต้นที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่าสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีลักษณะเหมือนกันที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.73^\circ$, 34.40° , 36.21° , 47.49° และ 56.52° สัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (100), (002), (101), (102) และ (110) ตามลำดับ ซึ่งตรงกับโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ ที่มีลักษณะแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (Hexagonal wurtzite) แต่จะเห็นว่าความเข้มของสัญญาณการเลี้ยวเบนของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจากซิงค์ไนเตรทมีค่าสูงสุด จากผลการวิเคราะห์สัญญาณการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ นำไปคำนวณหาค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (full width at half maximum: FWHM) และใช้สมการ Debye-Scherrer ในคำนวณค่าขนาดผลึกพบว่าผลึกมีขนาดระหว่าง 28 - 32 นาโนเมตร

4.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



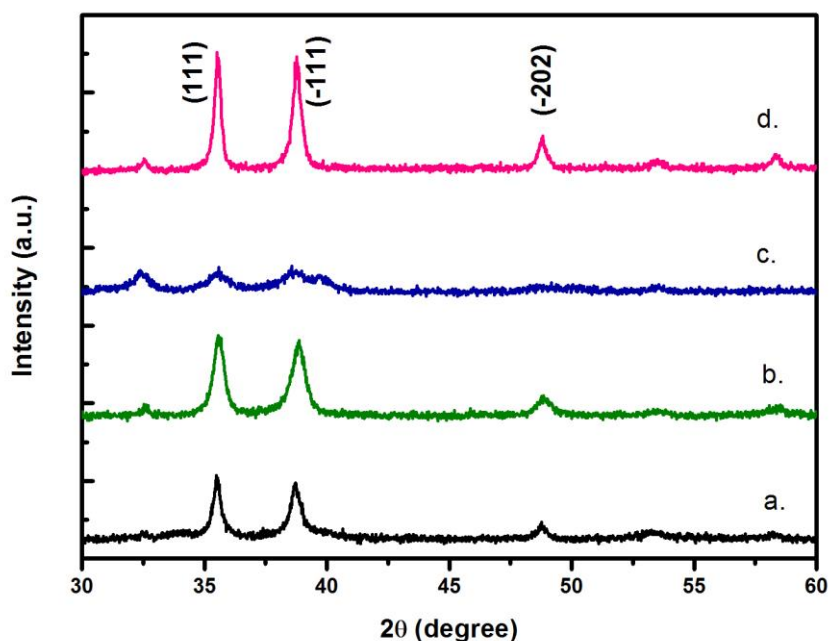


ภาพที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก
a) ZnCl_2 , b) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ และ c) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})$

เมื่อดูลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจาก ซิงค์อะซิเตต มีลักษณะไม่เป็นรูปร่างที่แน่นอนดังแสดงในภาพที่ 4.3 (a) ส่วนผงนาโนซิงค์ออกไซด์ก่อนเผาที่เตรียมจากซิงค์คลอไรด์และซิงค์ไนเตรท จะมีรูปร่าง sharp tip , needle-like และ flower-like ดังแสดงในภาพที่ 4.3 (b), (c) นอกจากนั้นพบว่าผงนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมจากซิงค์ไนเตรท จะมีการก่อตัวในโครงสร้างที่ชัดเจนและน่าสนใจ ส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดของผงนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่แตกต่างกันทั้งสามชนิดมีค่าน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของสารคอปเปอร์ออกไซด์

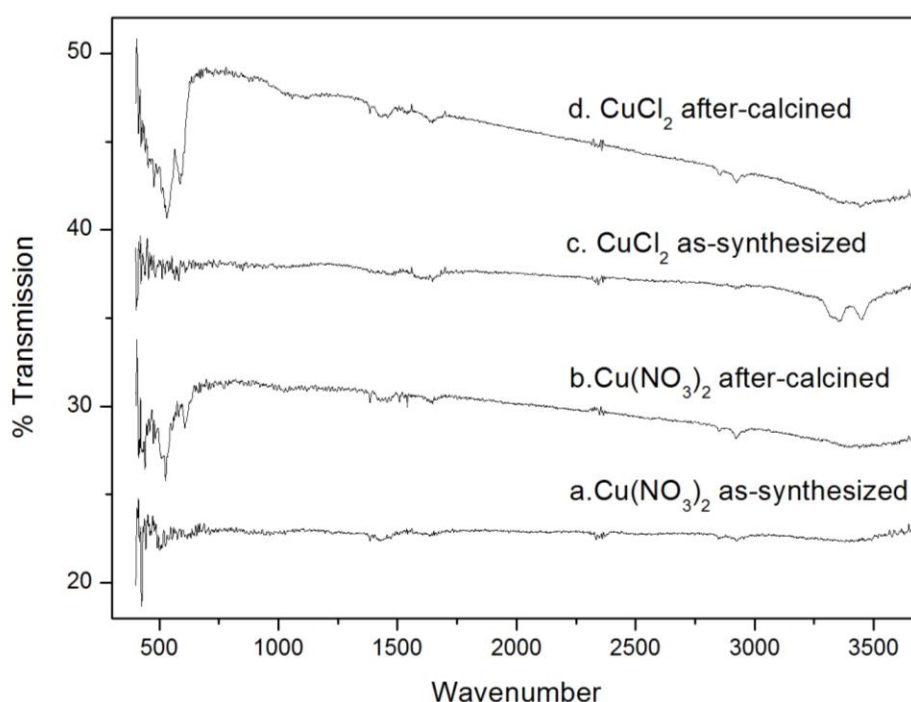
4.2.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 4.4 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนจากสารตั้งต้นต่างชนิดกันเปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

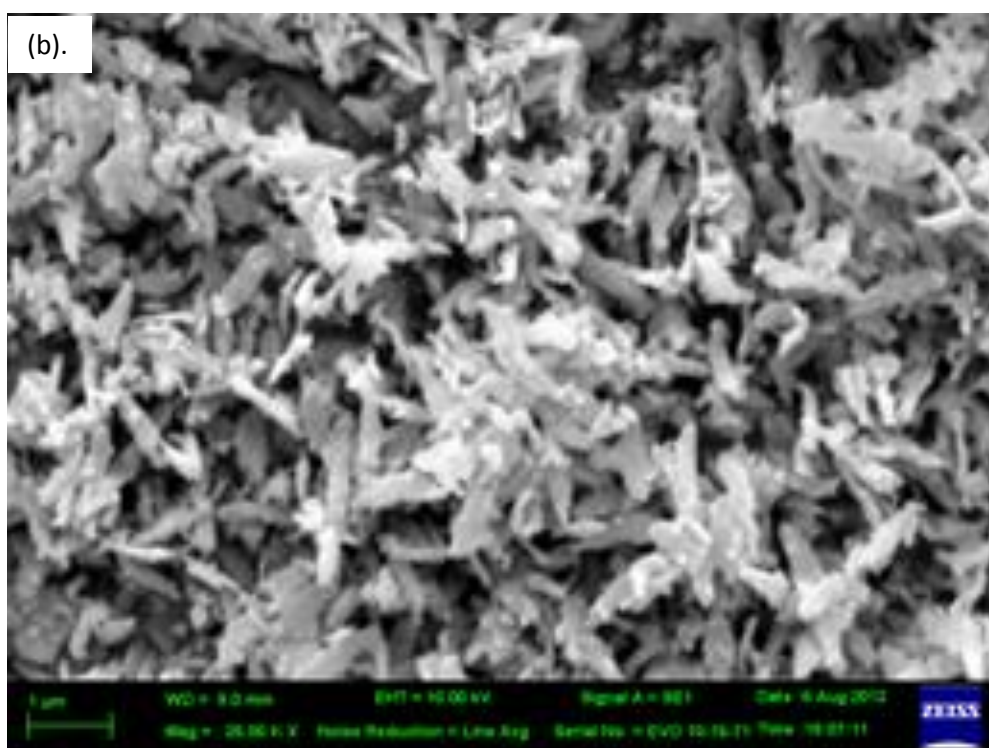
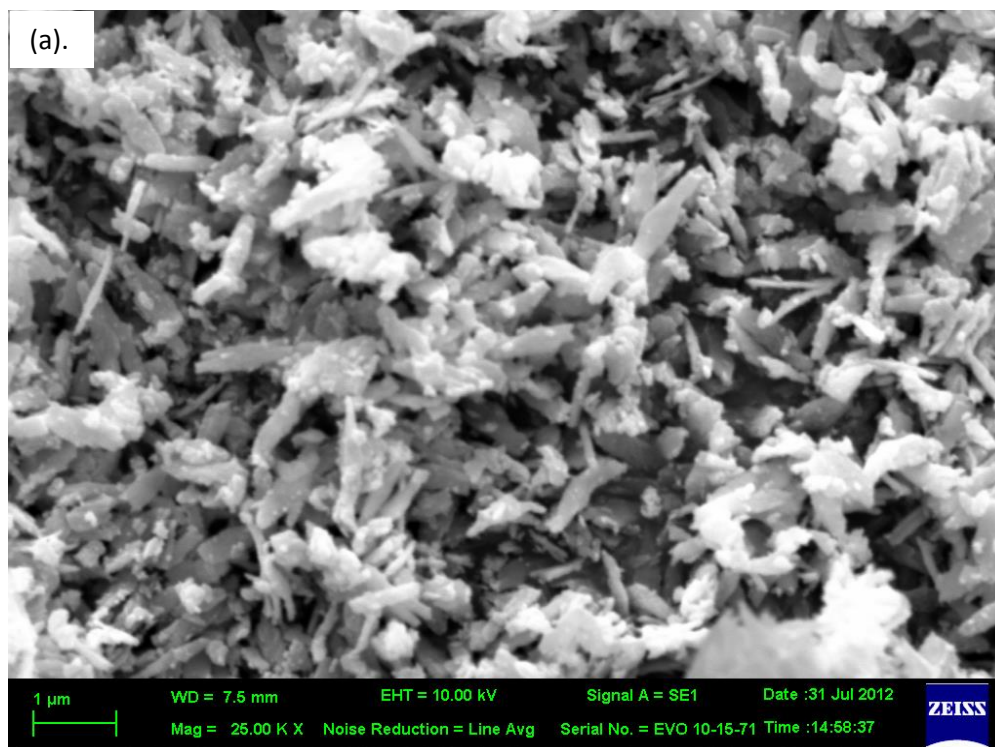
- a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา
c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

จากกราฟในภาพที่ 4.4 แสดงโครงสร้างของ CuO ที่เตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอน โดยมีเงื่อนไขสารตั้งต้นต่างชนิดกัน โดยเลือกใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ และ CuCl_2 นำมาเปรียบเทียบกัน พบว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ก่อนเผาและหลังเกิดเป็น CuO เพียงแต่ความเข้มของรังสีหลังเผาจะสูงกว่า แต่ CuCl_2 ขณะที่ยังไม่ได้เผา จะยังไม่เป็น CuO แต่เมื่อเผาแล้ว ความเข้มของรังสีสูงกว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ หลังเผา แสดงว่า CuCl_2 มีความเป็นผลึกที่ดีกว่า $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ซึ่งระนาบของ CuO ที่ได้จากสารตั้งต้นต่างชนิดกันหลังเผา ก็มีระนาบที่ (002), (200) และ (202) ตามลำดับ ซึ่งก็สอดคล้องกับโครงสร้างของ CuO

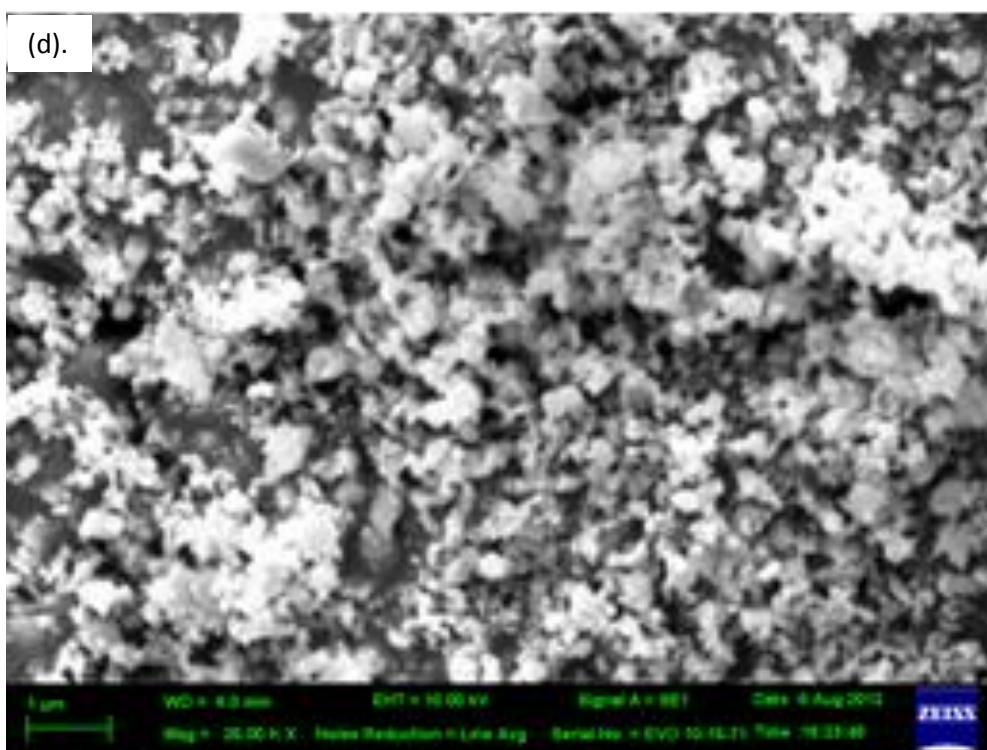
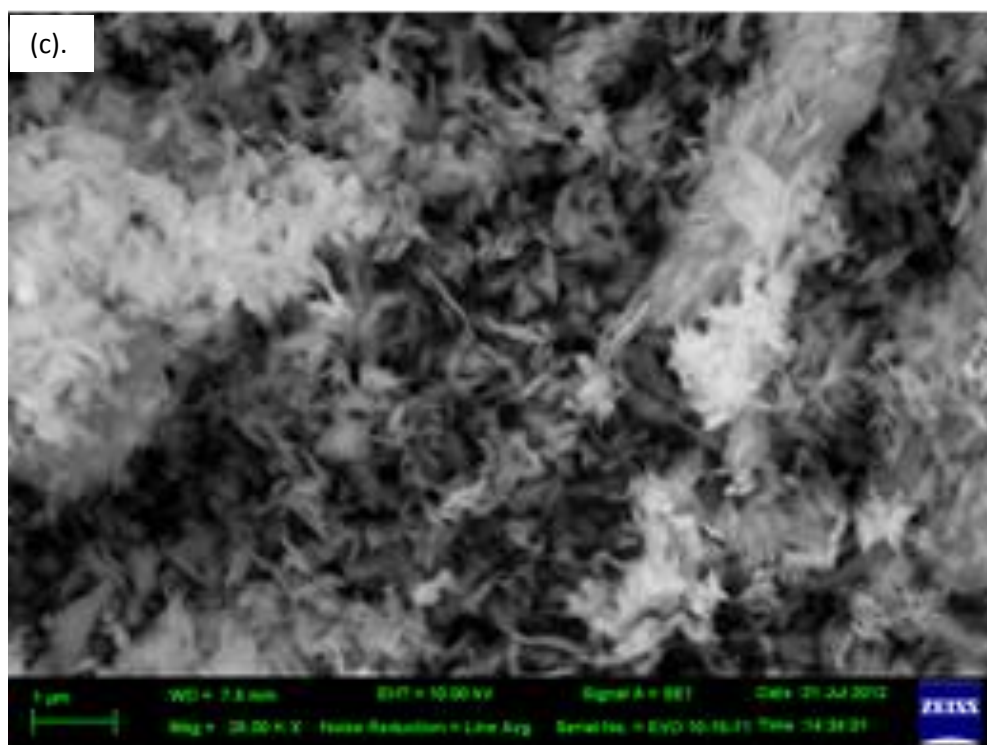


ภาพที่ 4.5 การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดสเปกตรัมของ CuO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนจากสารตั้งต้นต่างชนิดกันเปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรตก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรตหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

จากภาพที่ 4.5 แสดงกราฟวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแสดงให้เห็นว่า CuO ก่อนเผาที่เตรียมจากสารตั้งต้นทั้งสองชนิด จะยังไม่มีเห็นช่วงของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในย่านการดูดกลืนของ CuO แต่หลังเผาของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดพบช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วง 523 cm^{-1} และ 604 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับช่วงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ CuO และอุณหภูมิเผายังกำจัดพวกหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องของน้ำที่ช่วงการดูดกลืนประมาณ 3300 cm^{-1} อีกด้วย



ภาพที่ 4.6 ลักษณะของอนุภาคของ CuO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิด เปรียบเทียบระหว่างก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

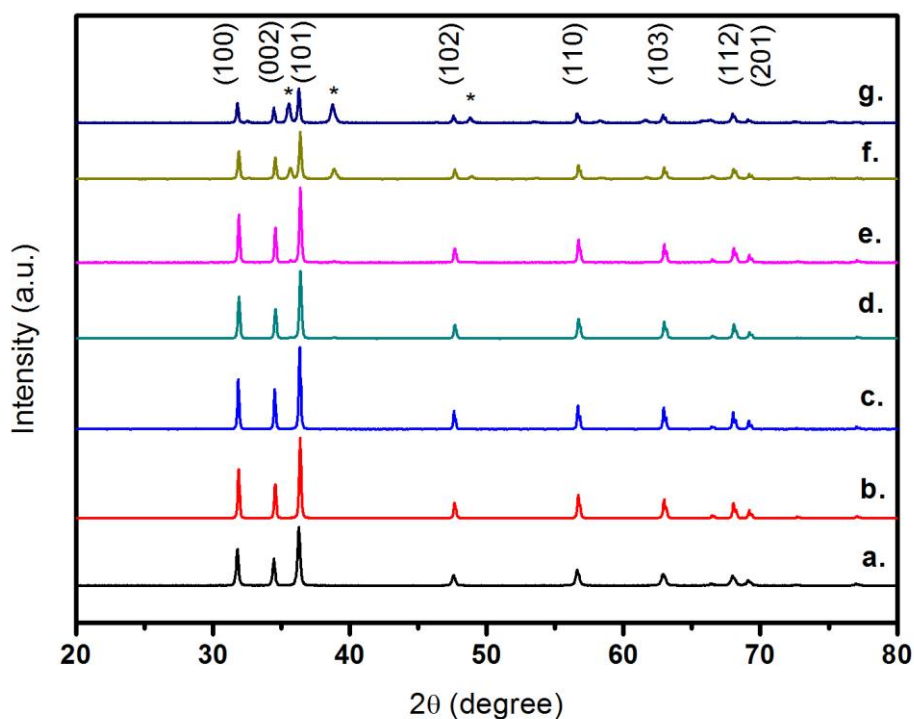


ภาพที่ 4.6(ต่อ) ลักษณะของอนุภาคของ CuO ที่เตรียมจากสารตั้งต้นต่างชนิด เปรียบเทียบระหว่างก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) คอปเปอร์ไนเตรดก่อนเผา b) คอปเปอร์ไนเตรดหลังเผา c) คอปเปอร์คลอไรด์ก่อนเผา และ d) คอปเปอร์คลอไรด์หลังเผา

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางพื้นผิวของ CuO จากสารตั้งต้นต่างชนิดกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนรากลดแสดงในภาพที่ 4.6 พบว่า CuO ที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ก่อนเผาและหลังเผาแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวและโครงสร้างมีลักษณะ เป็นแท่งมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 100 นาโนเมตร ซึ่งหลังจากการเผาแล้วพบว่า มีการรวมตัวกันของโครงสร้างที่เป็นแท่งเกิดขึ้น แต่ CuO ที่เตรียมจาก CuCl_2 เมื่อเปรียบเทียบกับก่อนเผาและหลังเผาพบว่า มีลักษณะที่เปลี่ยนไป จากโครงสร้างที่มีลักษณะแบบขนปุยเป็นแท่งแหลม แต่หลังเผามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งเป็นผลมาจากการให้ความร้อนในการเผา แล้วส่งผลให้ลักษณะโครงสร้างเปลี่ยนไป

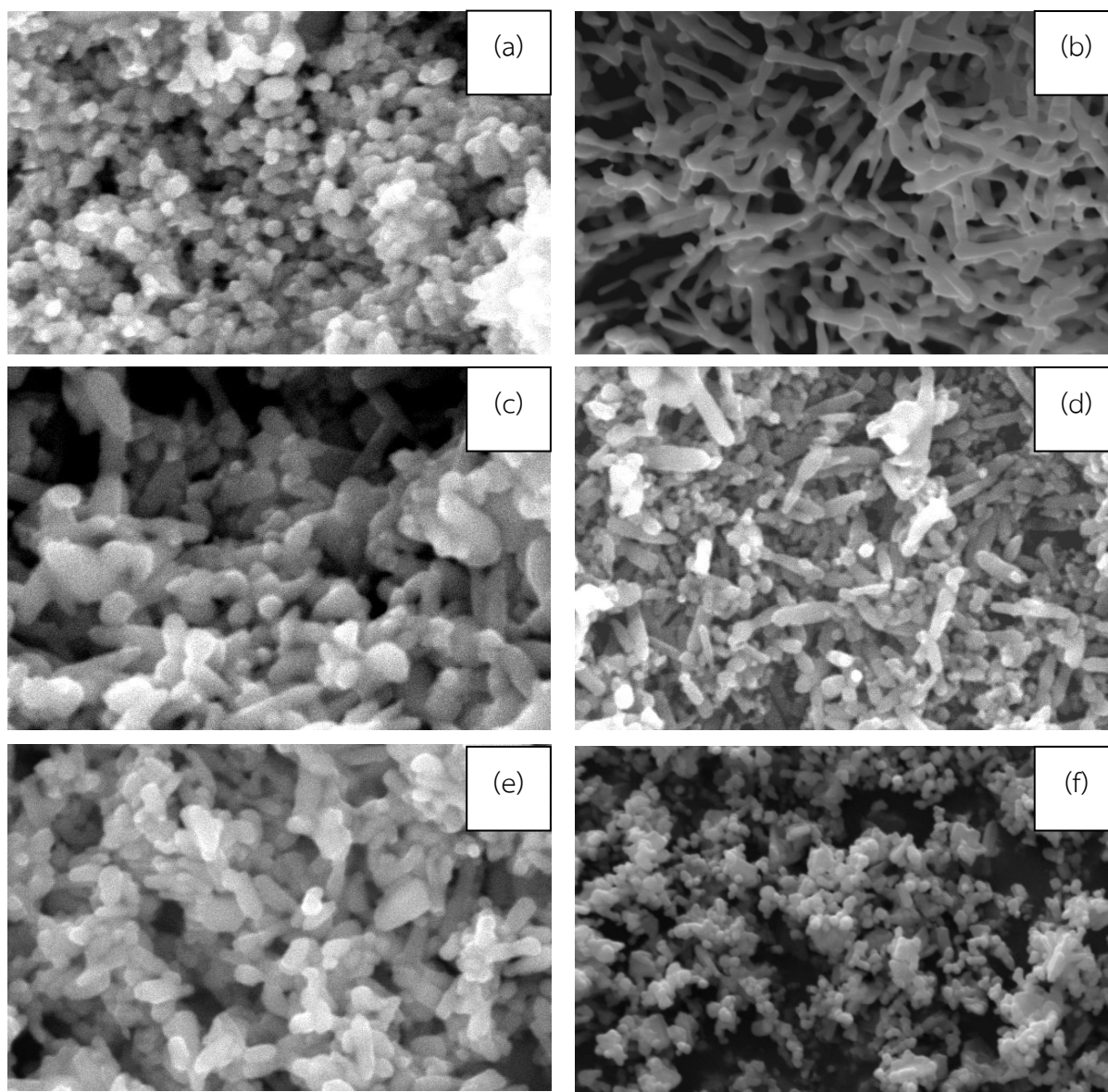
4.3 ผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในปริมาณอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

4.3.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 4.7 การวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO a.) pure ZnO b.) – g.) Zn:Cu 99.5 : 0.5 %, 99 : 1 %, 95 : 5 %, 90 : 10 %, 70 : 30 % และ 50 : 50 % ตามลำดับ หลังทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

กราฟการวิเคราะห์ XRD ของ ตัวอย่างผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้โดยใช้ อัตราส่วนของ Cu ที่ 0, 0.5, 1, 5, 10, 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ แสดงในภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อผสม Cu ที่ อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ดีโดยสังเกตได้จากพีคที่สูง และแหลมดังแสดงให้เห็นในภาพที่ 4.7 (a-e) แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu เป็น 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกลดลงดังแสดงในภาพที่ 4.7 (f-g) ตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ซึ่งยืนยันได้จากข้อมูลของ JCPDS เลขที่ 79-2205 พีคที่เด่นที่ระนาบ 002 ของตัวอย่างผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu 1 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นถึงการเกิดรูปร่างแบบแท่ง (rod like structure) อย่างรวดเร็วตามแกน c-axis [21] ซึ่งสอดคล้องกับผลที่วิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการสังเกต เมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าไม่ปรากฏเฟสของ Cu แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu มากขึ้นตรวจสอบพบว่าเริ่มปรากฏเฟสของ Cu เมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ (ดัง เครื่องหมาย * ที่แสดงในกราฟ XRD ภาพที่ 4.7e) ซึ่งตรงกับคุณลักษณะเฟสของ CuO ซึ่งสอดคล้องกับ งานวิจัยของ S. Singhal และคณะ [22] เฟสของ Cu จะเด่นชัดที่การผสม Cu ในอัตราส่วน 50 เปอร์เซ็นต์ ดังภาพที่ 4.7g ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าการผสม Cu ในปริมาณน้อยๆ นั้น copper ไอออน สามารถแทนที่ Zn ได้อย่างเหมาะสมและส่งผลกระทบต่อเฟสของ ZnO อย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากขนาดรัศมีอะตอม ของ Cu^{2+} (0.73 Å) มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีอะตอมของ Zn^{2+} (0.74 Å) ในทางกลับกันเมื่อผสม Cu ใน ปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ copper oxide สามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และแยกออกจากเฟสของ ZnO อย่างชัดเจน

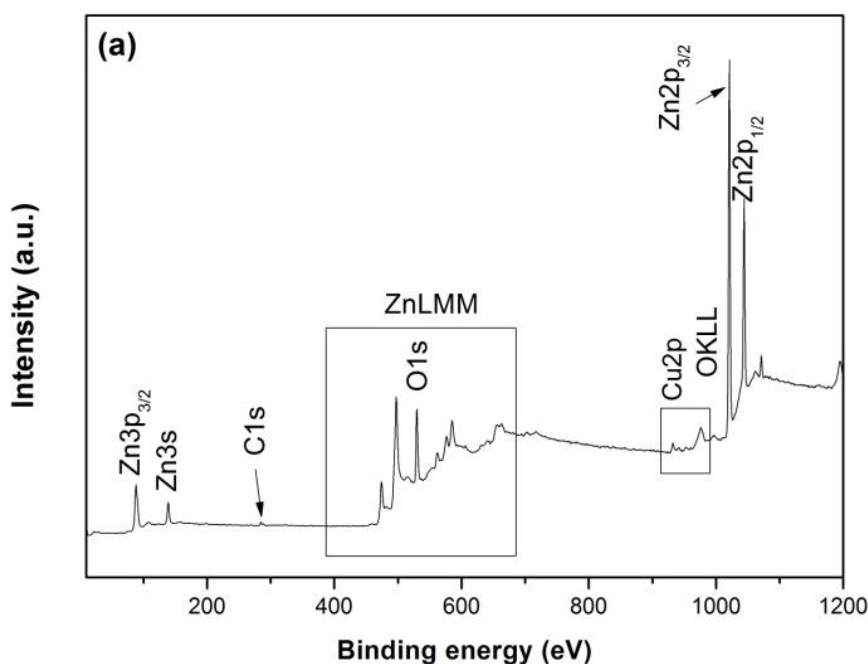


ภาพที่ 4.8 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO a.) pure ZnO b.) pure CuO c.) - f.) Zn:Cu 99.5 : 0.5 %, 99 : 1 %, 90 : 10 % และ 70 : 30 % ตามลำดับ หลังทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

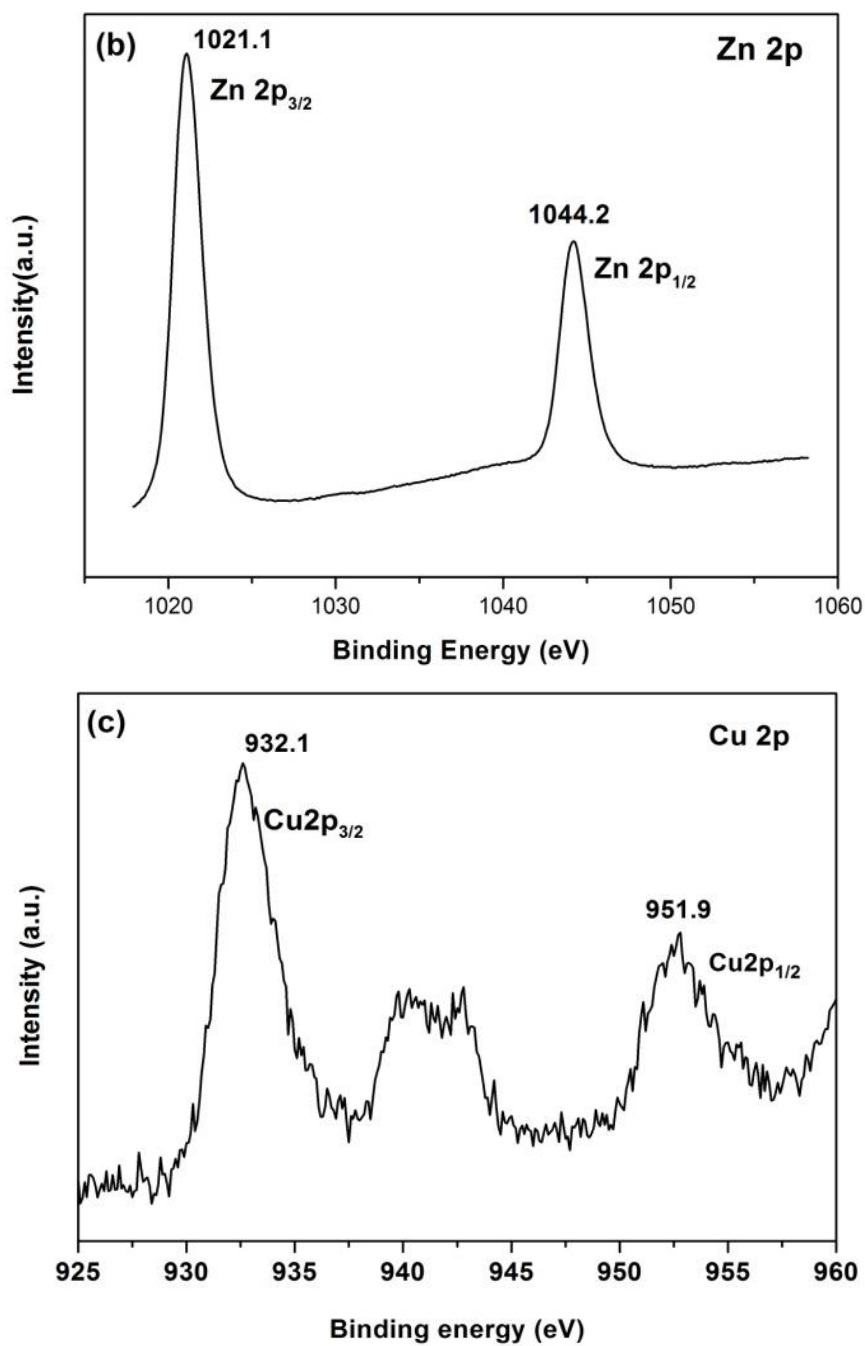
4.3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างผง ZnO ผง CuO และผง ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพที่ 4.8 พบว่าผง ZnO มีโครงสร้างทางจุลภาคที่มีรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลม (quasi-spherical) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm (ภาพที่ 4.8a) ภาพที่ 4.8b แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของผง CuO ซึ่งมี

รูปร่างแบบแท่ง (rod like shape) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 nm มีความยาวประมาณ 1-2 μm ส่วนภาพที่ 4.8(c-f) แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากรูปร่างแบบอนุภาคกิ่งทรงกลมไปเป็นรูปร่างแบบแท่งซึ่งจะพบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนที่การผสม Cu ในอัตราส่วน 1 เปอร์เซ็นต์ (ภาพที่ 4.8d) พีคที่เด่นชัดที่สุดในระนาบ 002 ในกราฟ XRD แสดงให้เห็นทิศทางการเติบโตของแท่งนาโนตามแกน c-axis ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm และมีความยาวประมาณ 5 μm ภาพที่ 4.2e แสดงให้เห็นโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่ผสม Cu ในอัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งพบว่ามีการผสมกันระหว่างรูปร่างแบบแท่งสั้นขนาดนาโน (short nanorod-liked) และรูปร่างแบบอนุภาคกิ่งทรงกลมขนาดนาโน (quasi-spherical nanoparticles) ซึ่งเห็นได้ชัดว่าขนาดของรูปร่างแบบแท่งนาโนของตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO จะมีขนาดลดลงเมื่ออัตราส่วนของ Cu มีปริมาณเพิ่มขึ้น (ดังภาพที่ 4.8f.)



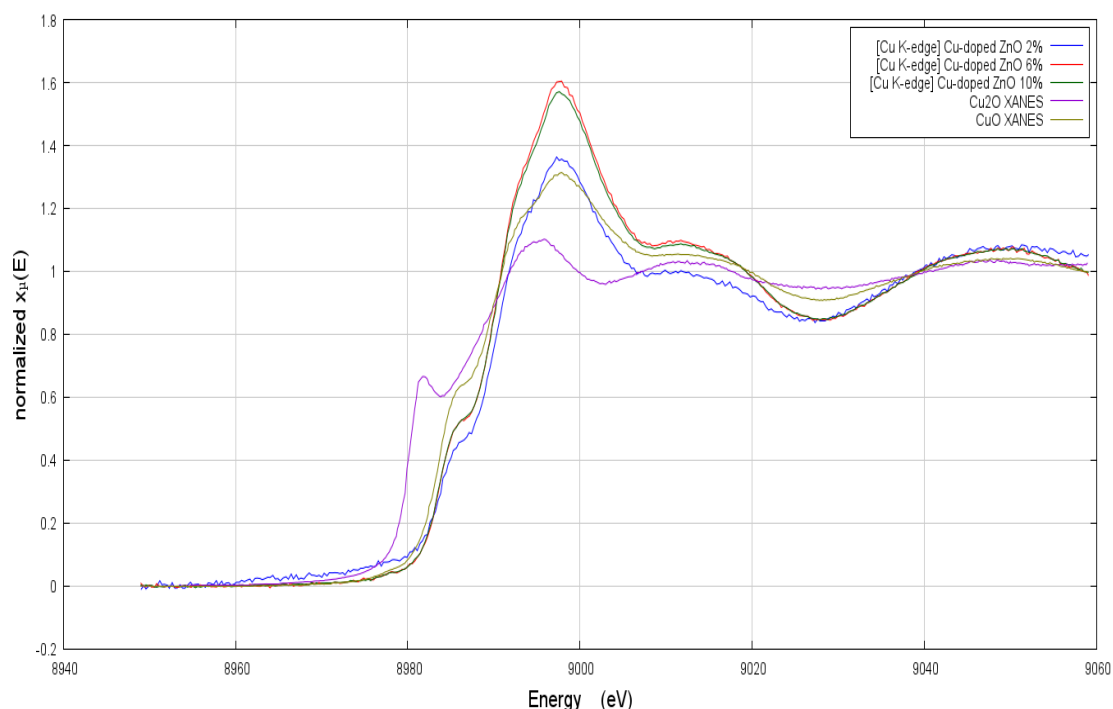
ภาพที่ 4.9 (a) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO
(b) กราฟการวิเคราะห์เชิงระดับ 2p และ (c) กราฟการวิเคราะห์คอปเปอร์ที่ระดับ 2p



ภาพที่ 4.9(ต่อ) (a)กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO
(b) กราฟการวิเคราะห์ซึ่งค์ที่ระดับ 2p และ (c) กราฟการวิเคราะห์คอปเปอร์ที่ระดับ 2p

4.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

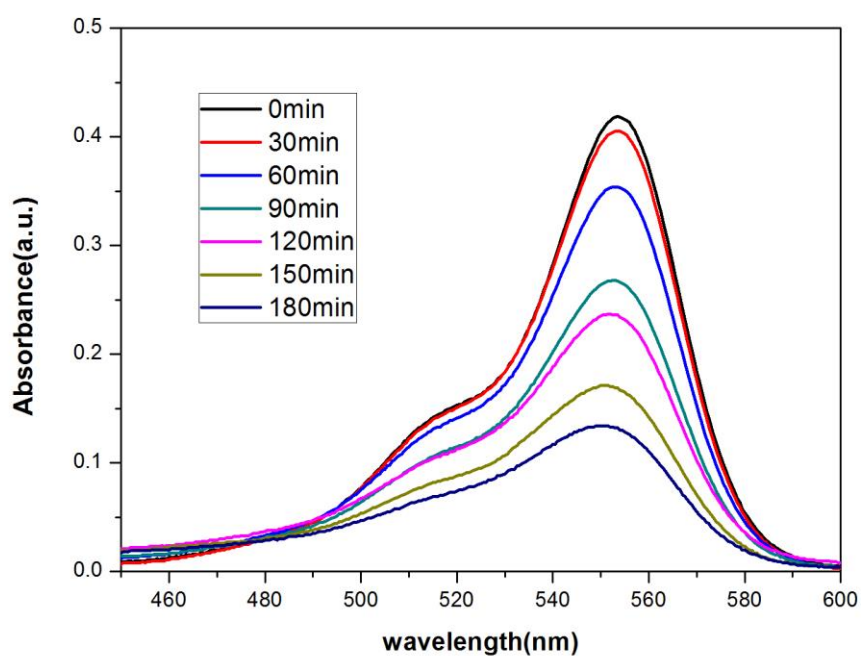
จากรูปที่ 4.9 (a) กราฟการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO พบว่าเมื่อ ทำการวิเคราะห์จากระดับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 0 -1200 eV พบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างประกอบด้วย คาร์บอน, ออกซิเจน, คอปเปอร์ และซิงค์ จากรูปที่ 4.9 (b) พบสัญญาณของซิงค์ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 1021.1 eV และ 1044.2 eV เป็นค่าพลังงานในระดับชั้น Zn $2p_{3/2}$ และ Zn $2p_{1/2}$ โดยสัญญาณสูงสุดที่พลังงานยึดเหนี่ยว 1021.1 eV แสดงว่าซิงค์ที่เกิดขึ้นเป็น Zn^{2+} เมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวก็ไม่มีเปลี่ยนแปลง รูปที่ 4.9 (c) พบสัญญาณของคอปเปอร์ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 932.1 eV และ 951.9 eV เป็นค่าพลังงานในระดับชั้น Cu $2p_{3/2}$ และ Cu $2p_{1/2}$ ตามลำดับ และมีสัญญาณที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ประมาณ 941.9 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็น Cu^{2+} ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของคอปเปอร์ไอออนในผงซิงค์ออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยเทคนิค X-ray absorption near-edge structure (XANES) โดยวัดจาก Cu K-absorption edge พบว่าสเปกตรัมของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มีขอบการดูดกลืนใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานของ CuO (เส้นสีเขียว) ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น Cu^{2+} มากกว่าค่ามาตรฐานของ Cu_2O (เส้นสีม่วง) ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น Cu^{1+} ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ดังนั้นสถานะออกซิเดชันของคอปเปอร์ไอออนในผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณคอปเปอร์ เป็น Cu^{2+}



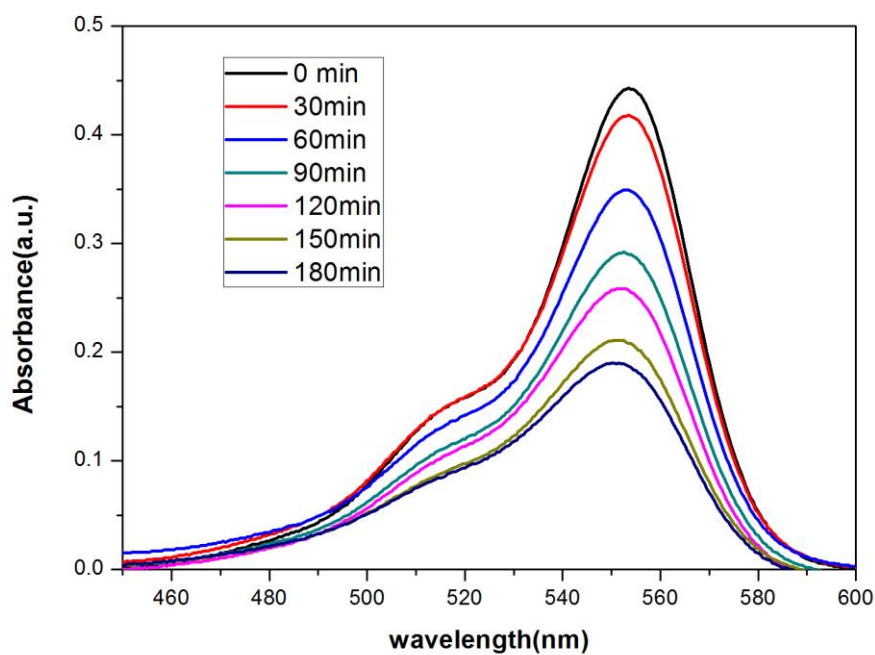
รูปที่ 4.10 กราฟแสดง XANES สเปกตรัมของ Cu K-edge ของสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณคอปเปอร์ เทียบกับค่า มาตรฐานของ CuO และ Cu_2O

4.4 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ

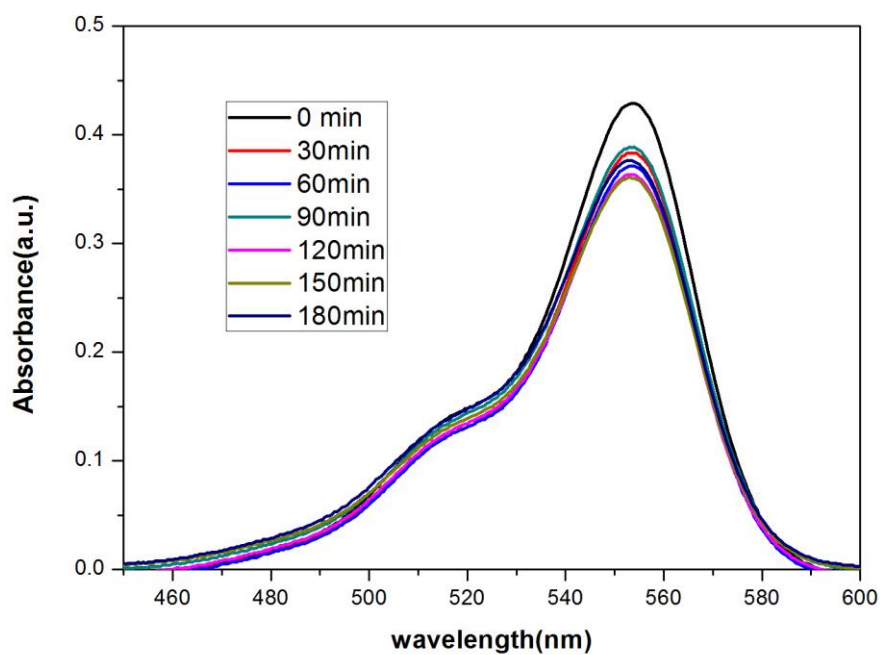
4.4.1 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้ในการย่อยสลายสีย้อม โดยการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต



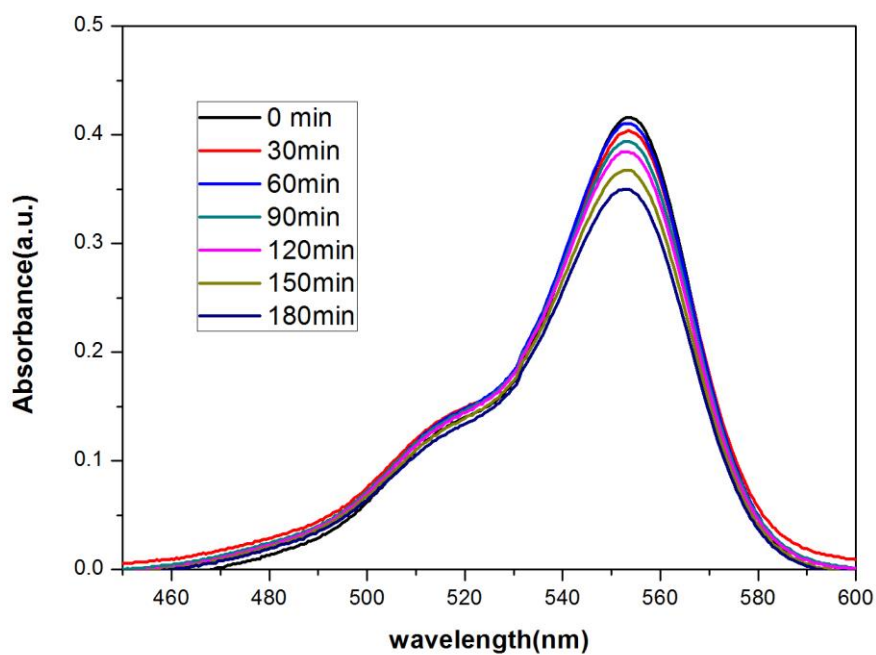
ภาพที่ 4.11 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO ที่เวลาต่างๆ



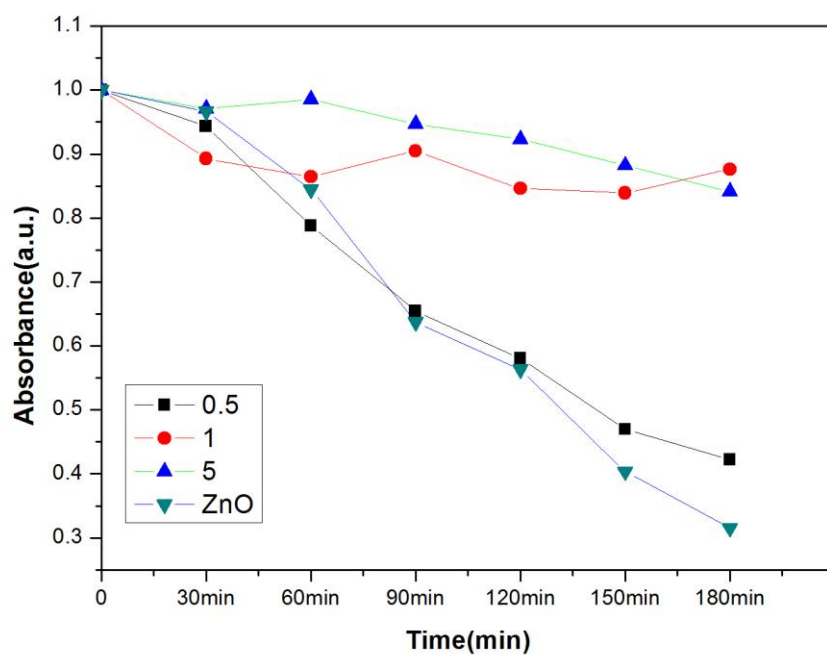
ภาพที่ 4.12 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99.5:0.5 ที่เวลาต่างๆ



ภาพที่ 4.13 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 ที่เวลาต่างๆ

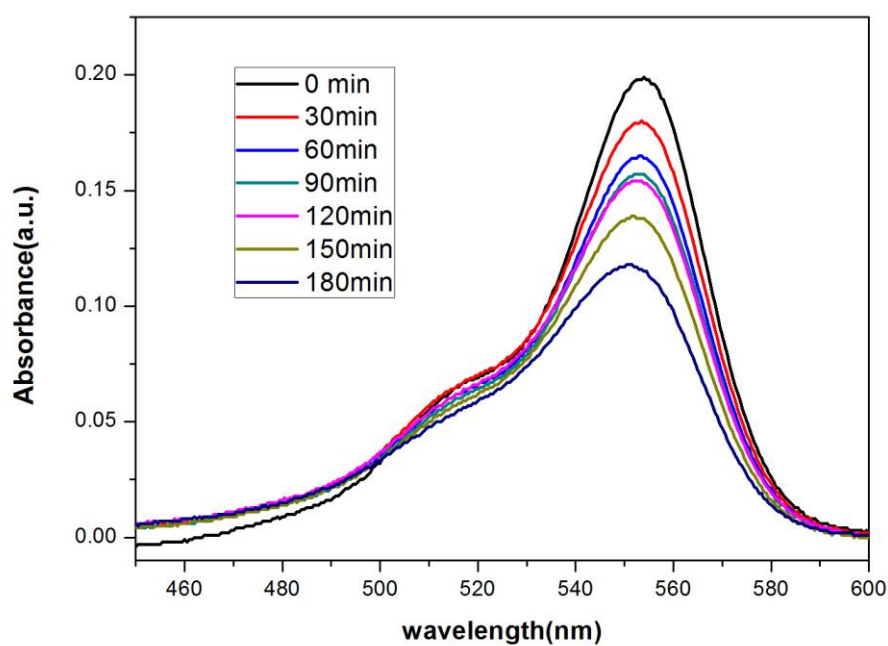


ภาพที่ 4.14 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 95:5 ที่เวลาต่างๆ

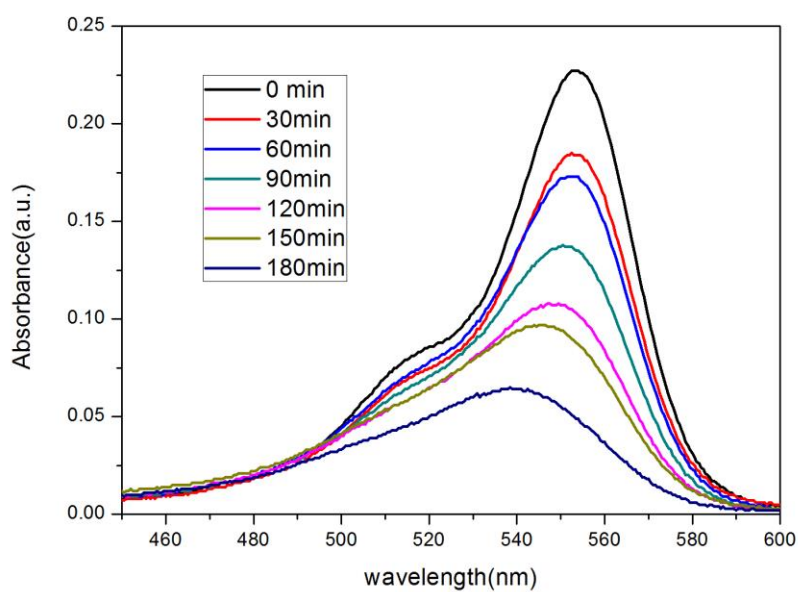


ภาพที่ 4.15 อัตราการสลายตัวของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่ปริมาณ Cu ต่าง ๆ ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต

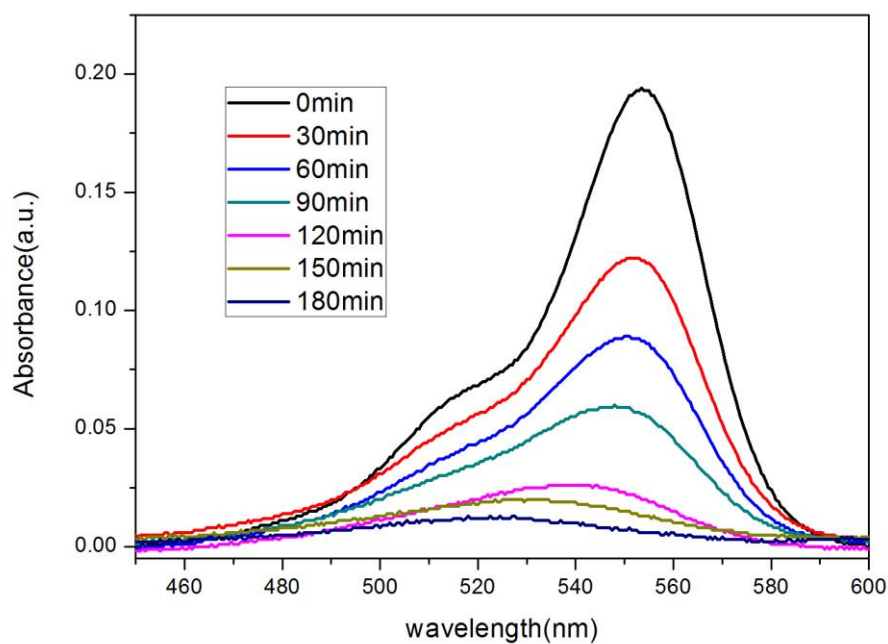
4.4.2 การนำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้ในการย่อยสลายสีย้อม โดยการกระตุ้นด้วยแสงย่านมองเห็น



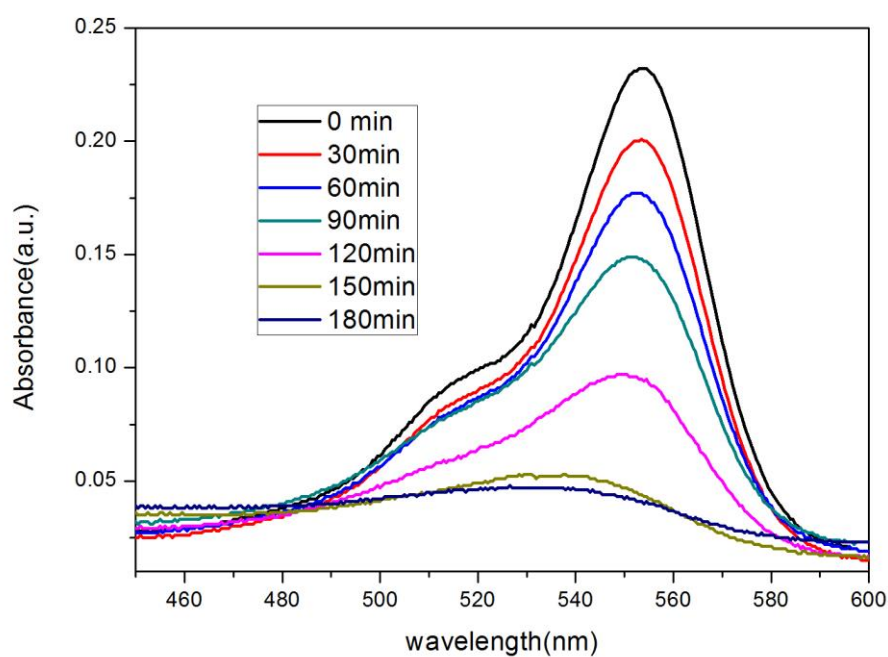
ภาพที่ 4.16 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO ที่เวลาต่างๆ



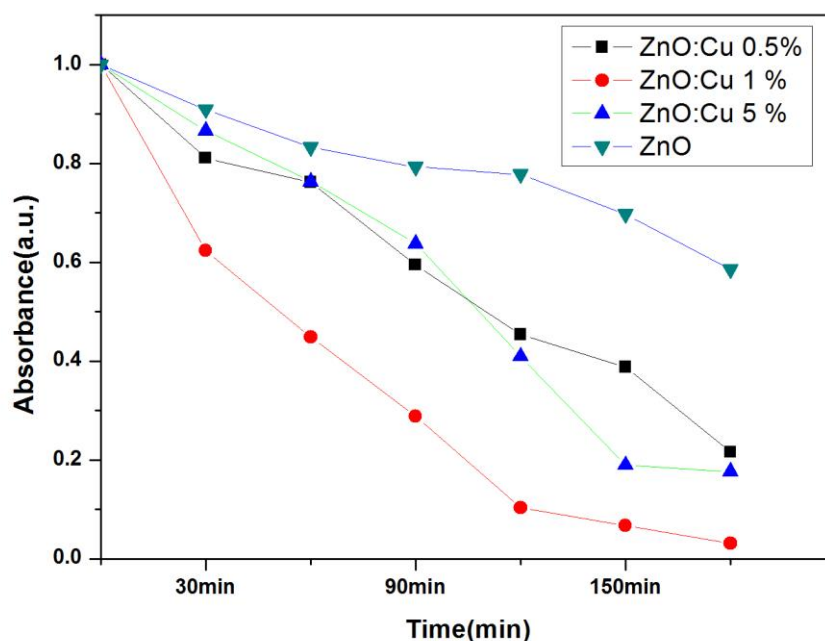
ภาพที่ 4.17 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99.5:0.5 ที่เวลาต่างๆ



ภาพที่ 4.18 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 99:1 ที่เวลาต่างๆ



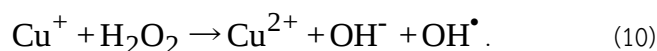
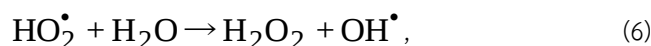
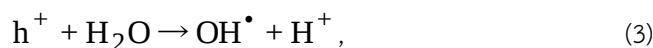
ภาพที่ 4.19 ค่าการดูดกลืนของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu เป็น 95:5 ที่เวลาต่างๆ



ภาพที่ 4.20 อัตราการสลายตัวของสีย้อม Rhodamine B ที่ย่อยสลายด้วย ZnO-CuO ที่ปริมาณ Cu ต่าง ๆ ภายใต้แสงย่านมองเห็น

จากการศึกษาการย่อยสลายโรดามาย บี (Rhodamine B ; RhB) โดยใช้ผงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและภายใต้แสงย่านตามมองเห็น โดยใช้เวลาในการย่อยสลายโรดามาย บีเป็นเวลา 180 นาที แล้วทำการวัดการดูดกลืนแสงของโรดามาย บี เพื่อศึกษาอัตราการย่อยสลายโรดามาย บี ในช่วงเวลาที่ 0, 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ด้วยเครื่องยูวีวิชิเบลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ สารละลายโรดามาย บี มีการดูดกลืนแสงสูงสุดในช่วงความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร ในส่วนของผลการทดลองย่านของการดูดกลืนแสงยูวี จากรูป 4.9-4.12 พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปความสามารถในการดูดกลืนแสงของโรดามาย บี จะลดลงเรื่อยๆ แต่ตัวที่มีการย่อยสลายดีที่สุดคือซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ เนื่องจากสารดังกล่าวดูดกลืนแสงในย่านยูวีได้ดี เมื่อมีการเจือด้วยคอปเปอร์เข้าไป มีผลทำให้ประสิทธิภาพการดูดกลืนแสงย่านยูวีลดลง แต่เมื่อมีการใช้แสงด้วยหลอดซินนอน ซึ่งเป็นแสงในย่านตามมองเห็นพบว่า โรดามาย บี ถูกย่อยสลายภายใต้แสงสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ที่มีอัตราส่วน Zn:Cu เป็น 100 : 0, 99.5 : 0.5, 99 : 1 และ 95 : 5 ตามลำดับ อัตราการย่อยสลายของโรดามาย บี มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเมื่อ

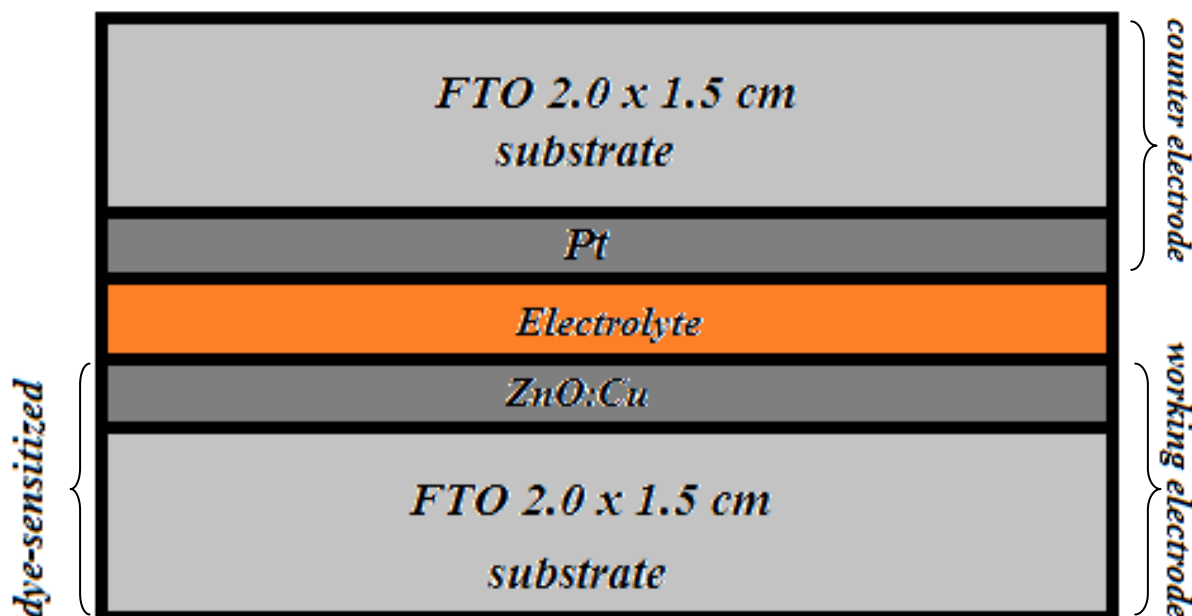
เปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ แต่สัดส่วนปริมาณที่สามารถเป็นตัวย่อยสลายได้ดีที่สุดคือ ตัวที่มีปริมาณการเจือด้วย Cu 1.0 % ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์จะเป็นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวคะตะลิสต์ของซิงค์ออกไซด์โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ จากข้อมูลผลการทดลอง สามารถนำไปหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\frac{C_0}{C})$ กับ เวลา (นาที่) เพื่อหาค่าคงที่การสลายตัวของโรดามาย บี ก็จะได้ค่าแสดงใน ภาพที่ 4.18 เมื่อปริมาณของสารเจือคอปเปอร์เท่ากับ 0, 0.5, 1 และ 5 % ตามลำดับ จากข้อมูลข้างต้นจะเห็นว่าสาร ZnO ที่เจือคอปเปอร์มีส่วนการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของผงซิงค์ออกไซด์ โดยที่คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์จะไปจับกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งมีกลไกตามสมการดังนี้



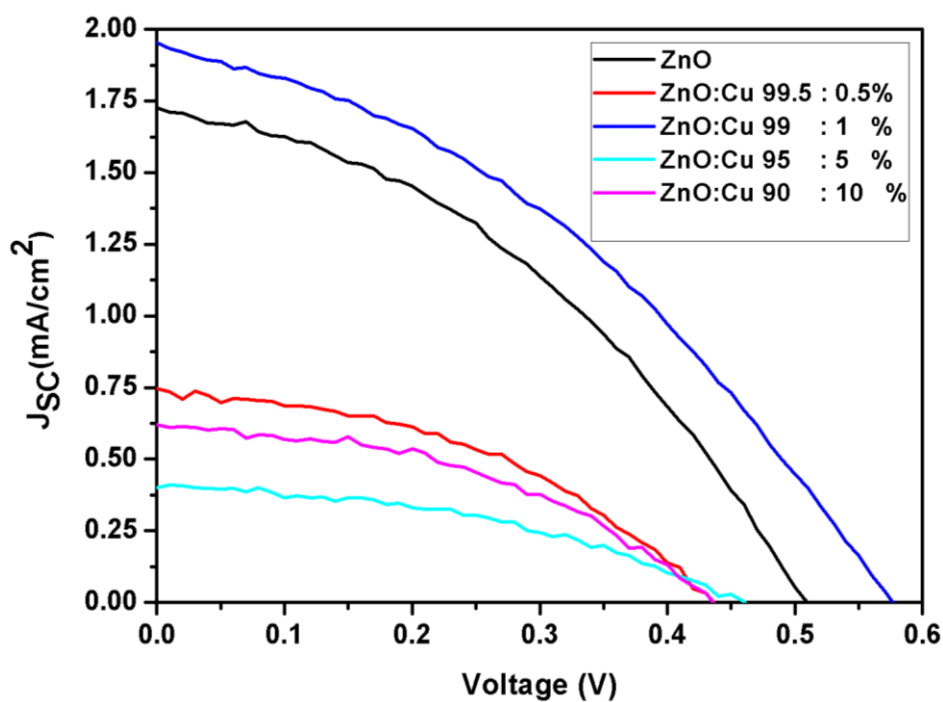
กล่าวคือคอปเปอร์ไอออนจะช่วยเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคอล ($OH^\bullet$) ส่วนการลดลงของประสิทธิภาพของตัวคะตะลิสต์ในการย่อยสลายโรดามาย บี เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นที่มีสาเหตุมาจากการแยกเฟสมากขึ้นของ CuO เมื่อปริมาณสารเจือคอปเปอร์มากขึ้น นอกจากนั้นแล้วการลดลงของช่องว่างแถบพลังงานของซิงค์ออกไซด์เมื่อเจือด้วยคอปเปอร์ยังช่วยลดพลังงานกระตุ้นดังแสดงในสมการข้างต้นและยังสามารถตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น

4.4.3 การประยุกต์นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาใช้เป็นวัสดุปรับปรุงชั่วคราวทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง

นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ ประยุกต์ใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรดทำงานในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังแสดงโครงสร้างส่วนประกอบของเซลล์ตามภาพที่ 4.21 และได้ค่าทางไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ดังตารางที่ 4.1



ภาพที่ 4.21 ส่วนประกอบเซลล์ที่ใช้สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO มาเป็นวัสดุปรับปรุงชั่วคราวทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง



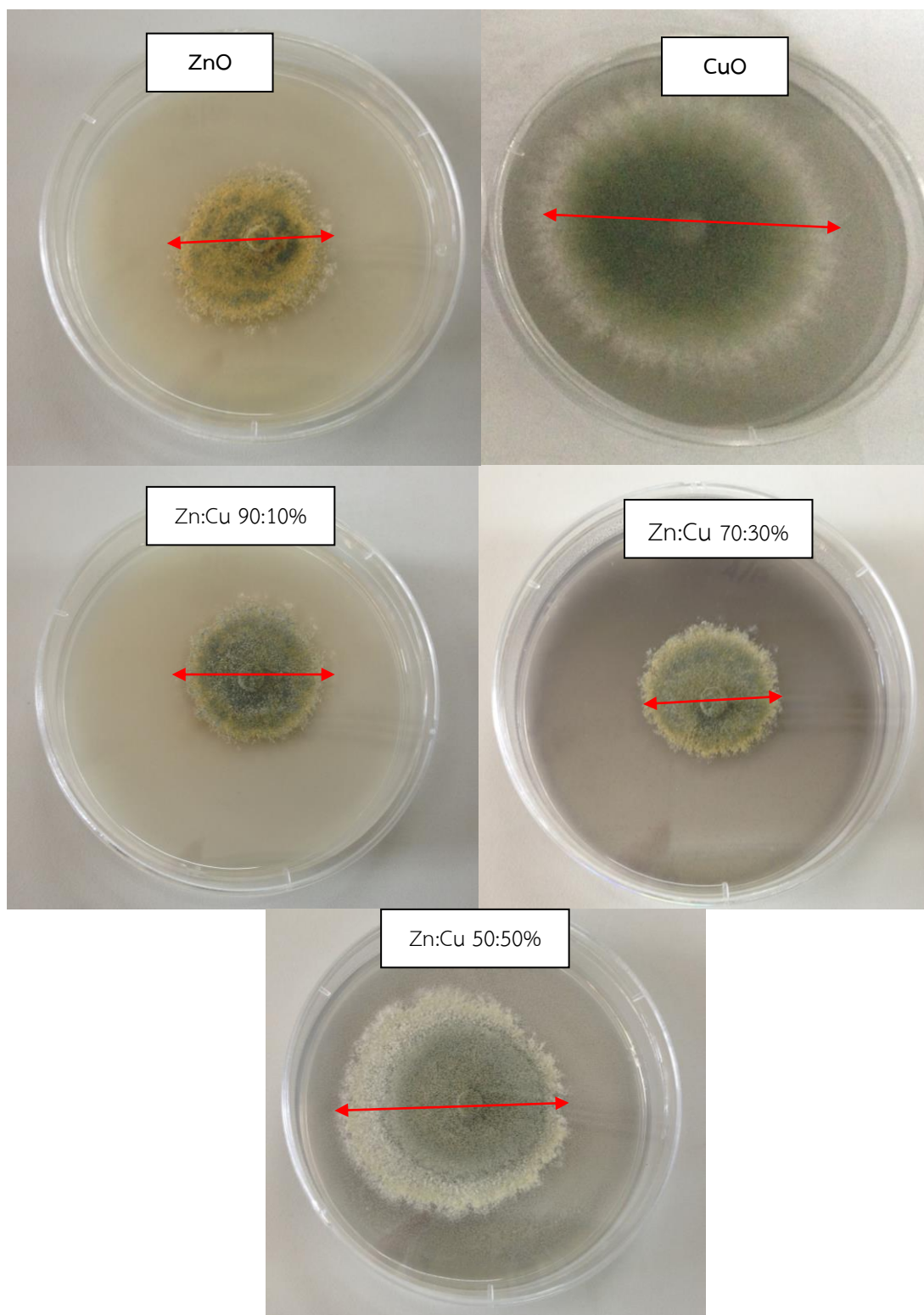
ภาพที่ 4.22 กราฟเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงของ ZnO กับสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.1 ค่าทางไฟฟ้าของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงโดยใช้ ZnO เปรียบเทียบกับ สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน

Sample Zn:Cu	Open circuit voltage, V_{oc} (V)	Short circuit current, J_{sc} (mA/cm^2)	Fill factor (FF)	Energy conversion efficiency (η)
Pure ZnO	0.51	1.73	0.39	0.34
99.5 : 0.5	0.43	0.74	0.43	0.14
99 : 1	0.57	1.96	0.37	0.42
95 : 5	0.50	0.41	0.46	0.09
90 : 10	0.37	0.62	0.50	0.12

จากตารางที่ 4.1 สรุปได้ว่าเมื่อใช้สารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO ในอัตราส่วน Zn:Cu ที่แตกต่างกัน แล้วนำไปประกอบเป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โดยใช้กระจกนำไฟฟ้าเป็นซับสเตรท จะพบว่าสามารถให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ซึ่งจากตารางสังเกตได้ว่าเมื่อทำการผสมในสัดส่วนของ Zn:Cu เป็น 99:1 มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของวัสดุคอมโพสิตมากยิ่งขึ้นไป จะทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำลง ดังรูปที่ 4.22 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยในการใช้อนุภาคแท่งนาโน (nanorods) ผสมกับอนุภาคเม็ดนาโน (nanoparticles) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง[21]

4.4.4 การประยุกต์นำสารประกอบออกไซด์ ZnO-CuO เป็นวัสดุยับยั้งเชื้อรา



ภาพที่ 4.23 การยับยั้งเชื้อราด้วยสารประกอบ ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu ต่างๆ

ตารางที่ 2 บริเวณการยับยั้งเชื้อราด้วยสารประกอบ ZnO-CuO ที่อัตราส่วน Zn:Cu ต่างๆ

วัสดุที่เตรียมได้	บริเวณการยับยั้งเชื้อรา (ซม.)
ZnO	3.35
CuO	6.85
Zn:Cu 90 : 10	3.10
Zn:Cu 70 : 30	2.93
Zn:Cu 50 : 50	5.12

การสังเคราะห์ ZnO และ CuO แล้วนำมาทำเป็นวัสดุผสมระหว่าง ซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ โดยมีเงื่อนไขในการเปลี่ยนอัตราส่วนของซิงค์และคอปเปอร์ในปริมาณ 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50 แล้วทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์ กับวัสดุคอมโพสิต ที่ปริมาณอัตราส่วนดังกล่าวต่างๆกันโดยเชื้อราที่ใช้คือ *Trichoderma* spp. โดยการใช้วัสดุที่เตรียมได้ ผสมเติมเข้าไปเพื่อยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา จากการทดลองเมื่อวัดจากจานเพาะเชื้อพบว่า ซิงค์ออกไซด์บริสุทธิ์มีการยับยั้งเชื้อราเกิดขึ้นสามารถวัดได้เป็นบริเวณที่ยับยั้งคือ 3.35 เซนติเมตร คอปเปอร์ออกไซด์บริสุทธิ์สามารถวัดบริเวณการยับยั้งเชื้อราได้ 6.85 เซนติเมตรและที่อัตราส่วนระหว่างซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ 70:30 มีบริเวณการยับยั้งการเกิดเชื้อราได้ดีที่สุด คือ 2.93 เซนติเมตร ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่า เมื่อมีการผสมคอปเปอร์ออกไซด์เข้าไปที่ปริมาณ 30 % ในซิงค์ออกไซด์ 70 % พบว่ามีประสิทธิภาพการทำงานในการยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัว ซิงค์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์หรือคอปเปอร์ออกไซด์ที่บริสุทธิ์

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยที่ได้มีการเตรียมสารประกอบ ZnO-CuO โดยวิธีตกตะกอนร่วมโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน Zn:Cu ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงให้เห็นว่าเมื่อผสม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกที่ดีแต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu เป็น 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์ ตัวอย่างที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกลดลง ตัวอย่างสารประกอบ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite เมื่อเติม Cu ที่อัตราส่วน 0, 0.5, 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าไม่ปรากฏเฟสแปลกปลอมของ CuO แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Cu มากขึ้นตรวจสอบพบว่าเริ่มปรากฏเฟสของ CuO แสดงให้เห็นว่าการผสม Cu ในปริมาณน้อยๆ นั้น copper ไอออน สามารถแทนที่ Zn ได้อย่างเหมาะสมและส่งผลกระทบต่อเฟสของ ZnO อย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากขนาดรัศมีอะตอมของ Cu^{2+} (0.73 Å) มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีอะตอมของ Zn^{2+} (0.74 Å) ในทางกลับกันเมื่อผสม Cu ในปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ CuO สามารถเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์และแยกออกจากเฟสของ ZnO อย่างชัดเจน จากภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างผง ZnO ผง CuO และผง ZnO-CuO ที่มีปริมาณ Cu เป็น 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผง ZnO มีรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลม (quasi-spherical) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm ผง CuO มีรูปร่างแบบแท่ง (rod like shape) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 nm มีความยาวประมาณ 1-2 μm ส่วนตัวอย่างผง ZnO-CuO ที่มีปริมาณ Cu เป็น 0.5, 1, 10 และ 30 เปอร์เซ็นต์ พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลมไปเป็นรูปร่างแบบแท่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 100 nm และมีความยาวประมาณ 5 μm ซึ่งจะพบการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน เมื่อปริมาณ Cu เป็น 1 เปอร์เซ็นต์ ขนาดของรูปร่างแบบแท่งนาโนของตัวอย่างสารประกอบ ZnO-CuO จะมีขนาดลดลงเมื่อปริมาณ Cu เพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์สารประกอบ ZnO-CuO ที่เตรียมได้ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการย่อยสลายสีย้อมโดยวิธีทางแสง พบว่าหลังจากการทำการทดสอบการย่อยสลายสีย้อมด้วยสารประกอบ ZnO ที่ไม่เจือ Cu และการเจือ Cu ที่ 0.5% ,1% และ 5% แสดงให้เห็นว่า ที่การเจือ Cu ที่ 1% สามารถย่อยสลายสีย้อมได้ดีที่สุด ในส่วนของการประยุกต์ใช้งานในด้านเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง พบว่าเมื่อมีการเจือ Cu เข้าไป ทำให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ที่ยังไม่มีส่วนผสม โดยสารประกอบที่เจือ Cu 1% มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุด แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ Cu มากยิ่งขึ้น จะทำให้เซลล์มีประสิทธิภาพต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยในการใช้อนุภาคแท่งนาโน (nanorods) ผสมกับอนุภาคเม็ดนาโน (nanoparticles) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง และการนำสารประกอบ ZnO-CuO ไปประยุกต์ใช้เป็นสารยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. พบว่าสารประกอบ ZnO-CuO ที่มีปริมาณคอปเปอร์ 30 % เป็นอัตราส่วนที่มีประสิทธิภาพการทำงานในการยับยั้งเชื้อราชนิด *Trichoderma* spp. ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณอัตราส่วนอื่น

10. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] L. A. Luck, M. J. Moravan, J. E. Garland, B. S. Sondi, D. Roy, “Chemisorptions of bacterial receptors for hydrophobic amino acids and sugars on gold for biosensor applications: a surface Plasmon resonance study of genetically engineered proteins”, *Biosensors and Bioelectronics* 19, 249-259 (2003)
- [2] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. V. Bianco, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, “Enhanced absorption in Au nanoparticles/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells exploiting Au surface Plasmon resonance”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 1749-1754 (2009)
- [3] L. A. Lyon, M. D. Musick, P. C. Smith, B. D. Reiss, D. J. Peña, M. J. Natan, “Surface Plasmon resonance of colloidal Au-modified gold films”, *Sensor and Actuators B* 54, 118-124 (1999)
- [4] W.G. Xu, S.F. Liu, S.X. Lu, S.Y. Kang, Y. Zhou, H.F. Zhang, “Photocatalytic degradation in aqueous solution using quantum-sized ZnO particles supported on sepiolite”, *Journal of Colloid and Interface Science* 351, 210–216 (2010)
- [5] I. Fatimah, S. Wang, D. Wulandari, “ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue”, *Applied Clay Science* 53, 553–560 (2011)
- [6] T. Ganesh, J. H. Kim, S. J. Yoon, B-H Kil, N.N. Maldar, J. W. Han, S-H Han, “Photoactive curcumin-derived dyes with surface anchoring moieties used in ZnO nanoparticle-based dye-sensitized solar cells”, *Materials Chemistry and Physics* 123, 62–66 (2010)
- [7] A. E. Suliman, Y. Tang, L. Xu, “Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1658–1662 (2007)
- [8] S. R. Ferreira, R. J. Davis, Y-J Lee, P. Lu, J. W.P. Hsu, “Effect of device architecture on hybrid zinc oxide nanoparticle:poly (3-hexylthiophene) blend solar cell performance and stability”, *Organic Electronics* 12, 1258–1263 (2011)

- [9] I. M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, M. Hazataa, K. Okuyama, "Intense UV-light absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustion-spray pyrolysis method", *Chemical Engineering Journal* 155, 433–441 (2009)
- [10] N. Han, X. Wu, L. Chai, H. Liu, Y. Chen, "Counterintuitive sensing mechanism of ZnO nanoparticle based gas sensors", *Sensors and Actuators B* 150, 230–238 (2010)
- [11] J. H. Jun, J. Yun, K. Cho, I-S Hwang, J-H Lee, S. Kim, "Necked ZnO nanoparticle-based NO₂ sensors with high and fast response", *Sensors and Actuators B* 140, 412–417 (2009)
- [12] J. H. Jun, H. Seong, K. Cho, B-M Moon, S. Kim, "Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles", *Ceramics International* 35, 2797–2801 (2009)
- [13] Y. Li, X. Dong, C. Cheng, X. Zhou, P. Zhang, J. Gao, H. Zhang, "Fabrication of ZnO nanorod array-based photodetector with high sensitivity to ultraviolet", *Physica B* 404, 4282–4285 (2009)
- [14] S.C. Liao, H.F. Lin, S.W. Hung, C.T. Hu, J. Vac, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", *Sci. Technol. B*, 24, 1332-1335 (2006)
- [15] I. Y. Erdogan, "The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method", *Journal of Alloys and Compounds.*, 502, 445-450 (2010)
- [16] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, "Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications", *Optical Materials*, 32, 696-699, (2010)
- [17] B. Li, Y. Wang, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", *Superlattices and Microstructures*, 47, 615-623 (2010)
- [18] K.L. Liu, S.L. Yuan, H.N Duan, S.Y. Yin, Z.M. Tian, X.F. Zheng, S.X. Huo, C.H. Wang, "A comparative study on the magnetic properties of Fe-doped CuO nanopowders

prepared by sol-gel and co-precipitation method”, *Material Letters*, 64, 192-194 (2010)

- [19] F. Meng, J. Yin, Y.Q. Duan, Z.H. Yuan, and L.J. Bie, “Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 703-708, (2011)
- [20] L. He, Y. Liu, A. Mustapha, M. Lin, “Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*”, *Microbiological Research*, 166, 207-215, 2011
- [21] M. H. Lai, M. W. Lee, Gou-Jen Wang and M. F. Tai. “Photovoltaic Performance of New-Structure ZnO–nanorod DyeSensitized Solar Cells”. *Int J Electrochem Sc.*2011;6:2122–2130.
- [22] Sonal Singhal, Japinder Kaur, Tsering Namgyal, Rimi Sharma. “Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties”. *Physica B.* 2012;407:1223–1226.