



รายงานการวิจัย

เรื่อง

การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์สำหรับ

วัสดุของผสมพอลิเอทิลีนบรรจุภัณฑ์อาหารยับยั้งเชื้อก่อโรค

Preparation of ZnO - CuO nano-composites material for
polyethylene antimicrobial food active packaging

นายวีรชน ภูหินกอง และคณะ

มหาวิทยาลัยสวนดุสิต

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสวนดุสิต



รายงานการวิจัย

เรื่อง

การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์สำหรับ

วัสดุของผสมพอลิเอทิลีนบรรจุภัณฑ์อาหารยับยั้งเชื้อก่อโรค

Preparation of ZnO - CuO nano-composites material for
polyethylene antimicrobial food active packaging

นายวีรชน ภูหินกอง และคณะ

(ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี)

มหาวิทยาลัยสวนดุสิต

2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสวนดุสิต

(งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยสวนดุสิต ปีงบประมาณ 2556)

หัวข้อวิจัย	การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ สำหรับวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนบรรจุภัณฑ์อาหารยับยั้งเชื้อก่อโรค
ผู้ดำเนินการวิจัย	นายวีรชน ภูหินกอง
หน่วยงาน	ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสวนดุสิต
ปี พ.ศ.	2557

งานวิจัยชิ้นนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ โดยทำการศึกษาการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการที่ต่างกันสามเทคนิค คือ เทคนิคสเปรย์ เทคนิคการตกตะกอนร่วม และเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง และได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลเกี่ยวข้องกับต่อลักษณะหรือคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งหาความสัมพันธ์ของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ รวมทั้งผลต่อความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลชีพก่อโรค ซึ่งเป็นสมบัติที่สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการเตรียมวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อก่อโรคได้ ทำการศึกษายืนยันผลอัตรลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการแยกแยะพลังงานของกระเจิงรังสีเอกซ์ วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และใช้เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ทำการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อโดยใช้เทคนิคการหาเคลียร์โซน

ผลการวิจัยพบว่าการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสด้วยรีแอคเตอร์ที่ทำการสร้างขึ้นยังไม่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ เนื่องจากต้องใช้อัตราการไหลของก๊าซที่สูงเพื่อทำให้สารละลายเกิดเป็นละออง ซึ่งทำสารละลายมีเวลาอยู่ในรีแอคเตอร์น้อยไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะเพิ่มอุณหภูมิถึง 1,300 องศาเซลเซียส จะเกิดปฏิกิริยาได้บางส่วนและมีผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณน้อยมาก

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม พบว่าสามารถสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่มีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆกันได้ และมีการผสมกันของทั้งสองเฟสเป็นอย่างดี โดยผลที่ได้เกิดเป็นอนุภาคซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ได้หลายลักษณะ เช่น ซิงค์ออกไซด์เฮกซะโกนอลนาโนเฟลท ซิงค์ออกไซด์แท่ง ซิงค์ออกไซด์เข็ม คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ เป็นต้น โดยสามารถทำการควบคุมลักษณะรูปร่างผลึกของอนุภาคได้โดยการควบคุมชนิดไอออน ความเข้มข้นของสารต่างๆ รวมทั้งสภาพชั่วของสารละลาย เป็นต้น ผลการทดสอบการยับยั้งเชื้อก่อโรคกับเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ พบว่า

ซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดการค้าในอุตสาหกรรม หรือแม้กระทั่งเกรดนาโน โดยที่ซิงค์ออกไซด์รูปร่างเป็นแผ่นจะมีความสามารถยับยั้งเชื้อได้มากกว่าลักษณะแท่ง จากผลของสัดส่วนซิงค์ต่อคอปเปอร์พบว่าที่สัดส่วนที่มีคอปเปอร์ออกไซด์มากจะสามารถยับยั้งเชื้อได้มากกว่า โดยที่ขึ้นอยู่กับลักษณะของอนุภาคซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคที่สามารถยับยั้งเชื้อได้ดีด้วย ซึ่งอนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์และอนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์ที่มีการเกาะกลุ่มในลักษณะหลวมๆจะออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้ดีที่สุด และออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์

การสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งที่ปรับปรุงขึ้นในงานวิจัยนี้ สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์เจือในซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆกันได้ โดยพบว่าสามารถทำการควบคุมสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าเทคนิคทางสารละลายหรือเทคนิคการตกตะกอนร่วม ของผสมอนุภาคที่ได้มีลักษณะการผสมผสานที่ดีกว่า โดยพบว่าผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่ามีการผสมของทั้งสองเฟสในระดับนาโนเมตร อนุภาคที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วงต่ำกว่า 50 นาโนเมตร และมีความสม่ำเสมอสูง นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าการเจือของคอปเปอร์ในซิงค์ออกไซด์โดยการเข้าไปแทนที่ซิงค์ในผลึก ผลการศึกษาการยับยั้งเชื้อพบว่าเมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะสามารถยับยั้งเชื้อทั้งสองได้มากขึ้น โดยที่สัดส่วนคอปเปอร์ 10 เปอร์เซ็นต์ จะสามารถยับยั้งเชื้อทั้งสองได้ดีที่สุด

Research Title	Preparation of ZnO - CuO nano-composites material for polyethylene antimicrobial food active packaging
Researcher	Mr. Weerachon phoohinkong
Organization	Faculty of Science and Technology Suan Dusit University
Year	2014

This research aims to study the preparation of ZnO - CuO nano-composites material by spray pyrolysis, coprecipitation and solid-state reaction technique for polyethylene antimicrobial food active packaging. The effect of synthesis conditions to the particle morphology and antimicrobial property were studied. The morphology of nanocomposite products were studied by Scanning electron microscope (SEM), the crystal structure phase were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and the local structure were investigated by X-ray absorption spectroscopy (XAS) technique. The antimicrobial efficiency was investigated by zone inhibition method.

The result found that in this spray pyrolysis reactor was not suitable technique for synthesis due to high flow rate necessary for spray and the reaction was not complete in a short time even in high temperature at 1,300°C, more over, very low productivity were obtained.

The well mixed composite and controllable phase ratio fraction of ZnO - CuO nanocomposites material can be obtained by co-precipitation technique. The hexagonal zinc oxide plate, zinc oxide rod, copper oxide nanowire and copper oxide hierarchical dandelion-like particles can be obtained by control synthesis parameter such as ionic type, ionic concentration, precursors ratio and precursor concentration. Results of pathogens inhibition revealed that the synthetic zinc oxide more effective than both zinc oxide commercial and nano zinc oxide grad. Zinc oxide plate shape show more effective than zinc oxide rod shape. Copper oxide nanowire was the highest antimicrobial activity.

ZnO - CuO nanocomposites material and Cu doped ZnO nanoparticle were successful synthesis by developed solid-state reaction technique. The mixed phase

particles obtained were confirmed by SEM and XRD. Particle size less than 50 nm and uniform morphology were obtained. The result from XAS spectra shown that copper ion substitute zinc ion in lattice obtained. Antimicrobial activity show Increase with the copper ratio increase. The best antimicrobial efficiency was obtained at 10% copper precursor.

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยสวนดุสิต ที่ให้การสนับสนุนการวิจัย และท่านผู้ทรงคุณวุฒิอ่านประเมินผลการวิจัย ที่ได้กรุณาให้ข้อเสนอแนะ ตรวจสอบ แก้ไข ข้อบกพร่องต่างๆ พร้อมกันนี้ คณะผู้วิจัยต้องขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสวนดุสิต ที่ให้การสนับสนุน วัสดุอุปกรณ์ สถานที่ในการทำการวิจัย คณะวิจัยทุกท่าน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี รวมทั้ง สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการวิจัย

คณะผู้วิจัย

2558

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ณ
สารบัญภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
ความเป็นมาและความสำคัญ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
ขอบเขตการวิจัย	3
คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
อี. โคไล	7
สแตฟีโลค็อกคัส ออเรียส	7
Antimicrobial polymer	12
การสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis	15
เทคนิคการตกตะกอนร่วม	15
เทคนิคโซลิตสเตริแอคชัน	16
สมบัติทั่วไปของซิงค์ออกไซด์ ZnO	16
คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)	18
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	20
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	29

สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	29
สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส	30
สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	31
สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน	33
บทที่ 4 ผลการวิจัย	37
การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์	37
ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	37
ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง	39
การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์	40
ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	41
เปรียบเทียบผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์	51
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี	65
ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน	66
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอกซ์	67
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน	68
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด	70
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์	74
ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนกลืนรังสีเอกซ์	75
ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์	79
สมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้งสองชนิดของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์	94

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	101
สรุปผลการวิจัย	101
อภิปรายผล	101
ข้อเสนอแนะ	102
บรรณานุกรม	105
บรรณานุกรมภาษาต่างประเทศ	105
ภาคผนวก	123
ภาคผนวก ก	125
ภาคผนวก ข	149
ภาคผนวก ค	157
ภาคผนวก ง	171
ภาคผนวก จ	179
ภาคผนวก ฉ	185
ภาคผนวก ช	191
ประวัติผู้วิจัย	205

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ภาพถ่ายแสดงเทียบสเกล 50 นาโนเมตร และ 0.5 ไมโครเมตร	41
4.2 ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงสุด แสดงผลของชนิดไอออนของเกลือ	43
4.3 ผลของชนิดไอออนของเกลือที่สัดส่วนซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น	44
4.4 ภาพถ่าย แสดงผลของชนิดไอออนของเกลือ	47
4.5 ภาพถ่ายแสดงผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย	52
4.6 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย	53
4.7 ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงสุด แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น	56
4.8 แสดงภาพรวมของอนุภาคเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น	57
4.9 แสดงภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชันที่เงื่อนไขต่างๆ	66
4.10 ภาพถ่ายแสดงเปรียบเทียบผลร้อมมีการยับยั้งเชื้อตามรูปร่างอนุภาค	96
4.11 ผลร้อมมีการยับยั้งเชื้อของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตท	98
4.12 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ <i>E. coli</i> จากมากไปน้อย	99
4.13 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ <i>S. aureus</i> จากมากไปน้อย	99

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 ส่วนแบ่งมูลค่าในตลาดโลกของพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมต่างๆ	2
2.1 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และแสดงผังโครงสร้างของเชื้อ <i>E. coli</i>	8
2.2 ภาพถ่ายเชื้อสแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส	8
2.3 ฟิล์มยืดห่อหุ้มอาหาร	11
2.4 Polyethene หรือ Poly(methylene)	12
2.5 โครงสร้างผลึกทั้งสามแบบของซิงค์ออกไซด์	17
2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ wurtzite hexagonal	17
2.7 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (fcc) และรูปของทองแดง	19
2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ monoclinic CuO unit cell	19
2.9 แสดงกลไกการทำลายเชื้อโดยกลไกการสัมผัสที่ผิวและทำลายผนังเซลล์	21
3.1 แผนผังแสดงระบบรีแอกเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์	31
3.2 ลักษณะของสารละลายเกลือซิงค์และสังกะสีตั้งต้น	32
3.3 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารละลายผสม	32
3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารละลาย	32
3.5 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่ทำกล้างด้วยน้ำกลั่น	33
3.6 แสดงตัวอย่างลักษณะของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบ	33
3.7 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ	34
3.8 แสดงตัวอย่างลักษณะของตะกอนของผสมที่สังเคราะห์ได้	34
4.1 แสดงตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ	38
4.2 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ	38
4.3 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ	39
4.4 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ	40
4.5 ลักษณะผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบมีรูกลวง ไกล์เคียง ZnO nanotubes	42
4.6 เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ	45
4.7 แสดงลักษณะของ Hexagonal Bipods เปรียบเทียบกับที่ Marko Bitenc สังเคราะห์ได้	45
4.8 เติมเกลือโซเดียมอะซิเตท และลักษณะ hexagonal disks	45
4.9 ลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk ที่มีลักษณะพื้นผิวอนุภาคไม่เรียบ	46

ภาพที่	หน้า
4.10 แสดงผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ	46
4.11 แสดงลักษณะ hexagonal prism ที่ได้ ซึ่งมีลักษณะของหน้าตัด (111)	48
4.12 แสดงกลไกการโตของผลึกในระนาบต่างๆที่ไม่เท่ากัน	49
4.13 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO, Zn(Cu)O, T-Zn(Cu)O และ T-Zn(Cu)O/Ag	49
4.14 แสดงกลไกการควบคุมการโตของผลึกในระนาบต่างๆ ด้วยแอนไอออน	50
4.15 กลไกการโตของลักษณะผลึกของ twinned Zn(Cu)O crystals และ tubular structure	51
4.16 แสดงลักษณะของซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk และกลไกการเกิดอนุภาค	54
4.17 ไดอะแกรมแสดงลักษณะของอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะต่างๆ	54
4.18 เสนอกลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ hierarchical dandelion-like ในงานวิจัยนี้	59
4.19 แสดงลักษณะของกลุ่มอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขแตกต่าง	60
4.20 แสดงภาพถ่าย SEM ของ CuO ที่ได้จากการบ่ม	61
4.21 แสดงแผนภาพกลไกการเกิดอนุภาคที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ Hierarchical และโครงสร้างแบบ Pores	61
4.22 แสดงลักษณะอนุภาค CuO ที่มีโครงสร้างลักษณะ straw sheaves	62
4.23 ไดอะแกรมแสดงกลไกการเกิดอนุภาคของ Zailei Zhang และคณะ	62
4.24 กลไกที่เป็นไปได้ในการเกิดอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ของ Zhiqiang Zhang และคณะ	63
4.25 แสดงแผนผังกลไกในการเกิดอนุภาค CuO แบบ hollow sphere	63
4.26 เปรียบเทียบภาพถ่ายความละเอียดต่ำและความละเอียดสูงของอนุภาค CuO dandelion	64
4.27 กราฟรูปแบบการกระเจิงแบบรามานของสารประกอบอะซีเตตที่เตรียมได้	68
4.28 กราฟขยายรูปแบบการกระเจิงแบบรามานโหมดสัญญาณของอะซีเตต	69
4.29 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น	70
4.30 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น	71
4.31 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น	72
4.32 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตตโคออดิเนชันชนิด unidentate	73
4.33 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตตโคออดิเนชันแบบ bridging	73
4.34 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของ copper(II) acetate (a) และ Hoganite (b)	73
4.35 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น	74
4.36 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	75

ภาพที่	หน้า
4.37 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง	76
4.38 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และคอปเปอร์ออกไซด์	77
4.39 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้	77
4.40 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้	78
4.41 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้	78
4.42 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้	79
4.43 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K ของซิงค์ (Zn K-edge)	80
4.44 ขยายสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K จาก 9656 ถึง 9675 eV ของซิงค์	80
4.45 กราฟสเปกตรัมของ Zn K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว	81
4.46 กราฟการแปลง first order derivative สเปกตรัมการดูดกลืนของ Zn K edge	82
4.47 กราฟแสดงสเปกตรัมของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่าง	82
4.48 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน	83
4.49 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของคอปเปอร์	83
4.50 EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของการแคลไซน์	84
4.51 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมซิงค์	84
4.52 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน	85
4.53 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมซิงค์	85
4.54 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่าง	86
4.55 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่าง	87
4.56 แสดงลักษณะโครงสร้างมาตรฐานของผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และระยะระหว่างอะตอมกลางซิงค์กับอะตอมใกล้เคียง	88
4.57 กราฟสเปกตรัมของ Cu K-edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization	89
4.58 แสดงผลภาพแสดงการจัดเรียงระดับพลังงานของคอปเปอร์ออกไซด์โคเวเลนต์	89
4.59 กราฟสเปกตรัมของ Cu K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization	90
4.60 กราฟการแปลง first order derivative สเปกตรัมการดูดกลืนของ Cu K-edge	91

ภาพที่	หน้า
4.61 กราฟ Cu K-edge EXAFS ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิ k space	91
4.62 กราฟ Cu K-edge EXAFS ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิ k space	92
4.63 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ Cu K-edge EXAFS	92
4.64 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมคอปเปอร์	93
4.65 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะรูปร่างของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์	94
4.66 แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นและขนาดของ clear zone	95
4.67 แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นและขนาดของ clear zone	95
4.68 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์	95
5.1 แสดงตัวอย่างกลไกการออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อโดยการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง	104
ก.1 แสดงลักษณะโดยรวมทั้งหมดที่กำลังขยายหนึ่งพันเท่า	126
ก.2 แสดงลักษณะของอนุภาคอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นเท่า	126
ก.3 แสดงลักษณะของอนุภาคอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นเท่า	127
ก.4 ขยายพื้นผิวของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายห้าหมื่นเท่า	127
ก.5 ขยายพื้นผิวของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายห้าหมื่นเท่า	128
ก.6 ขยายพื้นผิวของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า	129
ก.7 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	130
ก.8 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	130
ก.9 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	131
ก.10 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	131
ก.11 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	132
ก.12 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	132
ก.13 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	133
ก.14 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	133
ก.15 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้	134
ก.16 แสดงรายละเอียดลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า	135
ก.17 ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	136
ก.18 ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	137

ภาพที่	หน้า
ก.19 ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	138
ก.20 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	139
ก.21 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	140
ก.22 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	141
ก.23 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	142
ก.24 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	143
ก.25 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	144
ก.26 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า	145
ก.27 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า	146
ก.28 ภาพถ่ายแสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอกซ์	146
ก.29 ซิงค์ออกไซด์เกรดการค้า(ก) เกรดความบริสุทธิ์สูงไมโครโนซ์(ข) และเกรดนาโนไซส์(ค)	147
ข.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของของผสมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	150
ข.2 แสดงค่า d-spacing	151
ข.3 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่าง	152
ข.4 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่าง	153
ข.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน	153
ข.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน	154
ข.7 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 30° ถึง 35°	154
ข.8 แสดงระนาบผลึกของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 30° ถึง 35°	155
ข.9 แสดงค่า d-spacing และระนาบของสารตัวอย่าง	155
ค.1 แสดงกราฟ XAS Zn K-edge spectra ที่ทำการนอร์มัลไลซ์แล้ว	158
ค.2 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS	158
ค.3 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS ของสารตัวอย่าง	159
ค.4 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS ของสารตัวอย่าง	159
ค.5 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์	160
ค.6 แสดงกราฟ Cu K-edge XAS ของตัวอย่างและสารมาตรฐาน	161
ค.7 กราฟ Cu K-edge XAS ของตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ทำการนอร์มัลไลซ์แล้ว	161
ค.8 แสดงกราฟ normalized XAS และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS	162

ภาพที่	หน้า
ค.9 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	163
ค.10 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	164
ค.11 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	165
ค.12 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	166
ค.13 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	167
ค.14 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบลคกราวแล้ว	168
ค.15 แสดงลักษณะโครงสร้างมาตรฐานของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ และระยะระหว่างอะตอม	170
ง.1 ผลการศึกษา clear zone ของคอปเปอร์ออกไซด์เกิดการค้ำ	172
ง.2 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกิดการค้ำ	172
ง.3 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกรดไมโครไนซ์ความบริสุทธิ์สูง	173
ง.4 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกรดนาโนเมตร nanoZnO	173
ง.5 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ได้เจือคอปเปอร์	174
ง.6 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	174
ง.7 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	174
ง.8 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	175
ง.9 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	175
ง.10 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	175
ง.11 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	176
ง.12 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	177
ง.13 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์	178
จ.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน	181
จ.2 แสดงลักษณะภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน	182
จ.3 ส่วนประกอบและการทำงานโดยทั่วไปของเครื่อง SEM	183
ฉ.1 ตัวอย่างการจัดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ	186
ฉ.2 Bragg 's Law	187
ฉ.3 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของหลอดรังสีเอ็กซ์	188
ฉ.4 แสดงไออะแกรมของเครื่อง XRD	189
ฉ.5 แสดงส่วนประกอบภายในของเครื่อง XRD ที่ใช้	189

ภาพที่	หน้า
ฉ.6 แสดงเครื่อง XRD ที่ใช้	190
ช.1 แสดงภาพเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (LINAC)และบิวสเตอร์ซินโครตรอน (SYN)	193
ช.2 ในวงกักเก็บอิเล็กตรอนของเครื่องกำเนิดแสงสยาม มีแม่เหล็กบังคับลำเลี้ยว	194
ช.3 เปรียบเทียบความยาวคลื่นชนิดต่างๆ เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน	194
ช.4 ตัวอย่างระบบการคัดเลือกแสง	196
ช.5 ผลึก (crystal) ใช้สำหรับการคัดเลือกพลังงานแสงในย่านรังสีเอกซ์	196
ช.6 Double crystal monochromator	197
ช.7 ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่ BL8	198
ช.8 แสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS	200
ช.9 รูปแบบการทดลองสามชนิดของเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	200
ช.10 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารเคลือบเงาบนภาชนะลงเงา	201
ช.11 สเปกตรัม XANES ของลูกปัดเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน	202

บทที่ 1

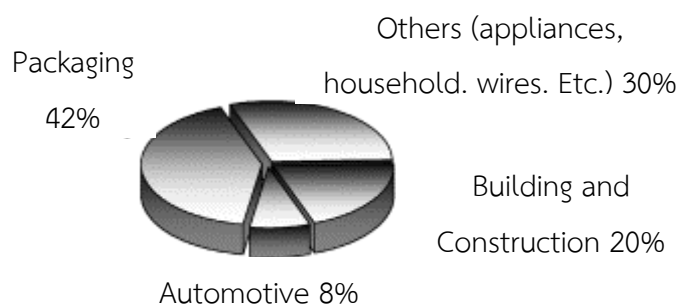
บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญ

อาหารเป็นหนึ่งในปัจจัยสี่ที่สำคัญต่อมนุษย์ ซึ่งมีความจำเป็นสำหรับการดำรงชีวิต ทำให้ร่างกายเจริญเติบโตเพื่อให้ดำรงชีวิตอยู่โดยปกติสุข ในการบริโภคอาหารไม่ควรจะคำนึงถึงแต่เพียงความอร่อยเท่านั้น สิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาควบคู่กันไปคือความสะอาดของอาหารและความปลอดภัยในการบริโภค เนื่องจากมีสิ่งซึ่งทำให้เกิดโรคหลายชนิดเข้าสู่ร่างกายได้ สิ่งที่ทำให้เกิดโรคหรือสาเหตุแห่งปัญหาที่เกิดกับอาหารประกอบด้วย แบคทีเรีย ไวรัส พยาธิต่างๆ พืชของแบคทีเรีย พืชของเชื้อรา สารเคมี ยาฆ่าแมลง หรือโลหะหนัก ดังนั้นการจัดการอาหารให้เกิดความสะอาด ความปลอดภัยด้วยการปรับปรุงบำรุงรักษาและจัดการสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งสำคัญที่บุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องจะต้องคำนึงถึง โดยพืชภัยที่ปนเปื้อนมากับอาหารและน้ำดื่มมักมาจากส่วนต่างๆ โดยแบ่งออกเป็นสามส่วนที่เกี่ยวข้องกันคือ การปนเปื้อนของวัตถุดิบที่นำมาประกอบอาหาร การจัดเก็บการเตรียม และการประกอบอาหาร และเรื่องสุขวิทยาส่วนบุคคลของผู้จำหน่ายอาหาร ผู้ปรุงอาหารรวมทั้งผู้ให้บริการ

เชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคเป็นปัญหาสำคัญที่มีผลกระทบต่อมนุษย์ ทั้งด้านสุขภาพและเศรษฐกิจ การควบคุมจุลินทรีย์จึงเป็นปัญหาใหญ่ที่ได้รับความสนใจศึกษากันอย่างแพร่หลายแทบทุกสาขา โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านอาหาร ด้านสาธารณสุขและการแพทย์ การมีเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคปริมาณมากในอาหารนั้น โดยหากมีมากในระดับเพียงพอต่อการก่อโรคจะทำให้ผู้ที่บริโภคอาหารนั้นเกิดโรคขึ้นได้ ซึ่งหากเป็นอาหารที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจแล้วก็จะทำให้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อเศรษฐกิจ ตัวอย่างเช่น รายงานข้อมูลทางสถิติจากสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ รายงานเกี่ยวกับผลิตภัณฑ์อาหารทางการเกษตรที่ส่งออกที่สำคัญของประเทศไทยในปี 2553 มีมูลค่าส่งออกทั้งหมดถึง 453,418 ล้านบาท (1) และหากพิจารณาจะพบว่าผลิตภัณฑ์ส่งออกเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถเน่าเสียหรือติดเชื้อได้ ซึ่งปัญหาจากการเน่าเสียเป็นปัญหาที่สำคัญพื้นฐานทางการตลาดของสินค้าการผลิตทางการเกษตรและเป็นจุดอ่อนหลักของการส่งออกของไทย ทำให้ยากต่อการควบคุมมาตรฐานผลิตภัณฑ์สินค้าประเภทชีวภาพ เช่น ปลาและผลิตภัณฑ์จากปลา มีมูลค่าการส่งออกถึง 3,704 ล้านบาท [1] ไก่แปรรูป มีมูลค่าส่งออกถึง 3,648 ล้านบาท เป็นต้น โดยการสูญเสียที่เกิดขึ้นระหว่างการขนส่งหรือการเก็บรักษาระหว่างจำหนายนั้นมีการประเมินทางสถิติโดยผู้ประกอบการพบว่าการตั้งค่าการสูญเสียไว้ที่ 35 เปอร์เซ็นต์ ของมูลค่าทั้งหมด ซึ่งถือว่าสูงมากและหากคิดเป็นมูลค่าที่สูญเสียจะสูงถึงประมาณ 10,000 ล้านบาทต่อปี โดยความสูญเสียจาก

ปัจจัยนี้ สามารถลดลงได้โดยการยืดอายุการเก็บรักษาสถิติภัณฑ์ ซึ่งมีการศึกษาพัฒนาคิดค้นเทคโนโลยีใหม่ต่างๆ จากหลายสถาบันทั่วโลก การพัฒนาเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อาหารแอคทีฟนั้นเป็นหนึ่งในแนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ได้ ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์มีความเจริญก้าวหน้าและมีการศึกษาวิจัยพัฒนาในการหาวัสดุใหม่ๆ ที่มีคุณสมบัติพิเศษเพื่อนำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์ที่ยั่งยืนได้อย่างต่อเนื่องอยู่ตลอดเวลา เช่นเทคโนโลยีทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี ซึ่งทำให้สามารถปรับปรุงวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษ เช่น สามารถป้องกันและยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์โดยประยุกต์ใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารและอุปกรณ์การแพทย์ได้ โดยเฉพาะในส่วนของบรรจุภัณฑ์อาหารนั้นทำให้มีความสามารถหรือคุณสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ซึ่งนอกจากจะช่วยลดการติดเชื้อจากจุลินทรีย์ก่อโรคทำให้อาหารมีความปลอดภัยต่อการบริโภคแล้วยังส่งผลให้อาหารมีความสดและคงคุณภาพเก็บรักษาได้ยาวนานขึ้น และยังลดการเกิดกลิ่นเหม็นหืนหรือกลิ่นที่ไม่ต้องการได้ส่งผลต่อความสามารถในการขนส่งอาหารได้ไกลขึ้นซึ่งทำให้สามารถส่งกระจายอาหารนั้นออกไปได้ไกลขึ้นหรือทำการขายได้มากขึ้น ด้วยเหตุนี้งานวิจัยและพัฒนาวัสดุที่ยั่งยืนเชื้อจุลินทรีย์สำหรับใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ต่างๆ โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์อาหาร จึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจในการวิจัยอย่างกว้างขวางจนทำให้มีการคิดค้นวิจัยหลากหลายเทคนิคโดยเฉพาะวัสดุประเภทพอลิเมอร์ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจและทำการวิจัยเพื่อให้ออกฤทธิ์ต่อต้านยังยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่นิยมใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์มากที่สุดซึ่งรวมไปถึงบรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และวัสดุอุปกรณ์ทางการแพทย์ต่างๆ ด้วยเนื่องจากพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่สามารถผลิตได้ในปริมาณมากและราคาถูกกว่าวัสดุอื่น มีความปลอดภัยสูง สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพตามความต้องการใช้งานได้ง่าย เช่น สี ความใส ความยืดหยุ่น ความแข็ง รวมทั้งขึ้นรูปได้ง่าย ดังจะเห็นได้จากสัดส่วนการใช้ประโยชน์ของพอลิเมอร์ทั้งหมดในโลก โดยพบว่าในส่วนของ การนำไปใช้ผลิตบรรจุภัณฑ์นั้นมีส่วนแบ่งทางการตลาดของการผลิตและใช้พอลิเมอร์ทั้งหมดในตลาดโลกมากที่สุด ประมาณ 42 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือว่ามียุทธศาสตร์ทางการตลาดมากที่สุด จึงถือว่าพอลิเมอร์เป็นวัสดุหลักที่มีการนำมาใช้ประโยชน์ในด้านบรรจุภัณฑ์มากที่สุด [2]



ภาพที่ 1.1 ส่วนแบ่งมูลค่าในตลาดโลกของพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมต่างๆ [2]

ผู้วิจัยจึงได้สนใจการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อใช้ปรับปรุงพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตฟิล์มที่ใช้ห่อหุ้มอาหาร (wrap film) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอทิลีน ซึ่งเป็นฟิล์มที่ใช้ในการห่อหุ้มเพื่อเก็บรักษาอาหารป้องกันฝุ่นละอองต่าง ให้มีคุณสมบัติพิเศษเพิ่มขึ้นคือมีความสามารถในการป้องกันยังยั้งหรือต่อต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยการปรับปรุงพอลิเมอร์ด้วยการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติสามารถยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้และยังเป็นวัตถุดิบที่มีราคาต้นทุนต่ำที่สุด เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมรวมทั้งมนุษย์ ฟิล์มห่อหุ้มอาหาร (wrap film) ที่ได้สามารถนำไปเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารหรือบรรจุภัณฑ์อื่นที่ต้องการคุณสมบัติในการยับยั้งเชื้อก่อโรคและยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆได้หลากหลายขึ้น เนื่องจาก พอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์พื้นฐานที่ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหารชนิดอื่นๆเกือบทั้งหมด ซึ่งประโยชน์ที่จะได้รับนอกจากความปลอดภัยทางด้านสุขภาพการยืดอายุการเก็บรักษาอาหารแล้วยังสามารถช่วยเพิ่มคุณค่าความเชื่อมั่นและมูลค่าของอาหารหรือสินค้าในบรรจุภัณฑ์และทำให้ผู้บริโภคมีทางเลือกในการบริโภคอาหารเพื่อสุขภาพเพิ่มขึ้น และทำให้มีองค์ความรู้ใหม่ทางด้านเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์ ซึ่งเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อาหารที่สามารถต่อต้านหรือยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคนั้นเป็นเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์ที่สำคัญในอนาคต โดยวัสดุที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของพอลิเอทิลีนเพื่อให้สมบัติด้านการยับยั้งเชื้อที่น่าสนใจคือ วัสดุซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความเป็นมิตรต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมสูงในขณะที่มีความสามารถในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ดี สามารถทำการสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติต่างๆได้ง่ายต้นทุนต่ำ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์
- 2 เพื่อศึกษาสมบัติการยับยั้งเชื้อของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อหาเงื่อนไขที่ของผสมที่มีคุณสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์เหมาะสมสำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหารยับยั้งเชื้อ

ขอบเขตของการวิจัย

- 1 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์
- 2 ทำการสร้างระบบและรีแอกเตอร์ในการสังเคราะห์
- 3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

4. เปรียบเทียบเทคนิคการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์
5. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้
6. ทดสอบคุณสมบัติด้านการต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยทดสอบกับเชื้อ *Escherichia coli* โดยการทดสอบ Agar diffusion Test หรือการตรวจสอบเคลียร์โซน

คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

Active packaging

บรรจุภัณฑ์แอคทีฟ (active packaging) หมายถึงบรรจุภัณฑ์ (packaging) ซึ่งทำหน้าที่การปกป้องอาหารและขณะเดียวกันก็ควบคุมสภาพบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ โดยการยอม หรือ สกัดกั้นการแพร่ของก๊าซต่าง ๆ ผ่านเข้า-ออกจากภาชนะบรรจุให้มีความเหมาะสมตามความต้องการของอาหารหรือ ผลิตภัณฑ์นั้น ๆ เพื่อยืดอายุการเก็บ (shelf life) และรักษาคุณภาพ การควบคุมองค์ประกอบของบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ จะใช้สารเคมี ได้แก่ สารดูดออกซิเจน สารดูดเอทิลีน สารดูดกลิ่น สารควบคุมความชื้น สารคายคาร์บอนไดออกไซด์ หรือสารยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ (preservative) โดย อาจจะ บรรจุในช่องเล็กๆ หรือผสมกับฟิล์ม ที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์โดยตรง

Antimicrobial packaging

บรรจุภัณฑ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial packaging) คือบรรจุภัณฑ์ที่สามารถหยุดหรือลดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในอาหารที่บรรจุได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

การเตรียมวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีคุณสมบัติต้านจุลินทรีย์เป็นงานวิจัยที่มีคุณค่าในด้านการสร้างองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์และเพิ่มมูลค่าของบรรจุภัณฑ์และอาหารหรือผลิตภัณฑ์ด้วย โดยแนวคิดในงานวิจัยนี้เป็นแนวคิดใหม่ที่ทำให้สามารถนำมาพัฒนาใช้กับบรรจุภัณฑ์อาหารในตลาดระดับทั่วไป ผู้วิจัยสามารถนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ สามารถตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารระดับนานาชาติได้

ผู้ที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ผลงานวิจัยนี้ได้แก่ นักวิชาการ นักวิจัยที่สนใจในด้านการพัฒนาผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์อาหารสุขภาพ รวมถึงบรรจุภัณฑ์ด้านการแพทย์ด้วย ซึ่งหากผลการทดลองมีแนวโน้มที่ดีสามารถทำการศึกษาเพิ่มเติมให้ครอบคลุมขึ้นเพื่อนำไปจดสิทธิบัตรได้

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การปนเปื้อนเชื้อก่อโรคในอาหารเป็นปัญหาสำคัญพื้นฐานของการดำรงชีวิตมนุษย์ การพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆ เพื่อแก้ไขปัญหาเชื้อปนเปื้อนในอาหารจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ได้รับความสนใจในทุกยุคทุกสมัย เชื้อก่อโรคที่มักใช้ในการทดสอบการปนเปื้อนเชื้อของอาหารโดยทั่วไปมักใช้เชื้อที่พบได้บ่อยและอันตรายต่อสุขภาพ ได้แก่ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ซึ่งใช้เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ

อี. โคไล

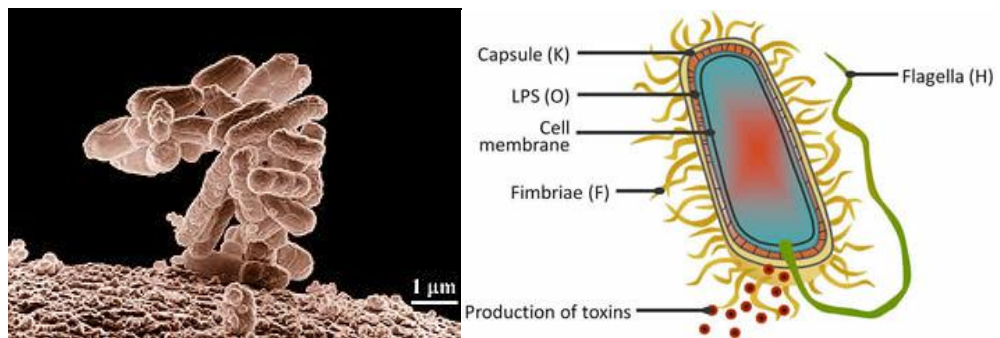
เอสเชอริเชีย โคไล (*Escherichia coli*) หรือเรียกโดยย่อว่า อี. โคไล (*E. coli*) เป็นแบคทีเรียแกรมลบในกลุ่มโคลิฟอร์ม จัดอยู่ใน Family Enterobacteriaceae มีรูปร่างลักษณะเป็นท่อน มีอยู่ตามธรรมชาติ โดยปกติเป็นเชื้อประจำถิ่นซึ่งอยู่ในลำไส้ของมนุษย์ สามารถพบได้เป็นจำนวนมากในอุจจาระ จึงมักใช้เป็นตัวบ่งชี้การปนเปื้อนของอุจจาระ เช่น การปนเปื้อนของอุจจาระในสิ่งแวดล้อม ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ หรือในน้ำ เป็นต้น ซึ่งแบคทีเรียชนิดนี้เป็นสาเหตุทำให้เกิดการท้องเสียมากที่สุด ทั้งในเด็กและผู้ใหญ่ ทำให้ถ่ายอุจจาระเหลวหรือเป็นน้ำ แต่อาการท้องเสียที่เกิดจากเชื้อชนิดนี้มัก

ไม่รุนแรง เพราะทั้งเด็กและผู้ใหญ่มักมีภูมิคุ้มกันอยู่แล้ว เชื้อนี้มักปนเปื้อนมากับอาหาร น้ำ หรือมือของผู้ประกอบอาหาร ซึ่งโดยปกติจะพบเชื้อเหล่านี้ในอุจจาระอยู่แล้วแม้จะไม่มีอาการอะไร โดยปกติ เชื้อ อี. โคไล จะไม่ทำให้เกิดโรค แต่หากร่างกายอยู่ในสภาวะอ่อนแอ หรือมีภูมิคุ้มกันบกพร่อง เชื้อจะสามารถทำให้เกิดโรคได้ จึงเรียกว่า เชื้อฉวยโอกาส เชื้อ อี. โคไล สามารถเกาะผนังเซลล์ ในอวัยวะต่างๆ ของร่างกายได้ เช่น ไต หรือกระเพาะปัสสาวะ จากนั้นจะสร้างสารที่ช่วยในการยึดเกาะ ซึ่งจะช่วยให้เชื้ออยู่บริเวณนั้นต่อไปได้ และจะสร้างสารชนิดต่างๆ ที่สามารถทำลายเซลล์ จนก่อให้เกิดการติดเชื้อที่สำคัญ เช่น การติดเชื้อที่ทางเดินปัสสาวะ อาการปอดบวม แผลติดเชื้อ โลหิตเป็นพิษ และการติดเชื้อที่ทำให้เกิดเยื่อหุ้มสมองอักเสบในทารก เป็นต้น

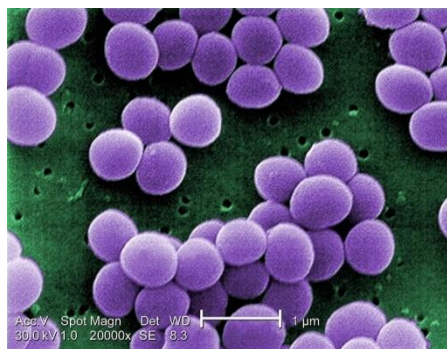
สแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส

สแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส (*Staphylococcus aureus* เขียนย่อว่า *S. aureus*) เป็นแบคทีเรีย ชนิดหนึ่งในสกุล (genus) *Staphylococcus* อยู่ในวงศ์ (family) Micrococcaceae ย้อมติดสีแกรมบวก มีรูปร่างลักษณะทรงกลม (coccus) พบอยู่รวมกันเหมือนพวงองุ่น หรือบางครั้งอาจพบเป็นเซลล์เดี่ยว เป็นแบคทีเรียที่ไม่สร้างสปอร์ (non-spore forming bacteria) ไม่เคลื่อนไหว

ส่วนใหญ่ไม่มีแคปซูล ให้ผลบวกในการทดสอบ catalase ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจนจะหายใจโดยการสลายน้ำตาลกลูโคสและให้กรดอินทรีย์ออกมา จึงจัดอยู่ในกลุ่ม facultative anaerobe คือสามารถหายใจได้ในที่มีออกซิเจนและไม่มีออกซิเจน แต่เจริญได้ดีกว่าในสภาวะที่มีอากาศ



ภาพที่ 2.1 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และแสดงผังโครงสร้างของเชื้อ *E. coli* [3]



ภาพที่ 2.2 ภาพถ่ายเชื้อสแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส [4]

Staphylococcus aureus เป็นเชื้อแบคทีเรียก่อโรค (pathogen) โดยเชื้อจะสร้างสารพิษชนิดเอนทีโรทอกซิน (enterotoxin) ซึ่งเป็นสารพิษที่มีสมบัติพิเศษโดยสามารถทนความร้อนได้สูง ซึ่ง *S. aureus* สามารถสร้างสารพิษได้กว่า 6 ชนิด แบ่งได้เป็น type A, B, C, C₂, D และ E ซึ่งแต่ละชนิดจะมีลักษณะอาการความเป็นพิษแตกต่างกัน อาการอาหารเป็นพิษส่วนใหญ่ที่พบมักเกิดจากพิษ type A โดยสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมต่อการเจริญของเชื้อจะส่งผลต่อการผลิตสารพิษที่แตกต่างกันไป และแปรผันตามชนิดของอาหารด้วย โดยในอาหารประเภทแป้งและโปรตีนมักจะช่วยให้เชื้อ *s. aureus* สร้างสารพิษได้ปริมาณมากกว่าอยู่ในอาหารชนิดอื่น สามารถพบเชื้อชนิดนี้ได้ในโรงพยาบาล ซึ่งเป็นสาเหตุของโรคติดเชื้อที่ผิวหนัง กระดูก และในกระแสเลือด และยังเป็นเชื้อชนิดเชื้อฉวยโอกาส เมื่อร่างกายอ่อนแอหรืออยู่ในระยะพักฟื้น โดยมักจะทำให้ผู้ป่วยมีอาการติดเชื้อแทรก

ซ้อนจนทำให้มีอาการรุนแรงขึ้น เช่น ทำให้เกิดโรคปอดบวม ซึ่งทำให้มีโอกาสเสี่ยงที่จะเสียชีวิตสูงถึงร้อยละ 50 และที่สำคัญเป็นเชื้อที่สามารถพบได้ในอาหาร และสามารถได้รับเชื้อได้ง่ายโดยการรับประทานอาหารที่มีเชื้อ โดยปริมาณเชื้อในอาหารที่รับเข้าไปเพียงไม่ถึงหนึ่งไมโครกรัมก็สามารถก่อให้เกิดอาการเจ็บป่วยได้ ทำให้เกิดโรคอาหารเป็นพิษ ชนิด intoxication ซึ่งเกิดจากบริโภคอาหารที่มีสารพิษ enterotoxin ที่เชื้อสร้างขึ้น จะทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน วิงเวียน เป็นตะคริวในช่องท้องและมีอาการอ่อนเพลีย ผู้ป่วยบางรายอาจจะมีอาการปวดศีรษะ เป็นตะคริวที่กล้ามเนื้อ และมีการเปลี่ยนแปลงความดันโลหิตเป็นระยะ รวมทั้งอาจทำให้มีอาการการเต้นของชีพจรผิดปกติ ซึ่งโดยทั่วไปอาการจะดีขึ้นภายใน 2 ถึง 3 วัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความแข็งแรงสภาพร่างกาย ความสามารถต้านทานสารพิษของร่างกายต่อปริมาณการปนเปื้อนของเชื้อในอาหารและปริมาณสารพิษที่สร้างขึ้นในอาหาร โดยสารพิษที่เกิดขึ้นจากเชื้อจะมีปริมาณที่สูงมาก เมื่อมีเชื้ออยู่ในอาหารตั้งแต่ 100,000 เซลล์ต่ออาหารหนึ่งกรัม ซึ่งจะทำให้เกิดโรค Acute infection หรือฝีหนองแผลติดเชื้อ และโรค Acute toxemias ซึ่งจะแสดงอาการหลังรับประทานเชื้อเข้าไปหนึ่งถึงหกชั่วโมง โดยจะมีอาการคลื่นไส้และอาเจียน ท้องร่วงรุนแรงทำให้ร่างกายอ่อนเพลีย ปวดท้องและเกิดตะคริว มักไม่มีอาการไข้ หากมีอาการรุนแรงจะทำให้เกิดอาการช็อกได้เช่นกัน

ปัจจัยที่มีผลต่อการเจริญของ *Staphylococcus aureus*

Staphylococcus aureus สามารถเจริญได้ในอุณหภูมิช่วง 6 - 46 องศาเซลเซียส โดยช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30 - 37 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิของร่างกายมนุษย์ เชื้อสามารถสร้างสารพิษได้เมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 10 องศาเซลเซียส ขึ้นไป เชื้อสามารถเจริญได้ในสภาวะความเป็นกรดเบสอยู่ในช่วง pH 4.0 - 10.0 โดยมีค่าของช่วงที่เหมาะสมคือ 7.0 - 7.5 สามารถทนต่อความเข้มข้นของเกลือสูงถึง 15 - 18% และทนทานต่อการฉายรังสี (food irradiation) อาหารที่เกี่ยวข้องกับเชื้อ มักเป็นอาหารประเภทเนื้อ เช่น เนื้อสุกร เนื้อหอยแมลงภู่น้ำ และกุ้งแห้ง ซึ่งสามารถป้องกันได้โดย

1. ป้องกันการปนเปื้อนของอาหารกับเชื้อ *S. aureus*
2. ป้องกันการเจริญของ *S. aureus*
3. ทำลาย *S. aureus* ในอาหาร

แหล่งที่อยู่อาศัยและการแพร่กระจาย *S. aureus* เป็นพวกที่ปรับตัวอาศัยเฉพาะในสัตว์บางชนิดประมาณครึ่งหนึ่งของ species ที่รู้จักพบอยู่ในคนเท่านั้น เช่น *S. cohnii* spp. พบตามผิวหนังทางเดินปัสสาวะและบาดแผล หรือชนิดที่อาศัยอยู่ในคนและสัตว์ด้วย เช่น *S. aureus* ซึ่งพบเซลล์ของ

เชื้อชนิดนี้จำนวนมากใกล้บริเวณเปิดของผิวหนังร่างกาย สัตว์เลี้ยงจำนวนมากเป็นแหล่งของ *S. aureus* เช่น วัว น้ามนดิบอาจปนเปื้อนเชื้อจากวัวที่เป็นโรคเต้านมอักเสบ ถ้าดื่มน้ามน หรือเนยแข็งที่มีเชื้อนี้ปนเปื้อนจะมีโอกาสเกิดโรคอาหารเป็นพิษจากเชื้อนี้ได้มาก โดยทั่วไปนั้นพบการปนเปื้อนในอาหารของเชื้อชนิดนี้ปริมาณต่ำ

วิธีการถนอมอาหารให้ปลอดภัยจาก *Staphylococcus aureus*

- การแปรรูปอาหารด้วยความร้อน (thermal processing) ทั้งการพาสเจอร์ไรซ์ (pasteurization) และการทำให้ปลอดเชื้อเพื่อการค้า (commercial sterilization) เช่น การผลิตอาหารกระป๋อง (canning) การฆ่าเชื้อระบบยูเอชที (ultra high temperature, UHT)
- การปรับอาหารให้มีสภาวะเป็นกรด (acidification) คือการปรับอาหารให้มีค่า pH น้อยกว่า 4.0 ด้วยการเติมกรดอินทรีย์ลงไป เช่น กรดซิตริก กรดแอสซิดิก
- การหมัก (fermentation) ให้เกิดกรดอินทรีย์
- การหมักด้วยเกลือ (curing) แต่ต้องควบคุมให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่สมดุลแล้ว มีค่า water activity ต่ำกว่า 0.85
- การควบคุมการผลิตตามหลัก Good Manufacturing Practice (GMP) อย่างเคร่งครัด
- ป้องกันการปนเปื้อนข้าม (cross contamination) ระหว่างอาหารที่ปรุงสุกแล้ว หรืออาหารพร้อมรับประทานกับวัตถุดิบ หรือผู้ที่สัมผัสอาหาร ภาชนะ หรือเครื่องจักร
- เข้มงวดเรื่องสุขลักษณะของบุคลากร (personal hygiene) เนื่องจาก *Staphylococcus aureus* มักพบในมนุษย์ เช่น ในน้ำมูก น้ำลาย น้ำคัดหลั่ง สิว ฝี หนอง โดยเฉพาะที่กำลัอักเสบบังนี้จึงต้องควบคุมสุขลักษณะของผู้สัมผัสอาหารโดยตรง ควรมีผ้าปิดปาก เพื่อป้องกันการไอหรือจามรดอาหาร ใส่ถุงมือป้องกันการล้าง แคะ แกะ เกาขณะปฏิบัติงาน ซึ่งทำให้เชื้อหรือสารพิษแพร่กระจายลงไปในการอาหารได้
- การควบคุมอุณหภูมิระหว่างการเก็บรักษาวัตถุดิบ หรืออาหารภายหลังปรุงสุกแล้วที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยการแช่เย็น และการแช่เยือกแข็ง (freezing) ไม่ควรเก็บวัตถุดิบ โดยเฉพาะอาหารที่เตรียมเสร็จในช่วงอุณหภูมิที่เชื้อเจริญได้ดี (6-46 องศาเซลเซียส) เพราะทำให้เชื้อเพิ่มจำนวนอย่างรวดเร็วและสร้างสารพิษได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อโน้ไปใช้ประโยชน์ในด้านการควบคุมการรักษาวัตถุดิบระหว่างการเก็บรักษา โดยการยับยั้งเชื้อด้วยผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหารที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ ซึ่งเป็นการเสริมประสิทธิภาพร่วมกับวิธีการอื่นให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

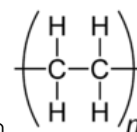
ฟิล์มยืดหุ้มห่ออาหารหรือฟิล์มยืด (Wrap film, Food Wrap Film, Stretch wrap, Stretch film, Plastic wrap, cling film (UK), cling wrap) เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารประเภทบรรจุ

ภัณฑ์พลาสติก โดยทั่วไปใช้สำหรับห่อหุ้มเก็บอาหารป้องกันฝุ่นหรือกลิ่นและเพื่อที่จะทำให้สามารถเก็บไว้ได้ยาวนานขึ้น นอกจากนั้นยังสามารถใช้ได้หลากหลายเช่น ห่อถาดอาหาร ห่ออุปกรณ์เพื่อป้องกันฝุ่น เป็นต้น เริ่มแรกฟิล์มยืดห่ออาหารนิยมทำจากวัสดุ PVC เนื่องจากมีความโปร่งใสสูง ป้องกันน้ำซึมผ่านได้ดีและราคาถูกแต่ในปัจจุบันนิยมใช้วัสดุ Low-density polyethylene (LDPE) และ Linear low density polyethylene (LLDPE) แทนเนื่องจากวัสดุ PVC มีการเติมสารประเภทพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) เพื่อปรับแต่งคุณสมบัติเพิ่มความยืดหยุ่นซึ่งสารพลาสติกไซเซอร์ที่เติมเข้าไปสามารถละลายปนออกมากับอาหารได้และเป็นพิษต่อร่างกายสูง ส่วน LDPE ไม่ต้องเติมสารพลาสติกไซเซอร์ดังกล่าวจึงมีความปลอดภัยในการใช้กับอาหารสูงขึ้น



ภาพที่ 2.3 ฟิล์มยืดห่อหุ้มอาหาร

โพลีเอทิลีน (Polyethylene – PE หรือ poly(methylene)) เป็นสารพอลิเมอร์ที่ขึ้นชื่อ



โพร่งแสงซึ่งสังเคราะห์ได้จากเอทิลีนมีสูตรทางเคมีคือ $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ หรือ การผลิตขึ้นทั้งในรูปที่มีความหนาแน่นต่ำและความหนาแน่นสูงได้แก่ LDPE และ LLDPE ซึ่งรูปที่มีความหนาแน่นต่ำเป็นรูปที่ใช้ในการผลิตฟิล์มยืดห่อหุ้มอาหาร



ภาพที่ 2.4 Polyethene หรือ Poly(methylene)

โพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE)

โพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low-density polyethylene, LDPE) มีความหนาแน่นอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.91 ถึง 0.94 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก โมเลกุลของ LDPE มีแบ็กโบนคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนของคาร์บอนสี่ถึงหกอะตอมติดกับแบ็กโบนหลักแบบสลับ LDPE มีการใช้อย่างกว้างขวางเพราะว่าไม่แพง ยืดหยุ่นได้พอสมควร มีความทนทานมากและทนต่อสารเคมีทนกรดและเบส มักไม่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง LDPE จึงมักใช้งานได้ทั้งขึ้นรูปเป็นขวดหีบห่ออาหาร ของเล่นและการใช้งานทางด้านพลาสติกฟิล์มด้วยเช่นกัน เช่น ถุงพลาสติก หรือฟิล์มยืดหีบห่ออาหาร เป็นต้น

Linear low-density polyethylene (LLDPE)

LLDPE หรือ โพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น เป็นโพลิเอทิลีน ที่มีความหนาแน่นต่ำที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลไม่มีกิ่งก้าน ทำให้มีความใสมากกว่า LDPE ซึ่งแตกต่างจาก LDPE ส่งผลทำให้มีความใสมากกว่า และมีความเหนียวยืดหยุ่นมากกว่า จึงนิยมใช้ผลิตแผ่นฟิล์มใช้ผลิตบรรจุภัณฑ์อาหาร โดยใช้ร่วมกับวัสดุอื่น เป็นวัสดุประสาน (laminated) สำหรับบรรจุอาหาร และใช้กับบรรจุภัณฑ์ปลอดเชื้อ (aseptic packaging) โดยใช้เป็นชั้นหรือตัวกลางปิดผนึกสำหรับ Sealing layer ใช้ผลิต laminated carton, bag in box, บรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแช่เย็น หรือแช่แข็ง (frozen food) เป็นต้น

Antimicrobial polymer

Antimicrobial Polymers เป็นสารพอลิเมอร์ชนิดสารชีวฆาตเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์หรือปรับแต่งขึ้นเพื่อให้มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ อันได้แก่ ไวรัส แบคทีเรีย ริกเกตเซีย เชื้อรา เชื้อปรสิต และโปรโตซัว เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยอย่าง

มากมายทำให้มีเทคโนโลยี Antimicrobial Polymers หลากหลายชนิด [5-7] ซึ่งพอจะแบ่งกลุ่มได้ดังนี้คือ

1. พอลิเมอร์ที่มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพเอง สำหรับพอลิเมอร์ชนิดนี้มีหลายชนิดซึ่งสามารถจำแนกได้อีกคือ

1.1 พอลิเมอร์ที่มี Quaternary nitrogen atoms พอลิเมอร์ชนิดนี้มีหลายเทคโนโลยีเช่น

1.1.1 พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างจำพวก aromatic หรือ heterocyclic

1.1.2 พอลิเมอร์พวก Acrylic และ Methacrylic

1.1.3 Polysiloxanes

1.1.4 Hyperbranched และ dendritic polymers

1.1.5 พอลิเมอร์ที่มี Quaternary nitrogen atoms ในสายโซ่หลักโดยตรง

1.2 พอลิเมอร์ที่มี Guanidine พอลิเมอร์ชนิดนี้มีข้อดีคือสามารถละลายน้ำได้มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพสูงและหลากหลายชนิด และไม่เป็นพิษกับมนุษย์

1.3 พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์เลียนแบบ Peptides ธรรมชาติ

1.4 Halogen polymers เช่น

1.4.1 พอลิเมอร์ที่มีฟลูออไรด์

1.4.2 พอลิเมอร์ชนิด Phenyl methacrylate ที่มีคลอรีน

1.4.3 Polymeric N-halamines เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจนสร้างพันธะโคเวเลนต์กับธาตุ halogens

1.5 พอลิเมอร์ที่มีอนุพันธ์ของ Phospho และ sulfo เช่น

1.5.1 อนุพันธ์ของ Phenol และกรดเบนโซอิก

1.5.2 Organometallic polymers

2. พอลิเมอร์ที่ใช้การปรับปรุงทางเคมีเพื่อให้มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลชีพ สามารถจำแนกออกได้สามชนิดตามวิธีการหรือเทคนิคคือ

2.1 ใช้การสร้างพันธะโคเวเลนต์กับสารประกอบมวลโมเลกุลต่ำที่มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลชีพ

2.2 ใช้การ Coupling กับ antimicrobial peptides

2.3 ใช้การสังเคราะห์โดยกราฟดิ้ง

3. พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพ แบ่งออกเป็น

3.1 การใช้สารประกอบ antimicrobial มวลโมเลกุลต่ำเติมเข้าไปในพอลิเมอร์

3.2 การผสมพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพ

4. พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ สามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทตามลักษณะของสารประกอบอินทรีย์คือ

4.1 ใช้การเติมอนุภาคของโลหะ

4.2 ใช้การเติมอนุภาคออกไซด์ของโลหะ เช่น ไททาเนียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น

4.3 ใช้การเติมอนุภาคอินทรีย์ที่ปรับปรุงให้มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์

จากเทคโนโลยีต่างๆของ Antimicrobial Polymers ทั้งหมดนั้นเทคโนโลยีการใช้พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอินทรีย์เป็นแนวทางที่มีแนวโน้มที่จะพัฒนาให้สามารถนำมาใช้จริงในเชิงปริมาณหรือเชิงพาณิชย์ได้เหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีความปลอดภัยต่อการใช้งานด้านอาหารสูงหรือถือว่าไม่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์และสามารถผลิตเชิงปริมาณได้ง่ายราคาไม่แพงโดยเฉพาะเมื่อมีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตรแล้วจะทำให้มีผลต่อฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่สูงขึ้นในขณะที่ใช้ในปริมาณที่น้อยลง สำหรับสารประกอบอินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์นั้นมีหลายชนิดเช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ ไททาเนียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น [8-17] ซึ่งซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่หาได้ง่ายและราคาถูกซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่กว้าง มีรายงานการศึกษาพบว่าสามารถออกฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้หลากหลายทั้งแบคทีเรีย โปรโตซัว สหรัยเซลล์เดียวรวมถึงพวก Nematodes [18-26] และสำหรับซิงค์ออกไซด์นั้นยังมีคุณสมบัติในการช่วยป้องกันแสงยูวีได้อีกด้วย ซึ่งโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบทั้งสองชนิดนี้เป็นธาตุอาหารที่จำเป็นต่อมนุษย์ซึ่งร่างกายต้องการในปริมาณที่สูงมากเมื่อเทียบกับปริมาณการใช้งานจึงมีความปลอดภัยสูงที่สุดโดยมีการใช้ปริมาณที่น้อยมากจึงไม่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกายภาพด้านการใช้งานบรรจุภัณฑ์อาหาร สามารถหาวัตถุดิบได้ง่ายภายในประเทศมีราคาถูก จึงมีความเหมาะสมในการนำมาศึกษาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อาหารเป็นอย่างยิ่ง และปัจจุบันยังไม่พบรายงานการวิจัยหรือศึกษาการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกันกับพอลิเอทิลีนมาก่อน งานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมเตรียมวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมของผสมวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์พอลิเอทิลีนที่มีคุณสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์ซึ่งใช้เป็นวัสดุสำหรับฟิล์มยืดหุ้มห่ออาหารหรือฟิล์มยืดสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารและอุปกรณ์การแพทย์ และทำการเตรียมสารประกอบอนุภาคนาโนเองเพื่อที่จะมีเทคนิคที่เหมาะสมในการผลิตได้ด้วยตนเองหากต้องการทำการผลิตในเชิงปริมาณหรือเชิงพาณิชย์ต่อไปในอนาคต โดยเทคนิคที่เลือกใช้

ในการศึกษาการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้มีสามเทคนิค คือ เทคนิค spray pyrolysis, เทคนิคการตกตะกอนร่วม, และเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน

การสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis

การสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis นั้นพอจะแบ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นออกเป็นสองส่วนหลักด้วยกันคือ ส่วนสเปรย์เป็นส่วนที่ใช้ฉีดพ่นวัตถุดิบให้เป็นฝอยละเอียดจากนั้นจะเคลื่อนไปยังส่วนที่สองคือส่วนที่เกิดกระบวนการไพโรไลซิสโดยจะใช้แก๊สเป็นตัวพาซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นในสภาวะที่กำหนดไว้ในรีแอคเตอร์ เช่น ใช้ tube furnace ในการกำหนดอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ออก household มา ซึ่งการสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis นี้เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสามารถใช้สังเคราะห์สารประกอบทั้งซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ได้ และเป็นเทคนิคที่สามารถพัฒนาปรับปรุงเพื่อขยายขนาดการผลิตได้ง่ายมีการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดเพียงขั้นตอนเดียวและเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบไหลต่อเนื่อง และยังสามารถเพิ่มจำนวนหรือขยายขนาดรีแอคเตอร์ได้ง่ายเนื่องจากมีส่วนประกอบน้อย สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไม่รุนแรงมาก อีกทั้งอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะมีความสม่ำเสมอสูงสามารถทำการปรับควบคุมส่วนประกอบของสารตามที่ต้องการได้ง่าย สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคได้ง่าย และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

เทคนิคการตกตะกอนร่วม

เทคนิคการตกตะกอนร่วมเป็นเทคนิคทางสารละลาย เป็น กระบวนการทางเคมีแบบอ่อน (soft chemical process) หรือ เวทเคมีคอล เป็นเทคนิคที่ง่าย สามารถผลิตในเชิงปริมาณได้ง่าย โดยการออกแบบรีแอคเตอร์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความสม่ำเสมอมีคุณภาพสูงตามที่ต้องการจะต้องคำนึงถึงปัจจัยที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น กลไก, จลศาสตร์, รวมทั้งสภาวะอุณหภูมิศาสตร์ของปฏิกิริยา เป็นต้น การตกตะกอนร่วม เป็นเทคนิคทางเคมีโดยผ่านการใช้สารละลายของไอออนที่ต้องการให้เกิดการตกตะกอนรวมตัวกันในตัวทำสารละลาย ในความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยอาจใช้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อปรับความสามารถในการละลายหรือควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในการตกตะกอนได้ สามารถแบ่งกลไกในการตกตะกอนออกเป็นสองลำดับสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกหรือตะกอน

การเกิดอนุภาคนิวเคลียส เป็นการเริ่มต้นเกิดของตะกอน เนื่องจากอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดหรือสารประกอบที่เกิดใหม่มีค่าการละลายที่ต่ำ จึงเริ่มเกิดการรวมตัวของไอออนเป็นอนุภาคเริ่มต้นที่เป็นของแข็ง ก่อนจะเกิดการก่อตัวของไอออนต่อกันไปเกิดปฏิกิริยาต่อกันทำให้ผลึกโตขึ้นไปเรื่อยๆ ซึ่งเมื่อโตขึ้นมาจะอยู่ในระดับคอลลอยด์ และใหญ่ขึ้นมาอีกจนเป็นตะกอนตามลำดับ สำหรับการ

ตกตะกอนร่วมนั้นจะหมายความว่ารวมถึงทั้ง การตกตะกอนร่วมแท้คือการเกิดเป็นสารประกอบเดียวกัน ร่วมกันของไอออนทั้งหมด และการตกตะกอนร่วมแบบเกิดการตกตะกอนแยกคนละสารประกอบแต่ มีการเกาะกลุ่มเป็นตะกอนร่วมกันหรือเกิดการเกาะกลุ่มของผลึกเข้าด้วยกัน ซึ่งการตกตะกอนร่วม ทั้งสองแบบจะมีปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์เข้ามาเกี่ยวข้อง ในการศึกษาการตกตะกอนร่วม จึงมีปัจจัย ที่ต้องทำการศึกษาลายปัจจัย รวมทั้งความเข้มข้นของไอออนตั้งต้นแต่ละชนิด ความแรงไอออน ผลของไอออนต่างๆที่มีในระบบสารละลาย รวมทั้งปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ด้วย เช่น ความดัน อุณหภูมิ วิธีการผสม เป็นต้น [27-29]

เทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชัน

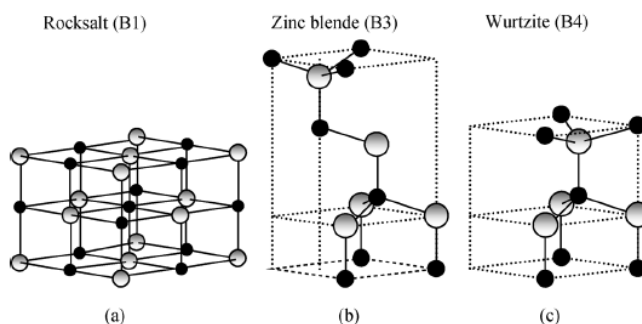
เทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชันหรือการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เป็นเทคนิคที่ง่ายและ ต้นทุนต่ำ สามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งมาทำปฏิกิริยากัน โดยวิธีการบด ผสมเพื่อให้สารตั้งต้นสัมผัสกันและเกิดปฏิกิริยา โดยเทคนิคการบดผสมก็เป็นปัจจัยสำคัญในการ เกิดปฏิกิริยาเช่นกัน เช่น ใช้การบด หรือใช้เครื่องเขย่า เป็นต้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดที่ ผิวสัมผัสของสารตั้งต้น นอกจากนั้นแล้วยังมีปัจจัยหลักที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยานอกจากนี้ เช่น ปัจจัยจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นมีผลต่อพื้นที่ผิวในการ เกิดปฏิกิริยา ความเร็วของปฏิกิริยา ความเป็นเนื้อเดียวกัน และปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งมีผลต่อ การเกิดปฏิกิริยา เช่น เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนหรือคายความร้อน การควบคุมอุณหภูมิในการ เกิดปฏิกิริยาจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น [30-34]

สมบัติทั่วไปของซิงค์ออกไซด์ ZnO

ซิงค์ออกไซด์ ZnO เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีราคาถูกและนำมาใช้ประโยชน์ในชีวิต ประจำวันอย่างแพร่หลาย เช่น แป้งทาหน้า ครีมกันแดด ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ยา อาหารสัตว์ ส่วนประกอบของ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วยังมีการนำไปใช้งานใน อุตสาหกรรมอื่นๆ ที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารเคลือบผิว เป็นต้น คุณสมบัติที่ สำคัญอีกอย่างของซิงค์ออกไซด์คือ สามารถยับยั้งเชื้อจุลชีพเนื่องจากกลไกหลักสองอย่าง คือ เป็น วัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วก่อให้เกิดสารเคมีประเภท reactive oxygen species (ROS) ได้เอง เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม ซึ่งสาร ROS มีสมบัติในการทำลายเชื้อจุลชีพ และกลไกที่สอง คืออนุภาคของซิงค์ออกไซด์ยังสามารถยับยั้งเชื้อจุลชีพได้เองเมื่อสัมผัสเชื้อ วัสดุซิงค์ออกไซด์จึง สามารถนำมาใช้ประโยชน์ประยุกต์ใช้ในด้านทางการแพทย์ในด้านต่างๆได้หลากหลาย ซิงค์ออกไซด์ที่มี โครงสร้างผลึกและรูปร่างอนุภาคที่เหมาะสมจะมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลชีพก่อโรคได้อย่างมี ประสิทธิภาพสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งอยู่ในลักษณะโครงสร้างระดับนาโนเมตร เนื่องจากกลไกใน

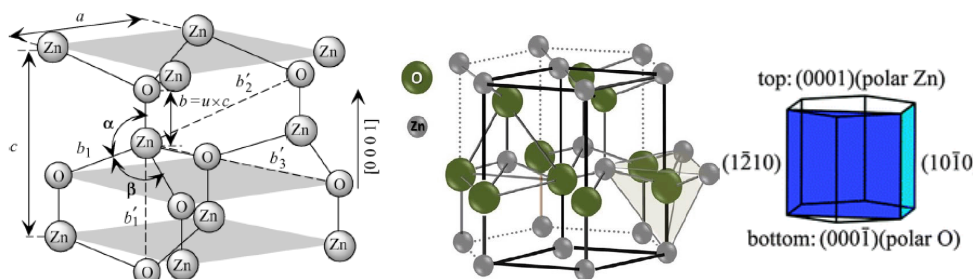
การยับยั้งเชื้อจุลชีพทั้งสองกลไกมีผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะรูปร่างของอนุภาค ซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่สามารถเตรียมให้มีโครงสร้างระดับจุลภาคแบบต่างๆได้ง่าย และสามารถใช้เทคนิคที่หลากหลายในการเตรียมได้ ให้มีโครงสร้างผลึกตามต้องการได้ง่าย รวมทั้งสามารถผลิตในเชิงปริมาณสำหรับระบบอุตสาหกรรมได้

โครงสร้างผลึกโดยทั่วไปของซิงค์ออกไซด์เป็นแบบ hexagonal wurtzite ลักษณะที่สำคัญของโครงสร้าง wurtzite คือ เป็นโครงสร้างสมมาตรที่ไม่มีอะตอมกลางและลักษณะผิวมีขั้ว โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) $a = 0.3296$ และ $c = 0.52065$ nm ซึ่งโครงสร้างออกไซด์ เกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมออกซิเจน (ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนเรียงตัวยึดกันแน่นชิดมากที่สุดแบบ hexagonal close packing เกิดช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องที่มีอยู่ทั้งหมด หรือแบบ hole เว้น hole ซึ่งในโครงสร้าง wurtzite ของ ZnO ประกอบไปด้วย ไอออนบวก (Zn^{2+}) จะเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนลบ (O^{2-}) และไอออนชนิดหนึ่งจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามเป็นแบบเตตระฮีดรอล มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4:4



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกทั้งสามแบบของซิงค์ออกไซด์ (a) Cubic rocksalt (B1)

(b) Cubic zinc blend (B3) (c) hexagonal wurtzite (B4) โดยทรงกลมสีขาวคืออะตอมของซิงค์ และทรงกลมสีดำคืออะตอมของออกซิเจน



ภาพที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ wurtzite hexagonal [35]

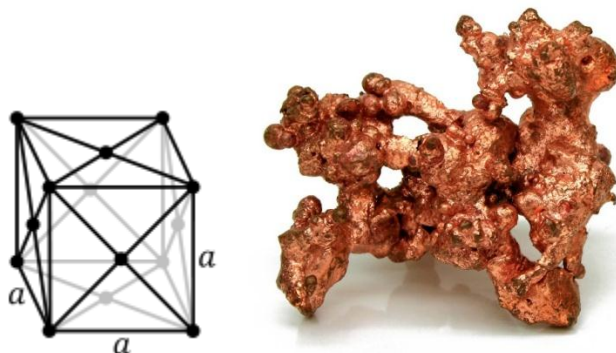
ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (antibacterial agent) ตามธรรมชาติและไม่มี ความเป็นพิษ นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกัน และยับยั้งแบคทีเรียในระยะเริ่มแรกลดโอกาส การเปลี่ยนรูปของแบคทีเรีย เนื่องจากเหตุผลนี้ ซิงค์ออกไซด์จึงเป็นสารที่สำคัญสารหนึ่งในการเป็นยา ต้านแบคทีเรีย ยิ่งไปกว่านั้นจากการศึกษาพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการที่ทำให้ซิงค์ออกไซด์มีอนุภาค เล็กกลงในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้อย่างดีมากโดยไม่จำเป็นต้องใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการเร่งปฏิกิริยา

เปรียบเทียบระหว่างซิงค์ออกไซด์กับนาโนซิงค์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารที่ใช้ยับยั้ง แบคทีเรีย (Antibacterial agent) ตามธรรมชาติและไม่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ เป็นสารอาหารที่ จำเป็นต่อมนุษย์ชนิดหนึ่ง โดยซิงค์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเอนไซม์ของมนุษย์หลายชนิด ช่วยใน กลไกการเจริญเติบโตของร่างกาย และช่วยในการทำงานของระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย ร่างกายจึง สามารถรับเข้าสู่ร่างกายได้ในปริมาณมาก แต่หากรับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากเกินไปในช่องทาง ต่างๆ เช่น ผื่นหรือคันของซิงค์ออกไซด์สามารถได้รับทางการหายใจ จะก่อให้เกิดความ ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ โดยทั่วไปจะไม่แสดงอาการเมื่อมีการสัมผัสกับผิวหนัง แต่หากมี การสัมผัสกับผิวหนังปริมาณมากเป็นเวลานานสามารถทำให้เกิดผิวหนังอักเสบอย่างรุนแรง เรียกว่า โรคออกไซด์พ็อกซ์ (oxide pox) การได้รับผื่นหรือคันปริมาณมากสามารถทำมื่อเกิดการกระหายน้ำ อาการไอ อ่อนล้า ปวดกล้ามเนื้อ และเกิดอาการคลื่นไส้ ตามด้วยอาการไข้และอาการหนาวสั่น การได้รับในปริมาณมากอาจทำให้เกิดอาการหลอดลมอักเสบ หรือปอดบวม ผิวหนังจะเปลี่ยนเป็น สีน้ำเงิน การได้รับสารเข้าสู่ร่างกายต่อเนื่องเป็นเวลานานสามารถทำให้เกิดความผิดปกติของเอนไซม์ ในตับแบบชั่วคราว และอาจเกิดอาการท้องร่วง เกิดแผลในกระเพาะอาหารและเลือดออกในระบบ ทางเดินอาหาร สมบัติของซิงค์ออกไซด์นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกัน และยับยั้งแบคทีเรีย ในระยะเริ่มแรก ลดโอกาสการเปลี่ยนรูปของแบคทีเรีย เนื่องจากเหตุผลนี้ ซิงค์ออกไซด์จึงเป็นสารที่ สำคัญสารหนึ่งในการเป็นยาด้านแบคทีเรีย ยิ่งไปกว่านั้นจากการศึกษาพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการที่ ทำให้ซิงค์ออกไซด์มีอนุภาคเล็กกลงในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้ อย่างดีมากโดยไม่จำเป็นต้องใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการเร่งปฏิกิริยา

คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

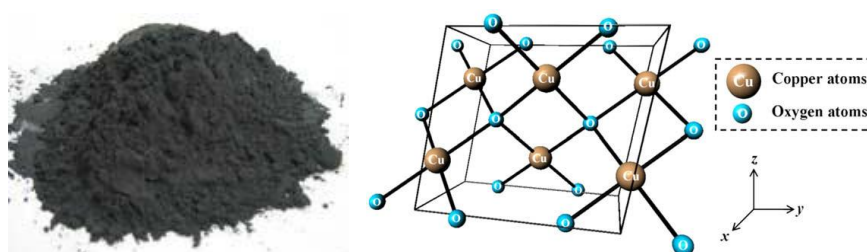
คอปเปอร์ หรือ ทองแดง (Cu) เป็นธาตุโลหะทรานซิชันที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 29 มีโครงสร้าง ผลึกเป็นแบบ face centered cubic มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1084.62 องศาเซลเซียส และจุดเดือด ของทองแดงเท่ากับ 2562 องศาเซลเซียส โลหะคอปเปอร์สามารถดัดได้ง่ายและไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ

นำไฟฟ้าได้ดี จึงมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นสายไฟฟ้า เป็นส่วนประกอบของเครื่องจักร อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า เป็นต้น



ภาพที่ 2.7 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ face-centered cubic (fcc) และรูปของทองแดง [36]

คอปเปอร์ออกไซด์ (มีสูตรทางเคมี CuO) เป็นวัสดุสารประกอบอนินทรีย์ที่มีความสำคัญมากต่ออุตสาหกรรมด้านต่างๆ ซึ่งได้มีการนำมาใช้ประโยชน์ทั่วไปในชีวิตประจำวัน โดยเฉพาะวัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษทั้งสมบัติทางเคมีและสมบัติทาง รวมทั้งสามารถปรับแต่งคุณสมบัติต่างๆให้เหมาะสมต่อการนำมาใช้ประโยชน์ได้ จึงทำให้วัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ได้รับความสนใจในการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลาย ทั้งด้านวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ การศึกษาคุณสมบัติต่างๆ รวมทั้งการนำไปใช้ประโยชน์ด้านต่างๆจำนวนมาก คอปเปอร์ออกไซด์มีจุดหลอมเหลวประมาณ 1201 องศาเซลเซียส มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน band gap เท่ากับ 1.2 eV โครงสร้างผลึกโดยทั่วไปเป็นแบบ monoclinic ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าและความเป็นสารกึ่งตัวนำมีความสำคัญมากต่อการนำไปใช้งานด้านไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การใช้เป็นส่วนประกอบของโซล่าเซลล์ อุปกรณ์ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ทั้งทางไฟฟ้าและทางแสง เช่น ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เซนเซอร์ เป็นต้น



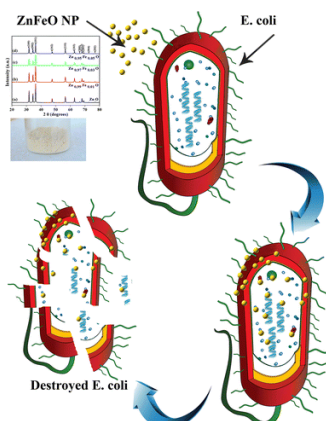
ภาพที่ 2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ monoclinic CuO unit cell [37]

โครงสร้างทางกายภาพของวัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์มีหลายรูปแบบ ซึ่งสามารถปรับแต่งได้ตามเทคนิคการสังเคราะห์ โดยที่รูปร่างของอนุภาคแต่ละแบบจะทำให้มีสมบัติที่พิเศษแตกต่างกันไปได้ รวมทั้งสมบัติในการยับยั้งเชื้อ ซึ่งเกิดจากกลไกต่างๆได้หลายกลไก [13-14]

โดยทั่วไปแล้วอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่ามีสมบัติในการยับยั้งเชื้อได้ดีกว่าอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ จากรายงานการวิจัยของ Alireza Jaferi และคณะ [38] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ของผสมผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคทางสารละลายและทำการกำจัดออกซาเลท (oxalate) ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (5000 องศาเซลเซียส) พบว่าผลึกนาโนคอปเปอร์ออกไซด์มีสมบัตียับยั้งเชื่อน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์และน้อยกว่าของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อของของผสมจึงเป็นที่น่าสนใจมากเนื่องจากพบว่าเมื่อเป็นของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้มีการเสริมประสิทธิภาพในด้านต่างๆ เช่น การดูดกลืนแสงในย่านวิสิเบิลของของผสมและเกิดการแยกประจุระหว่างสองวัสดุซึ่งยับยั้งการรวมกันของคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์ ทำให้เสริมประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้น เป็นต้น [38-42] Tamanna Bhuyan และคณะ[39] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์และอนุภาคซิงค์ออกไซด์เจือคอปเปอร์ ด้วยเทคนิคทางเชิงกลและทางความร้อน ทำการทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อของอนุภาคทั้งสอง ซึ่งผลที่ได้พบว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อสูงกว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้าข้อมูลพบว่าม้งงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ LDPE ผสมกับวัสดุอนุภาคนาโนอินทรีย์เพื่อประโยชน์ทางด้านการยับยั้งต่อต้านเชื้อจุลชีพ โดยพบว่าการใช้อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ส่วนการใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์พบว่ามีการศึกษาการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นเพื่อวัตถุประสงค์ด้านการยับยั้งต่อต้านเชื้อจุลชีพเช่นเดียวกันแต่ยังไม่พบรายงานการวิจัยกับวัสดุ LDPE และยังไม่ม้งรายงานการใช้ทั้งอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกันมาก่อน ในการทบทวนวรรณกรรมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงได้แบ่งออกเป็นสามส่วนคือการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิส ส่วนของพอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และพอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับดังนี้



ภาพที่ 2.9 แสดงกลไกการทำลายเชื้อโดยกลไกการสัมผัสที่ผิวและทำลายผนังเซลล์ [9]

พอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

J.I. Hong และคณะ (2005) [43] ได้ทำการเตรียมของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และ LDPE โดยใช้วิธีการหลอมผสมที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ถึง 15 นาที พบว่าสามารถเตรียมของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และ LDPE ได้

Rui Yang และคณะ (2010) [44] เตรียมของผสมนาโน LDPE ซิงค์ออกไซด์โดยใช้วิธีการหลอมผสมด้วย counter-rotating twin screw extruder ที่อุณหภูมิ 180 – 185 องศาเซลเซียส จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาเกี่ยวกับการย่อยสลายต่อด้วยเทคนิค FTIR

Aryou Emamifar และคณะ (2010) [45] ทำการศึกษาบรรจุภัณฑ์อาหารที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคเงินและซิงค์ออกไซด์ที่มีผลต่อการยืดอายุการเก็บรักษาน้ำส้มคั้น โดยได้ทำการเตรียมฟิล์มของผสมนาโน LDPE และอนุภาคนาโนซิลเวอร์นาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยการหลอมผสมโดยเครื่อง twin screw extruder นำฟิล์มที่เตรียมได้บรรจุน้ำส้มคั้นเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7, 28 และ 56 วัน จากนั้นนำมาศึกษา Microbial stability, ascorbic acid (AA) content, browning index, color value และ sensory attributes ผลที่ได้พบว่าที่ปริมาณนาโนซิงค์ออกไซด์เพียงหนึ่งเปอร์เซ็นต์มีผลทำให้สามารถเก็บน้ำส้มคั้นไว้ได้ถึง 28 วันโดยที่มีปริมาณ microbial ในน้ำส้มคั้น ต่ำกว่าข้อกำหนด ($6 \log \text{cfu/ml}$) และมีผลทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของ ascorbic acid น้อยมากเพียง 80.50 mg/100g

Aryou Emamifar และคณะ (2011) [46] ได้ศึกษาการใช้ประโยชน์ด้านบรรจุภัณฑ์อาหารของวัสดุของผสมนาโนที่ปรับปรุงด้วยเงินและซิงค์ออกไซด์ต่อการยับยั้งเชื้อ *Lactobacillus Plantarum* ในน้ำส้มคั้น โดยการเตรียมฟิล์มของผสมนาโน LDPE ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์และนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง twin-screw extruder จากนั้นนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์บรรจุน้ำส้มคั้นเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7, 28, 56, 84 และ 112 วัน ผลที่ได้พบว่า การ

ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถลดอัตราการเจริญเติบโตของ microbial ได้อย่างมีนัยสำคัญ

Rasika Tankhiwale และ S.K. Bajpai (2012) [47] เตรียมฟิล์ม PE เคลือบด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และศึกษาเกี่ยวกับการนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อาหารที่มีคุณสมบัติ antimicrobial ในงานวิจัยนี้ได้อธิบายเกี่ยวกับการเตรียมสารละลายผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และนำไปเคลือบบนฟิล์ม PE ทำการตรวจสอบยืนยันการเคลือบติดบนฟิล์มของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค surface plasmon resonance (SPR), X-ray diffraction (XRD) และ transmission electron microscopy (TEM) จากนั้นนำไปทดสอบกับเชื้อ *Escherichia coli* โดยวิธี Zone inhibition และ killing kinetics of bacterial growth ซึ่งเทคนิคการปรับปรุงฟิล์มด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้เป็นการเคลือบบนฟิล์มทำให้เพิ่มโอกาสในการออกฤทธิ์ของซิงค์ออกไซด์เนื่องจากอนุภาคอยู่ที่ผิวของฟิล์มแต่มีข้อจำกัดในการใช้งานจริงซึ่งทำการผลิตได้ยากมีขั้นตอนที่ยุ่งยากเพิ่มขึ้นทำให้ต้องปรับปรุงกระบวนการหรือเครื่องจักรในการผลิตใหม่ เป็นต้น ซึ่งจะส่งผลให้มีราคาแพง

Juan Jiang และคณะ (2012) [48] ทำการศึกษาทั้งคุณสมบัติด้านการป้องกันรังสียูวีและ antimicrobial ของของผสม isotactic polypropylene (iPP) ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาค ZnO-supported zeolite โดยได้ทำการเตรียมอนุภาค ZnO-supported zeolite และใช้เป็นสารเติมแต่ง multifunctional filler สำหรับของผสม iPP โดยได้ศึกษาการเตรียมอนุภาค ZnO-supported zeolite จาก zeolite และ Zinc acetate ด้วยกระบวนการต่างๆเปรียบเทียบกัน จากนั้นทำการศึกษาผลที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy(AAS), Scanning electron microscope (SEM) และ wide-angle X-ray diffraction(XRD) เพื่อยืนยันการเกิดซิงค์ออกไซด์บนผิวของอนุภาค zeolite ทำการศึกษาของผสมด้วยเทคนิค UV-irradiation ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อปรับแต่ง iPP ด้วยอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite จะมีผลให้ป้องกันรังสียูวีได้มากกว่าการปรับแต่งด้วย micro ZnO ที่ความเข้มข้นเดียวกัน และ iPP ที่ปรับแต่งด้วยอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite ยังส่งผลต่อคุณสมบัติ antimicrobial ได้สูงกว่า iPP ที่ปรับแต่งด้วย micro ZnO สำหรับการทดสอบด้วยเชื้อ *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli* ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า micro ZnO ทั้งด้านเพิ่มคุณสมบัติ antimicrobial และคุณสมบัติการป้องกันรังสียูวี

พอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

Nicola Cioffi และคณะ (2005) [49] ทำการเตรียมของผสมพอลิเมอร์นาโนคอปเปอร์ออกไซด์จากนั้นนำไปศึกษาคุณสมบัติด้าน antifungal (การต้านเชื้อรา) และ Bacteriostatic (ฤทธิ์

ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์นี้ก็สามารถนำมาใช้เป็นสารเคลือบวัสดุที่ต้องการให้เป็นวัสดุปลอดเชื้อหรือยับยั้งแบคทีเรียได้ด้วย และในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเพื่อพิสูจน์ถึงการปลดปล่อยโลหะจากของผสมนาโนที่เตรียมขึ้นเพื่อไปยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลชีพ เช่น เชื้อรา และจุลชีพก่อโรค ซึ่งพบว่าการออกฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียจะสัมพันธ์กับปริมาณและสัดส่วนของอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอยู่ในของผสม ซึ่งมีผลต่ออัตราการปลดปล่อยคอปเปอร์ของของผสมด้วย ทำการพิสูจน์คอปเปอร์ที่ปล่อยออกมาจากของผสมโดยใช้เทคนิค electro-thermal atomic absorption spectroscopy

Kelechi C. และคณะ (2008) [50] ทำการทดลองสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์และนำไปเตรียมเป็นของผสมพอลิเมอร์นาโนคอปเปอร์ โดยทำการปรับปรุงสภาพพื้นผิวของอนุภาคนาโนคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อกับ acrylic ซึ่งทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับอะคลิลิคมอนอเมอร์อื่นๆได้ วิธีนี้ทำให้อนุภาคนาโนและพอลิเมอร์รวมเป็นส่วนเดียวกันกับพอลิเมอร์ จากผลการทดลองด้านชีววิทยาแสดงให้เห็นว่าของผสมพอลิเมอร์นาโนคอปเปอร์ที่เตรียมขึ้นมีฤทธิ์ยับยั้งจุลชีพเช่นเดียวกับสารฆ่าเชื้อชนิดอื่นๆที่ใช้คอปเปอร์เป็นส่วนผสม ทำการศึกษาคอปเปอร์ไอออนที่ปลดปล่อยออกจากของผสมพอลิเมอร์นาโนคอปเปอร์ด้วยเทคนิค AAS ผลที่ได้พบว่ามี การปลดปล่อยคอปเปอร์ไอออนในอัตราที่น้อยกว่าของผสมนาโนคอปเปอร์ที่เตรียมด้วยวิธีอื่นทั่วไป

Guogang Ren และคณะ (2009) [51] ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ในการออกฤทธิ์ยับยั้งต่อต้านจุลชีพ ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยเทคนิค thermal plasma ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นของผสมทั้งอนุภาคนาโนคอปเปอร์โลหะและคอปเปอร์ออกไซด์ ผลการศึกษาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TEM พบว่ามีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20 – 95 นาโนเมตร ทำการศึกษาริมาณพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunan-Emmet-Teller (BET) ได้ผลเท่ากับ 15.69 ตารางเมตรต่อกรัม ผลการศึกษารอกฤทธิ์กับแบคทีเรีย จุลินทรีย์ก่อโรครวมทั้งเชื้อที่ดื้อยาชนิด *methicillin-resistant* ชื่อ *Staphylococcus aureus* (MRSA) และ *Escherichia coli* พบว่าอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้จำนวนแบคทีเรียลดลงได้ และยังได้มีข้อเสนอแนะในการปรับปรุงประสิทธิภาพด้านการต้านเชื้อโดยใช้พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ว่าควรทำการศึกษาอัตราการปลดปล่อยไอออนที่เหมาะสมที่สุดและอัตราที่เหมาะสมต่อการออกฤทธิ์สูงที่สุด

Francois Perreault และคณะ (2012) [52] ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์พอลิเมอร์เคลือบบนอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ในการเพิ่มการออกฤทธิ์ความเป็นพิษต่อสาหร่ายเซลล์เดียวสีเขียว *Chlamydomonas reinhardtii* และทำการเปรียบเทียบการออกฤทธิ์ โดยการใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ เทียบกับการใช้อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ ซึ่งผลจาก

การทดลองสรุปว่าอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์จะสามารถออกฤทธิ์ทำลาย *C. reinhardtii* ได้สูงกว่า

การเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

Olivera Milogevic และคณะ (1997) [53] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยเทคนิค aerosol spray pyrolysis และได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์คืออุณหภูมิในการสังเคราะห์โดยศึกษาที่อุณหภูมิช่วง 345 ถึง 1165 องศาเซลเซียส ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วง 0.001 ถึง 1.0 โมลาร์ โดยทำการศึกษาวิเคราะห์อนุภาคที่ได้ด้วยเทคนิค XRD, differential scanning calorimetry และ SEM

Camellia Panatarani และคณะ (2003) [54] ใช้ลิเทียมไนเตรทเป็นสารช่วยป้องกันการเกาะรวมกันของอนุภาคและช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ผลึกเดี่ยวด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส ผลการสังเคราะห์พบว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ได้โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 26 นาโนเมตร ทำการวิเคราะห์ยืนยันผลการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRD, Fe-SEM และ TEM ผลการศึกษาพบว่าขนาดและรูปร่างของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้และระยะเวลาที่อยู่ในรีแอกเตอร์เป็นหลัก ซึ่งสามารถทำการปรับสภาพให้มีสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ชนิดผลึกเดี่ยวได้

Made Joni และคณะ (2009) [55] ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส โดยทำการศึกษาอนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD, TEM และ UV-vis spectroscopy จากผลการวิจัยพบว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูงและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 15.6 นาโนเมตร และจากการศึกษาการดูดซับแสงของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยการนำไปกระจายตัวในตัวกลางกลีเซอรอลในช่วง UV-light และช่วง visible-light พบว่ามีความใสไม่มีสีและสามารถป้องกันรังสียูวีได้ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีเหมาะสมสำหรับนำไปใช้กับเครื่องสำอางได้

L.N. Demyanets และคณะ (2011) [56] สามารถเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วยโลหะชนิดอื่นได้สำเร็จโดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยในงานวิจัยนี้ได้รายงานการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์คือเป็นเซนต์หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ ชนิดของโลหะที่ทำการเจือ โดยนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปศึกษาคุณสมบัติทางแสงเพื่อใช้งานในด้านทางแสงเช่น การเรืองแสง สมบัติทางไดโอดเปล่งแสง เป็นต้น

C.S. Prajapati และ P.P. Sahay (2011) [57] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิสสำหรับเตรียมเป็นฟิล์มบางบนวัสดุรองรับแก้ว เพื่อใช้ทดสอบคุณสมบัติสำหรับการใช้เป็นตัวตรวจวัดแอลกอฮอล์ ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและ

ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็น polycrystalline ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite โดยมีขนาดผลึกประมาณ 25 นาโนเมตร ผลจาก SEM พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีรูปแบบเดียวกันสม่ำเสมอทั้งหมด

L.A. Patil และคณะ (2011) [58] ทำการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการใช้แก๊สตัวพาออกซิเจนและอากาศ จากผลการวิเคราะห์อนุภาคที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค XRD, TEM, electron diffraction, AAS และ photoluminescence พบว่าการใช้อากาศเป็นตัวพาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงทรงกลมมากกว่า ส่วนการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวพาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะใกล้เคียงรูปทรง hexagonal

Sang Duck Lee และคณะ (2012) [59] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสเพื่อนำไปศึกษาคุณสมบัติด้านการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การกระตุ้นด้วยแสง โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ที่ 0.01, 0.1, และ 1.0 โมล) ทำการวิเคราะห์ยืนยันผลอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD, SEM, FTIR และ UV-vis spectroscopy จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคที่ได้ก็จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน

D. Majumdar และคณะ (1996) [60] เตรียมผงคอปเปอร์ออกไซด์โดยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิสจากสารละลายคอปเปอร์ไนเตรทโดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิช่วง 400 ถึง 1300 องศาเซลเซียสในสภาวะบรรยากาศเฉื่อย(ไนโตรเจน) และระยะเวลาในรีแอคเตอร์ 3 ถึง 7 วินาที ทำการวิเคราะห์ยืนยันอนุภาคที่ได้ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่สภาวะ 1,300 องศาเซลเซียส และจะมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอเป็นหลุมเว้ากลวงเมื่ออุณหภูมิลดลงมาถึง 800 องศาเซลเซียส โดยที่อนุภาคที่หนาแน่นจะเกิดขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิตั้งแต่ 1,000 องศาเซลเซียส ขึ้นไป อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นชนิดผลึกใหญ่โดยมีขนาดผลึกประมาณ 42 นาโนเมตร ในขณะที่สภาวะอุณหภูมิ 1,000 ถึง 1,200 องศาเซลเซียส อนุภาคที่ได้จะเป็นแบบผลึกเดี่ยว

Sung Woo Oh และคณะ (2007) [61] เตรียมผลึกนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis เพื่อใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางด้านเคมีไฟฟ้าสำหรับการนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วในการสร้างแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ทำการศึกษาลักษณะของอุณหภูมิในการ calcination ที่มีผลต่อลักษณะอนุภาคขนาดผลึกและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า วิเคราะห์อนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD, SEM และ TEM ผลที่ได้พบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีผลโดยตรงต่อรูปร่างและลักษณะของอนุภาคที่เตรียมได้ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเช่นกัน

Seung Geun Lee และคณะ (2007) [62] ใช้เทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสและ aerosol-gel ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะออกไซด์รวมทั้งคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยโดยใช้เกลือโซเดียมคลอไรด์ร่วมในการสังเคราะห์เพื่อช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เกิดขึ้น โดยในเทคนิค aerosol-gel ใช้เกลือในการช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคกับซิลิกาโซลที่มีอยู่ในสารละลายตั้งต้น และยังทำให้สามารถควบคุมให้เกิดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้ตั้งแต่ช่วง nano dots ไปจนถึงมีโครงสร้างแบบ mesoporous particles ได้โดยการปรับปริมาณเกลือที่เติมลงไป สำหรับเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสนั้นเมื่อเติมเกลือลงไปแล้วจะสามารถกำจัดออกได้ง่ายและยังพบว่าอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้แตกออกเป็นส่วนย่อยๆหลังจากกำจัดเกลือออกจากผลิตภัณฑ์ โดยการเติมเกลือลงไปจำนวนเล็กน้อยจะทำให้ได้อนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูพรุนขนาด mesoporous และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้มีการเติมเกลือร่วมด้วยจะพบได้ชัดเจนว่าเกลือมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากแบบ shell-like เป็นโครงสร้างแบบ solid-like

Yu Li (2008) [63] ทำการสังเคราะห์อนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ในเตรทเป็นสารตั้งต้น ทำการทดลองที่สภาวะ 450 ถึง 1180 องศาเซลเซียส และระยะเวลาภายในรีแอกเตอร์ในช่วง 2 ถึง 5 วินาที ทำการวิเคราะห์ยืนยันผลโดยเทคนิค FTIR ที่ 1384 cm^{-1} ผลที่ได้พบว่าเมื่ออุณหภูมิภายในรีแอกเตอร์ลดลงจะทำให้ความเป็นผลึกของอนุภาคที่ได้อ่อนลงในขณะที่ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น

Chai-ying Chiang และคณะ(2012) [64] สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยวิธีสเปรย์ไฟโรไลซิส ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทรงกลมโดยมีสัดส่วน เกือบสมมาตรที่ 1.2 ต่อ 1.3 ในการทดลองนี้สามารถทำการควบคุมขนาดอนุภาคได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ ระยะเวลาที่อยู่ในรีแอกเตอร์ และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นจาก 0.5 เปอร์เซ็นต์ เป็น 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ขนาดจะเพิ่มขึ้นจาก 7 ± 2 นาโนเมตร ไปจนถึง 11 นาโนเมตร และอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อัตราการไหลต่ำลงหรือมีระยะเวลาภายในรีแอกเตอร์นานขึ้น

D. Suresh และคณะ[65] สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้เทคนิคการเผาไหม้ (combustion) ด้วยสารสกัดจากพืช ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้พบว่าสามารถแสดงคุณสมบัติยับยั้งเชื้อได้สูง

Guogang Ren และคณะ[66] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค thermal plasma ซึ่งทำให้เกิดอนุภาคคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20 ถึง 95 นาโนเมตร โดยจากการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อพบว่าสามารถยับยั้งเชื้อได้เมื่อมีความเข้มข้นตั้งแต่ 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

Sunita Jadhav และคณะ[67] ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารแม่แบบ(tetrabutylammonium bromide) และตัวทำละลายอินทรีย์(tetra hydro furan และ acetonitrile) ผลที่ได้พบว่าอนุภาคที่เตรียมได้มีความสามารถในการยับยั้งเชื้อก่อโรคที่สูง

Hassan M. S. และคณะ[68] สังเคราะห์และวิเคราะห์ยืนยันผลอนุภาคฟลูออรีนนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยเทคนิคทางสารละลายโดยใช้คอปเปอร์อะซีเตตและ hexamethylenetetramine เป็นสารตั้งต้น พบว่าความสามารถในการยับยั้งเชื้อของสารที่สังเคราะห์ได้สามารถยับยั้งเชื้อ E. coli ได้ตั้งแต่ความเข้มข้น 2.5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และยังได้ศึกษากลไกในการทำลายเซลล์จุลินทรีย์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยยืนยันด้วยภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

T. Pandiyarajan และคณะ[69] ได้สังเคราะห์อนุภาคเกร็ดนาโนคอปเปอร์ออกไซด์(nanoflakes) ด้วยเทคนิคโซลเจล และได้ศึกษาผลของความเข้มข้นต่อสมบัติการยับยั้งเชื้อก่อโรคโดยพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นสูงขึ้นจะเพิ่มความสามารถในการยับยั้งเชื้อได้สูงขึ้น

Rajeshwari Sivaraj และคณะ[70] และ Raja Naika และคณะ[71] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยใช้สารสกัดจากพืชเป็นสารตั้งต้น โดยผลที่ได้ทั้งสองพบว่าอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถยับยั้งเชื้อได้อย่างมีนัยสำคัญเช่นกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีรายงานการวิจัยที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคต่างๆอีก เช่น Rishu Katwal และคณะ[72] ทำการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า Antony Ananth และคณะ[73] ใช้เทคนิคทางไฮโดรเทอร์มอล และ Surendra Shinde และคณะ[74] ใช้เทคนิค chemical bath deposition เป็นต้น ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรทำให้มีสมบัติในด้านการยับยั้งเชื้อ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ แบ่งออกเป็นสามส่วนคือ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์คอมโพสิต ด้วยเทคนิคสเปร์รี่ ไพโรไลซิส การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และการศึกษาการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชัน เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตร ศึกษาผลของปัจจัยที่เกี่ยวข้องต่างๆต่อการควบคุมผลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

ซึ่งวัสดุนาโนคอปเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่มีศักยภาพและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไปเตรียมเป็นวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงในด้านวัสดุยับยั้งเชื้อ

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. ซิงค์อะซิเตท (Zinc acetate $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ มวลโมเลกุล 219.49 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 % ของบริษัท Ajax Finechem Pty Ltd.)
2. โซเดียมไฮดรอกไซด์
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
4. คอปเปอร์อะซิเตท
5. คอปเปอร์ออกไซด์อังกิเกรตนาโน และเกรดอุตสาหกรรม
6. ซิงค์ออกไซด์อังกิเกรตนาโน และเกรดอุตสาหกรรม
7. น้ำกลั่น
8. เอทานอล (Ethyl alcohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ มวลโมเลกุล 46.07 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์มากกว่า 97%)

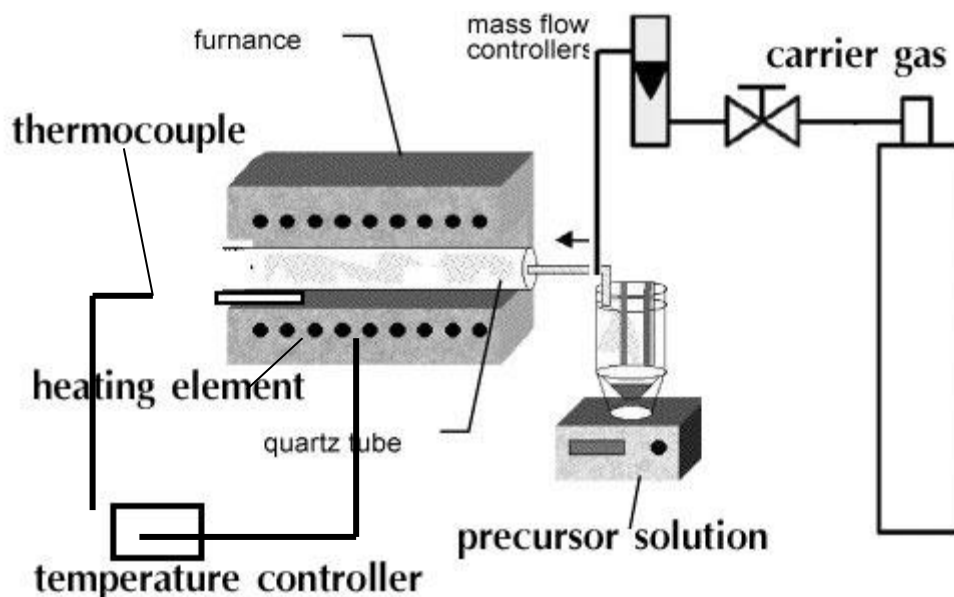
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. Vortex
2. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น 202A ยี่ห้อ Precisa
3. เครื่องกวนสาร ให้ความร้อน Hot Plate Stirrer Model
4. ตู้อบสาร รุ่น UM 400 ยี่ห้อ Memmert
5. ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 25 50 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร

6. แท่งแก้วคนสาร
7. กระบอกตวงขนาด 10 50 และ 100 มิลลิลิตร
8. หลอดหยดพร้อมจุกยาง
9. ซ้อนตักสาร
10. ปีกเกอร์ขนาด 50 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร
11. Büchner funnel
12. กระดาษกรอง Whatman Scheicher & Schuell เบอร์ 1
13. ปั่นรูน R-300 ยี่ห้อ BOECO Germany
14. เครื่องหมุนเหวี่ยง
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมด้วย EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometer)
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
17. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD)
18. เครื่องวิเคราะห์การแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด
19. ระบบลำแสงสำหรับวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ระบบลำแสงที่แปด สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

3.2 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส

3.2 .1 เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีวัตถุดิบ สร้างรีแอกเตอร์ระบบสำหรับทดลองการสังเคราะห์ด้วยระบบสเปรย์ดังนี้



ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงระบบรีแอคเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.2 .2 ทำการติดตั้งและทดลองระบบต่างของรีแอคเตอร์

3.2 .3 เตรียมสารละลายตั้งต้น เตรียมสารละลายซิงค์อะซีเตตและสารละลายซิงค์อะซีเตตเจือด้วยคอปเปอร์อะซีเตต ความเข้มข้นรวม 0.1 โมลาร์ สำหรับซิงค์อะซีเตตจะใช้เกลือซิงค์อะซีเตต 21.950 กรัม นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตร 1 ลิตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตร

3.2 .4 ทำการทดลองสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์อะซีเตตด้วยเทคนิคสเปรย์

3.2 .5 นำตัวอย่างที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ และล้างด้วยเอทานอลอีก 1 รอบ

3.2 .6 นำตัวอย่างไปอบแห้งไล่ความชื้นเพื่อที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆต่อไป

3.3 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค

การตกตะกอนร่วม

3.3.1 เตรียมสารละลายตั้งต้น สารละลายซิงค์อะซีเตตและสารละลายซิงค์อะซีเตตเจือด้วยคอปเปอร์อะซีเตต ความเข้มข้นรวม 0.1 โมลาร์ โดยเตรียมเกลือซิงค์อะซีเตตและเกลือซิงค์อะซีเตตที่มีส่วนผสมของคอปเปอร์อะซีเตตที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆโดยโมล ดังนี้ 1 ต่อ 1 โมล คอปเปอร์ 10 1.0 และ 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของคอปเปอร์คือ 50 10 และ 1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และทำการเติม inorganic salts (Sodium acetate หรือ NaCl) 0.2 โมลาร์ ในสารละลายสำหรับเปรียบเทียบผลของการเติมเกลือ inorganic salts ในการสังเคราะห์ และเตรียมสารละลายตั้งต้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์

3.3.2 นำสารละลายตั้งต้นซิงค์คอปเปอร์มา 125 มิลลิลิตร เติมนลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ 125 มิลลิลิตร ทำการปั่นจนตลอดเวลา จนกระทั่งปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ และทำการหยุดที่เวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้มั่นใจว่าเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์

3.3.3 แยกตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำกลั่น 5 รอบ จากนั้นล้างด้วยเอทานอล หนึ่งรอบ

3.3.4 นำตะกอนที่ล้างแล้วอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการศึกษาสมบัติต่างๆต่อไป

ZnO-CuO nanocomposites ที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นที่มีคอปเปอร์คือ 50, 10, และ 1 เปอร์เซ็นต์ แทนด้วย CZO50, CZO10, และ CZO01 ตามลำดับ สำหรับกรณีเติมเกลือ Sodium acetate และ NaCl แทนด้วย CZO50NaAc, CZO10NaAc, CZO01NaAc, CZO50NaCl, CZO10NaCl, และ CZO01NaCl ตามลำดับ



ภาพที่ 3.2 ลักษณะของสารละลายเกลือซิงค์และสังกะสีตั้งต้น



ภาพที่ 3.3 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารละลายขณะผสม



ภาพที่ 3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารละลายจากเริ่มต้นจนปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่เวลา 1 ชั่วโมงจากซ้ายไปขวา



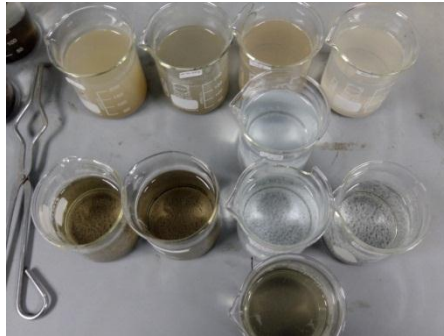
ภาพที่ 3.5 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่ทำกล้างด้วยน้ำกลั่น



ภาพที่ 3.6 แสดงตัวอย่างลักษณะของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน

- เตรียมเกลือซิงค์อะซิเตตและเกลือสังกะสีอะซิเตตที่มีส่วนผสมของคอปเปอร์อะซิเตตที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆโดยโมล ดังนี้ 1 ต่อ 1 โมล คอปเปอร์ 10%, 1%, และ 0.1% โดยโมลตามลำดับ
- นำเกลือโลหะมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สถานะของแข็งโดยใช้วิธีการบดเป็นเวลา 15 นาที ด้วยอัตราส่วนหนึ่งต่อสองโมล
- นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างไอออนที่เป็นผลพลอยได้และสารที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาออก
- ทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- Cu-ZnO nanocomposites ที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นที่มีคอปเปอร์คือ 50, 10, 1 และ 0.1 เปอร์เซ็นต์ แทนด้วย CZO 100-100, CZO100-10, CZO100-1 และ CZO100-0.1 ตามลำดับ สำหรับตัวอย่างที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ 200 400 และ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เขียนต่อท้ายด้วย 200 400 และ 600 ตามลำดับ.



ภาพที่ 3.7 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆทำการล้างด้วยน้ำกลั่น



ภาพที่ 3.8 แสดงตัวอย่างลักษณะของตะกอนของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่ทำการล้างด้วยน้ำกลั่น

3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

ทำการศึกษขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน transmission electron microscope (TEM) เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง FE-SEM โดยการอบตัวอย่างไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้มาใส่ในเทปคาร์บอนเพื่อติดกับภาตใส่ตัวอย่าง จากนั้นทำการเคลือบทองคำขาว (Pt) ด้วยเทคนิค ion sputtering จากนั้นนำตัวอย่างเข้าเครื่องเพื่อวิเคราะห์และถ่ายภาพที่กำลังขยายต่างๆ เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) โดยทำการกระจายตัวสารตัวอย่างในตัวทำละลายน้ำด้วยอัลตราโซนิก จากนั้นนำสารตัวอย่างหยดลงในกริดคอปเปอร์และอบเพื่อกำจัดน้ำให้แห้ง นำตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยายต่างๆต่อไป

3.6 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีคำนวณธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคการกระเจิงพลังงานของรังสีเอกซ์ Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) ซึ่งต่อพ่วงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง โดยการเลือกบริเวณ

และตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ของสารตัวอย่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง

3.7 ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์หรือเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน X-ray Diffraction (XRD)

ทำการเตรียมตัวอย่างลงบนภาตใส่ตัวอย่างและวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ข้อมูลโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างจากระนาบการเลี้ยวเบน และวิเคราะห์วัฏภาคของสารแต่ละชนิดที่อยู่ในสารตัวอย่างรวมทั้งสัดส่วนของแต่ละวัฏภาค ทำการวิเคราะห์หองศาการเลี้ยวเบนตั้งแต่ 2θ เท่ากับ 20° ถึง 80° ที่อัตราเร็วการสแกน 0.040 ต่อ step เวลาเท่ากับ 0.50 วินาทีต่อ step จำนวน step เท่ากับ 3000 step step ละ 0.020

3.8 ศึกษาโครงสร้างละเอียด local structure โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์

ทำการศึกษาโครงสร้าง local structure โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในสถานีทดลองระบบลำเลียงแสงที่ 8 (beamline8) โดยทำการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ระดับพลังงานชั้น K edge ของซิงค์และคอปเปอร์ โดยใช้โหมดชนิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน (transmission) และทำการวิเคราะห์โครงสร้างสัญญาณการดูดกลืนในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure spectroscopy, XANES) ทำการเตรียมตัวอย่างให้มีความหนาที่เหมาะสมโดยทำการวัดค่าพลังงานกระโดดที่ระดับพลังงานขอบ K ให้มีค่าใกล้เคียงหนึ่ง ไม่ควรมากกว่าสอง เมื่อได้ความหนาของตัวอย่างที่เหมาะสมจึงทำการวัดสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง

3.9 ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อของวัสดุของผสมนาโนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคและเงื่อนไขต่างๆ โดยเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ทดสอบได้แก่ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ ทำการทดสอบการเกิดรัศมีการยับยั้งเชื้อ โดยสังเกตบริเวณที่เชื้อจุลินทรีย์ไม่สามารถเจริญรอบบริเวณที่มีสารของผสมนาโนตัวอย่าง หรือเรียกว่าบริเวณใส (Clear zone) ซึ่งเป็นการทดสอบความสามารถในการแพร่ของสารออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อบนวุ้นอาหาร ขนาดของบริเวณใสสามารถใช้เพื่อประเมินผลการยับยั้งเชื้อทั้งสองในเชิงปริมาณได้ ตามสมการ

$$Ra = \frac{D_c - D_s}{2}$$

โดยที่ Ra คือ รัศมีการยับยั้งเชื้อ หน่วยมิลลิเมตร

Dc คือ เส้นผ่านศูนย์กลางบริเวณใส หน่วยมิลลิเมตร

Ds คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของหลุมเจาะวงกลม หน่วยมิลลิเมตร

ทำการเตรียมถาดเชื้อแบคทีเรียแต่ละชนิดโดยเกลี่ยเชื้อให้สม่ำเสมอบนฐานอาหารเลี้ยงเชื้อในจานเลี้ยงเชื้อ ทำการเจาะหลุมขนาด 5.0 มิลลิเมตร จากนั้นหยดสารละลายของผสมนาโนความเข้มข้นต่างๆตามต้องการปริมาตร 50 ไมโครลิตร ในหลุมที่เจาะไว้ นำไปบ่มเพาะเชื้อที่ตู้บ่มเชื้อที่อุณหภูมิ 37 ± 5 องศาเซลเซียส ทำการสังเกตและบันทึกผลรัศมีการยับยั้งเชื้อทั้งสอง โดยทำการเตรียมความเข้มข้นของสารตัวอย่าง 4 ความเข้มข้น ได้แก่ 5 กรัม ต่อลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าและ เครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นนำมาเจือจางที่ละสิบเท่าตามลำดับ จะได้ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อลิตร 0.05 กรัมต่อลิตร และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยคิดเป็นน้ำหนักของสารตัวอย่างของผสมที่ใช้ในการทดสอบการยับยั้งเชื้อเท่ากับ 0.25 มิลลิกรัม 0.025 มิลลิกรัม 2.5 ไมโครกรัม และ 0.25 ไมโครกรัม ตามลำดับ

บทที่ 4

ผลการวิจัย

การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

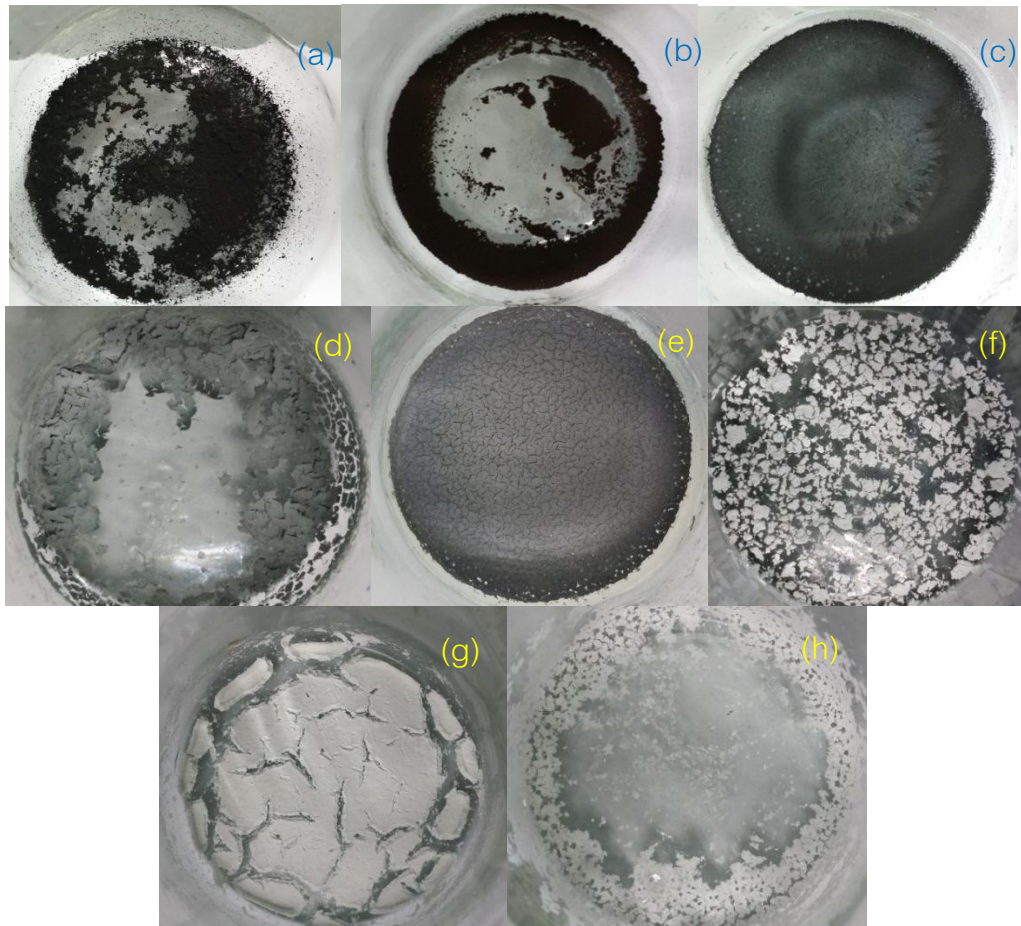
การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้สำหรับเป็นวัสดุยับยั้งเชื้อ เพื่อใช้สำหรับใช้เป็นวัสดุในการเตรียมวัสดุพอลิเมอร์ของผสมที่มีสมบัติยับยั้งเชื้อ ในงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ โดยศึกษาอนุภาคที่ได้เปรียบสองเทคนิคคือ เทคนิคการตกตะกอนร่วม และเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง โดยจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไฟโรไลซิสในงานวิจัยนี้ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณน้อยมาก ไม่เหมาะต่อการนำมาประยุกต์ใช้ในด้านผลิตภัณฑ์ที่ต้องใช้ปริมาณมากและต้นทุนต่ำ ซึ่งในการสังเคราะห์แต่ละเทคนิคมีการศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่ออนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยได้ทำการแบ่งผลการวิจัยออกเป็นสามส่วนหลักคือ ส่วนแรกการศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ส่วนที่สองการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางเคมีของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และส่วนสุดท้ายคือการศึกษาประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อก่อโรคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้และเปรียบเทียบหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ ต่อลักษณะของตัวอย่างวัสดุผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เช่น องค์ประกอบทางเคมี สัดส่วนของอนุภาคแต่ละชนิดในวัสดุของผสม รูปร่างลักษณะอนุภาค ขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึกของอนุภาคแต่ละชนิด เป็นต้น ซึ่งผลการวิจัยทั้งสองส่วนแรกจะแบ่งออกเป็นสองส่วนย่อยตามเทคนิคการสังเคราะห์สองเทคนิค สำหรับส่วนที่สามจะเป็นการแสดงผลและวิเคราะห์ผลรวมทั้งสองเทคนิคการสังเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคของผสมที่ได้อรวมทั้งผลต่อประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ *S. aureus* และ *E. coli*

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแสดงลักษณะสีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ชัดเจน โดยสีของอนุภาคซิงค์ออกไซด์จะแสดงสีขาวและสีของคอปเปอร์ออกไซด์จะมองเห็นเป็นสีดำ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่มีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ต่างๆจะมีสีขาวเมื่อมีซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากและมีสีเข้มขึ้นจนถึงสีดำเมื่อมีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์มากขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในภาพถ่าย



ภาพที่ 4.1 แสดงตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยส่วนที่เป็นอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มากจะมีสีดำเข้มมาก และส่วนที่มีอนุภาคซิงค์ออกไซด์มากจะมีสีขาวมากกว่า

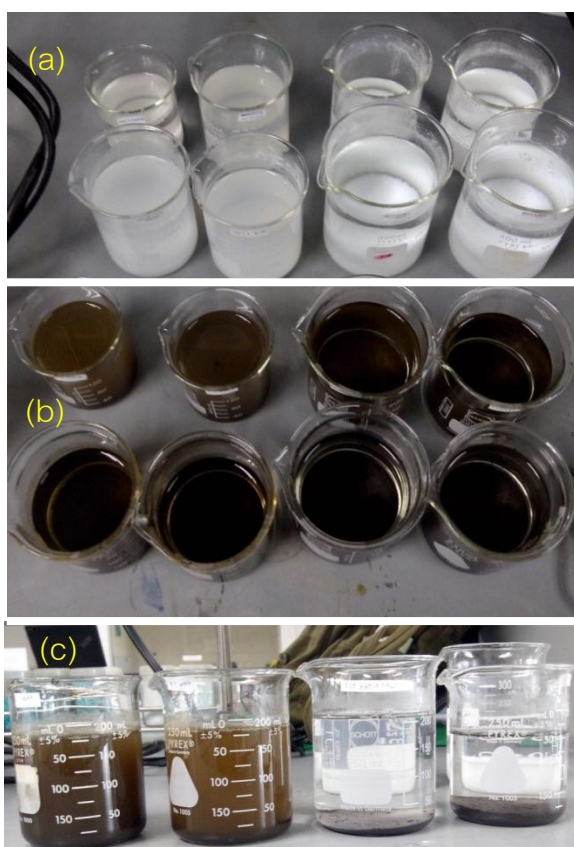


ภาพที่ 4.2 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม หลังจากอบไล่ความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลักษณะทางกายภาพและสีของสาร将会有ลักษณะแตกต่างกัน

ตัวอย่างสีของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ภาพที่ 4.2 (a) และ (b) เป็นตะกอนที่ได้จากสัดส่วนของการสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล (c) และ (d) เป็นตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล (e) และ (f) เป็นตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าสิบเก้าโดยโมล

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

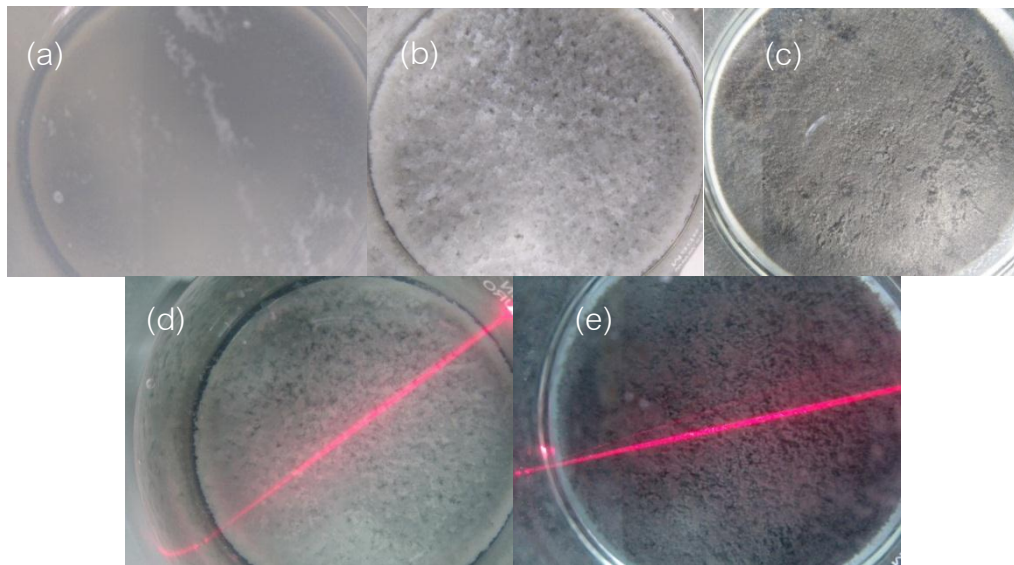
ลักษณะสีของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งจะมีลักษณะแนวทางเดียวกันกับการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยเมื่อมีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์มากจะมีสีขาวและมีสีดำขึ้นเมื่อมีสัดส่วนของคอปเปอร์มากขึ้นตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

ตัวอย่างสีของของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งที่ ภาพที่ 4.3 (a) และ (b) แสดงสีของ

ตะกอนที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าสิบเก้าโดยโมล และคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล ตามลำดับ ที่ ภาพที่ 4.3 (c) แสดงเปรียบเทียบสีของตะกอนที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล และคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล จากซ้ายไปขวา



ภาพที่ 4.4 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน และมีตะกอนแขวนลอยขนาดเล็กที่ไม่ตกตะกอนรวมอยู่ด้วย

ตัวอย่างสีของของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งที่ ภาพที่ 4.4 (a) (b) และ (c) แสดงสีของตะกอนที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าสิบเก้าโดยโมล และคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล (d) และ (e) แสดงการทดสอบลำแสงผ่านปริมาณสารละลายใส ด้านบนของการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนรอบที่ห้าหลังตกตะกอน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคแขวนลอยอยู่ในบริเวณส่วนที่ใส

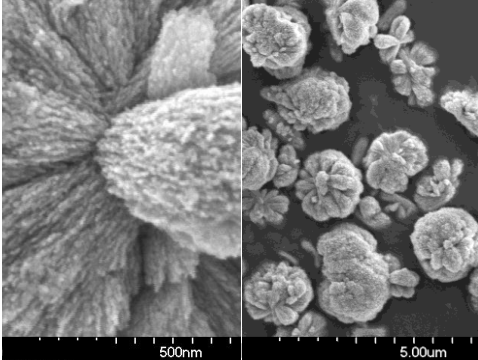
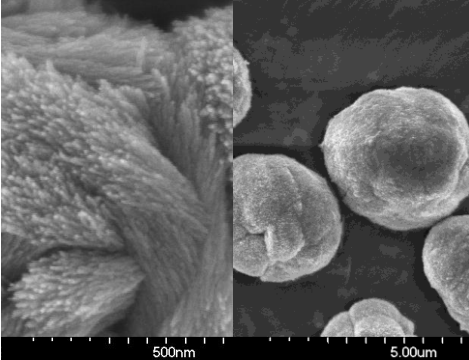
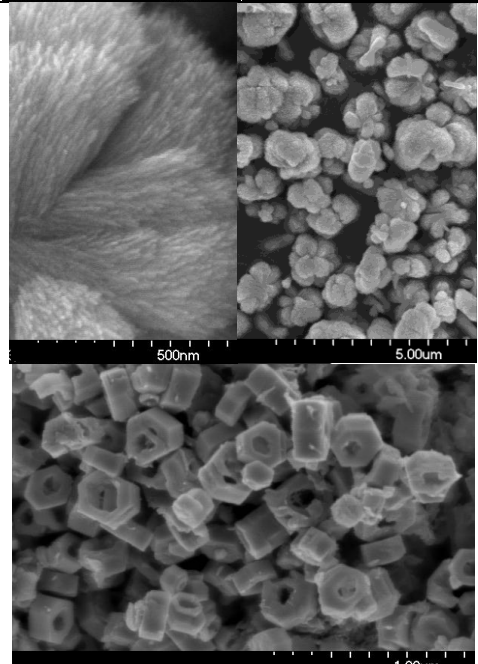
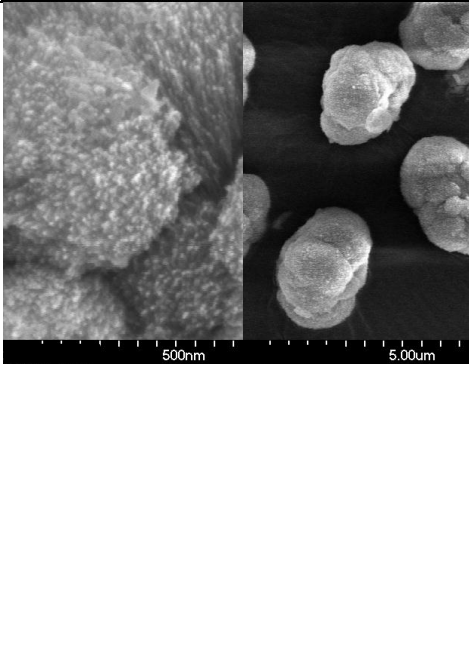
การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์แบ่งออกเป็นสองส่วนย่อยตามเทคนิคการสังเคราะห์คือ ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ตามลำดับ

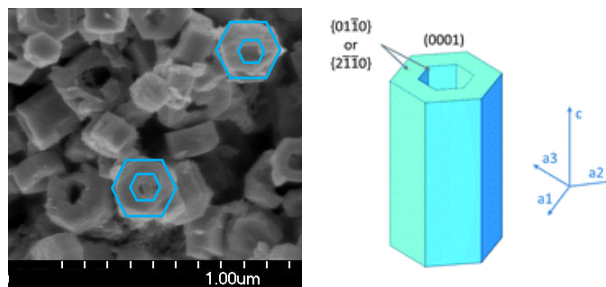
ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยการเปรียบเทียบผลของไอออนร่วมของเกลือต่อลักษณะของอนุภาคของผลสมที่ได้ ทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายต่างกันเพื่อแสดงลักษณะอนุภาคในภาพรวมและความสม่ำเสมอของลักษณะอนุภาคหรือของผลสมที่สังเคราะห์ได้ ที่กำลังขยายสูงสุดเป็นการแสดงลักษณะและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.1 ภาพถ่ายแสดงเทียบสเกล 50 นาโนเมตร และ 0.5 ไมโครเมตร ผลของชนิดไอออนร่วมของเกลือที่สัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์และคอปเปอร์ ความเข้มข้น 0.1:0.1 โมลาร์

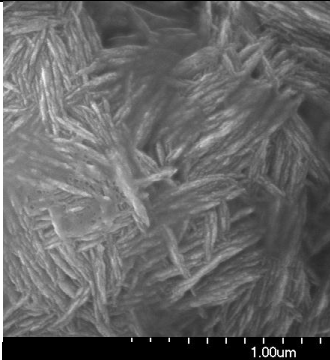
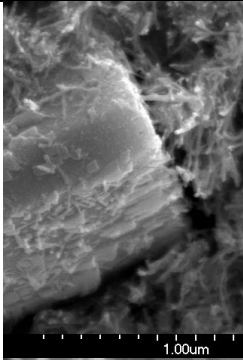
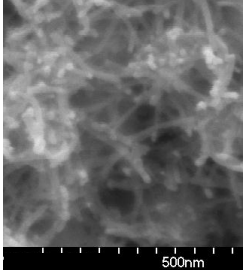
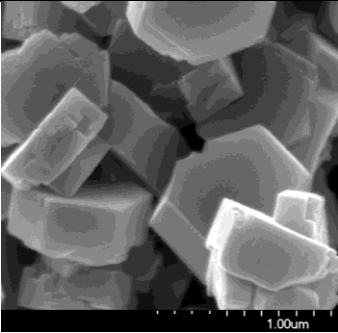
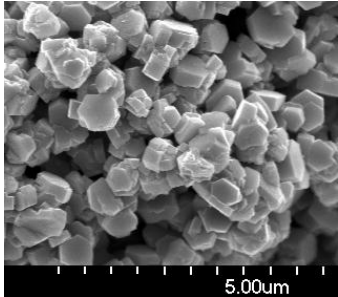
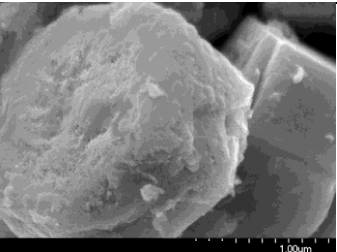
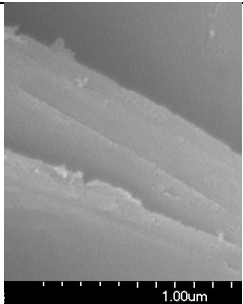
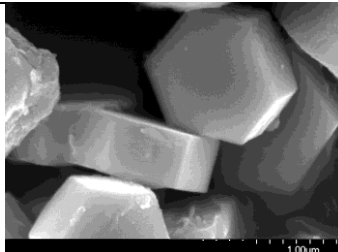
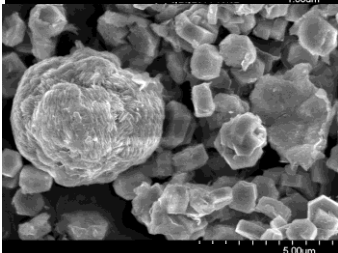
ตัวทำละลาย	ไม่เติมเกลือ	NaAc
ในน้ำ NaOH		
ในน้ำ KOH		

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้นของเกลือซิงค์และคอปเปอร์ ตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์ ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทลงไปในระบบของสารละลาย พบว่าส่งผล ทำให้เกิดการเกาะรวมของอนุภาคมากขึ้น โดยเกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นและมีลักษณะ กลักรวมมากขึ้น ทั้งในการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยา โดยในการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5 ถึง 2.5 ไมโครเมตร และผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทในระบบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของกลุ่มอนุภาคจะอยู่ในช่วงระหว่าง 3 ถึง 4 ไมโครเมตร ในกรณีการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.0 ถึง 1.5 ไมโครเมตร ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทในระบบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของกลุ่มอนุภาคที่ได้จะอยู่ในช่วงระหว่าง 2 ถึง 3 ไมโครเมตร จากภาพกำลังขยายสูงจะพบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นประกอบด้วย การเกาะกันของอนุภาคเริ่มต้นขนาดเล็ก ในลักษณะหลอดนาโนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร สำหรับผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ พบว่าที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดการดูดความชื้น ผลของการทดลองในสภาวะที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่เติมเกลือ พบว่าผลที่ได้เกิดขึ้นสองลักษณะ โดยที่มีอนุภาคอีกลักษณะที่แตกต่างออกมาโดยเป็นรูปร่างของผลึกซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอาจเกิดจากความผิดพลาดของการทดลอง อย่างไรก็ตามควรทำการศึกษาถึงปัจจัยอื่นๆ เพิ่มเติม

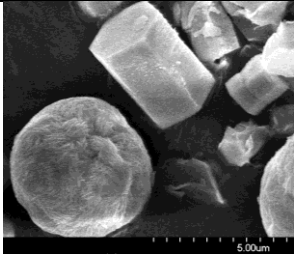
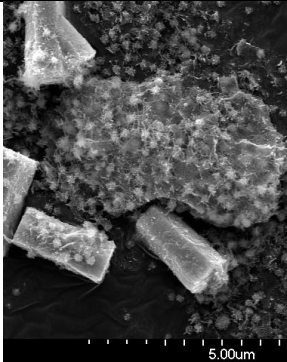
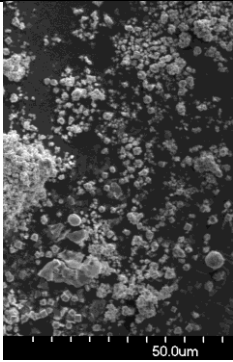
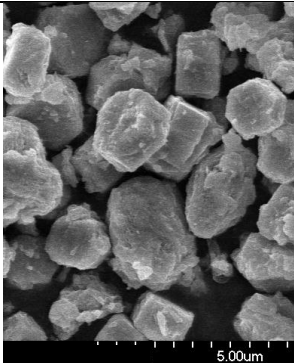
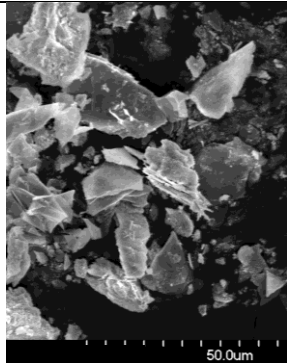
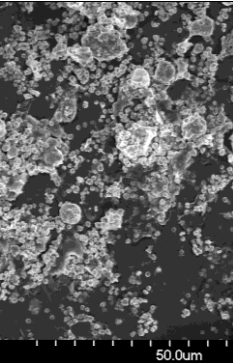


ภาพที่ 4.5 ลักษณะผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบมีรูกลวงใกล้เคียง ZnO nanotubes ที่มีโครงสร้าง hexagonal wurtzite [75]

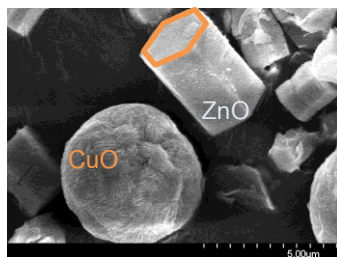
ตารางที่ 4.2 ภาพถ่ายที่กําลังขยายสูงสุด แสดงผลของชนิดไอออนของเกลือที่สัดส่วนซิงค์ และคอปเปอร์ตั้งต้นความเข้มข้น 0.09:0.01 โมลาร์

	ไม่เติมเกลือ	NaCl	NaAc	
ในน้ำ NaOH		 	 	
ในน้ำ KOH			 	

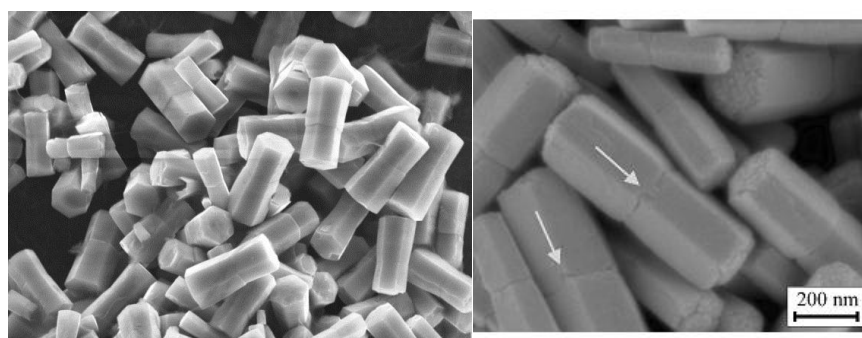
ตารางที่ 4.3 ผลของชนิดไอออนของเกลือที่สัดส่วนซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นความเข้มข้น 0.09:0.01 โมลาร์

	ไม่เติมเกลือ	NaCl	NaAc	
ในน้ำ NaOH				
ในน้ำ KOH				

ผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมอะซิเตท ทั้งในการใช้เบสเข้าทำปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น 0.09:0.01 โมลาร์ พบว่าในสภาวะเงื่อนไขที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไม่เติมเกลือ จะเกิดอนุภาคผลึกของซิงค์ออกไซด์แยกจากคอปเปอร์ออกไซด์อย่างชัดเจน โดยอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มอนุภาคทรงกลมขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร จากภาพกำลังขยายสูงที่ทำการขยายพื้นผิวของกลุ่มอนุภาคจะพบว่าอนุภาคเริ่มต้นไม่ได้มีลักษณะของนาโนไวร์หรือเส้นใยนาโนที่ชัดเจน โดยที่กลุ่มของอนุภาคเริ่มต้นมีลักษณะหลอมรวมกัน และอนุภาคของซิงค์ออกไซด์จะเป็นผลึก hexagonal zinc oxide แยกออกจากกันอย่างชัดเจน

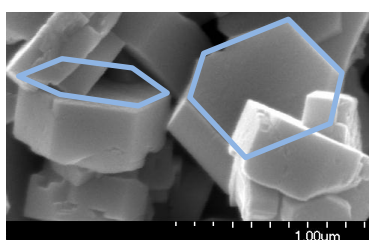


ภาพที่ 4.6 เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ



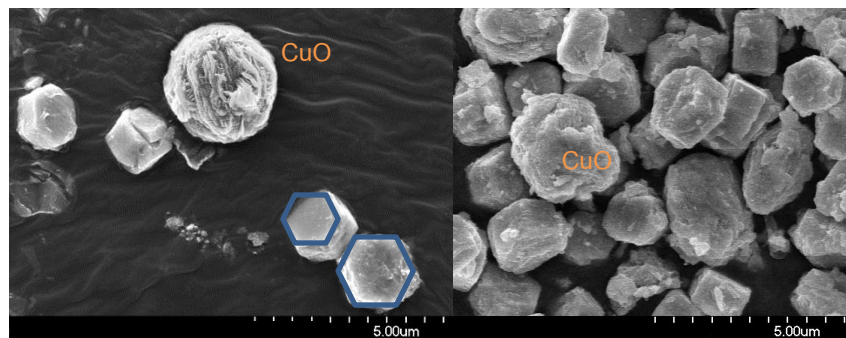
ภาพที่ 4.7 แสดงลักษณะของ Hexagonal Bipods เปรียบเทียบกับของ Marko Bitenc ที่สังเคราะห์ได้ในงาน เรื่อง Characterization of Crystalline Zinc Oxide in the Form of Hexagonal Bipods. โดยเปรียบเทียบการสังเคราะห์ในระบบเปิดและระบบปิด [76-78]

เมื่อเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบอนุภาคนาโนไวร์ดจะมีการเกาะกลุ่มที่หลวมๆ ขนาดกลุ่มเล็กกว่าเดิมโดยมีขนาดกลุ่มอนุภาคประมาณ 500 ถึง 600 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่ชัดเจน มีเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นประมาณ 10 นาโนเมตร เกิดผลึก hexagonal ของซิงค์ออกไซด์ แยกออกมาชัดเจนเช่นกัน ผลของเกลือโซเดียมอะซิเตท พบว่าผลึก hexagonal ซิงค์ออกไซด์ จะมีขนาดเล็กลง โดยมีการโตในระนาบ (0001) ลดลงเหลือประมาณ 100 ถึง 150 นาโนเมตร ในขณะที่ระนาบที่เหลือใกล้เคียงเดิม คือ มีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 800 ถึง 1,000 นาโนเมตร ทำให้มีลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disks [79-80]

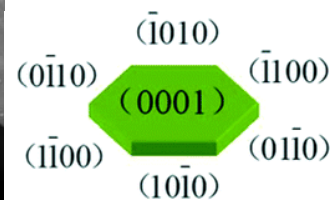
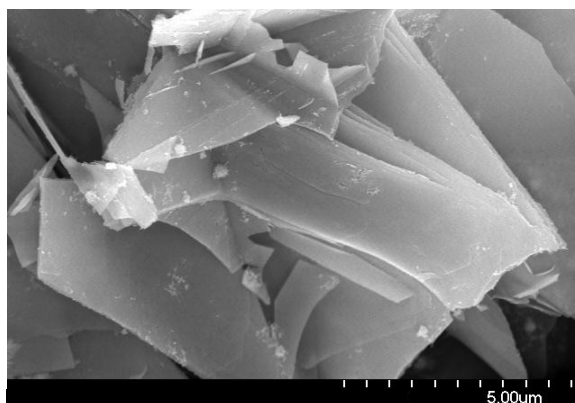


ภาพที่ 4.8 เติมเกลือโซเดียมอะซิเตท และลักษณะ hexagonal disks

สภาวะที่ใช้เบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยา พบว่ามีการเกิดเป็น hexagonal ซิงค์ออกไซด์ กับกลุ่มของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ทรงกลมแยกกันเช่นเดียวกัน โดยซิงค์ออกไซด์มีลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk ที่หนา มีขนาดความหนาในระนาบ (0001) อยู่ในช่วงประมาณ 700 – 1,000 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวไม่เรียบ ดังแสดงในภาพ ซึ่งอาจเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์มาเกาะที่ผิว โดยที่อาจจะเกิดเป็นสารของผสมของสองเฟส และในสภาวะที่มีเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเกิดเป็นแผ่น ซึ่งมีความหนาประมาณ 50 นาโนเมตร โดยคาดว่าจะเกิดการโตของผลึกในระนาบ (0001) ดังแสดงในภาพ ซึ่งอย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์ระนาบเพิ่มเติม เพื่อยืนยัน สันนิษฐานว่าเกิดเนื่องจากความแรงของไอออนร่วมจากเกลือโซเดียมคลอไรด์มีความแรงไอออนมากกว่าความแรงของไอออนลบของเบสที่เข้าทำปฏิกิริยา จึงทำให้เข้าไปบล็อกป้องกันยูนิตของซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (0001) ได้ ซึ่งเป็นระนาบที่มีสภาพขั้วเป็นบวก จึงทำให้ผลึกซิงค์ออกไซด์มีการโตในระนาบอื่น จึงทำให้มีลักษณะอนุภาคเป็นแผ่น nanoplate หรือ nano sheet



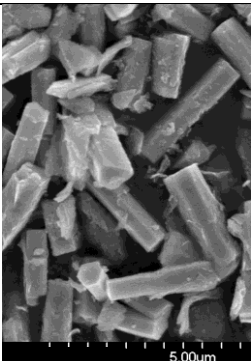
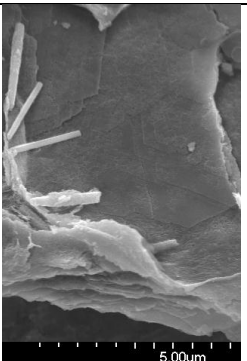
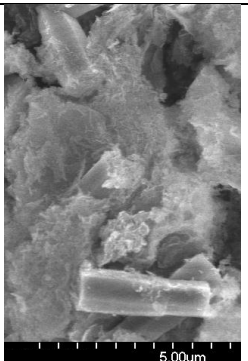
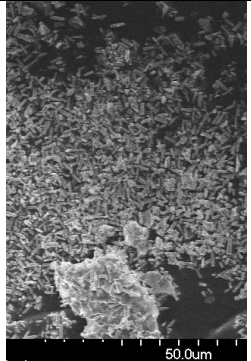
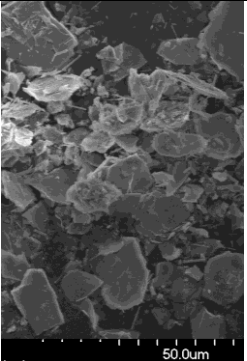
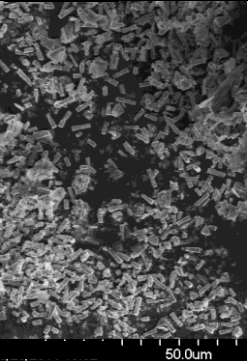
ภาพที่ 4.9 ลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk ที่มีลักษณะพื้นที่ผิวอนุภาคไม่เรียบ



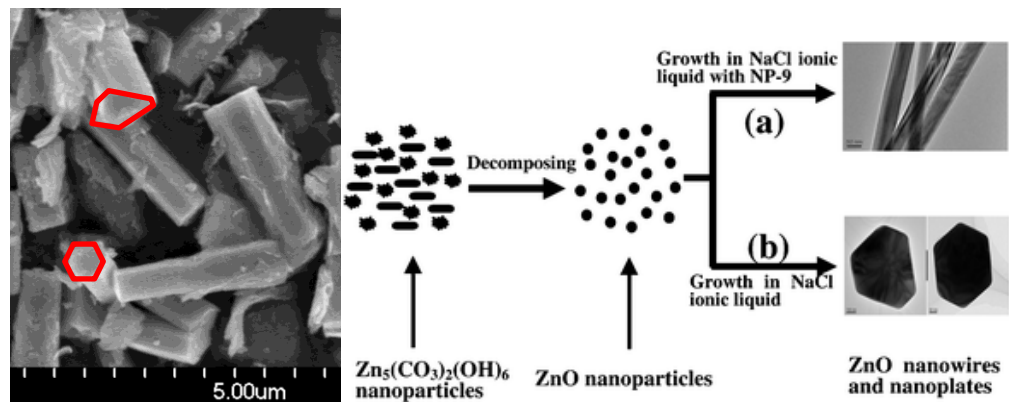
ภาพที่ 4.10 แสดงผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ อนุภาคมีลักษณะ nanoplate หรือ nano sheet

ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซิเตท พบว่าเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์มีลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk คล้ายกับสภาวะที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยาและเติมเกลือโซเดียมอะซิเตท เช่นเดียวกัน แต่มีลักษณะของการเกิดผลึกซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk ที่ชัดเจนกว่า ส่วนอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์จะมีลักษณะเกาะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ไมโครเมตร ในลักษณะคล้ายกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซิเตทในระบบมีผลต่อลักษณะอนุภาคที่ได้มากกว่าผลของชนิดเบสที่เข้าทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 ภาพถ่าย แสดงผลของชนิดไอออนของเกลือที่สัดส่วนซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นความเข้มข้น 0.099:0.001 โมลาร์

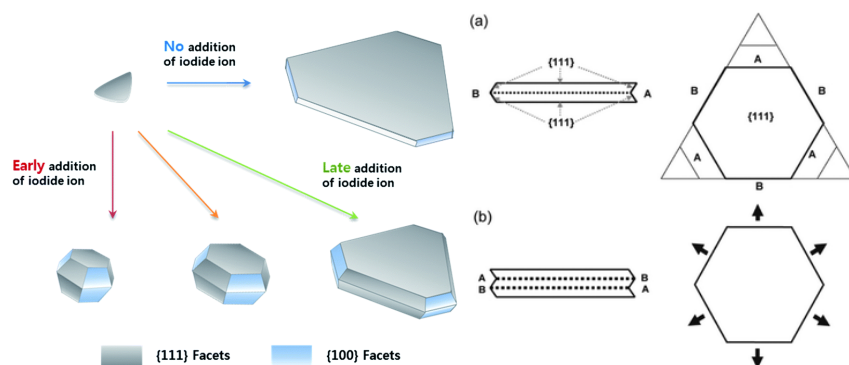
ในน้ำ NaOH	ไม่เติมเกลือ	NaCl	NaAc	
ที่สเกล 500 nm				
ที่สเกล 5 μm				

ที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ 0.099:0.001 โมลาร์ และทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบทำให้อนุภาคเปลี่ยนจากรูปร่างซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 500 ถึง 700 นาโนเมตร ความยาวในช่วง 3 ถึง 5 ไมโครเมตร ไปเป็นลักษณะแผ่น ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซิเตทในระบบ พบว่าเกิดอนุภาคซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ในลักษณะเดิมและมีอนุภาคขนาดเล็ก รูปร่างไม่แน่นอนรวมอยู่ด้วย



ภาพที่ 4.11 แสดงลักษณะ hexagonal prism ที่ได้ ซึ่งมีลักษณะของหน้าตัด (111) ที่มีการโตในหน้าตัด (100) ไม่เท่ากันรวมอยู่ด้วย และแสดงกลไกและผลของการเกิดลักษณะซิงค์ออกไซด์นาโนไวร์และนาโนเพลทที่ใกล้เคียงกันจากงานวิจัยใกล้เคียง

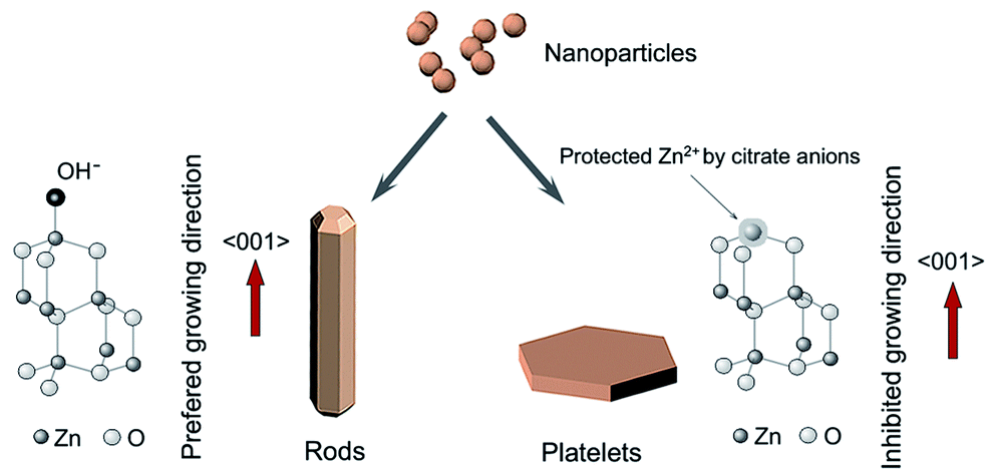
กลไกและผลของการเกิดลักษณะซิงค์ออกไซด์นาโนไวร์และนาโนเพลทที่ใกล้เคียงกันจากงานวิจัยใกล้เคียง ของ Wenzhong Wang และคณะในบทความเรื่อง Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of ZnO nanostructures via the NaCl nonaqueous ionic liquid route [81] ซึ่งเป็นผลมาจากเติมเกลืออินอแกนิกโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งผลที่ได้จากงานวิจัยนี้เกิดขึ้นที่สภาวะไม่ได้เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ อาจเป็นผลมาจากไอออนของคอปเปอร์อะซีเตทที่มีอยู่ โดยแสดงลักษณะการโตของผลึกในระนาบต่างๆที่ไม่เท่ากันทำให้เกิดหน้าตัด hexagonal รูปแบบต่างกัน ซึ่งเป็นผลจากการที่มีไอออนแอไซด์ในระบบที่ควบคุมการโตของผลึกในระนาบต่างๆได้ จากการศึกษาของ Mun Ho Kim และคณะ [82] ซึ่งเมื่อเทียบกับที่สภาวะความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงขึ้นจะพบว่าผลึกของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะ hexagonal ที่สมบูรณ์ คาดว่าเนื่องมาจากสภาวะที่ศึกษาที่มีความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงมากพอที่จะเกิดอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์แยกออกมาก่อน ดังจะพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในระบบจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าซิงค์ออกไซด์ และที่สภาวะความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงกว่านี้พบว่ามีอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นแยกจากอนุภาคซิงค์ออกไซด์ สำหรับกลไกการโตของผลึกในทิศของระนาบ (001) ที่แตกต่างกันจนกลายเป็นลักษณะเพลทหรือแท่งนั้นสามารถควบคุมได้โดยแอนไอออนในระบบได้เช่นกัน ดังแสดงกลไกตัวอย่างที่ Xia Wan และคณะ [83] ซึ่งได้เสนอกลไกของการโตของผลึกซิงค์ออกไซด์ในทิศของระนาบ (001) ที่แตกต่างกันเนื่องจากแอนไอออนในระบบต่างชนิดกัน รวมทั้งแสดงผลการศึกษาผลของไอออนคอปเปอร์ที่มีความเข้มข้นต่างกันในระบบต่อลักษณะการโตของผลึกซิงค์ออกไซด์ในระนาบต่างๆ ดังแสดงในภาพถ่าย SEM ซึ่งแสดงว่าการมีไอออนชนิดต่างๆในระบบที่เหมาะสมรวมทั้งไอออนของคอปเปอร์ทำให้สามารถควบคุมลักษณะและขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ได้



ภาพที่ 4.12 แสดงกลไกการโตของผลึกในระนาบต่างๆที่ไม่เท่ากันทำให้เกิดหน้าตัด hexagonal รูปแบบต่างกัน [82]



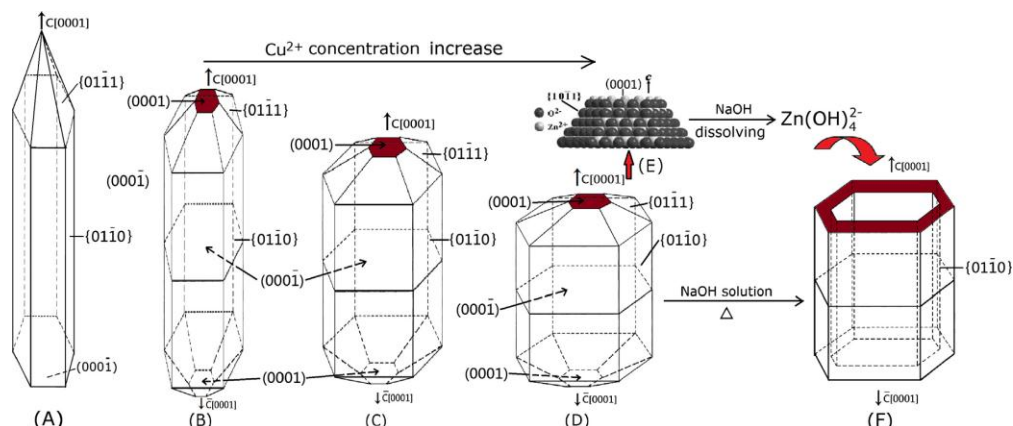
ภาพที่ 4.13 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO, Zn(Cu)O, T-Zn(Cu)O และ T-Zn(Cu)O/Ag ของ Xia Wan และคณะ [83]



ภาพที่ 4.14 แสดงกลไกการควบคุมการโตของผลึกในระนาบต่างๆ ด้วยแอนไอออนในระบบ
จากการศึกษาของ Xia Wan และคณะ [83]

จากตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ของ Xia Wan และคณะ [83] A) ZnO แสดงลักษณะรูปร่าง rod-like ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 2.1 (ยาว) $\times$ 0.21 (เส้นผ่านศูนย์กลาง) μm ซึ่งมีค่า length-diameter ratio ประมาณ 10:1 ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Cu^{2+} ในระบบจะทำให้ขนาดอนุภาคของ $\text{Zn}(\text{Cu})\text{O}$ เพิ่มขึ้นและค่า length-diameter ratios ลดลง นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการพิสูจน์แล้วว่า การโตของผลึกออกไซด์เป็นไอออนเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยแคทไอออนและไฮดรอกซีไอออน (OH^-) ซึ่งเลข coordination number ของแคทไอออนอะตอม จะเท่ากับของแคทไอออนที่จะฟอร์มเป็นผลึก สำหรับผลึกซิงค์ออกไซด์ การโตของหน่วยไอออน $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ จะแบ่งเป็นสามขั้นตอน คือ the generating of growth unit, the forming of crystal nucleus, และ the growth of crystal ผลึกซิงค์ออกไซด์เป็นผลึกมีขั้วซึ่งมีการโตของผลึกแบบ anisotropic growth rates และมีความเร็วในการโตของผลึก V ในทิศทางต่างๆ คือ

$$V_{[0001]} > V_{[01\bar{1}\bar{1}]} > V_{[01\bar{1}0]} > V_{[01\bar{1}1]} V_{[000\bar{1}]}$$



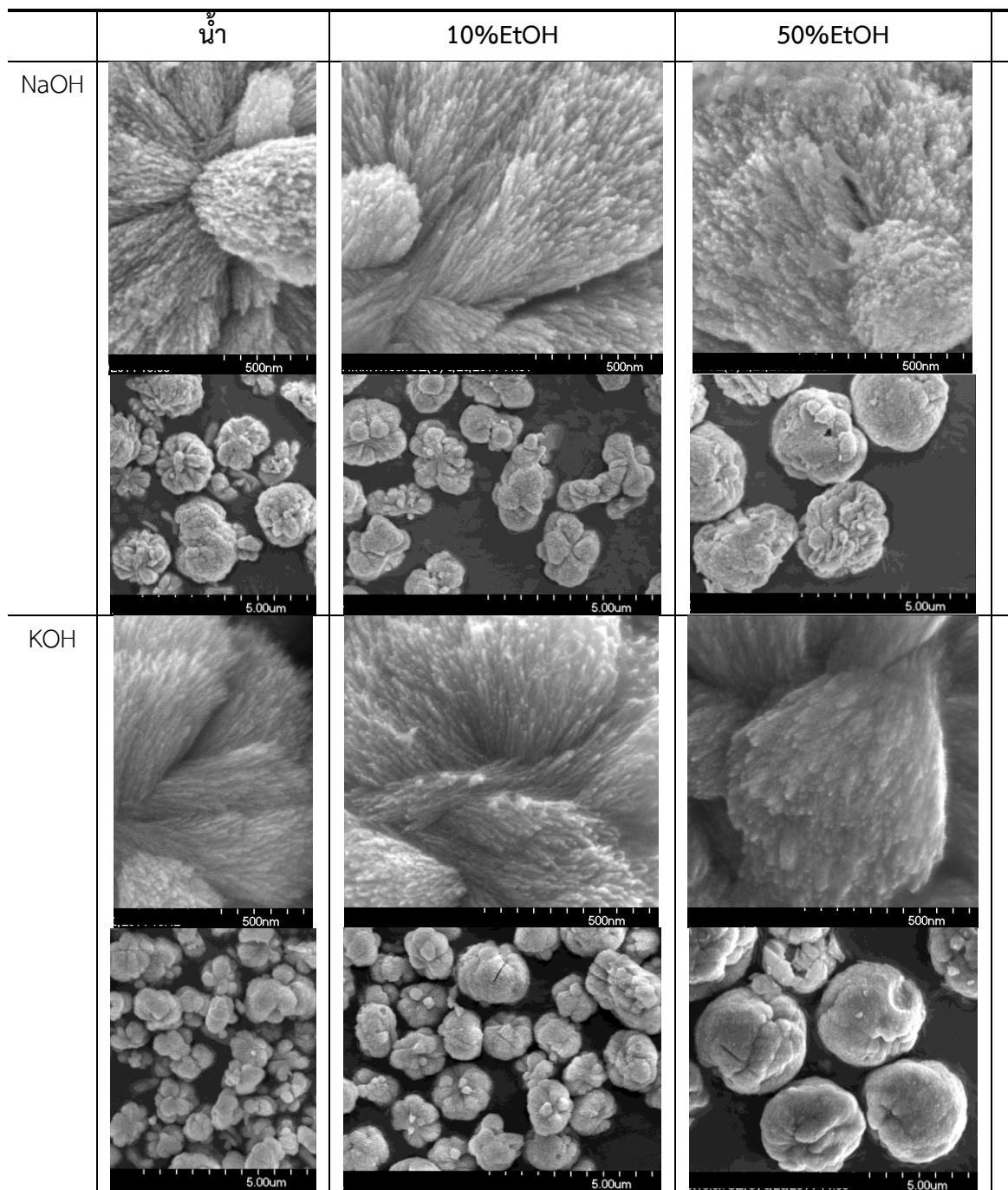
รูปที่ 4.15 กลไกการโตของลักษณะผลึกของ twinned Zn(Cu)O crystals และ tubular structure เมื่อมีความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์ในระบบเพิ่มขึ้น ที่เสนอโดย Xia Wan และคณะ [83]

สำหรับคอปเปอร์ออกไซด์ในสารละลายปรกติ ($\text{pH} \approx 6.5$) Xia Wan และคณะ [83] ได้เสนอว่า การโตผลึกของหน่วย $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ของการเกิดอนุภาคผลึก CuO หรือ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ จะสามารถเกิดเองได้ยาก และนอกจากนั้นการเกิดเป็นสารประกอบไอออน $[\text{Cu}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)_2]^{2+}$ จะทำให้ยับยั้งการโตของผลึก จึงไม่สามารถทำให้เกิดการฟอร์มผลึก CuO หรือ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ได้ ซึ่งเมื่อไม่มีไอออน $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ที่เป็นหน่วยของการฟอร์มตัวของไอออนคอปเปอร์ จึงเป็นเหตุผลให้สามารถทำให้มีไอออน Cu^{2+} ในผลึกซิงค์ออกไซด์ได้ยากมาก จึงทำให้สามารถเจือไอออน Cu^{2+} ในผลึกซิงค์ออกไซด์ได้ในสัดส่วนที่น้อยมาก ได้ยืนยันแนวคิดด้วยผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งมีผลที่สอดคล้องเกี่ยวข้องกับผลการวิจัยนี้ โดยจะได้ทำการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์ในระบบในหัวข้อถัดไป อย่างไรก็ตามในงานผลของความเข้มข้นไอออนคอปเปอร์ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเพิ่มขึ้นในอัตราที่ละสิบเท่า ซึ่งทำให้เห็นผลได้ไม่ชัดเจนเนื่องจากความเข้มข้นที่แตกต่างกันมากและยังมีผลเนื่องจากไอออนชนิดอื่นร่วมด้วย

เปรียบเทียบผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์

ผลการสังเคราะห์ของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายในการสังเคราะห์เป็นตัวทำละลาย 10 และ 50 เปอร์เซ็นต์ เอทานอลในน้ำ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพขั้วของตัวทำละลายหรือไอออนในระบบ ผลการวิจัยแสดงดังในตาราง

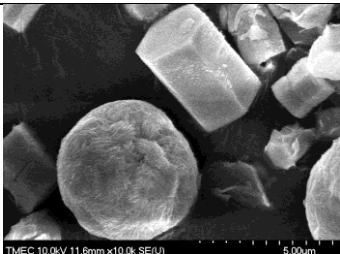
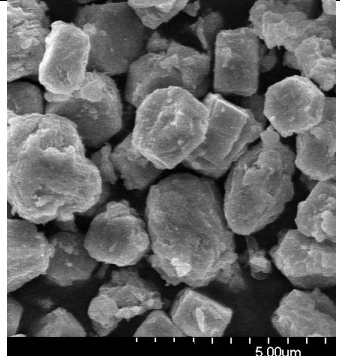
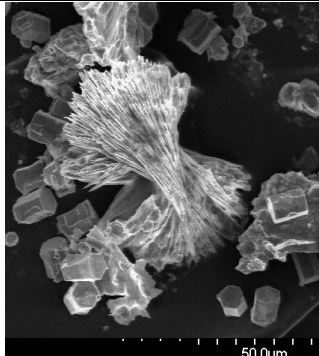
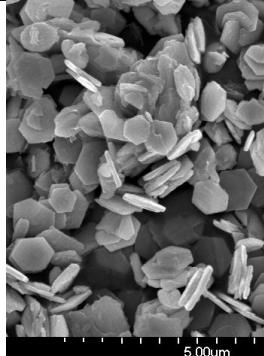
ตารางที่ 4.5 ภาพถ่ายแสดงผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย ที่สัดส่วนความเข้มข้นของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์



ผลของตัวทำละลายที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ไอออน 0.1:0.1 โมลาร์ ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อใช้ตัวทำละลาย 10% เอทานอล เทียบกับน้ำพบว่าอนุภาคเริ่มต้นที่ได้มีลักษณะเหมือนกันคือมีลักษณะนาโนไวร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร เกะกันเป็นอนุภาคนาโนขนาดประมาณ 1.5 ถึง 2.5 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลใน

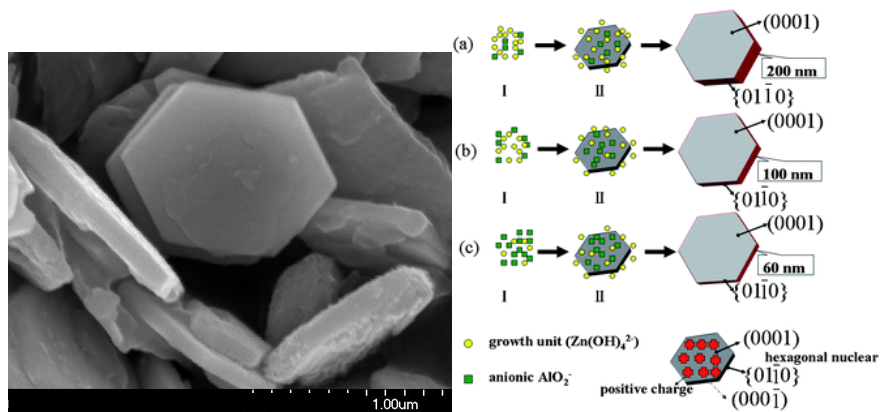
ตัวทำละลายเป็น 50% เอทานอล อนุภาคจะมีการเกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่ขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 2.5 ถึง 3 ไมโครเมตร และมีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมมากขึ้น ในกรณีสถานะที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะให้ผลไปในทางเดียวกันและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันแต่ในสถานะที่ใช้ตัวทำละลาย 50% เอทานอล จะได้อนุภาคที่มีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอของรูปร่างและขนาดมากกว่า

ตารางที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย ที่สัดส่วนซิงค์และคอปเปอร์ ตั้งต้นความเข้มข้น 0.09:0.01 โมลาร์

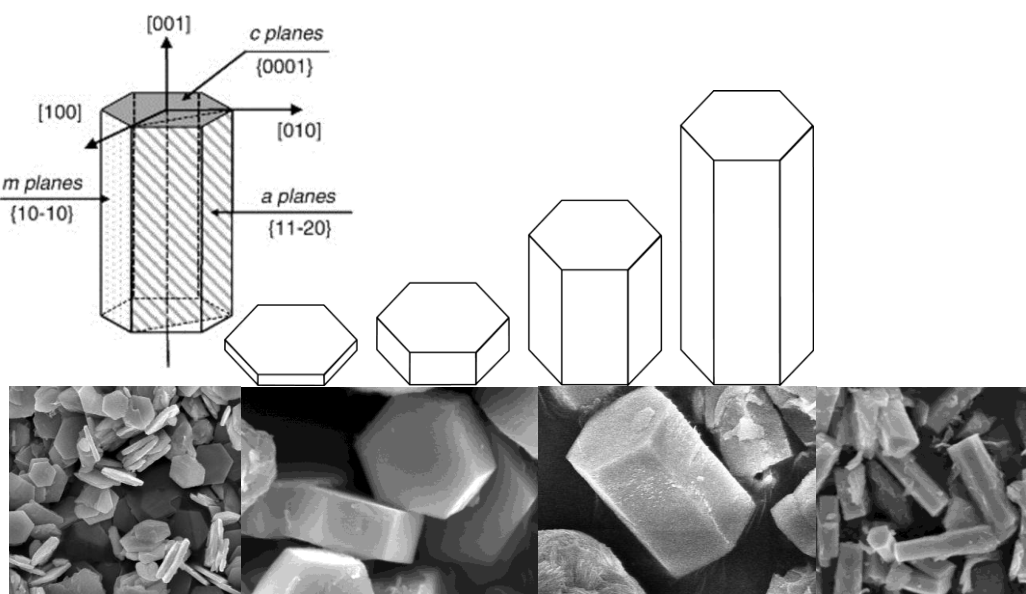
	น้ำ	10%EtOH	50%EtOH
NaOH		ดูบทความ	ดูบทความ
KOH			

ที่สัดส่วนสารละลายตั้งต้นซิงค์และคอปเปอร์ไอออนความเข้มข้น 0.09 : 0.01 โมลาร์ ในสถานะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่อตัวทำละลายเปลี่ยนจากน้ำเป็นน้ำที่มีความเข้มข้น 10% เอทานอล จะเกิดเป็นอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์ขึ้นและแยกจากอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์อย่างชัดเจน โดยที่ผลึกซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดโตขึ้นทุกระนาบโดยที่จะโตในระนาบ (0001) มากกว่า ซึ่งทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนไปเป็นซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 6 ถึง 7 ไมโครเมตร ยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร ค่อนข้างสม่ำเสมอ อนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์จะมีการเกาะกันที่ยังไม่เป็นทรงกลมสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลายเป็น 50% อนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะมีขนาดลดลงและมีรูปร่างแบบซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 900 ถึง 1,000 นาโนเมตร และมีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตร ดังภาพ ซึ่งจากผลของเอทานอลเมื่อพิจารณาจากการสังเคราะห์ที่สัดส่วนนี้

พบว่า สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพผิวของระบบตัวทำละลาย โดยความแรงของประจุลบในสารละลายเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของเอทานอลเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เบสในการทำปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สามารถบล็อกการโตของผลึกซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (0001) ซึ่งทำให้ลักษณะของแท่งผลึกซิงค์ออกไซด์สั้นลง จนมีลักษณะเป็นรูปปร่าง hexagonal disk และในส่วนของไอออนของคอปเปอร์จะเกิดเป็นอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์แยกออกไป จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าสามารถควบคุมลักษณะของอนุภาคซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ได้โดยการกำหนดชนิดของไอออนทั้งหมดในระบบ เนื่องจากพบว่าทั้งไอออนของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาทั้งเบสและเกลือของโลหะตั้งต้นทั้งสอง ไอออนของตัวทำละลาย รวมทั้งไอออนของเกลืออนินทรีย์ รวมทั้งความเข้มข้นของไอออนต่างๆด้วย ซึ่งทั้งหมดมีผลต่อระนาบในการโตของผลึก



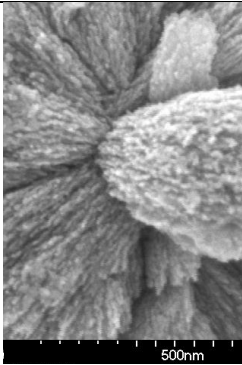
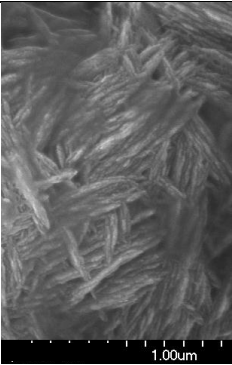
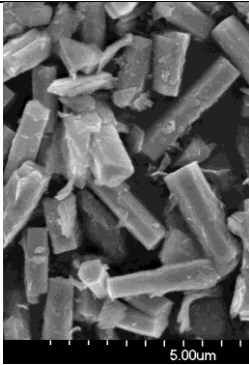
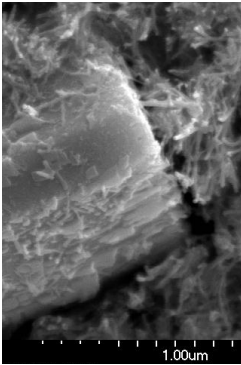
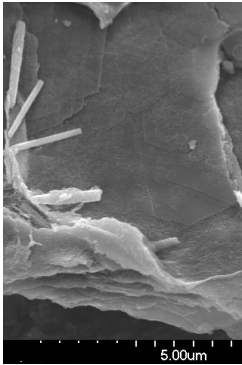
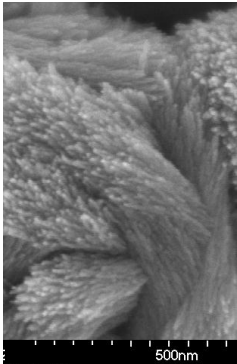
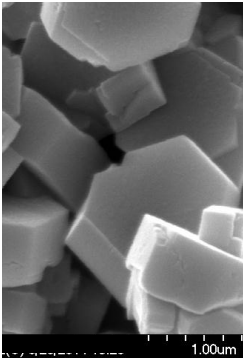
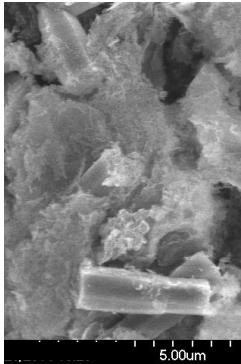
ภาพที่ 4.16 แสดงลักษณะของซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk และกลไกการเกิดอนุภาคที่เสนอโดย Jia Li และคณะ ในการควบคุมการโตของระนาบ (0001) [84]



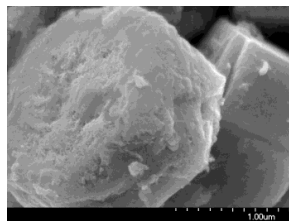
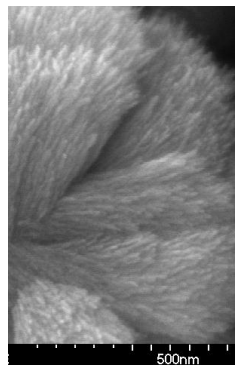
ภาพที่ 4.17 ไดอะแกรมแสดงลักษณะของอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะต่างๆ

ซึ่งผลการควบคุมการโตของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (0001) ให้มีลักษณะ hexagonal disk ที่มีความหนาต่างกัน โดยเกิดจากประจุของสารอนินทรีย์ในระบบ สอดคล้องกับผลการศึกษา กลไกการเกิดอนุภาคที่เสนอโดย ในการควบคุมการโตของระนาบ (0001) ด้วยการใช้แอนไอออนของ สารอนินทรีย์ AlO_2^- ที่ความเข้มข้นต่างกันด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ของ Jia Li และคณะ [84] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความยุ่งยากมากกว่าเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้

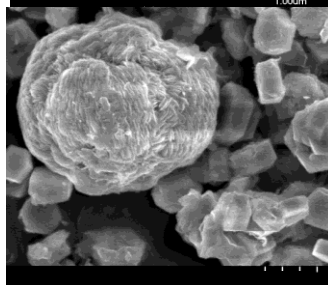
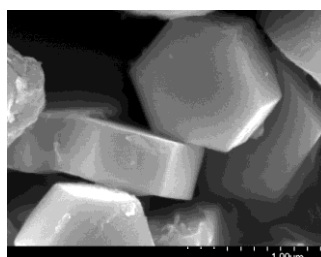
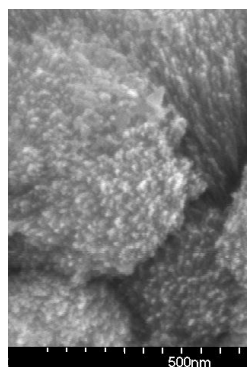
ตารางที่ 4.7 ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงสุด แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ ซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น

	0.1:0.1	0.09:0.01	0.099:0.001
NaOH ในน้ำ			
NaOH ในน้ำ NaCl	-		
NaOH ในน้ำ NaAc			

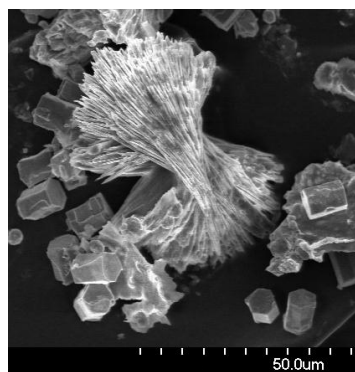
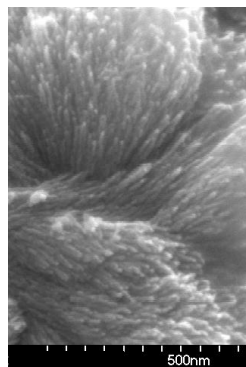
KOH
ในน้ำ



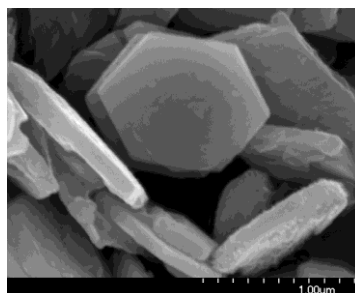
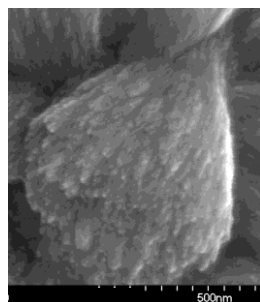
KOH
ในน้ำ
NaAc



KOH ใน
10%เอ
ทานอล



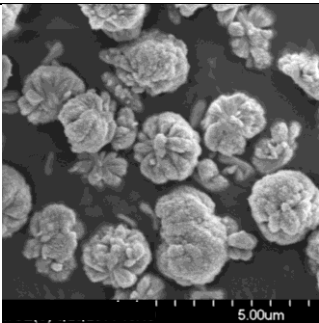
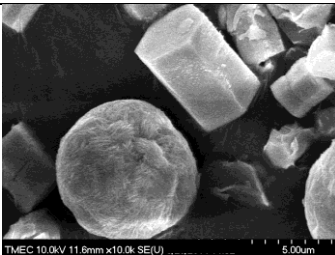
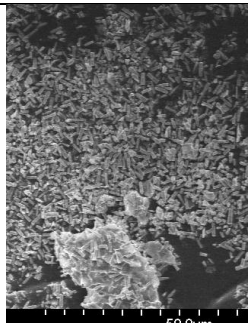
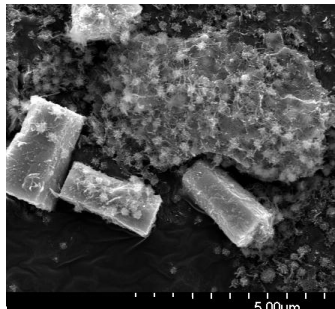
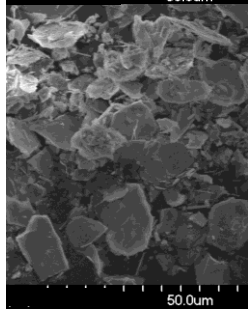
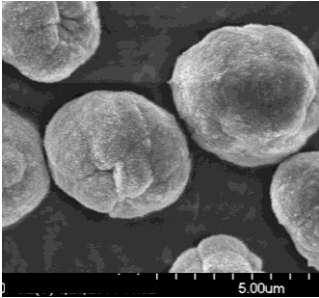
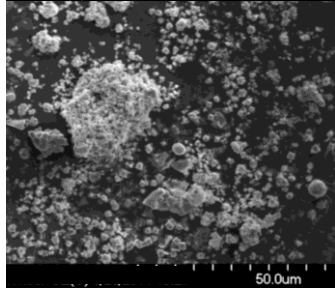
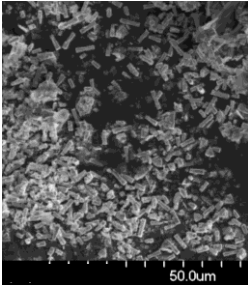
KOH ใน
50%เอ
ทานอล

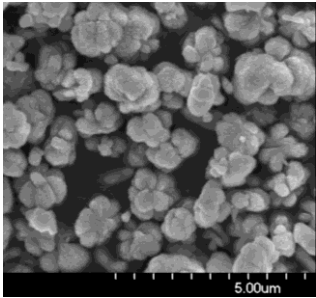
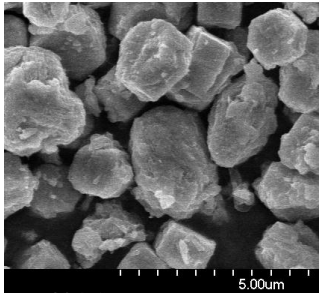
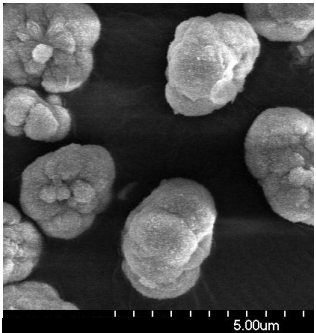
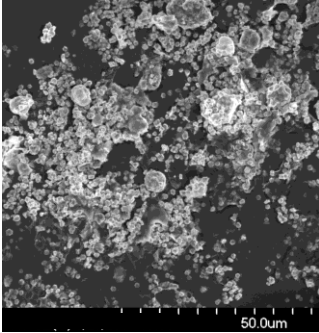
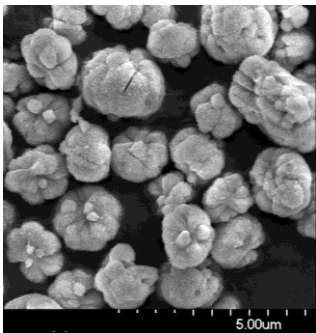
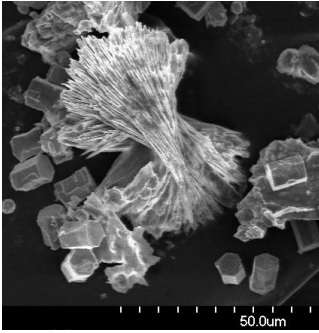
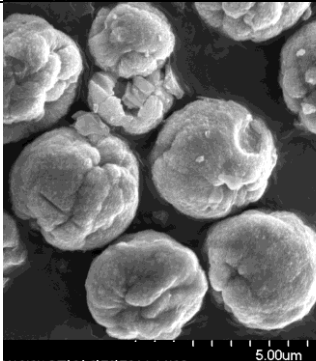
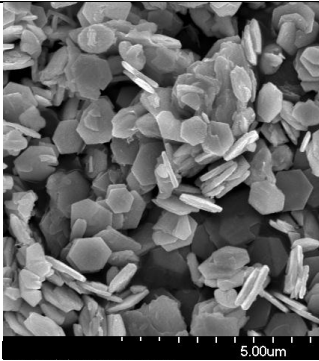


จากแผนภาพแสดงลักษณะของอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะต่างๆ โดยมีการควบคุมการโตของผลึกในทิศและระนาบต่างๆที่แตกต่างกันเทียบกับภาพถ่ายอนุภาคที่ได้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งคาดว่าจะเป็ผลมาจากการควบคุมการโตด้วยความแรงประจุของไอออนไฮดรอกไซด์ โดยที่แต่ละเงื่อนไขจะมีสัดส่วนความเข้มข้นและชนิดของประจุในระบบที่แตกต่างกัน

ทำการแสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่างกันมีผลทำให้ได้อนุภาคที่มีรูปร่างลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งพบว่าเมื่อมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นซิงค์และคอปเปอร์เท่ากัน ผลที่ได้จะพบว่ามีคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่าหรือมีเฉพาะคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งแสดงว่าคอปเปอร์ไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยากับเบสได้ดีกว่าซิงค์ไอออน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสัดส่วนที่ศึกษามีความแตกต่างกันในระดับสิบเท่า ซึ่งอาจทำให้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเกิดแตกต่างกันไป

ตารางที่ 4.8 แสดงภาพรวมของอนุภาคเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น

	0.1:0.1	0.09:0.01	0.099:0.001	
NaOH ในน้ำ				
NaOH ในน้ำ NaCl	-			
NaOH ในน้ำ NaAc				

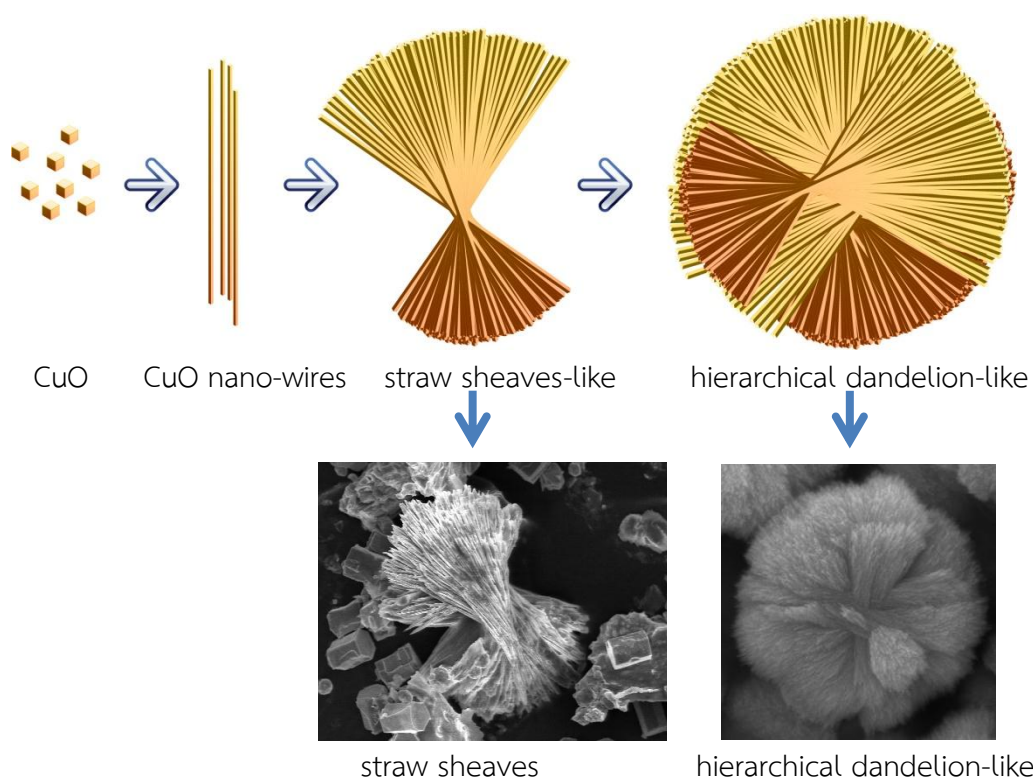
KOH ในน้ำ			-
KOH ใน น้ำ NaAc			
KOH ใน 10% เอทานอล			
KOH ใน 50% เอทานอล			

เปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของไอออนของสารตั้งต้นที่ความเข้มข้นไอออนคอปเปอร์ลดลงที่สัดส่วนต่างๆ ซึ่งพบว่าสัดส่วนความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์มีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในทุกเงื่อนไขในการสังเคราะห์ โดยที่ความเข้มข้นไอออน 0.1:0.1 โมลาร์ พบว่าเกิดเป็นอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ และไม่พบอนุภาคซิงค์ออกไซด์ในทุกสภาวะ และจะพบอนุภาคซิงค์

ออกไซด์ที่ความเข้มข้นไอออนซิงค์ต่อคอปเปอร์ที่ 0.09:0.01 โมลาร์ โดยจะเกิดเป็นอนุภาคของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามผลการสังเคราะห์ในบางเงื่อนไขไม่สามารถวิเคราะห์ได้เนื่องจากสารตัวอย่างดูดความชื้น

กลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ hierarchical dandelion-like

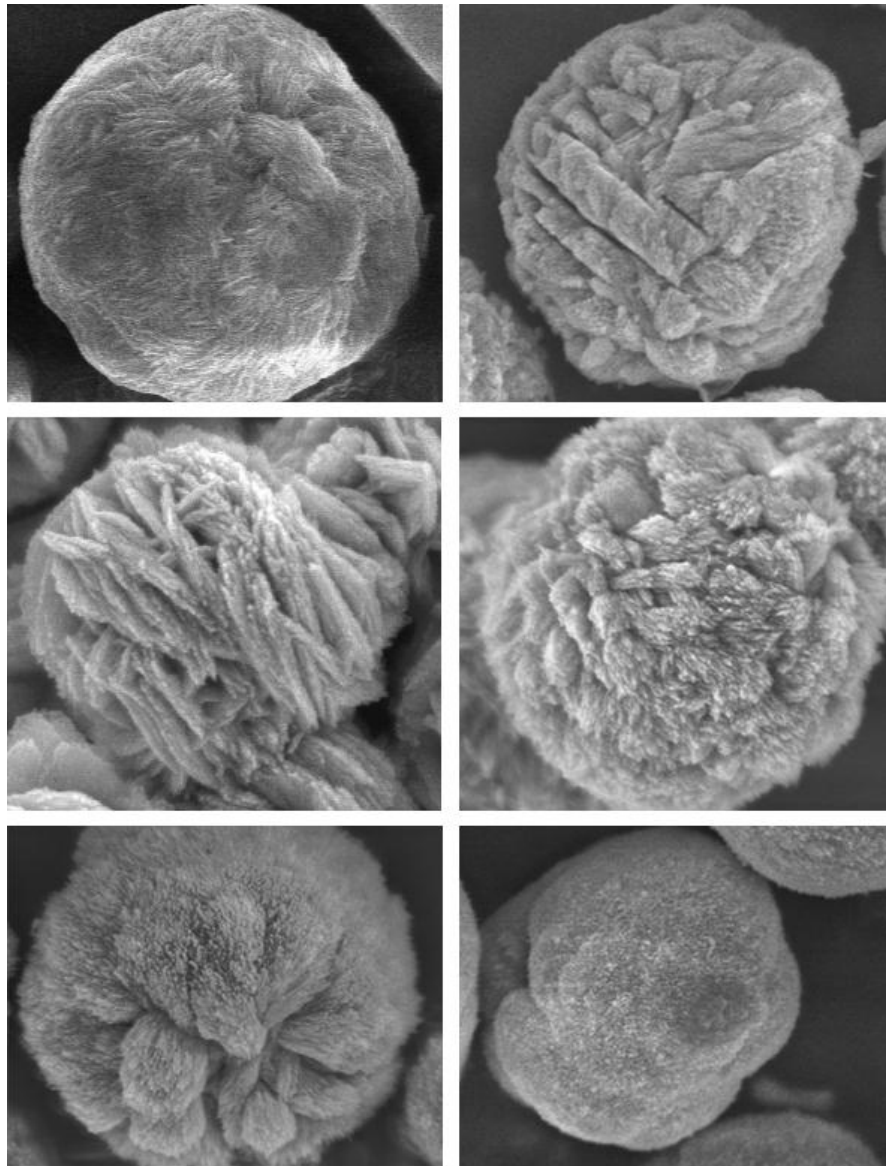
จากหลักฐานที่ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งพบว่าอนุภาคเริ่มต้นของคอปเปอร์ออกไซด์มีลักษณะเป็นนาโนไวร์ และภาพลักษณะของการเริ่มเกาะกลุ่มของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ และจากการทบทวนเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง คณะวิจัยได้เสนอกลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์รูปร่าง hierarchical dandelion-like ดังนี้



ภาพที่ 4.18 เสนอกลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ hierarchical dandelion-like ในงานวิจัยนี้

กลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์รูปร่าง hierarchical dandelion-like ที่เสนอขึ้น โดยที่อนุภาคเริ่มต้นจะเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์เริ่มต้น จากนั้นจะมีการโตของผลึกในทิศทางระนาบเดียวมากที่สุดทำให้มีลักษณะนาโนไวร์ ซึ่งอนุภาคนาโนไวร์จะมีการเกาะกันด้านข้างในลักษณะ straw sheaves-like และหนาขึ้นเรื่อยๆจนเต็มจนกระทั่งมีลักษณะทรงกลม hierarchical dandelion-like

นอกจากนั้นแล้ว กลุ่มอนุภาคทรงกลมของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะเดียวกันคาดว่าน่าจะเกิดจากกลไกเดียวกันคล้ายกัน โดยที่จะแตกต่างจากลักษณะการเกิดอนุภาคนาโนไวร์ที่มีลักษณะไม่เหมือนกัน และการรวมกลุ่มอนุภาคที่ไม่สมบูรณ์แตกต่างกันทำให้มีทรงกลมและผิวของอนุภาคที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.19

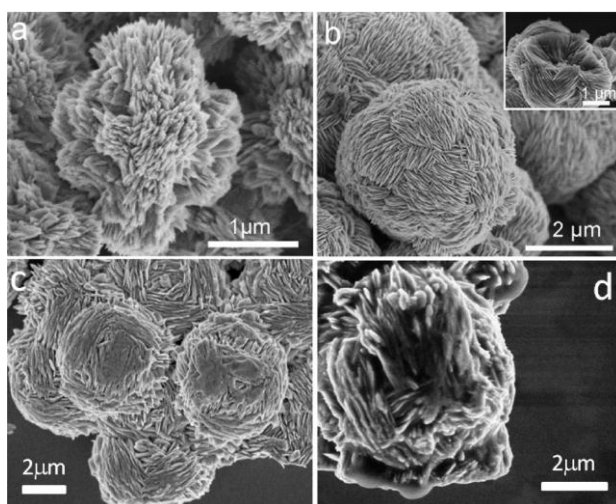


ภาพที่ 4.19 แสดงลักษณะของกลุ่มอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขแตกต่าง

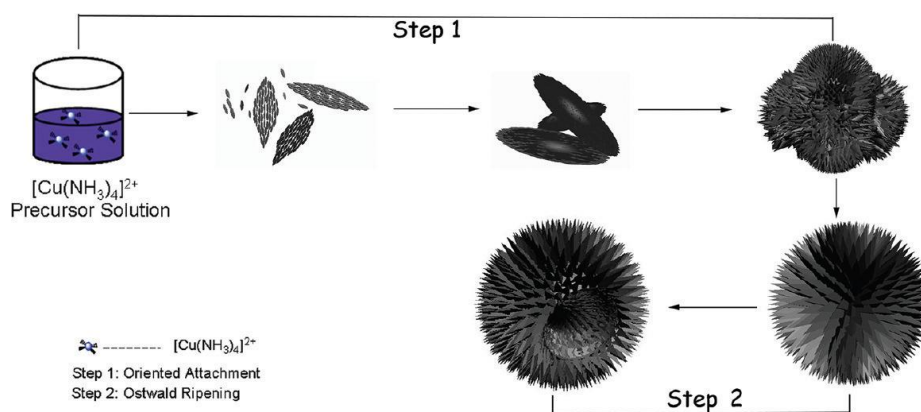
จากลักษณะของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้นี้พบว่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นที่มีความซับซ้อนและต้นทุนสูงกว่า โดยที่มีกลไกในการเกิดอนุภาคที่คล้ายกัน และไม่สามารถ

ควบคุมลักษณะอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอทั้งขนาดและรูปร่างของอนุภาคให้เหมือนกัน ซึ่งแสดงลักษณะผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นเพื่อเปรียบเทียบ ดังนี้

Yao Qin และคณะ สังเคราะห์ [85] Hierarchically Porous CuO Hollow Spheres โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในตัวทำละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และน้ำกลั่น จากนั้นนำไปบ่มที่เวลาต่างกันตั้งแต่ 0.5 ถึง 10 ชั่วโมง

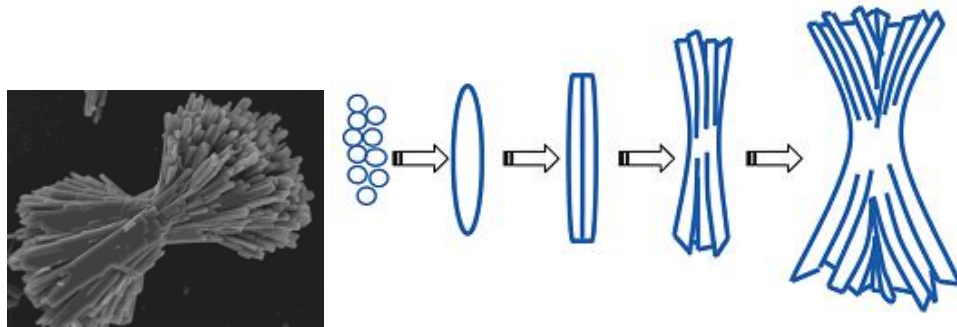


ภาพที่ 4.20 แสดงภาพถ่าย SEM ของ CuO ที่ได้จากการบ่มที่เวลา (a) 0.5 h, (b) 1 h, และ (c, d) 10 h. (d) ในภาพย่อยใน (b) แสดงลักษณะของ crushed CuO spheres ที่ Yao Qin และคณะ สังเคราะห์ได้ [85]



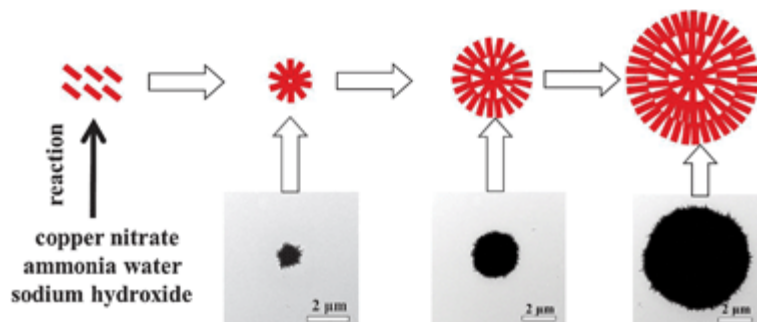
ภาพที่ 4.21 แสดงแผนภาพกลไกการเกิดอนุภาคที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ Hierarchical และโครงสร้างแบบ Pores ของอนุภาค CuO Spheres ของ Yao Qin และคณะ [85]

Yunxuan Zhao และคณะ [86] สังเคราะห์อนุภาค CuO ที่มีโครงสร้างลักษณะ straw sheaves โดยหันระนาบ {110} ออกมาที่ผิว โดยใช้สารตั้งต้นคือ สารละลาย copper sulfate (CuSO_4), sodium hydroxide (NaOH) และ hexamethylenetetramine (HMT) และตามด้วยการใช้เทคนิคไฮโดรเทอมอล โดยได้เสนอกลไกในการเกิดกลุ่มอนุภาคที่คล้ายกันแต่อนุภาคเริ่มต้นมีลักษณะและขนาดที่แตกต่างกันมาก โดยที่อนุภาคเริ่มต้นของ Yunxuan Zhao และคณะ [86] มีรูปร่างที่เป็นลักษณะของแท่ง มีรูปทรงผลึกที่ชัดเจน และมีขนาดที่ใหญ่กว่า

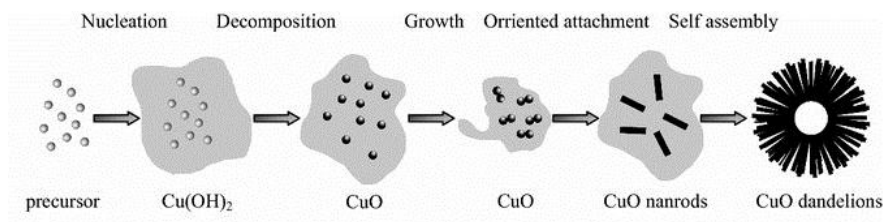


ภาพที่ 4.22 แสดงลักษณะอนุภาค CuO ที่มีโครงสร้างลักษณะ straw sheaves ของ Yunxuan Zhao และคณะ และกลไกในการเกิดอนุภาค [86]

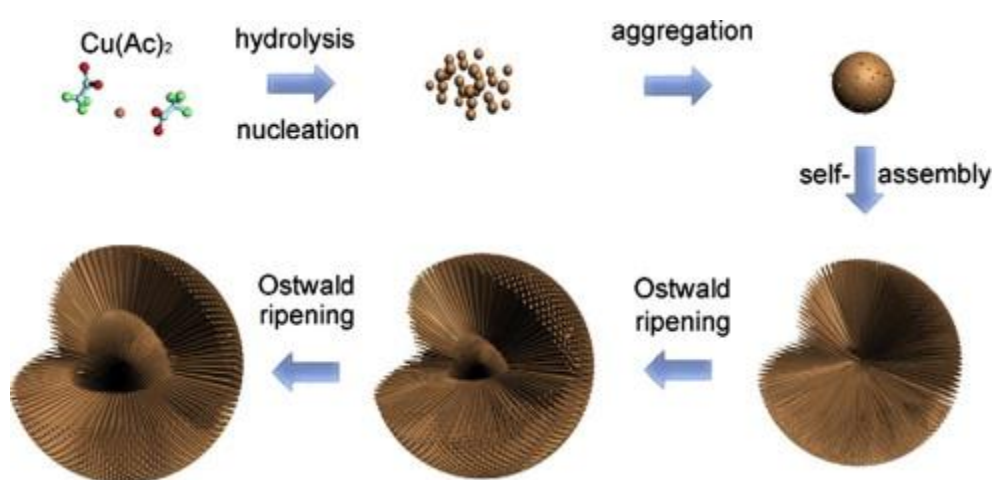
Zailei Zhang และคณะได้รายงานการเตรียมอนุภาค hierarchical dandelion-like CuO microspheres และได้เสนอกลไกการเกิดอนุภากดังแสดงในไดอะแกรม



ภาพที่ 4.23 ไดอะแกรมแสดงกลไกการเกิดอนุภาคของ Zailei Zhang และคณะ [87]

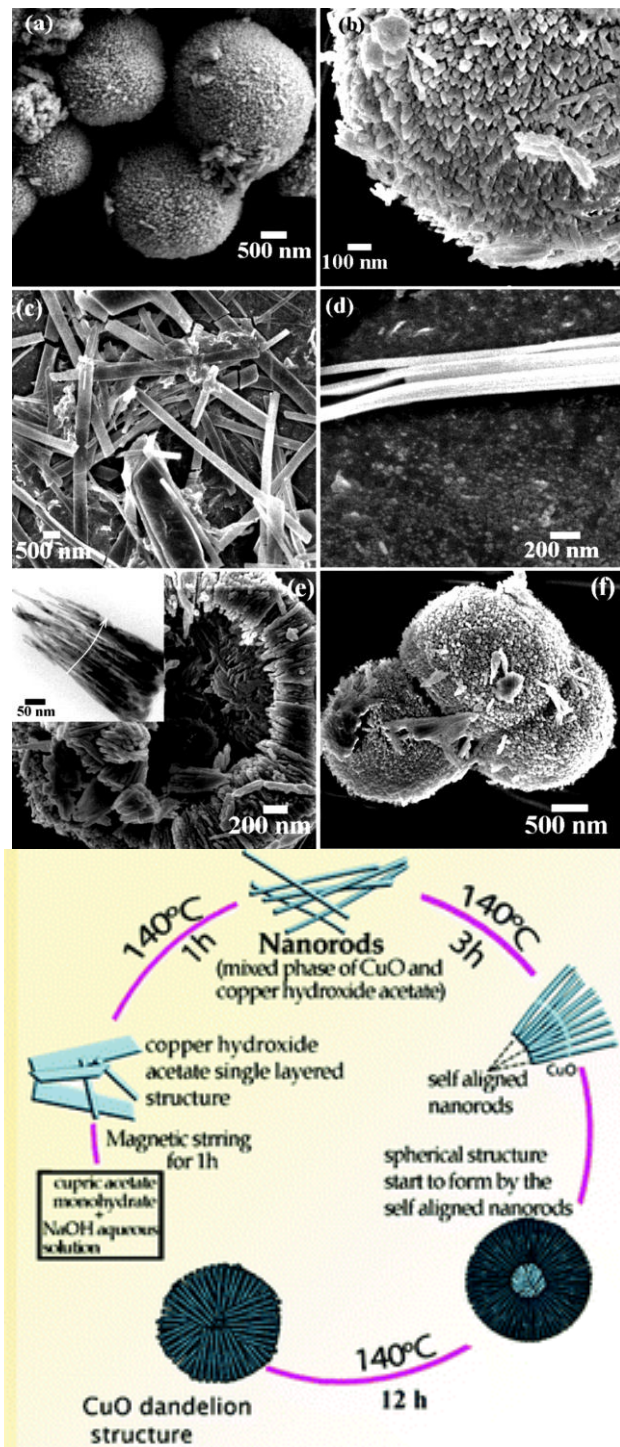


ภาพที่ 4.24 กลไกที่เป็นไปได้ในการเกิดอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ของ Zhiqiang Zhang และคณะ [88]



ภาพที่ 4.25 แสดงแผนผังกลไกในการเกิดอนุภาค CuO แบบ hollow sphere โดย Xiangfeng Guan และคณะ [89]

Sujit Manna และคณะ สังเคราะห์ CuO dandelion ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้สารแม่แบบ [90] ซึ่งมีลักษณะของอนุภาคคล้ายกันแต่อย่างไรก็ตามเทคนิคที่ใช้เป็นเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลซึ่งมีข้อจำกัดในการผลิตเชิงปริมาณ ใช้อุปกรณ์ที่ซับซ้อน และใช้พลังงานในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วม



ภาพที่ 4.26 เปรียบเทียบภาพถ่ายความละเอียดต่ำ (a) และความละเอียดสูงจาก FESEM (b) ของอนุภาค CuO dandelion ที่ Sujit Manna และคณะสังเคราะห์ได้ที่สภาวะ 140 °C for 12 h; โดยทำการศึกษากลไกการเกิดการเกาะรวมอนุภาคด้วยการถ่ายภาพ FESEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มอุณหภูมิที่ 140 °C และเพิ่มระยะเวลาขึ้นตามลำดับ ซึ่งได้เสนอกลไกการเกิดอนุภาคตามแผนภาพด้านขวา (c) และ (d) แสดงลักษณะของอนุภาคเริ่มต้นที่มีลักษณะเป็นผลึก

แท่งนาโน (e) และ (f) แสดงลักษณะการเกาะกันของผลึกแท่งนาโนเป็นกลุ่มอนุภาคทรงกลม CuO dandelion [90]

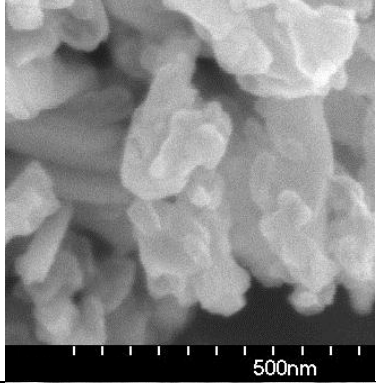
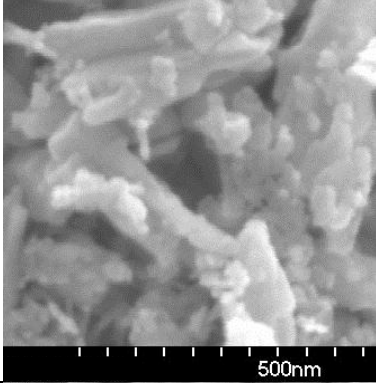
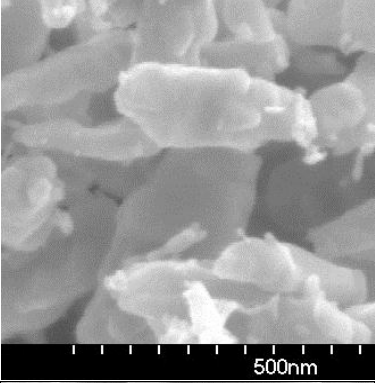
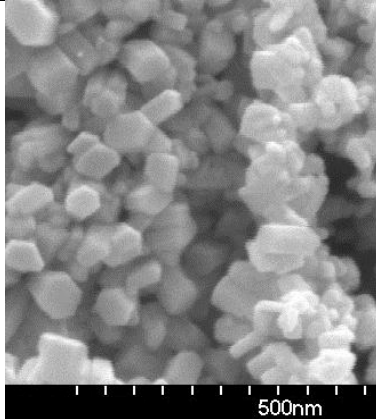
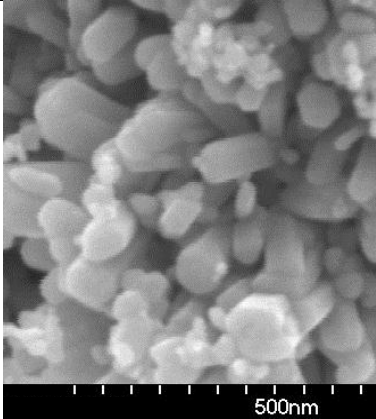
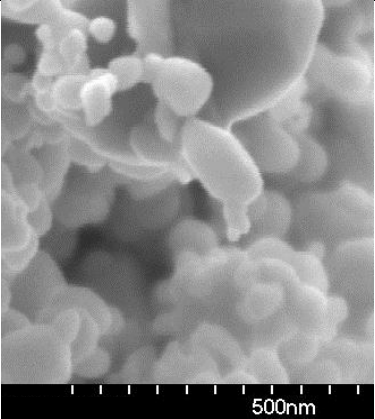
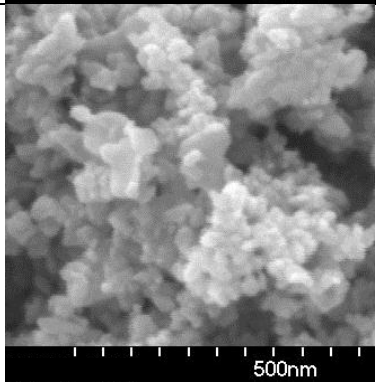
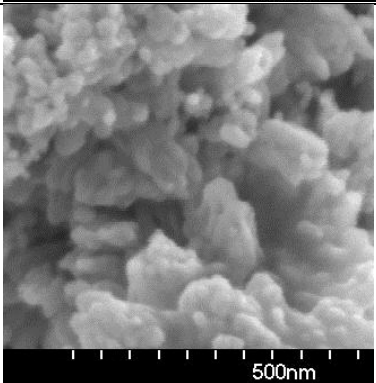
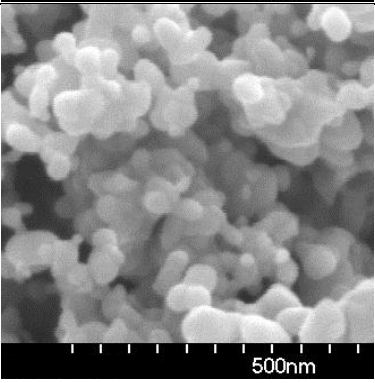
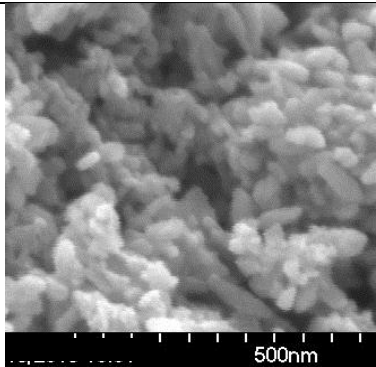
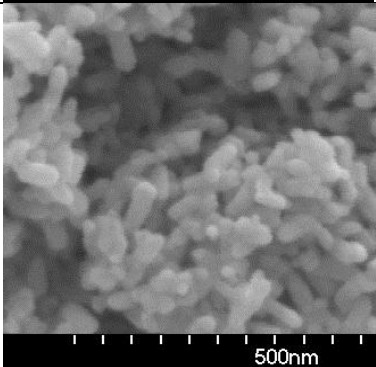
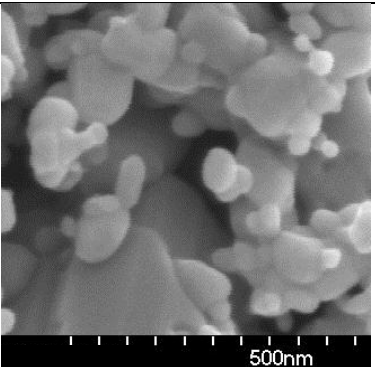
จากข้อมูลแสดงให้เห็นว่าเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนร่วมที่ได้ทำการปรับปรุงสภาพจะศึกษาในงานวิจัยนี้สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาคของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ได้หลายรูปแบบ โดยที่สามารถควบคุมให้เกิดอนุภาครูปแบบต่างๆได้ด้วยการควบคุมตัวแปรต่างๆ ให้เหมาะสม ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่ายและต้นทุนต่ำกว่าเทคนิคอื่น [91-99]

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอกซ์ ซึ่งยืนยันได้ว่าลักษณะของผลึกซิงค์ออกไซด์จะมีลักษณะรูปร่าง Hexagonal ชัดเจน ซึ่งจะมีรูปร่างต่างๆ ตามระนาบการโตของผลึก และอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์จะมีลักษณะเป็นเส้นนาโนไวร์ ซึ่งเกาะกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ในลักษณะต่างๆ โดยแสดงรายละเอียดผลการวิเคราะห์ บริเวณที่ทำการวัดการกระเจิงรังสีเอกซ์และสเปกตรัมที่ตรวจวัดได้ ของตัวอย่าง ในภาคผนวก

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชัน

ตารางที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชันที่เงื่อนไขต่างๆ

Zn:Cu	As syn	400	600
100-0.1			
100-1			
100-10			
1-1			

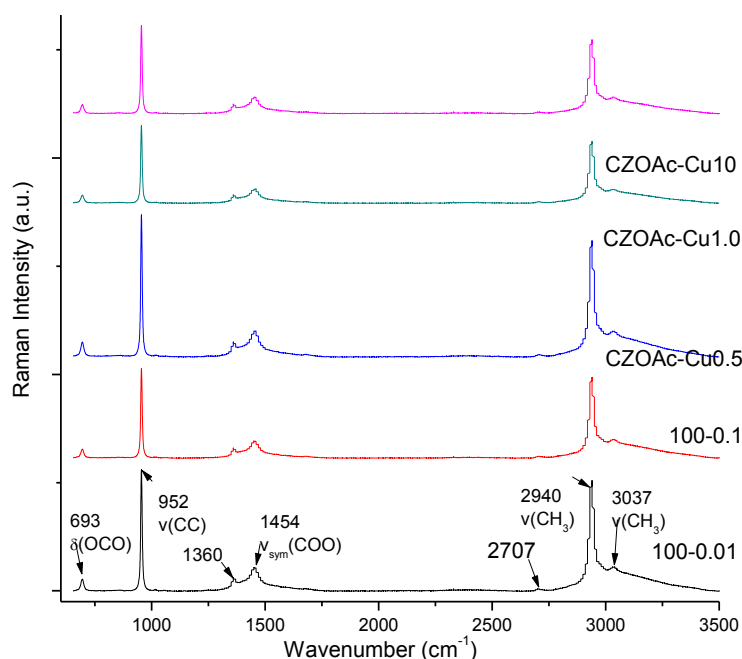
ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชันพบว่าสามารถเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดที่ต่ำกว่า 50 นาโนเมตร มีความสม่ำเสมอของลักษณะและขนาดอนุภาคสูง จากผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อใช้สัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้น โดยที่มีคอปเปอร์ 0.1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงแท่งนาโน ขนาดกว้างประมาณ 50 นาโนเมตร และยาวประมาณ 150 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น เป็น 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงตามลำดับ โดยที่ 1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะผลึกรูปร่าง hexagonal ที่ชัด และมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 50 ถึง 75 นาโนเมตร และที่ความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 10 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้มีขนาดประมาณ 25 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ของสารตั้งต้นที่ใช้เท่ากับหนึ่งต่อหนึ่ง พบว่าอนุภาคมีลักษณะทรงกระบอกยาวขึ้นอยู่ในช่วง 50 ถึง 100 นาโนเมตร มีความหนาประมาณ 25 นาโนเมตร ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 0.1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคจะมีขนาดที่โตขึ้นและโตขึ้นอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส โดยจะมีความกว้างประมาณ 100 ถึง 200 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วง 250 ถึง 500 นาโนเมตร ตัวอย่างอนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 1.0 เปอร์เซ็นต์ ผลของการแคลไซน์อนุภาคที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อนุภาคจะโตขึ้นในทิศของระนาบ 001 ในขณะที่ที่อุณหภูมิแคลไซน์อนุภาคที่ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคจะโตในทุกระนาบรวมทั้งโตในทิศของระนาบ 111 และ 110 ทำให้มีลักษณะ โตไปด้านข้าง ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ของอนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 10 เปอร์เซ็นต์ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดโตขึ้น มีขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร อนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นหนึ่งต่อหนึ่ง เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อนุภาคจะมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงผลึกทางเรขาคณิตมากขึ้น โดยที่ขนาดไม่เปลี่ยนแปลงมากชัดเจน เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคจะเกิดการหลอมรวมกันในระนาบ 111 และ 110 เป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งจะสังเกตเห็นอนุภาคสองขนาดคือ ขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร และ 500 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์

ผลจากการวิเคราะห์ตัวอย่างอนุภาคที่ได้จากเทคนิคโซลิตสเตทรีแอคชัน สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคที่ได้มีส่วนประกอบทั้งคอปเปอร์และซิงค์และออกซิเจน โดยที่จะปรากฏสเปกตรัมของทั้งคอปเปอร์และซิงค์และออกซิเจน แสดงกราฟสเปกตรัมของสัญญาณที่ตรวจวัดได้และบริเวณที่ทำการตรวจวัดในภาคผนวก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน

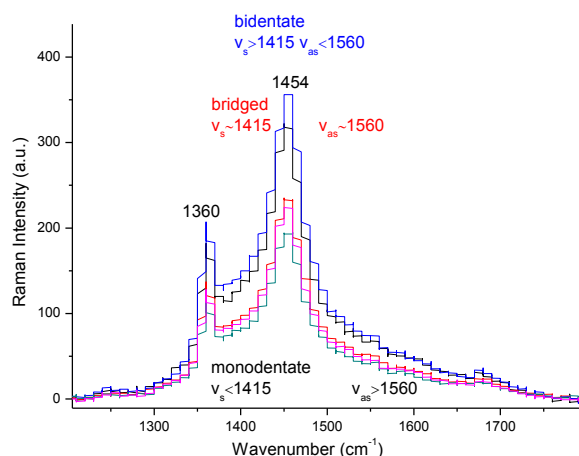
ทำการวิเคราะห์ผลของสารตั้งต้นเกลีอะซีเตทที่เตรียมได้ ที่สัดส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่างๆด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน สัญญาณในช่วง $680 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$ เป็นสัญญาณที่ให้ข้อมูลของเกลีอะซีเตทที่สังเคราะห์ได้ โดยพบว่าสัญญาณของเกลีอะซีเตทที่ได้มีความเข้มสัญญาณสูงแสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมขึ้นเกิดเป็นสารประกอบเกลีอะซีเตทได้สำเร็จ



ภาพที่ 4.27 กราฟรูปแบบการกระเจิงแบบรามานของสารประกอบเกลีอะซีเตทที่เตรียมได้

พิกัดสัญญาณที่ 693 และ 950 cm^{-1} แสดงถึงโหมดการสั่นของพันธะ O-C-O แบบ bending ของเกลีอะซีเตท และโหมดการสั่นของพันธะ C-C stretching แบบสมมาตร ของไอออนอะซีเตทตามลำดับ ซึ่งเป็นหลักฐานของลักษณะของการเกิดเป็นเกลีอะซีเตท

สัญญาณที่แสดงอัตลักษณ์ของสารประกอบเกลีอะซีเตทเพิ่มเติมคือ โหมดการสั่นแบบ rocking vibration ของ H-C-H coordinated acetate deformation ที่พิกัดในช่วง 1360 cm^{-1} โหมดการสั่นของ C=O stretching vibrations ในช่วง $1200 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการตกคาบของซิลิกเกิดเป็นเกลีอะซีเตท ซึ่งพันธะ C=O และ C-O จะมีพันธะเป็นแบบ $\text{C}=\text{O}$ โดยมีอันดับพันธะเท่ากับ 1.5 (1.5 bonds order) ซึ่งจะสั่นแบบ in-phase และ out-of-phase เกิดจากโหมดการสั่นแบบ symmetric stretch vibration mode ($\nu_s(\text{COO}^-)$) และ antisymmetric stretching vibration mode ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$)



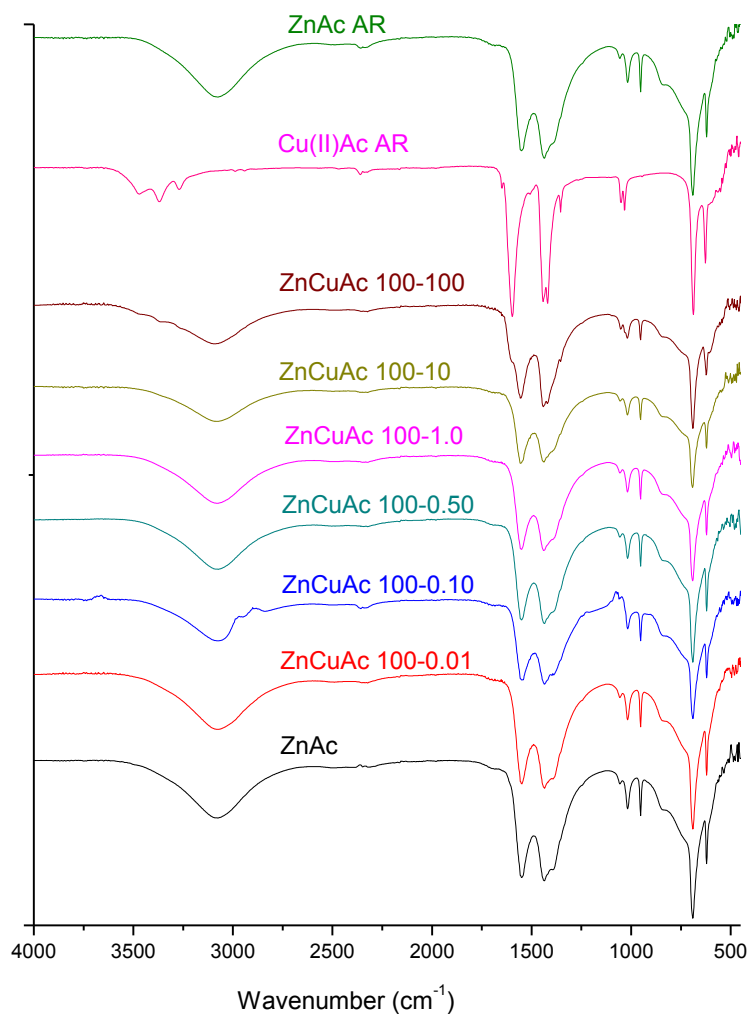
ภาพที่ 4.28 กราฟขยายรูปแบบการกระเจิงแบบรามานโมเมนต์สัญญาณของอะซีเตทของสารประกอบ
เกลืออะซีเตทที่เตรียมได้

แบนที่ประกอบกันของโหมดการสั่นแบบ stretching ของพันธะ C=O โดยทั่วไปสามารถใช้ในการ
คำนวณลักษณะของโคออดิเนชันของลิแกนด์อะซีเตทกับไอออนโลหะ โดยการคำนวณหาค่าผลต่าง
ของ ν_s and ν_{as} ของ C=O โดยที่ค่า $\nu_s > 1415$ และ $\nu_{as} < 1560$ จะเป็นลักษณะของ bidentate
acetate ligand ที่ค่าประมาณ ν_s 1415 และ ν_{as} ประมาณ 1560 เป็นลักษณะของ bridged
acetate ligand ที่ ν_s ประมาณ 1415 และ ν_{as} ประมาณ 1560 เป็นลักษณะของลิแกนด์แบบ
bridged acetate ที่ค่า $\nu_s < 1415$ และ $\nu_{as} > 1560$ เป็นลักษณะของ monodentate acetate
ligand ดังแสดงในกราฟเปรียบเทียบกับรูปแบบการกระเจิงแบบรามานของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

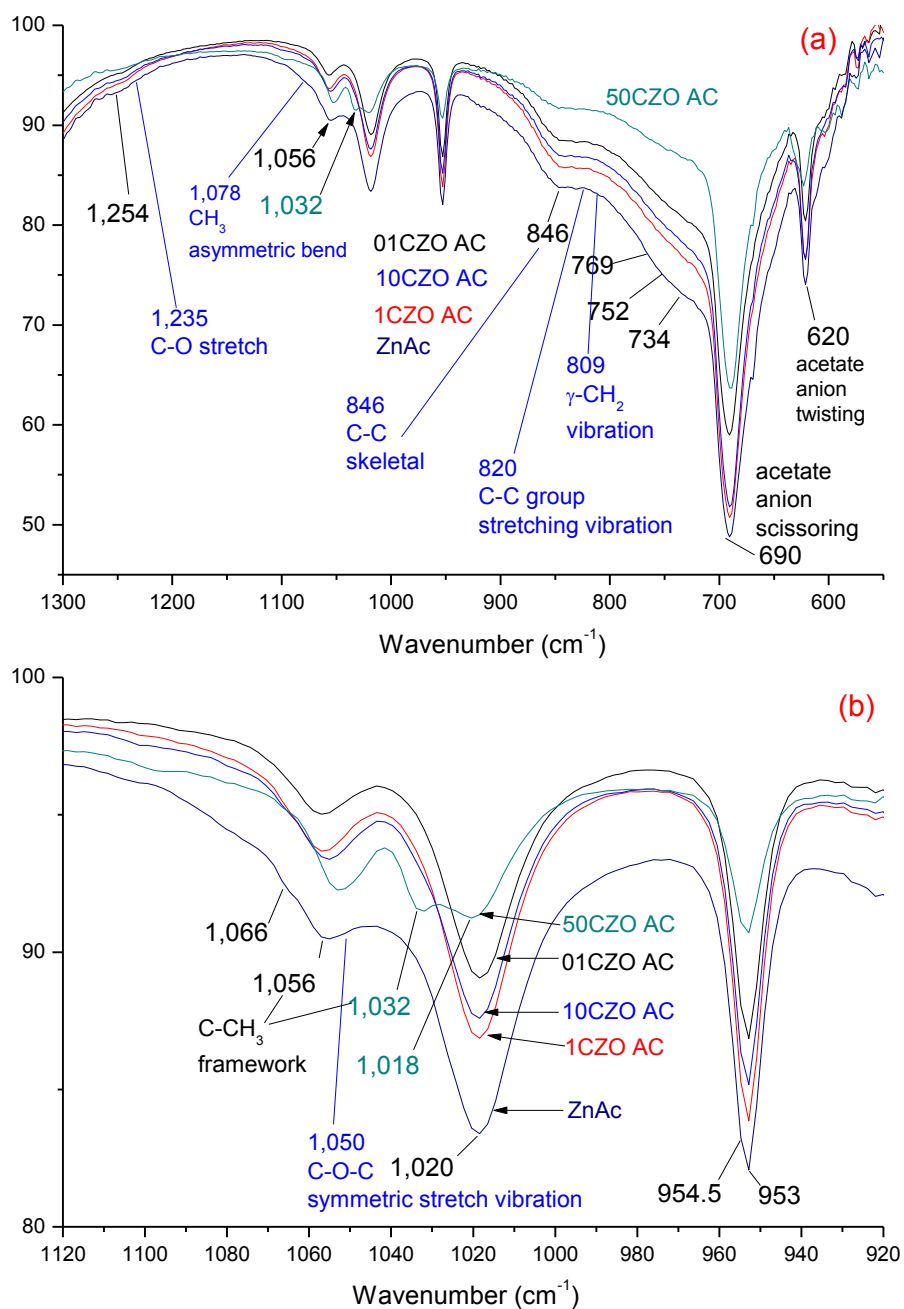
นอกจากนั้นแล้วพีกสัญญาณที่ 2940, และ 3037 cm^{-1} ซึ่งมีลักษณะสัญญาณที่ชัดและพีกแหลม
เป็นของโหมดการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของพันธะขอบ C-H stretching ที่อยู่ในหมู่เมทิล

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ทำการวิเคราะห์ผลของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่เตรียมได้ ที่สัดส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่างๆด้วยด้วยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ซึ่งจะให้ข้อมูลของหมู่ CH_3COO หมู่ OH ของสารประกอบเกลือที่เตรียม และลักษณะการดูดซับไอน้ำที่ผิวของอนุภาค



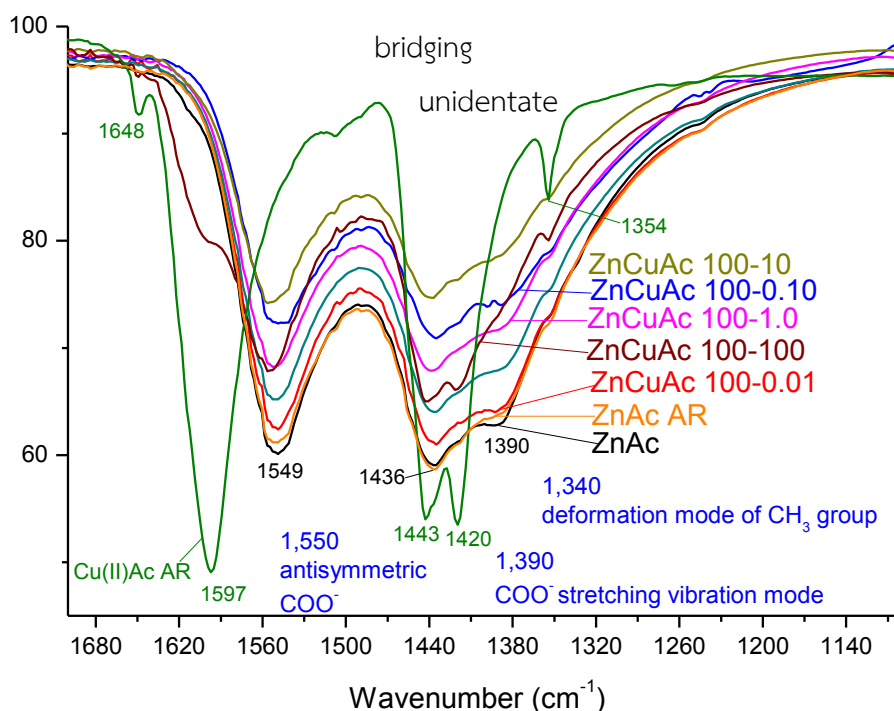
ภาพที่ 4.29 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่สังเคราะห์ได้และสารมาตรฐานซิงค์อะซีเตท คอปเปอร์อะซีเตทแลปเกรด



ภาพที่ 4.30 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น
เกลืออะซิเตทที่สังเคราะห์ได้ (a) ที่เลขคลื่น 550 ถึง 1,300 และ (b) แสดงขยายในช่วง 920
ถึง 1,120

กำหนดให้ ZnAc คือ เกลือซิงค์อะซิเตทที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่สัดส่วนซิงค์ร้อยละ
เปอร์เซ็นต์ 01CZOAC 1CZOAC 10CZOAC และ 50CZOAC คือเกลือซิงค์คอปเปอร์อะซิเตทที่
สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่สัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์ร้อยละ 0.1 1.0 10 และ 50 ตามลำดับ

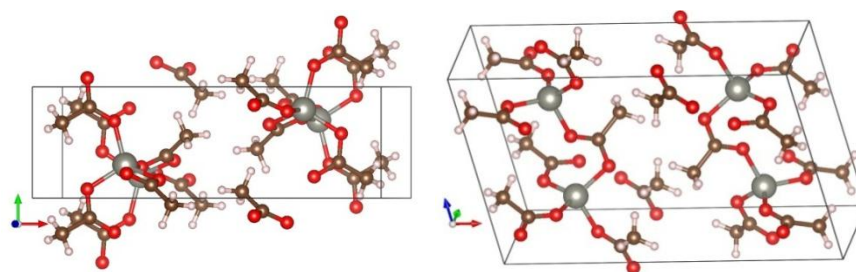
สัญญาณการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1,235 คือโหมดการสั่น C-O stretch 1,078 คือโหมดการสั่น CH₃ asymmetric bend 1,050 คือโหมดการสั่นแบบ stretching ของหมู่ C-O-C 846 คือโหมดการสั่นของโครงสร้างของ C-C 820 คือโหมดการสั่น stretching ของหมู่ C-C และโหมดการสั่นของ CH₂ ที่เลขคลื่น 809 ทั้งหมดเป็นลักษณะของกรดโพธิ์โอนิกโดยเป็นรูปแบบของอะซีติก โดยที่เลขคลื่นช่วง 620 คือโหมดของ acetate anion twisting 690 คือโหมดของ acetate anion scissoring ที่ประมาณ 1,032 – 4 และ 1,051 เป็นโหมดการสั่นของ C-CH₃ framework [100-105]



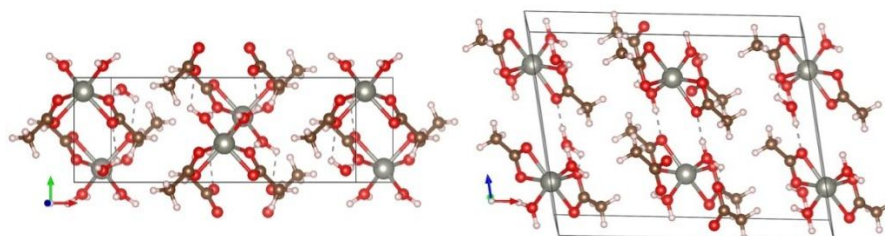
ภาพที่ 4.31 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น
เกลืออะซีเตตที่สังเคราะห์ได้ที่เลขคลื่น 1,100 ถึง 1,700

ที่เลขคลื่น 1,550 เป็นการดูดกลืนของ COO⁻ โหมดการสั่น antisymmetric เลขคลื่น 1,390 คือการดูดกลืนของ COO⁻ โหมดการสั่น symmetric stretching โดยแรงพันธะของหมู่ carboxyl ในเกลือโลหะโดยทั่วไปจะเกิดโคออดิเนตโดยการให้แคพไอออน โหมดการสั่นของหมู่คาบอซิลจึงสัมพันธ์กับชนิดของการเกิดโคออดิเนชัน สำหรับอะซีเตตแอนไอออนกับแคพไอออน เช่น ซิงค์ แคพไอออนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับคือ unidentate > bridging > bidentate [106-110] จากค่าการดูดกลืนโหมดการสั่น symmetric stretching ของ COO⁻ พบว่ามีสองค่าที่ชัดเจนคือ 1,390 และ 1,438 ซึ่งค่าเลขคลื่นการดูดกลืนที่ 1,390 ความแตกต่างของ COO⁻ ทั้งสองโหมดมีความแตกต่างถึง 160 cm⁻¹ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า COO⁻ ของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตตที่เตรียมได้เป็น unidentate หรือ monodentate COO⁻ และแสดงพีคการดูดกลืนของ COO⁻ โหมดการสั่น

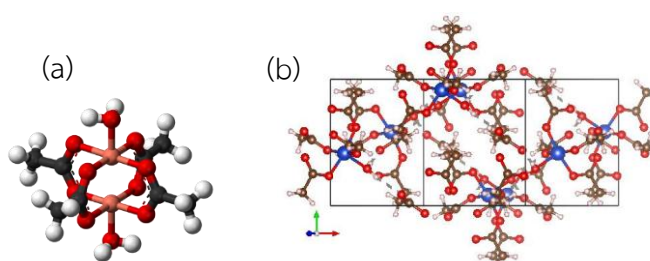
symmetric stretching ที่ 1,438 ซึ่งค่าเลขคลื่นการดูดกลืนแตกต่างจากของ COO^- โหมดการสั่น antisymmetric มีความแตกต่างประมาณ 112 cm^{-1} มีความเป็นไปได้ว่าเกิดเป็นเกลืออะซีเตตแบบ bridging-type จากลักษณะพีคที่ได้จะพบว่ามีลักษณะกว้างของทั้งสองโหมดการสั่นแสดงให้เห็นว่าเกลืออะซีเตตที่ได้จะมีลักษณะผสมกันทั้งโคออดิเนชันแบบ unidentate และ bridging โดยที่ซิงค์อะซีเตต (ZnAC) จะมีสัดส่วนของทั้งสองจากพีคการดูดกลืนใกล้เคียงกันและ unidentate จะมีสัดส่วนลดลงเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์เพิ่มขึ้นและลดลงน้อยที่สุดที่สัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่ง (50CZO AC) ซึ่งอาจเป็นผลจากคอปเปอร์ทำให้เกิดโคออดิเนชันแบบ bridging ได้ดีกว่า หรือผลของจำนวนคอปเปอร์อะซีเตตที่เกิดโคออดิเนชันแบบ bridging มีสัดส่วนมากขึ้น



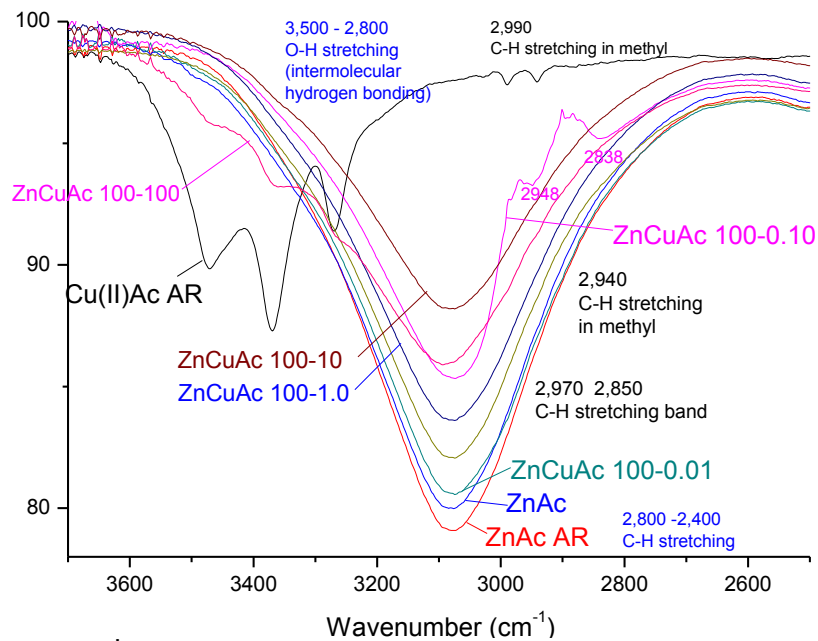
ภาพที่ 4.32 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตตโคออดิเนชันชนิด unidentate หรือ monodentate



ภาพที่ 4.33 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตตโคออดิเนชันแบบ bridging



ภาพที่ 4.34 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของ copper(II) acetate (a) และ Hoganite (b) ที่มีโคออดิเนชันแบบ bridging และ unidentate ตามลำดับ



ภาพที่ 4.35 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้น
เกลืออะซีเตตที่สังเคราะห์ได้ที่เลขคลื่น 2,500 ถึง 3,500

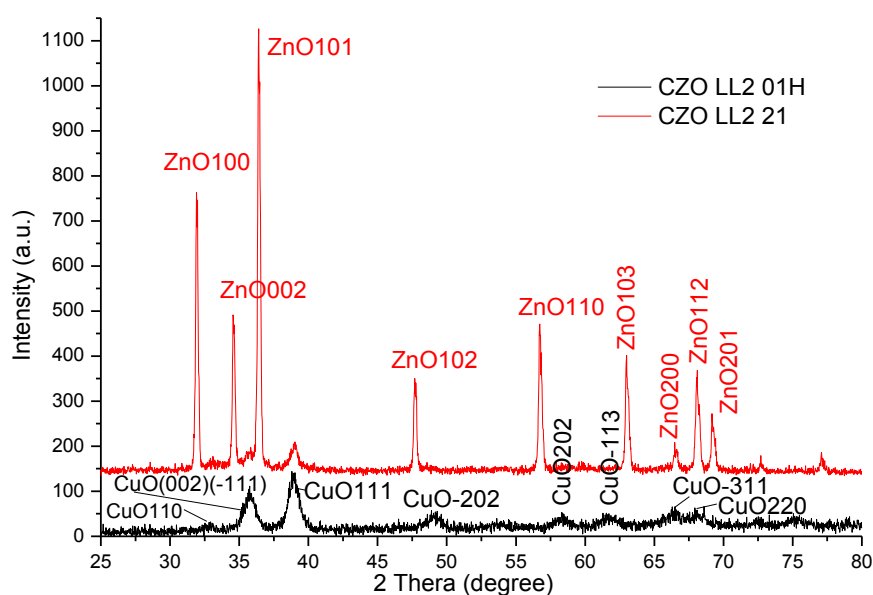
ในช่วงเลขคลื่นประมาณ 3,500 ถึง 2,800 เป็นโหมดการสั่นของ O-H stretching (intermolecular hydrogen bonding) ที่อยู่ในสารตั้งต้นเกลืออะซีเตตที่สังเคราะห์ได้รวมทั้งความชื้นที่ดูดซับที่ผิวของอนุภาค 3,350 คือโหมดการสั่นของ O-H stretching ของน้ำ แบนที่ 2,970 ถึง 2,850 พีก 2,990 และ 2,420 คือโหมดการสั่นของ C-H stretching ของหมู่เมทิล

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้โดยทำการทดสอบเอกลักษณ์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งแบ่งเป็นสองส่วนคือผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลของภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ไม่เกิดลักษณะของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกันแยกจากกันที่ทุกสัดส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งพบว่ามีลักษณะอนุภาคที่มีลักษณะเดียวกันทั้งหมด จึงได้นำอนุภาคที่ได้มาศึกษา local structure ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอน ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อของผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

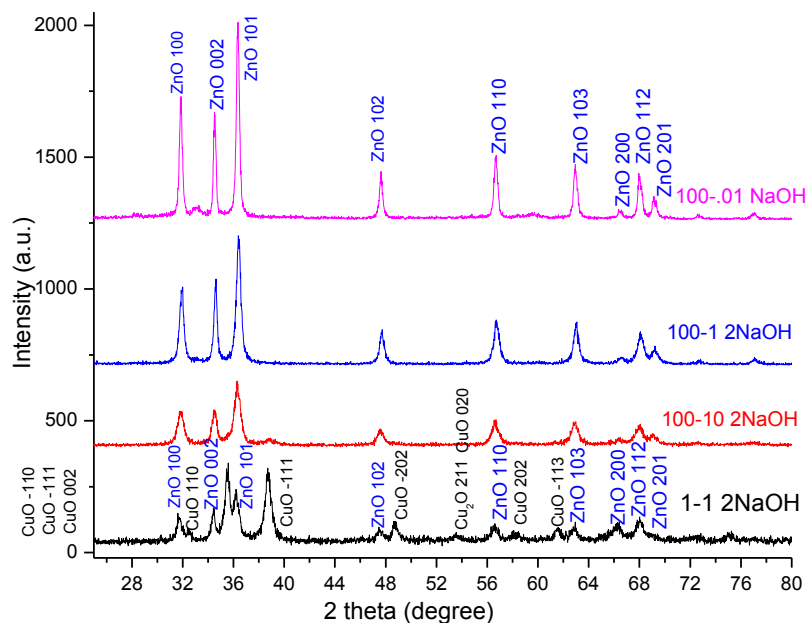
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมเปรียบเทียบกับที่สัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ 99 ต่อ 1 เปอร์เซ็นต์ กราฟสีแดงเส้นบน และสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์หนึ่งต่อหนึ่ง กราฟสีดำเส้นล่าง พบว่ามีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์รวมกัน โดยพิกัดตำแหน่ง 2θ ประมาณ 31.9° 34.5° 36.5° 47.7° 56.7° 63° 66.5° 68° และ 69.2° เป็นของระนาบของผลึกซิงค์ออกไซด์ 100 002 101 102 110 103 200 112 และ 201 ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมมีโครงสร้างผลึกแบบ zincite ซึ่งมีโครงสร้างลักษณะผลึกเป็น hexagonal ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [111-120]



ภาพที่ 4.36 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ที่เงื่อนไขสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์หนึ่งต่อหนึ่ง กราฟสีดำเส้นล่าง เกิดพิกัดตำแหน่ง 2θ ประมาณ 35.7° 38.9° 49.2° 58.5° และ 62° ซึ่งเป็นพิกัดของระนาบคอปเปอร์ออกไซด์ -111 111 -202 202 และ -113 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะรูปแบบอนุภาคที่ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จากรูปแบบ

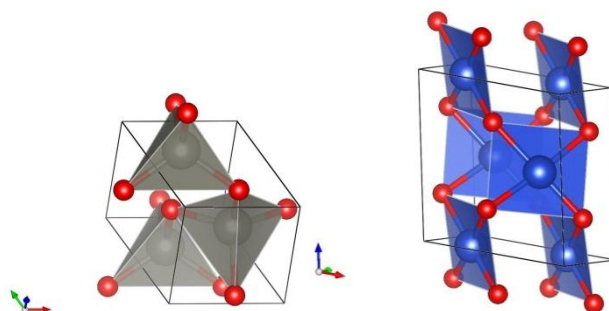
การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นคอปเปอร์และซิงค์ต่างกันจะพบว่าทำให้สัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้ในของผสมต่างกันตามสัดส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยพิจารณาจากสัดส่วนความสูงพีคของผลึกทั้งสอง ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเช่นกัน โดยอนุภาคผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล และคอปเปอร์นาโนไวร์ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าการเกิดซิงค์ออกไซด์ ซึ่งพิจารณาจากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และภาพถ่ายที่เงื่อนไขของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์หนึ่งต่อหนึ่ง จะพบว่าจะมีเฉพาะคอปเปอร์ออกไซด์ในสารตัวอย่าง



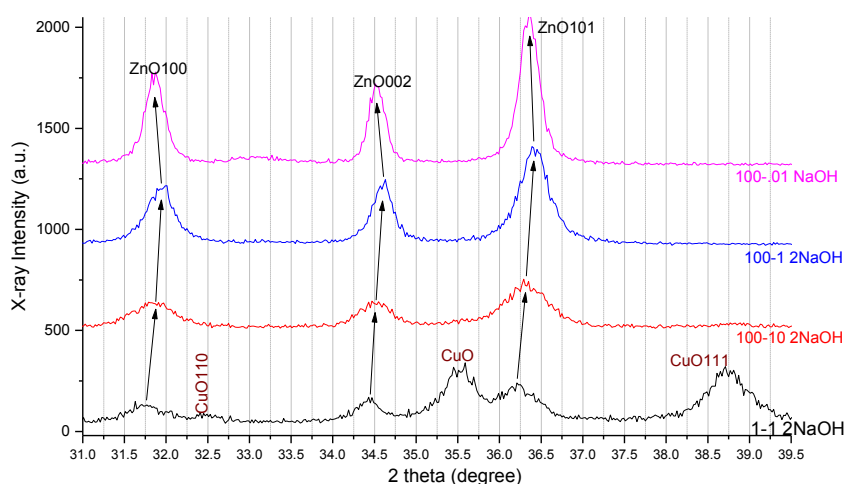
ภาพที่ 4.37 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง โดยดูจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้จะมีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์แปรผันมีแนวโน้มเป็นไปตามความเข้มข้นของสัดส่วนซิงค์และคอปเปอร์ในสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์มากขึ้น โดยพิจารณากราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากบนลงล่างจะพบว่ามีพีคของซิงค์ออกไซด์เป็นหลักและจะพบว่ามีค่าความสูงของพีคซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อมีสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ลดลงตามลำดับ โดยความเข้มข้น

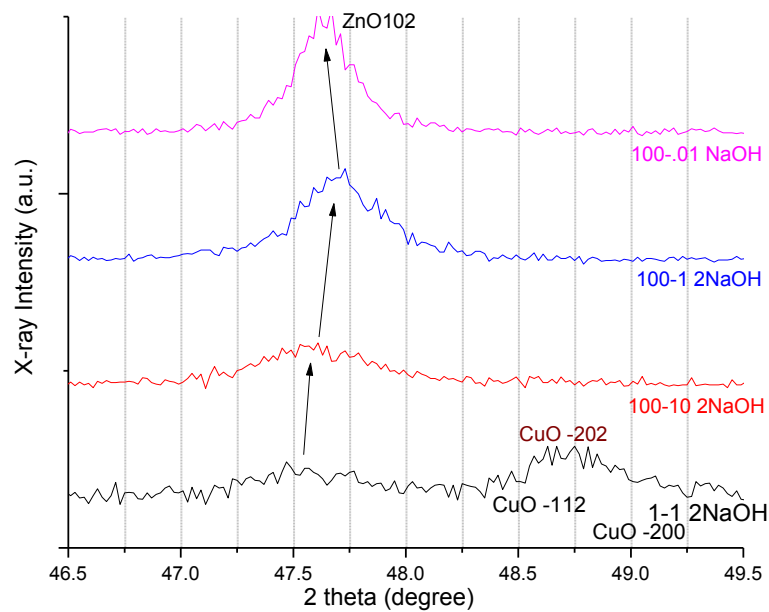
ของซิงค์คอปเปอร์ตั้งต้นจากบนลงล่างคือ 99.9 : 0.1, 99 : 1, 90 : 10, และ 1 : 1 ตามลำดับ พีคที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 31.9° 34.5° 36.5° 47.7° 56.7° 63° 66.5° 68° และ 69.2° เป็นของระนาบของผลึกซิงค์ออกไซด์ 100 002 101 102 110 103 200 112 และ 201 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยทั้งสองเทคนิคเป็นแบบ hexagonal zincite เหมือนกัน พีคที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 35.7° 38.9° 49.2° 58.5° และ 62° ซึ่งเป็นพีคของระนาบคอปเปอร์ออกไซด์ -111 111 -202 202 และ -113 ตามลำดับ ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างจากลักษณะของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอน โดยจากลักษณะรูปแบบความสูงพีคที่ได้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มีลักษณะโตในทุกระนาบผลึกใกล้เคียงกัน และมีขนาดผลึกเล็ก เนื่องจากพีคที่ได้มีลักษณะกว้าง ซึ่งขนาดและรูปร่างอนุภาครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้ผลสอดคล้องกับผลของภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยอนุภาคที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงทรงกลม และมีขนาดเล็ก



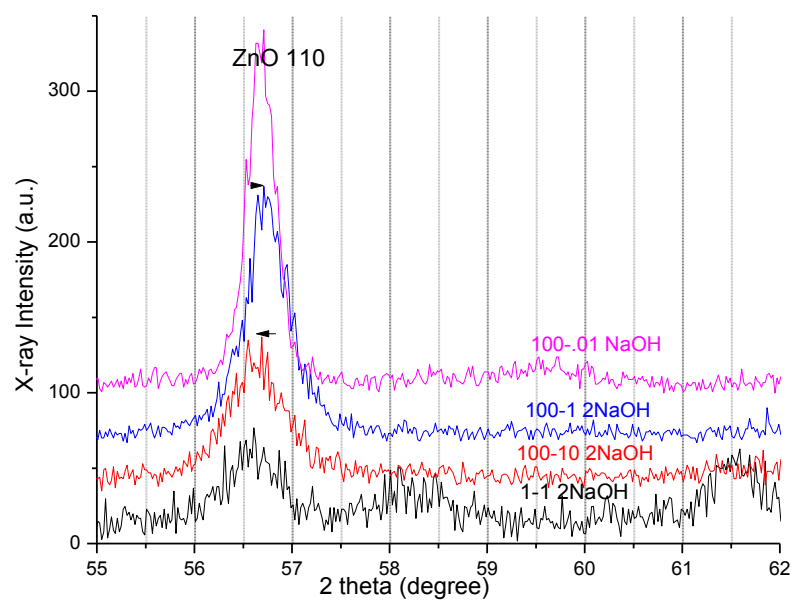
ภาพที่ 4.38 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และคอปเปอร์ออกไซด์



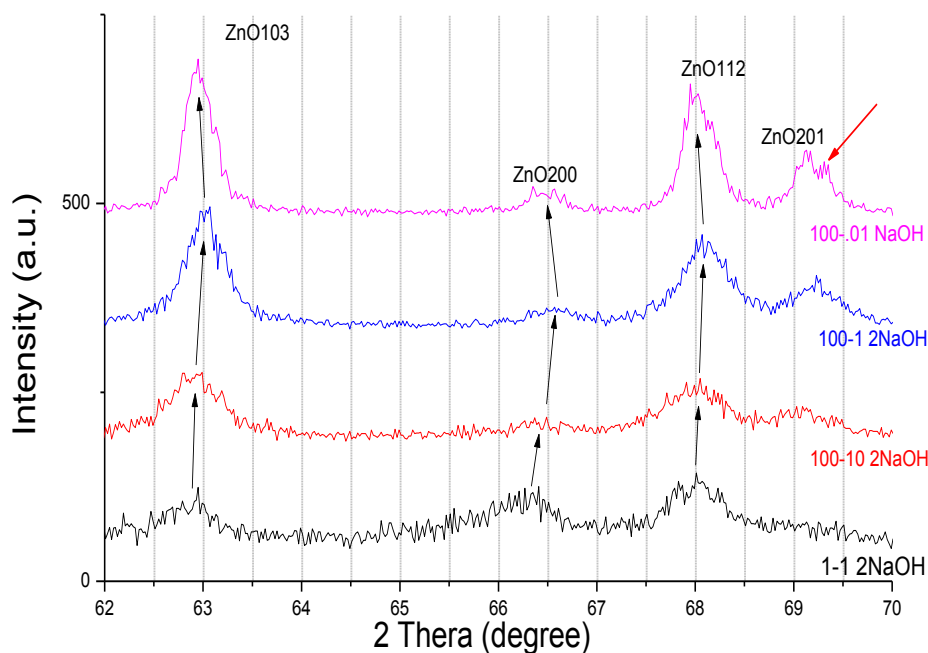
ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 31 ถึง 40 องศา



ภาพที่ 4.40 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่สัณฐานของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 45 ถึง 50 องศา



ภาพที่ 4.41 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่สัณฐานของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 55 ถึง 62 องศา



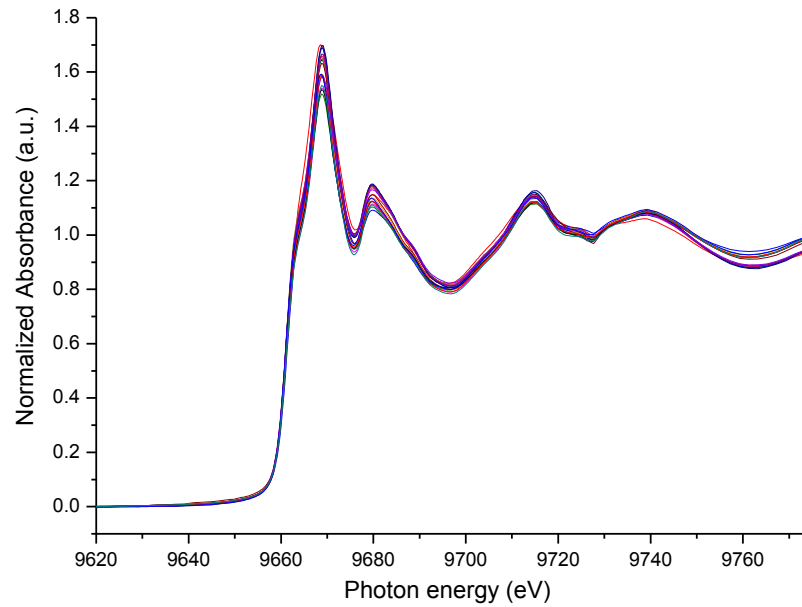
ภาพที่ 4.42 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 62 ถึง 70 องศา

เมื่อทำการขยายเปรียบเทียบพีคในช่วงองศาต่างๆ จะพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขคอปเปอร์หนึ่งเปอร์เซ็นต์พีคของระนาบของซิงค์ออกไซด์เลื่อนไปในทิศของมุมมากขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดการเข้ามาแทนที่ของคอปเปอร์แทนซิงค์ในผลึก โดยที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นคอปเปอร์มากขึ้น พีคระนาบของซิงค์ออกไซด์กลับมาตำแหน่งเดิม ซึ่งเกิดจากการที่คอปเปอร์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นจึงเกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ออกไซด์แยกออกมา ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้พบว่าสามารถที่จะทำให้ได้ของผสมที่มีสัดส่วนของทั้งซิงค์และคอปเปอร์ได้ตามต้องการซึ่งเป็นจุดเด่นอีกจุดหนึ่ง [121-123]

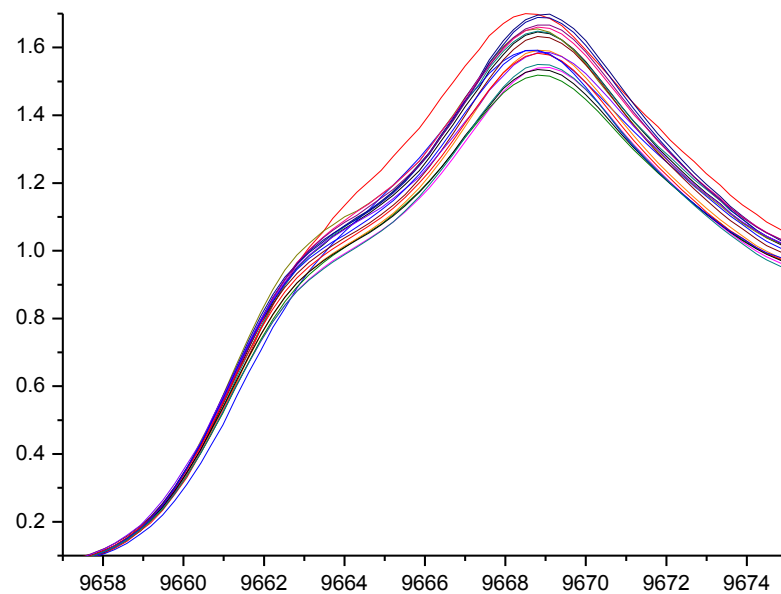
ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างละเอียดของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยได้ทำการวิเคราะห์การดูดกลืนที่ระดับพลังงานขอบ K ของซิงค์ และพลังงานบริเวณขอบ K ของคอปเปอร์ ซึ่งจะแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยการดูดกลืนรังสีเอกซ์ออกเป็นสองส่วนคือ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (X-ray absorption near edge structure spectroscopy, XANES) K ของซิงค์ และการดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานบริเวณขอบ (XANES) K ของคอปเปอร์

การดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K ของซิงค์

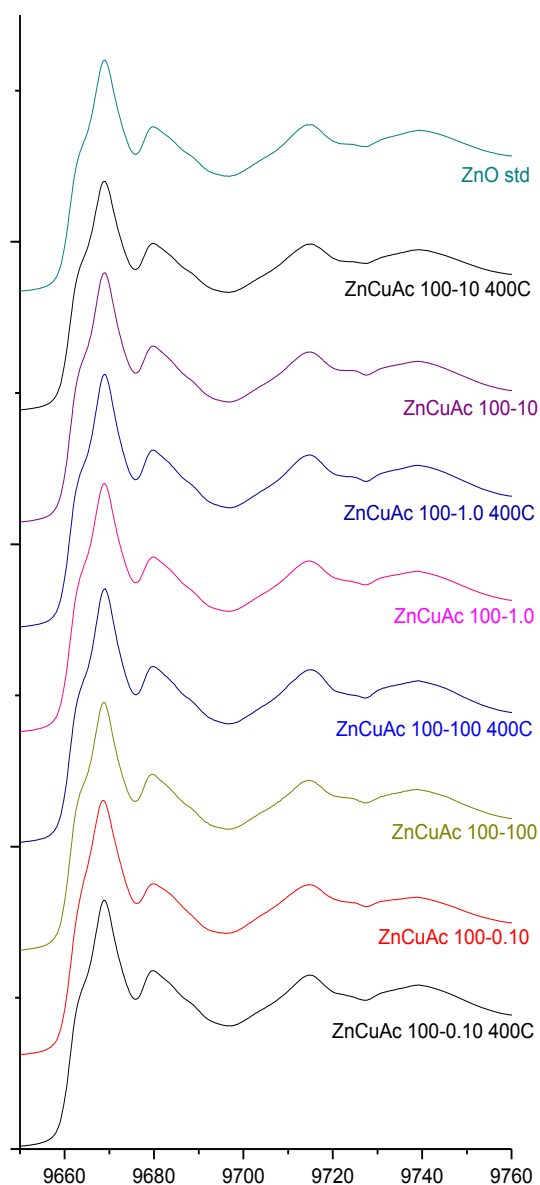


ภาพที่ 4.43 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K ของซิงค์ (Zn K-edge) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน ที่เงื่อนไขต่างๆ



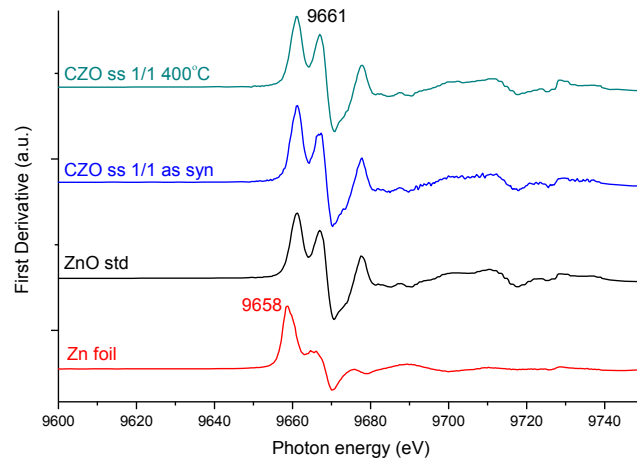
ภาพที่ 4.44 ขยายสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K จาก 9656 ถึง 9675 eV ของซิงค์ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน ที่เงื่อนไขต่างๆ

จากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ XANES ในช่วงพลังงานขอบ K ของซิงค์ ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน ที่เงื่อนไขต่างๆ พบว่าโครงสร้าง local structure ของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเหมือนซิงค์ออกไซด์มาตรฐานทุกสภาวะการสังเคราะห์ โดยมีลักษณะเป็น hexagonal ZnO cluster [124-136] โดยเมื่อทำการขยายกราฟในช่วงสัญญาณของพลังงานตำแหน่งขอบการดูดกลืนขอบ K จาก 9656 ถึง 9675 eV พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานและความเข้มข้นของการดูดกลืนเล็กน้อย ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการมีคอปเปอร์เจือปนอยู่ในระบบและทำให้เกิดออกซิเจนเวคานซีในระบบ (Oxygen vacancy assisted multiferroic property) ซึ่งมีค่าแตกต่างกันในแต่ละเงื่อนไขของการสังเคราะห์



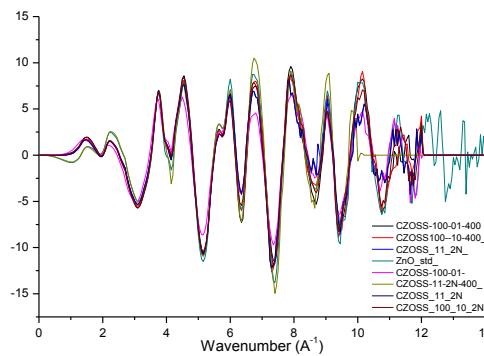
ภาพที่ 4.45 กราฟสเปกตรัมของ Zn K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

โดยที่ CZOss 1/1 400°C คือ ของผสมนาโนที่สังเคราะห์ด้วยสัต์ส่วนซิงค์และคอปเปอร์
ตั้งต้น 1 ต่อ 1 และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศา

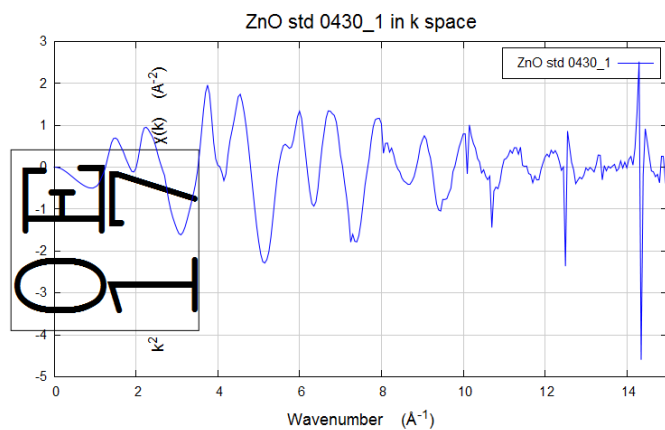


ภาพที่ 4.46 กราฟการแปลง first order derivative สเปกตรัมการดูดกลืนของ Zn K-edge

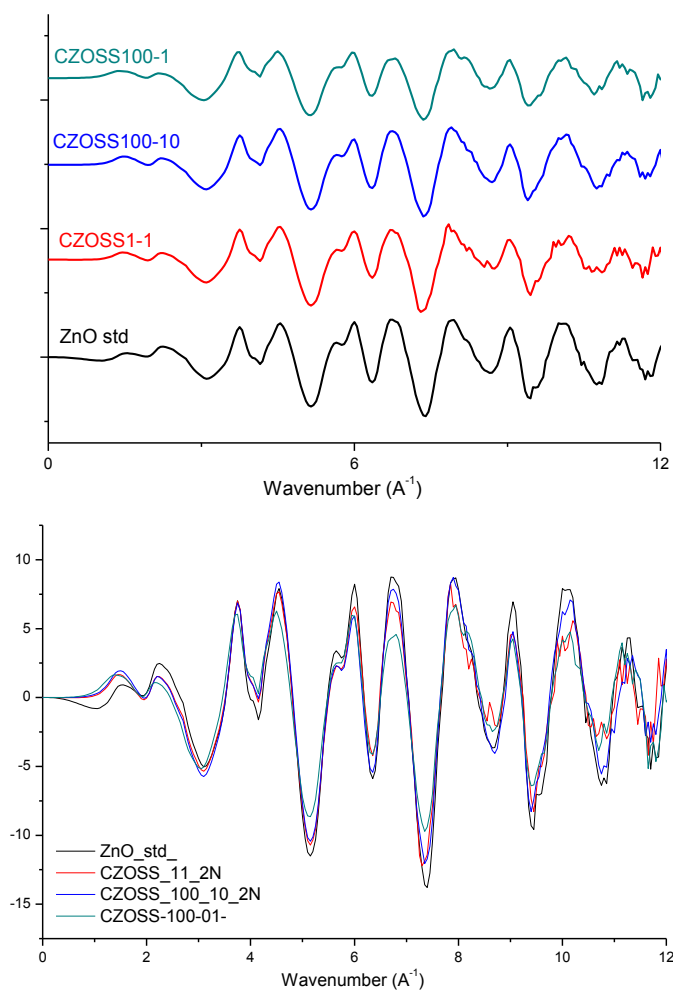
จากระดับพลังงานขอบ K ของซิงค์ ของสารที่สังเคราะห์ทุกเงื่อนไขพบว่ามีค่าเท่ากันหมด และมีค่าเท่ากับสารมาตรฐานซิงค์ออกไซด์ ที่ 9661 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้าง local structure และมีค่าออกซิเดชันสเตทที่เหมือนกันหมด โดยมีค่าเท่ากับ $2+$ ซึ่งจะได้ชัดเมื่อทำการแปลงเป็นกราฟค่า first order derivative ซึ่งจะแสดงในตำแหน่งการเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่ยอดฟิค ฟิคหลักที่ประมาณ 9669 eV และไหล่ฟิคที่ 9664 eV ตามกราฟอนุพันธ์อันดับหนึ่งที่ตำแหน่ง 9667 และ 9661 eV เป็นการทรานซิชันของ Zn^{2+} dipole allowed $1s-4p\pi$ ตามแนวแกน c-axis และการทรานซิชันของ $1s-4p\sigma$ in-plane ตามลำดับ [26-28]



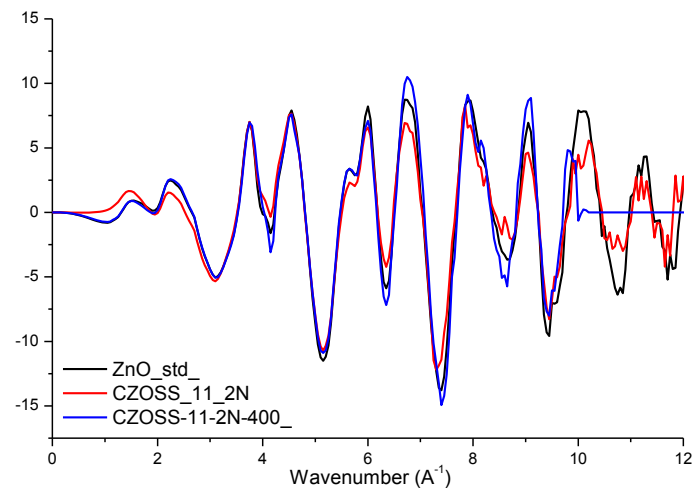
ภาพที่ 4.47 กราฟแสดงสเปกตรัมของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐานที่ k-weights เท่ากับ 3



ภาพที่ 4.48 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

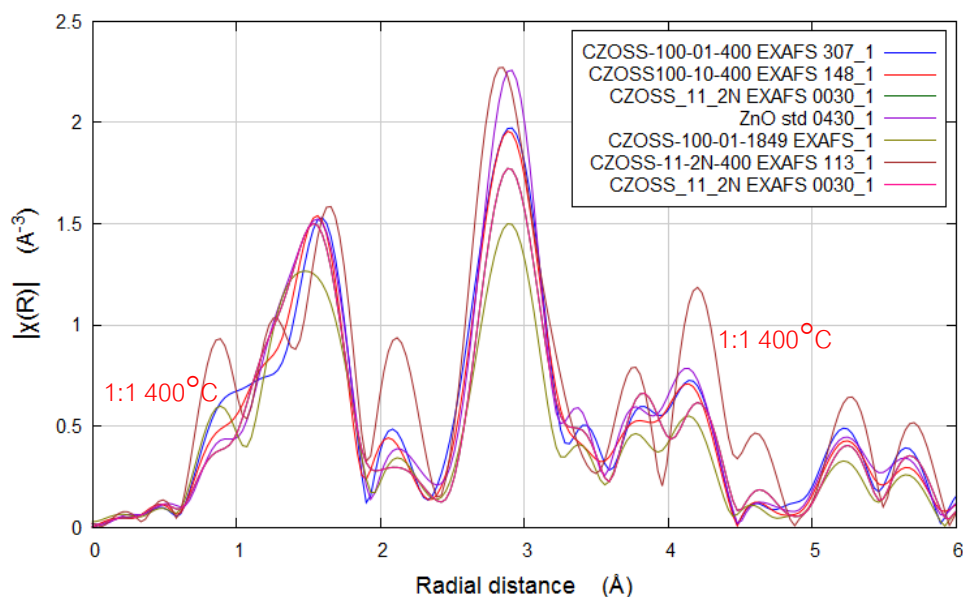


ภาพที่ 4.49 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของความเข้มข้น คอปเปอร์ที่ใส่ส่วนต่างๆ

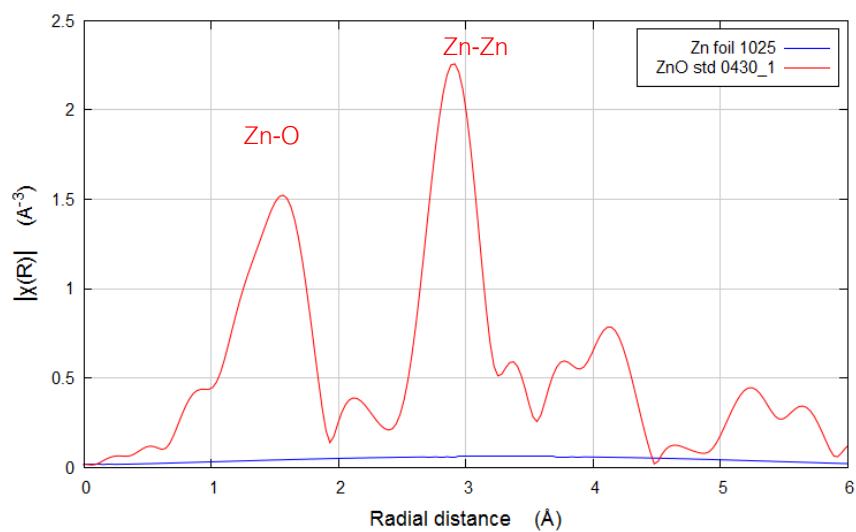


ภาพที่ 4.50 EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของการแคลไซน์ที่สัดส่วนความเข้มข้น
คอปเปอร์ต่อซิงค์ตั้งต้นหนึ่งต่อหนึ่ง

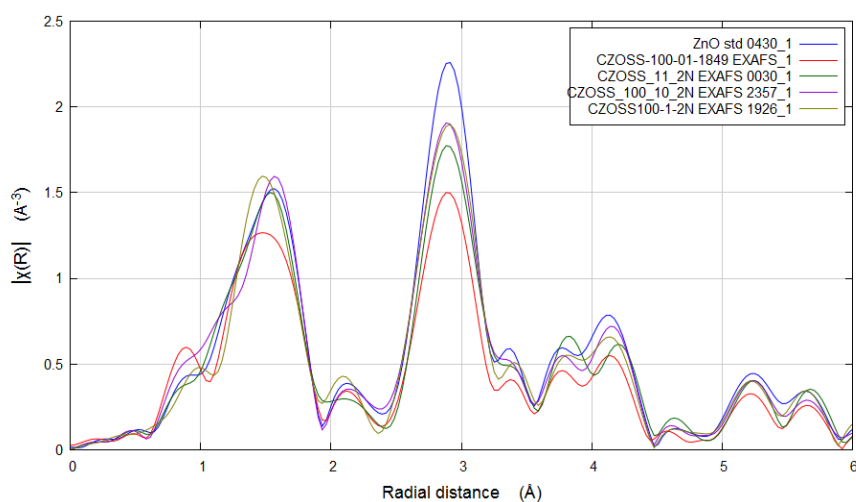
จากรูปแบบการดูดกลืนหลังขอบการดูดกลืน K-edge และรูปแบบ oscillation ของการกระเจิง ที่ทำการนอร์มัลไลซ์แล้วพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงรูปแบบเมื่อมีปริมาณของ คอปเปอร์ตั้งต้นเปลี่ยนไปรวมทั้งมีการลดลงของสัญญาณในช่วง long-range order ซึ่งเป็น หลักฐานแสดงให้เห็นว่าเกิดการเจือแบบแทนที่ของอะตอมคอปเปอร์ในตำแหน่งของอะตอม ซิงค์ในแลททิซ



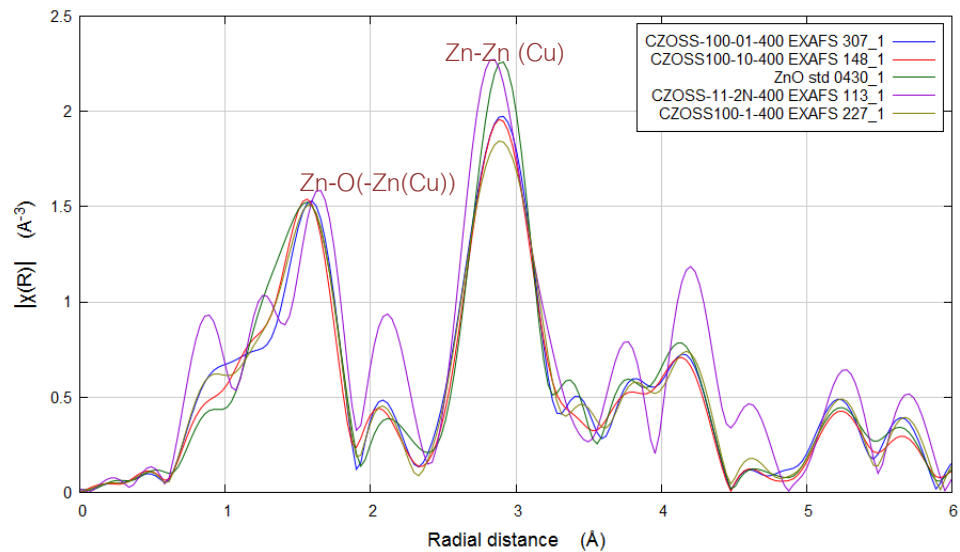
ภาพที่ 4.51 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอม
ซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน



ภาพที่ 4.52 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอม
ซิงค์ในซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

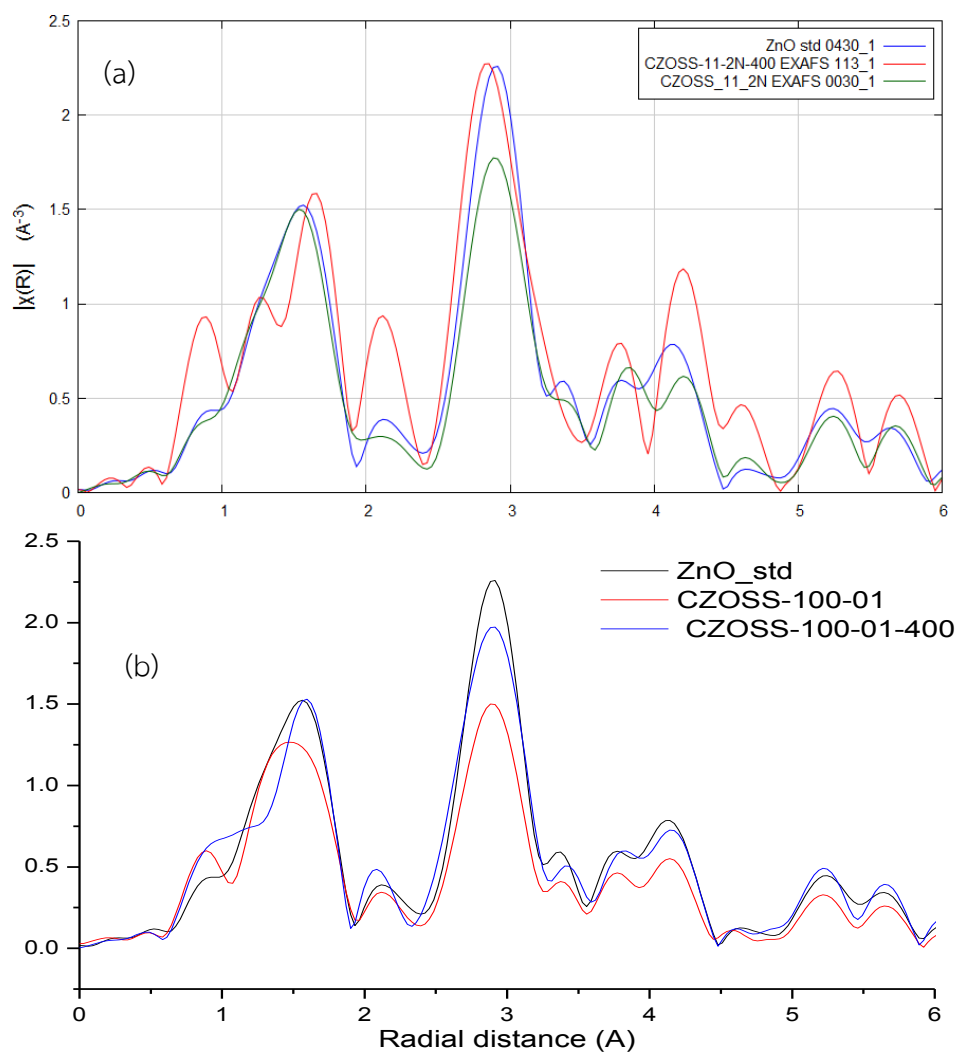


ภาพที่ 4.53 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอม
ซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ที่สัดส่วนต่างๆกัน
เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

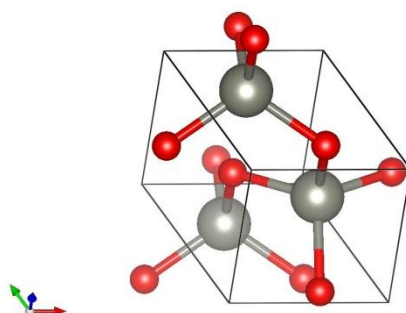


ภาพที่ 4.54 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบเมื่อทำการเจือจางเปอร์เซ็นต์ส่วนต่างๆ กันที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 400 องศาเซลเซียส เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

จากกราฟกราฟแสดงการแปลงสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ให้อยู่ในปริภูมิ เรียวสเปส ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบเมื่อทำการเจือจางเปอร์เซ็นต์ส่วนต่างๆ กันที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 400 องศาเซลเซียส และ เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน พบว่า ลักษณะความเป็นผลึกและระยะระหว่างอะตอมกลางของสารที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ มีลักษณะตรงกันกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน โดยเมื่อพิจารณากราฟแสดงสเปกตรัมของสัญญาณ EXAFS จะพบว่าเป็นเฟสเดียวกัน โดยมีระยะ NN ของ Zn-O ประมาณ 1.9 Å และมีระยะห่างของ Zn ประมาณ 3.4 Å แต่จากลักษณะระยะระหว่างอะตอมและโครงสร้างผลึกของของผลสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 ต่อ 1 มีความเป็นผลึกที่สูงกว่าชัดเจน และมีการจัดเรียงระยะระหว่างอะตอมใหม่ โดยที่ระยะหลัก เช่น ที่ NN ระยะของ Zn - O มีค่ามากกว่าซิงค์ออกไซด์ และมีค่าระยะห่างของ NNN น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ เล็กน้อย ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่ามีคอปเปอร์เข้าไปอยู่ในระบบผลึกของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ไม่สามารถระบุได้เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็กและมีขนาดผลึกที่เล็กรวมทั้งมีขนาด d spacing ที่ต่างกันไม่มาก เมื่อพิจารณาร่วมกับเฟสของสเปกตรัมสัญญาณ EXAFS แสดงให้เห็นว่ายังมีรูปแบบของผลึกซิงค์ออกไซด์โดยที่มีคอปเปอร์เข้ามาแทนที่ซิงค์ จากผลที่ได้เมื่อพิจารณาร่วมกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าวัสดุของผลสมที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้มีการผสมของเฟสในระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้สามารถเกิดการเชื่อมเฟสหรือเกิดรอยต่อเฟสได้ง่ายเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเพียง 400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.55 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นที่เงื่อนไขความเข้มข้นของซิงค์และคอปเปอร์ 1 ต่อ 1 (a) และ 100 ต่อ 1 (b) โดยเปรียบเทียบผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



2 O.1	1.97235
2 O.1	1.97235

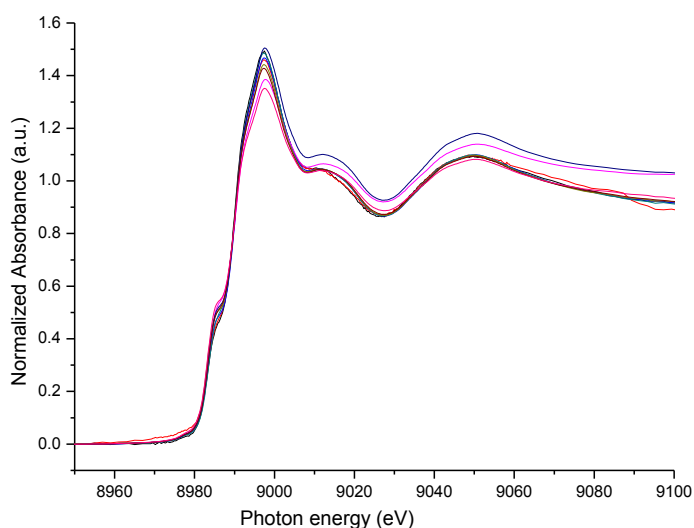
2	O.1	1.97240
2	O.2	1.99306
1	Zn.1	3.20770
1	Zn.1	3.20770
1	Zn.1	3.20770
1	Zn.1	3.20770
1	Zn.1	3.20773
1	Zn.1	3.20773

ภาพที่ 4.56 แสดงลักษณะโครงสร้างมาตรฐานของผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และระยะระหว่างอะตอมกลางซิงค์กับอะตอมไกล์เคียง

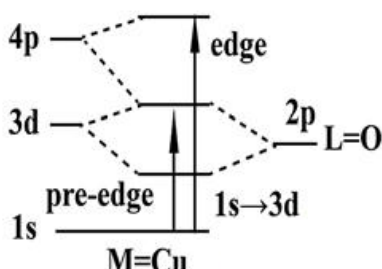
เมื่อแสดงการแปลงสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ให้อยู่ในปริภูมิรีเวอร์สเปส ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นที่เงื่อนไขความเข้มข้นของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น 1 ต่อ 1 เปรียบเทียบผลเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส กราฟสีน้ำเงินคือ ซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน สีแดงคือสารตัวอย่างที่แคลไซน์ และสีเขียวคือสารตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการแคลไซน์ พบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ยังทำให้เกิดการจัดเรียงผลึกของอะตอมมีค่าความเป็นผลึกไกล์เคียงกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐานมากขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงจำนวนอะตอมรอบข้างและพบว่าข้อมูลที่ได้แสดงพีคที่ใหญ่ของพีคอะตอมออกซิเจนข้างเคียงอะตอมแรก ที่ระยะสั้นกว่าชัดเจนขึ้น ซึ่งอะตอมของซิงค์จะมีพันธะโคออดิเนทกับออกซิเจนรอบข้างสี่อะตอม โดยมีระยะเท่ากับ 1.95 และ 1.98 Å ซึ่งมีค่าไกล์เคียงกันมาก (และไกล์เคียงกับ CuO ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.95 และ 1.96 Å ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้พีคการแปลงฟูเรียของอะตอมข้างเคียงอะตอมแรกมีลักษณะและค่าไกล์เคียงกันดังแสดงกราฟการแปลงฟูเรียของคอปเปอร์แคเองในหัวข้อถัดไป) ค่า NN หรือระยะอะตอมซิงค์ถัดไปเกิดจากซิงค์ 12 อะตอม ซึ่งมีระยะของซิงค์ 6 อะตอมคือ 3.21 และอีกหกอะตอมเท่ากับ 3.25 Å ซึ่งเป็นของพีคที่มียอดอยู่ที่ประมาณ 2.8 ถึง 2.9 Å สำหรับความเป็นผลึกที่น้อยกว่าของอนุภาคที่เงื่อนไขอื่น เป็นผลมาจากความเป็นอสมมาตรที่ขึ้นของผิวอนุภาค ซึ่งเมื่อมีสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อมวลสูงจึงแสดงความเป็นอสมมาตรออกมาได้สูง ดังแสดงในสัดส่วนความสูงของพีคเทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน โดยที่อนุภาคของผสมนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่สัดส่วนสารตั้งต้นอื่น พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยได้แสดงรายละเอียดของกราฟที่ได้ รวมทั้งแสดงกราฟของเรียวพาทในแต่ละตัวอย่างในภาคผนวก

ผลการศึกษา Cu K-edge XAS

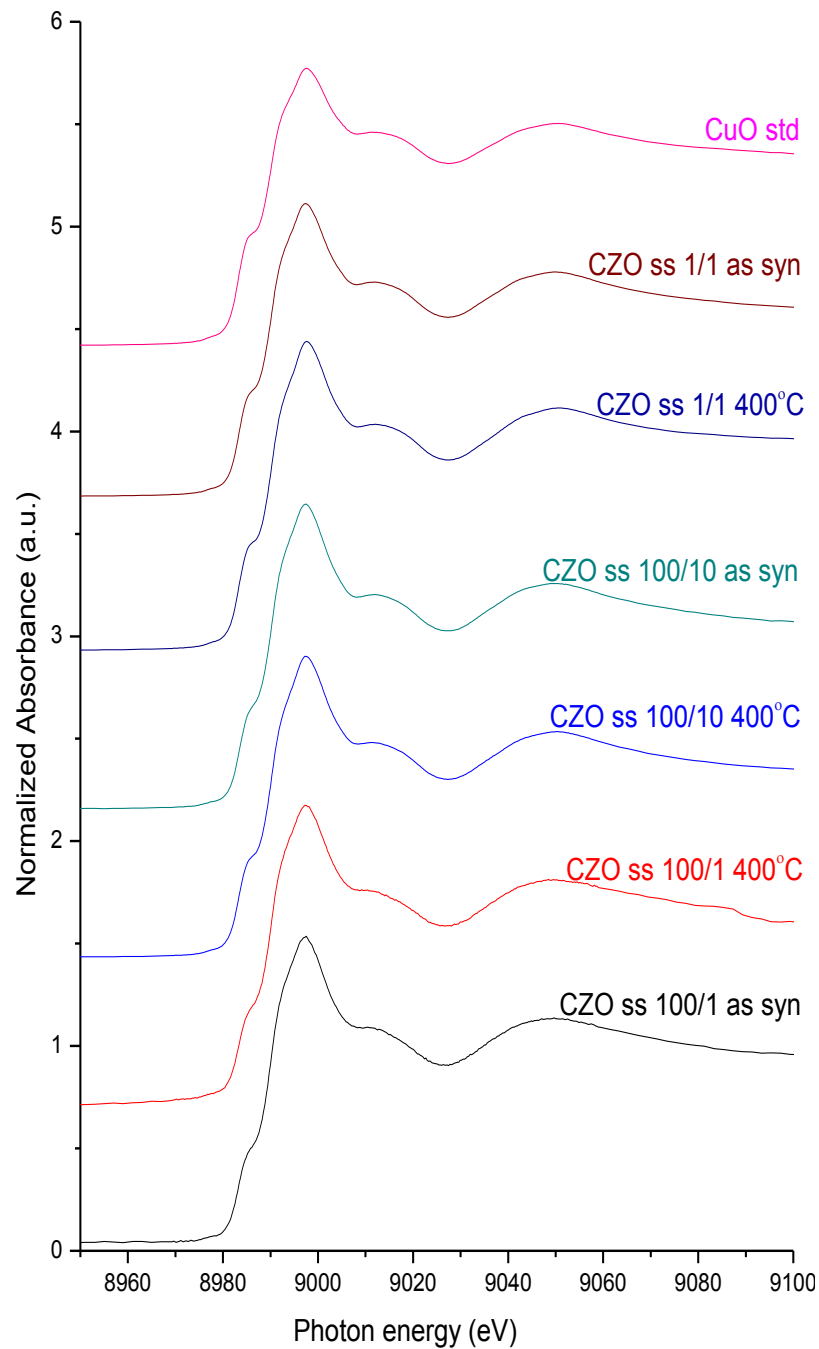
จากกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วง XANES ของคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 8979 eV ซึ่งสามารถหาค่าได้ชัดเจนจากยอดฟิคที่ทำการแปลงอนุพันธ์อันดับหนึ่งแล้ว โดยจากกราฟได้ทำการแสดงกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ Cu K-edge XAS ของตัวอย่าง คอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน และของคอปเปอร์โลหะ (เลขออกซิเดชัน 0) และจากกราฟที่พล็อตรวมกันแสดงระดับพลังงาน K-edge จากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น 1s ไปชั้น 4d และ 4p transition ซึ่งพบว่ามีความเท่ากันทั้งหมด (แสดงที่ฟิคที่สองในกราฟแปลงอนุพันธ์อันดับแรก) แสดงให้เห็นว่าเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ ได้ทุกตัวอย่างมีค่าเท่ากับเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน คือมีค่าเท่ากับ 2+ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีรูปแบบเป็นของ CuO [122,137-145] และผลของ Zn K-edge ซึ่งพบว่าเกิดการเจือแบบแทนที่กัน



ภาพที่ 4.57 กราฟสเปกตรัมของ Cu K-edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

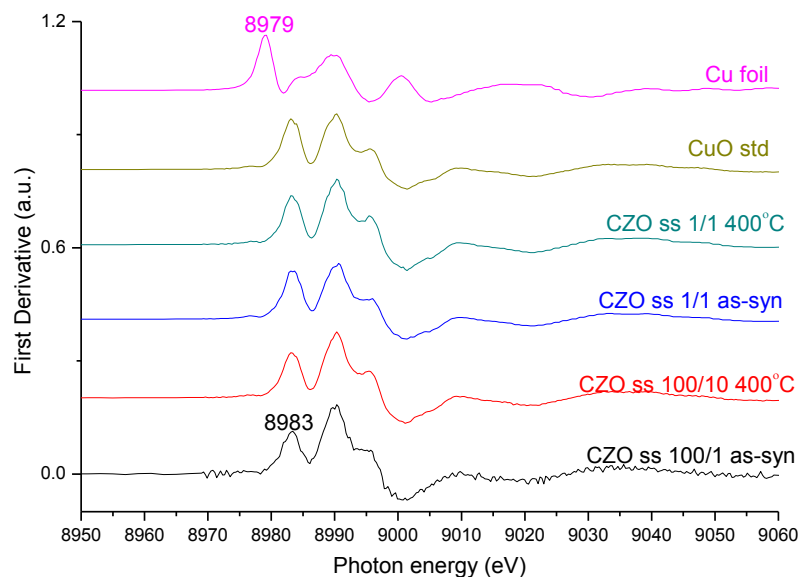


ภาพที่ 4.58 แสดงแผนภาพแสดงการจัดเรียงระดับพลังงานของคอปเปอร์ออกไซด์โคเวเลนต์ ซึ่งมีการแยกระดับพลังงานตามโครงสร้างของลิแกนด์ ตามผลของ crystal field หรือตามทฤษฎี ลิแกนด์ฟิลด์

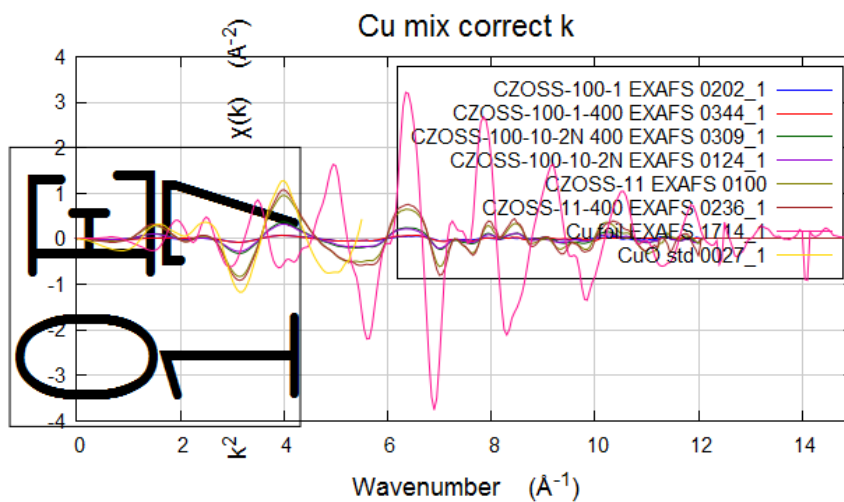


ภาพที่ 4.59 กราฟสเปกตรัมของ Cu K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

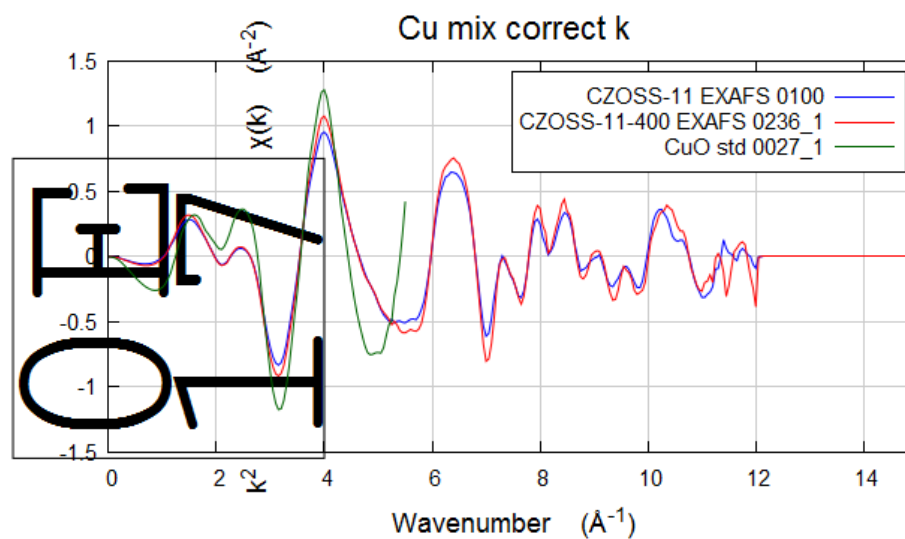
ฟรีเอจของคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐานและคอปเปอร์ในสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด จากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น $1s$ ไปชั้น $3d$ (พีกแรกในกราฟแปลงอนุพันธ์อันดับแรก) จากหลักฐานของคอปเปอร์ฟรีเอจ พลังงานเอง ทำให้ทราบแน่ชัดได้ว่า เกิดการแทนที่ของคอปเปอร์เฉพาะที่เป็นสองบวกเท่านั้น และไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างระบบ ZnO wurtzite structure และไม่พบสัญญาณของการเกิดเฟสเจือปนอื่น เช่น Cu และ Cu_2O



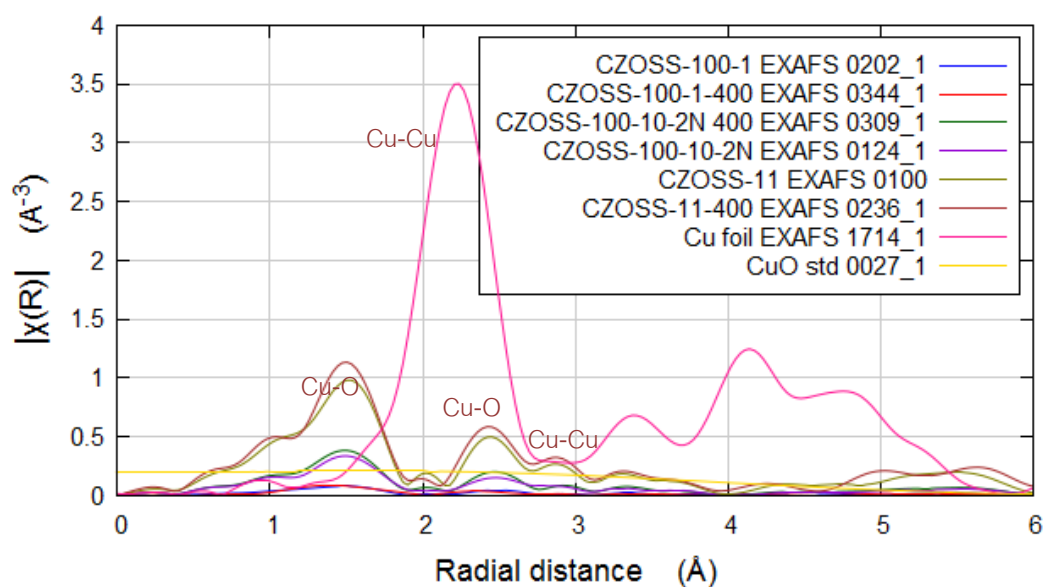
ภาพที่ 4.60 กราฟการแปลง first order derivative สเปกตรัมการดูดกลืนของ Cu K-edge XAS



ภาพที่ 4.61 กราฟ Cu K-edge EXAFS ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิ k space ของอะตอมคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน



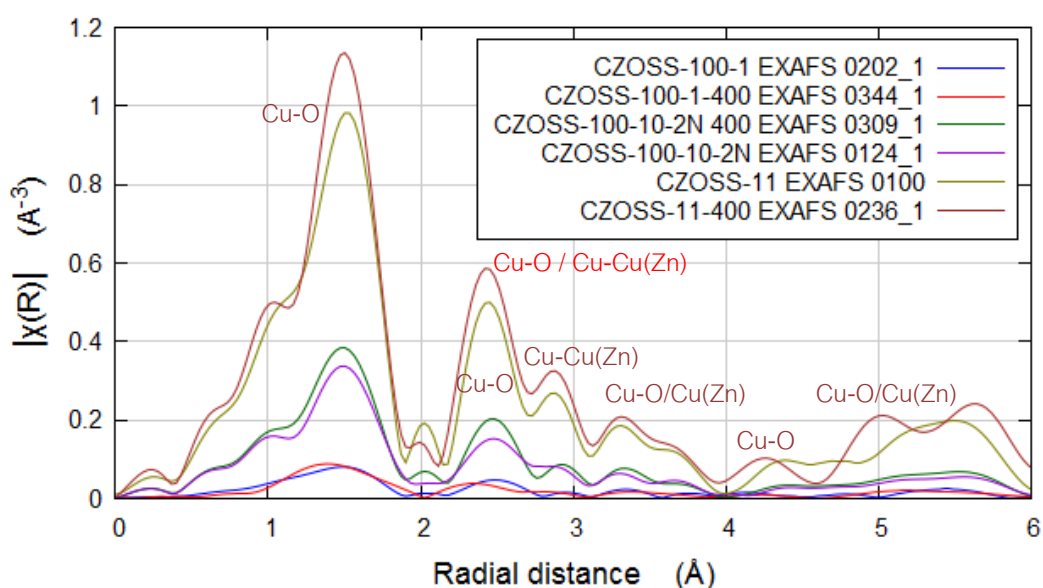
ภาพที่ 4.62 กราฟ Cu K-edge EXAFS ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิ k space ของอะตอมคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่เงื่อนไขความเข้มข้นหนึ่งต่อหนึ่ง โดยเปรียบเทียบผลของการแคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส เทียบกับคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน



ภาพที่ 4.63 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ Cu K-edge EXAFS ของอะตอมคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน

จากกราฟการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS Cu K-edge ของของผสมคอปเปอร์ออกไซด์รวมทุกสภาวะที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับโลหะคอปเปอร์ พบว่าระยะระหว่างอะตอมกลางกับออกซิเจนมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 1.9 Å และแตกต่างจากระยะ Cu-Cu

ของโลหะคอปเปอร์ โดยค่าระยะห่างโดยทั่วไประหว่างอะตอมกลางคอปเปอร์กับออกซิเจนข้างเคียงมีค่าเท่ากับ 1.95 และ 1.96 Å ใกล้เคียงกับซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ และสอดคล้องกับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์และไม่พบรูปแบบของโลหะคอปเปอร์ สำหรับระยะ NN จะมีความซับซ้อนมากกว่าซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากมีระยะระหว่างอะตอมหลายแบบที่อยู่ใกล้เคียงกัน ช่วงจาก 2.1 Å ถึง 3.8 Å คือ ระยะ Cu-O ของออกซิเจนสองอะตอม 2.78 Å ระยะของ Cu-Cu ของคอปเปอร์รอบข้างสี่อะตอมที่ 2.90 Å และเปอร์รอบข้างอีกสี่อะตอมมีค่า 3.08 Å และเปอร์รอบข้างอีกสองอะตอมมีค่า 3.17 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันจึงทำให้พีค NN ที่ได้มีลักษณะซ้อนทับกัน และซ้อนทับกับความยาวของ Zn-Cu เนื่องจากการที่ซิงค์และคอปเปอร์มีเลขอะตอมใกล้เคียงกันขนาดอะตอมใกล้เคียงกัน ความเป็นอสมมาตรที่สูงเนื่องจากมีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคที่เล็กมากทำให้เกิดพีคของสัญญาณจากระยะใกล้เคียงที่ซับซ้อนขึ้น จึงทำให้เป็นการยากที่จะระบุระยะของ Zn-Cu เพื่อบอกถึงการเข้าไปแทนที่ซิงค์ในผลึกได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่โครงสร้างผลึกที่ระยะห่างจากอะตอมกลางกับออกซิเจนแสดงให้เห็นว่ามีระยะที่เปลี่ยนไปเล็กน้อยในเงื่อนไขของการสังเคราะห์ ความเข้มข้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งแต่ต้นหนึ่งต่อหนึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และโครงสร้างผลึกที่ระยะใกล้เคียงที่ระยะมากกว่า 4.5 Å พบว่ามีระยะที่ใกล้เคียงกัน และที่ระยะมากกว่า 6 Å มีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งทั้งหมดเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงรอบอะตอมกลางของซิงค์ เป็นการยืนยันการเกิดการแทนที่ซิงค์ในผลึกของคอปเปอร์ และมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น

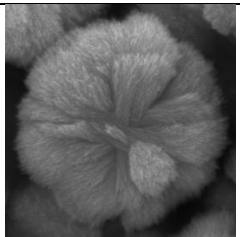
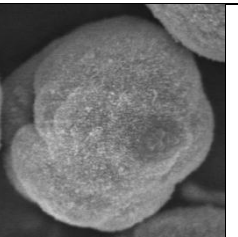
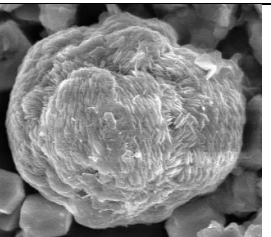


ภาพที่ 4.64 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมกลางคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น

พิจารณาที่สัดส่วนของคอปเปอร์ตั้งต้นต่อซิงค์และผลของการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าแนวโน้มความเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของคอปเปอร์ตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากขนาดผลึกซึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีคอปเปอร์ตั้งต้นเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเมื่อทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสพบว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระยะห่างระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมรอบข้าง และมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นในแต่ละสัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น

สมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้งสองชนิดของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

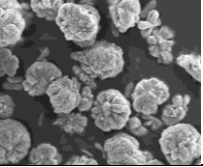
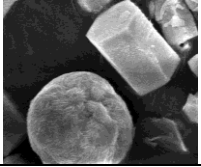
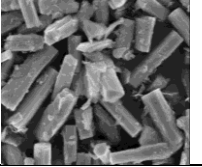
ทำการเปรียบเทียบสมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยเปรียบเทียบผลของสัดส่วนของซิงค์และคอปเปอร์ในวัสดุของผสมที่ได้จากการสังเคราะห์แต่ละเทคนิค และทำการเปรียบเทียบตามลักษณะอนุภาค เพื่อแสดงความสัมพันธ์ของทั้งสองปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยเชื้อแบคทีเรียที่ใช้ทดสอบได้แก่ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อทั้งสองจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone เนื่องจากอนุภาคของผสมที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่แตกต่างกันหลายด้าน ผลการยับยั้งเชื้อทั้งสองจึงได้แบ่งตามปัจจัยต่างๆ คือ ลักษณะอนุภาค รูปร่างผลึก และสัดส่วนของซิงค์และคอปเปอร์

			
	CuO	Zn:Cu 90:10	Zn:Cu 90:10
<i>E. coli</i>	1.73	0	0
<i>S. aureus</i>	1.22	1.21	0

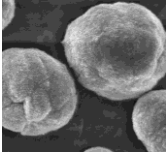
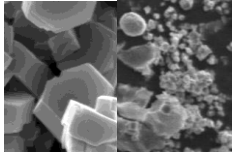
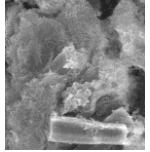
ภาพที่ 4.65 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะรูปร่างของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม

เปรียบเทียบผลตามลักษณะรูปร่างอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อผลการยับยั้งเชื้อจากมากไปน้อยลักษณะที่เส้นคอปเปอร์นาโนไวร์เกาะกันหลวมๆ มีลักษณะอนุภาคเริ่มแรก (primary particle)

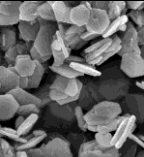
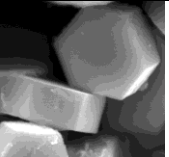
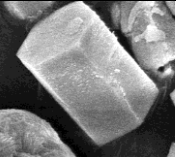
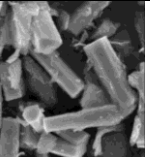
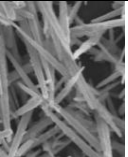
เป็นเส้นนาโนไวร์ที่ชัดเจน จะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้มาก เมื่ออนุภาคเกาะมีลักษณะเกาะกันแน่นมากขึ้นจนห่อหุ้มเป็นทรงกลมจะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้น้อยลง จนกระทั่งมีลักษณะเป็นคล้ายทรงกลมหลอมรวมติดกันไม่พบว่ามีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองที่ปริมาณสารเท่ากัน อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่แวดล้อมอยู่มีความแตกต่างกัน

			
	CuO	ZnO-CuO 90 : 10	ZnO-CuO 99 : 1
<i>E. coli</i>	1.73	0	0
<i>S. aureus</i>	1.22	0	0

ภาพที่ 4.66 แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นและขนาดของ clear zone ซึ่งที่สัดส่วนคอปเปอร์มากจะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้มากกว่า

			
	CuO	ZnO-CuO 90 : 10	ZnO-CuO 99 : 1
<i>E. coli</i>	0	0	0
<i>S. aureus</i>	1.21	0	0

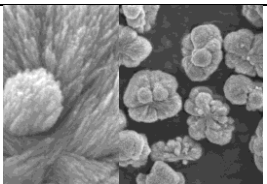
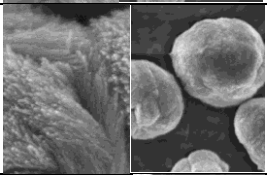
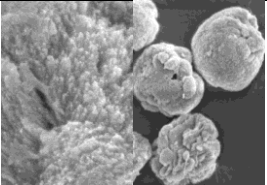
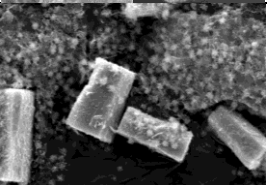
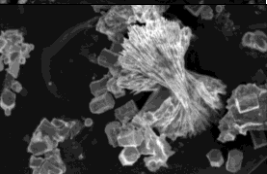
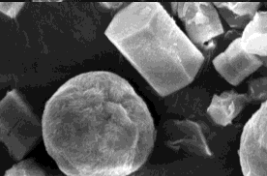
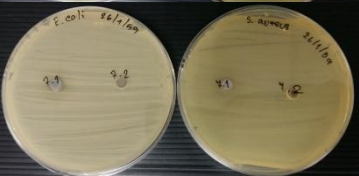
ภาพที่ 4.67 แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นและขนาดของ clear zone ซึ่งที่สัดส่วนคอปเปอร์มากจะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้มากกว่า

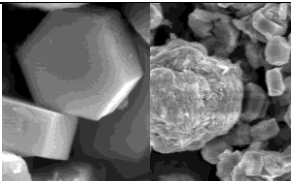
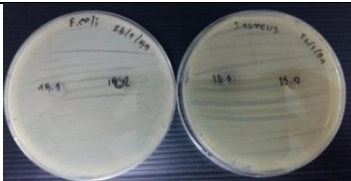
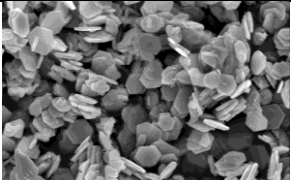
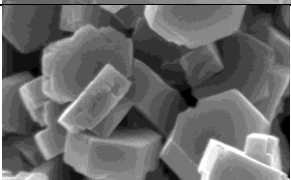
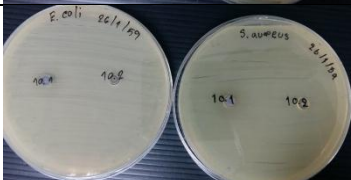
						
Zn : Cu	99 : 1	90 : 10	90 : 10	90 : 10	99 : 1	ZnO 100
<i>E. coli</i>	น้อยมาก	น้อยมาก	0	0	0.82	0
<i>S. aureus</i>	1.34	1.25	0	0	0.96	0

ภาพที่ 4.68 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม

แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม พบว่าซิงค์ในซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะ 2 มิติ หรือเป็นแผ่นจะมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อได้มากกว่าทั้ง *E. coli* และ *S. aureus* แต่ออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* ได้มากและชัดเจนกว่า เมื่อผลึกซิงค์ออกไซด์โตขึ้นในระนาบ 001 ซึ่งทำให้มีลักษณะเป็นแผ่น Hexagonal จะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้น้อยลง และเมื่อแผ่นหนาขึ้นจะไม่แสดงสมบัตียับยั้งเชื้อที่ปริมาณสารเท่ากัน อย่างไรก็ตามปริมาณและรูปร่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ในแต่ละตัวอย่างไม่เท่ากัน และขาวสุดแสดงลักษณะของเข็มนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีส่วนผสมของคอปเปอร์ออกไซด์ไม่แสดงสมบัตียับยั้งเชื้อทั้งสอง

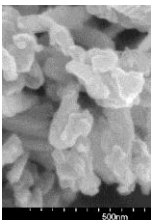
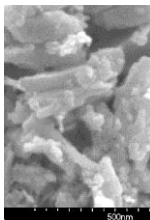
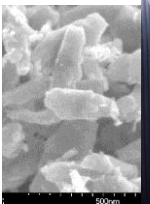
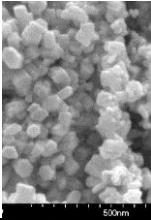
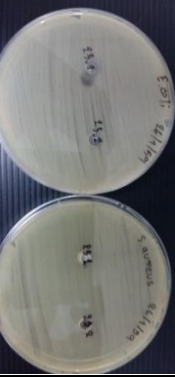
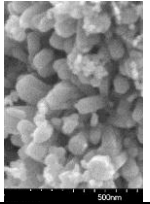
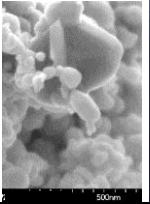
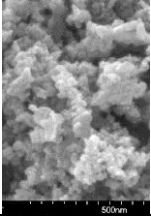
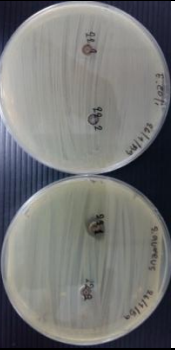
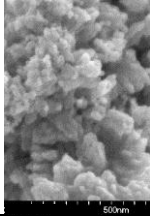
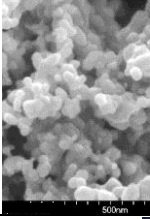
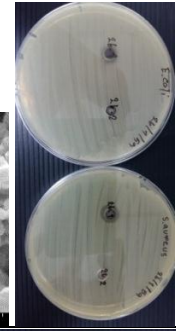
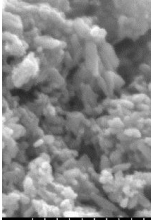
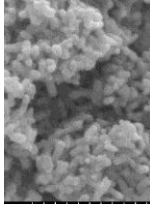
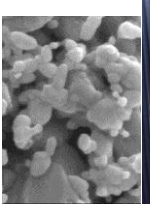
ตารางที่ 4.10 ภาพถ่ายแสดงเปรียบเทียบผลร้อมีการยับยั้งเชื้อตามรูปร่างอนุภาค และสัดส่วนซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้น

		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	
CuO		1.73	1.22	
CuO			1.21	
CuO			1.74	
CuO-ZnO		1.28		
CuO-ZnO		1.39	1.00	
CuO-ZnO				

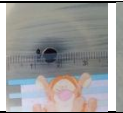
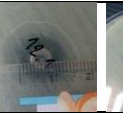
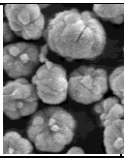
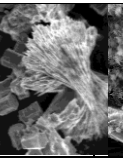
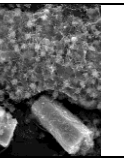
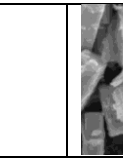
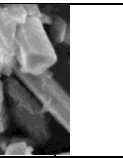
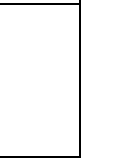
CuO- ZnO						
CuO- ZnO		น้อย มาก	1.25			
ZnO		น้อย มาก	1.34			
ZnO						
ZnO เกรดการค้า เกรดอัลตราไฟน์ เกรดนาโน และ CuO เกรดการค้า ไม่ยับยั้งที่ปริมาณเดียวกัน						

แสดงขนาดของรัศมีการยับยั้งเชื้อตามลักษณะรูปร่างของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม ความสามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้ดีจากบนลงล่างโดยเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบรูปร่างอนุภาคสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของอนุภาค โดยผลของการยับยั้งมากจากบนลงล่าง สอดคล้องกับลักษณะผิวของอนุภาค CuO ที่มีลักษณะเปิดปลายเส้น CuO นาโนไวร์ออกมาที่ผิวอนุภาคจากมากไปน้อย

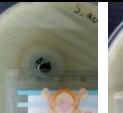
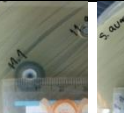
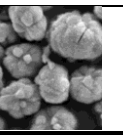
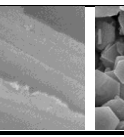
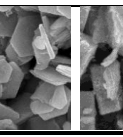
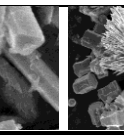
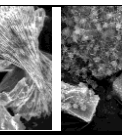
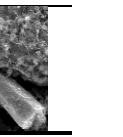
ตารางที่ 4.11 ผลรสมการยับยั้งเชื้อของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิตเสตทรีแอคชัน

	As syn	400	600
100-0.1	 	 	 
100-1	 	 	 
100-10	 	 	 
100-100	 	 	 

ตารางที่ 4.12 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ *E. coli* จากมากไปน้อย ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด

ลักษณะโซน							
Zn : Cu	CuO	CuO	90 : 10	90 : 10	99 : 1	99 : 1	99 : 1
ลักษณะอนุภาค							

ตารางที่ 4.13 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ *S. aureus* จากมากไปน้อย ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด

ลักษณะโซน								
Zn : Cu	100 : 100	100 : 100	100 : 100	99 : 1	90 : 10	99 : 1	90 : 10	90 : 10
	CuO	CuO	CuO					
ลักษณะอนุภาค								

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล

การสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปย์ไพโรไลซิส ผลที่ได้พบว่าเงื่อนไขที่ทำให้เกิดการสเปย์ที่เหมาะสมมีอัตราการไหลของก๊าซสูงมากซึ่งทำให้อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านรีแอกเตอร์ในเวลารวดเร็วและไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ โดยเมื่อปรับสภาวะอุณหภูมิถึง 1,300 องศาเซลเซียส จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้บางส่วน ซึ่งทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ได้ในปริมาณเล็กน้อย การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จึงยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์ในเชิงปริมาณ

การสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยของการเติมไอออนจากเกลืออินทรีย์และสภาพแวดล้อมของตัวทำละลายโดยใช้เอทานอลร่วมกับน้ำที่ความเข้มข้นต่างกัน ผลที่ได้พบว่า สามารถทำการสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ของผสมที่ได้มีลักษณะการกระจายของอนุภาคทั้งสองที่ผสมกันอย่างสม่ำเสมอ โดยคอปเปอร์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาตกตะกอนเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ จึงทำให้ไอออนคอปเปอร์เกิดปฏิกิริยาก่อนและจากภาพถ่ายพบว่ามีส่วนของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่าซิงค์ออกไซด์ ลักษณะของอนุภาคที่ได้สามารถสังเคราะห์ได้หลายแบบเช่น ซิงค์ออกไซด์ เฮกซะโกนอลนาโนเพลท นาโนดิส ซิงค์ออกไซด์ร็อด คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ เป็นต้น สามารถควบคุมลักษณะรูปร่างของอนุภาคได้ด้วยการควบคุมชนิด ความเข้มข้น ของไอออนต่างๆ ที่มีในระบบ สมบัติการยับยั้งเชื้อโรค พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองชนิดได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดการค้าในอุตสาหกรรม รวมทั้งซิงค์ออกไซด์เกรดนาโนในอุตสาหกรรม โดยที่อนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปร่างเป็นแผ่นจะมีความสามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้มากกว่าลักษณะแท่ง อนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์และอนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์ที่มีการเกาะกลุ่มในลักษณะหลวมๆจะออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้ดีที่สุด และออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองชนิดได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ ส่วนซิงค์คอปเปอร์ที่สัดส่วนที่มีคอปเปอร์ออกไซด์มากจะสามารถยับยั้งเชื้อได้มากกว่า โดยที่ขึ้นอยู่กับลักษณะของอนุภาคซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคที่สามารถยับยั้งเชื้อได้ดีด้วย

การสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งที่ปรับปรุงขึ้นในงานวิจัยนี้ พบว่าสามารถทำการควบคุมสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์ต่อคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าเทคนิคทางสารละลายหรือเทคนิคการตกตะกอนร่วม อนุภาคที่ได้มี

ลักษณะการผสมผสานที่ดีกว่า โดยพบว่าผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่ามีการผสมของทั้งสองเฟสในระดับนาโนเมตร อนุภาคที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วงต่ำกว่า 50 นาโนเมตร และมีความสม่ำเสมอสูง นอกจากนั้นแล้วยังพบว่ามีการเจือของคอปเปอร์ในซิงค์ออกไซด์โดยการเข้าไปแทนที่ซิงค์ในผลึก ผลการศึกษายังยืนยันเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* พบว่าเมื่อสัดส่วนของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะสามารถยับยั้งเชื้อได้มากขึ้น โดยที่สัดส่วนคอปเปอร์ 10 เปอร์เซ็นต์จะสามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้ดีที่สุด

วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้เป็นเทคนิคที่สามารถพัฒนาได้ง่ายไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ สามารถผลิตในเชิงปริมาณได้ง่าย รวมทั้งสามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ได้สูงกว่าซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์เกรดต่างๆ ในท้องตลาด จึงมีความเหมาะสมต่อการนำไปเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตวัสดุยับยั้งเชื้อก่อโรค

ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ผลของที่เกิดจากปัจจัยในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จึงทำให้เกิดผลการสังเคราะห์ใหม่ที่แตกต่างกันจำนวนมากที่มีผลต่อคุณสมบัติต่างๆ ที่แตกต่างกันไป จึงควรทำการศึกษาแต่ละปัจจัยให้ละเอียดเพิ่มเติมต่อไป รวมทั้งคุณสมบัติในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอื่นที่เหมาะสม

2. ควรทำการศึกษาปัจจัยที่สำคัญอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ทั้งสองเทคนิคต่อไป เนื่องจากลักษณะการเกิดปฏิกิริยามีผลโดยตรงกับปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ด้วยเช่นกัน

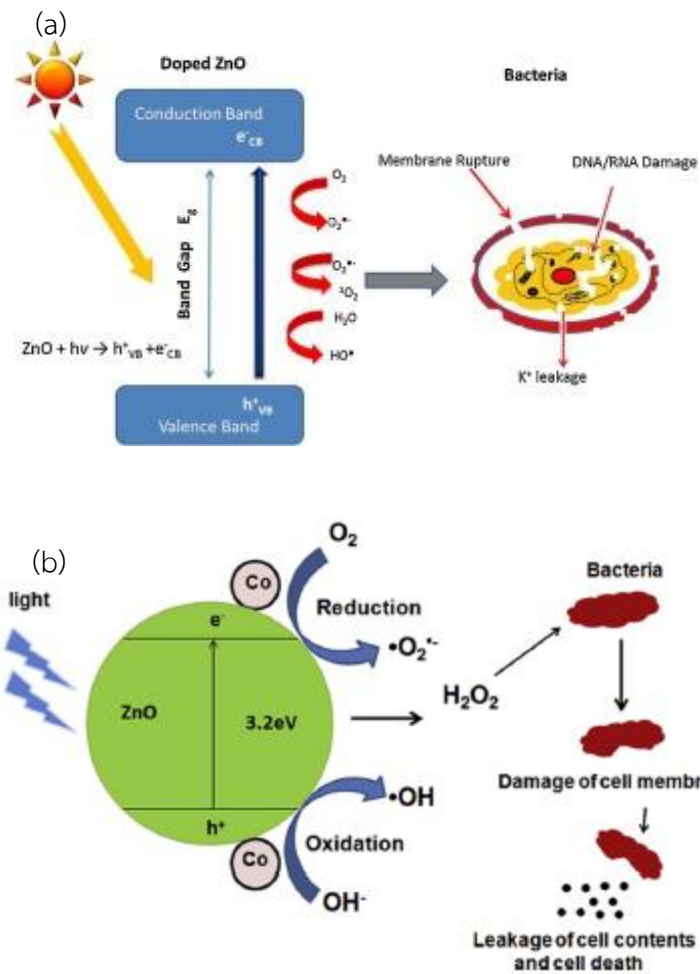
3. เนื่องจากกลไกการยับยั้งเชื้อของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ และของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์มีสองแบบ คือ การยับยั้งเชื้อโดยตรงโดยการที่เชื้อสัมผัสกับอนุภาค และการยับยั้งเชื้อโดยการเกิดกลไกทางการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง ซึ่งกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้นเวเลนซ์ไปยังชั้นนำไฟฟ้า ทำให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์ ซึ่งคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์สามารถทำลายผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (Reactive Oxygen Species, ROS) เช่น $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}^{2-}$, และ H_2O_2 เป็นต้น ที่มีความว่องไวและสามารถทำลายเชื้อได้ ซึ่งสามารถแพร่ออกไปจากวัสดุซิงค์ออกไซด์หรือของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์สู่เชื้อได้ง่าย ทั้งในอากาศและในน้ำ โดยการทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ในงานวิจัยนี้เป็น การทดสอบเบื้องต้นด้วยการวัดค่าเคลียร์โรน ซึ่งเป็นการยับยั้งเชื้อด้วยกลไกที่สารสัมผัสกับเชื้อเพียงกลไกเดียว ในการออกฤทธิ์ในสภาพแวดล้อมจริงอาจจะเกิดทั้งสองกลไก ซึ่งจะทำให้มีประสิทธิภาพเสริมกัน จึงควรทำการศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อด้วยเทคนิคอื่นๆ เพิ่มเติมอีกต่อไป ในกรณี

ของผสมการเร่งปฏิกิริยาทางแสงอาจจะเกิดขึ้นเนื่องจากสามารถเกิดการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นหรือช่วงวิสิเบิล รวมทั้งเกิดกลไกอื่นๆที่ช่วยในการแยกประจุยับยั้งการเกิดการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์ได้ ซึ่งช่วยให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

4. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ของอนุภาคของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ มีหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก ระบายผลึกที่ผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี เฟสของสารที่ผิวอนุภาค โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่พื้นผิวอนุภาค รูปร่างลักษณะอนุภาค โครงสร้างทางจุลภาค ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค ลักษณะการผสมเฟส สัดส่วนของอนุภาคแต่ละชนิดที่เกิดขึ้น เป็นต้น และอนุภาคที่สามารถสังเคราะห์ได้มีหลายลักษณะตามปัจจัยต่างๆ จึงควรทำการศึกษาความสัมพันธ์ของปัจจัยต่างๆ ให้ครบถ้วนเพิ่มเติม

5. เนื่องจากความไวในการเกิดปฏิกิริยาของคอปเปอร์ไอออนและซิงค์ไอออนในสารละลายไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ไม่เท่ากัน จึงควรทำการศึกษายืนยันเชิงปริมาณองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคอื่นที่มีความละเอียดมากขึ้นเพิ่มเติม เช่น Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) และ Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) เป็นต้น

6. ควรทำการวิเคราะห์เฟสและสัญญาณของอนุภาคที่ละเอียดเพื่อศึกษาลักษณะการผสมเฟสรอยต่อของพื้นที่ผิวระหว่างเฟสโดยละเอียดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพิ่มเติมต่อไป เพื่อให้ได้ข้อมูลที่สมบูรณ์เพิ่มเติม



รูปที่ 5.1 แสดงตัวอย่างกลไกการออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อโดยการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของ อนุภาคซิงค์ออกไซด์หรืออนุภาคซิงค์ออกไซด์เจือด้วยโลหะอื่น (a) [146] และกลไกของ อนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เป็นวัสดุของผสมด้วยโลหะอื่น (b) [147]

บรรณานุกรม

- 1 ระบบแสดงข้อมูลด้านสถิติ สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. 20 ธันวาคม 2556.
http://www.oae.go.th/oae_report/export_import/export.php
- 2 Appendini, P., Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3(2), 113-126.
- 3 สำนักนโยบายและยุทธศาสตร์ สำนักงานปลัดกระทรวงสาธารณสุข. 2552. *Escherichia coli*. 20 ธันวาคม 2556. https://th.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli
- 4 Centers for Disease Control and Prevention's Public Health Image Library. (2552). *Staphylococcus aureus_VISA_2*. 20 ธันวาคม 2556. <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B9%84%E0%B8%9F%E0%B8%A5%E0%B9%8C>
- 5 Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. (2012). Polymeric materials with antimicrobial activity, *Progress in Polymer Science*, 37(2), 281-339.
- 6 Quintavalla, S., Vicini, L. (2002). Antimicrobial food packaging in meat industry, *Meat Science*, 62(3), 373-380.
- 7 Hauser, C., Wunderlich, J. (2011). Antimicrobial packaging films with a sorbic acid based coating, *Procedia Food Science*, 1, 197-202.
- 8 Huh, A. J., Kwon, Y. J. (2011). "Nanoantibiotics": A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era, *Journal of Controlled Release*, 15(2), 128-145.
- 9 Pezo, D., Navascués, B., Salafranca, J., Nerín, C. (2012). Analytical procedure for the determination of Ethyl Lauroyl Arginate (LAE) to assess the kinetics and specific migration from a new antimicrobial active food packaging, *Analytica Chimica Acta*, 745, 92-98.
- 10 Gruère, G. P. (2012). Implications of nanotechnology growth in food and agriculture in OECD countries, *Food Policy*, 37(2), 191-198.
- 11 Ambrožič, G., Šribar, J., Škapin, S. D., Žigon, M., Orel, Z. C. (2013). An antibacterial macroporous polyurethane hybrid material with a high content of zinc ions: A template to uniform ZnO nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1428-1434.

- 12 Cárdenas, G., Díaz V. J., Meléndrez, M. F., Cruzat C. C. (2009). Colloidal Cu nanoparticles/chitosan composite film obtained by microwave heating for food package applications, *Polymer Bulletin*, 62(4), 511-524.
- 13 Hans, M, Erbe, A., Mathews, S., Chen, Y., Solioz, M., & Mücklich, F. (2013). Role of Copper Oxides in Contact Killing of Bacteria, *Langmuir*, 29(52), 16160–16166.
- 14 Gunawan, C., Teoh, W. Y., Marquis, C. P., & Amal, R. (2011). Cytotoxic Origin of Copper(II) Oxide Nanoparticles: Comparative Studies with Micron-Sized Particles, Leachate, and Metal Salts, *ACS Nano*, 5(9), 7214–7225.
- 15 Shinde, S., Dhaygude, H., Kim, D. Y., Ghodake, G., Bhagwat, P., Dandge, P., Fulari, V. (2016). Improved synthesis of copper oxide nanosheets and its application in development of supercapacitor and antimicrobial agents, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, In Press, Corrected Proof.
- 16 Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., Fernandez, A. (2012). Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging, *Trends in Food Science & Technology*, 24(1), 19-29.
- 17 Longano, D., Ditaranto, N., Cioffi, N., Di Niso, F., Sibillano, T., Ancona, A., Conte, A., Del Nobile, M. A., Sabbatini, L. (2012). Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(4), 1179-1186.
- 18 Díez-Pascual A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2014). ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 9822–9834.
- 19 Subhan, M. A., Uddin, N., Sarker, P., Azad, A. K., Begum, K. (2015). Photoluminescence, photocatalytic and antibacterial activities of CeO₂·CuO·ZnO nanocomposite fabricated by co-precipitation method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149(5), 839-850.
- 20 Raghupathi, K. R., Koodali, R. T., & Manna, A. C. (2011). Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles, *Langmuir*, 27(7), 4020–4028.

- 21 Wang, Y.W., Cao, A., Jiang, Y., Zhang, X., Liu, J.H., Liu, Y., & Wang, H. (2014). Superior Antibacterial Activity of Zinc Oxide/Graphene Oxide Composites Originating from High Zinc Concentration Localized around Bacteria, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(4), 2791–2798
- 22 Yuvaraj, D., Kaushik R., & Rao, K. N. (2010). Optical, Field-Emission, and Antimicrobial Properties of ZnO Nanostructured Films Deposited at Room Temperature by Activated Reactive Evaporation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(4), 1019–1024.
- 23 Petkova, P., Francesko, A., Fernandes, M. M., Mendoza, E., Perelshtein, I., Gedanken, A., & Tzanov, T. (2014). Sonochemical Coating of Textiles with Hybrid ZnO/Chitosan Antimicrobial Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(2), 1164–1172
- 24 Mortimer, M., Kasemets, K., Kahr, A. (2010,). Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila*, *Toxicology*, 269(2–3), 182–189.
- 25 Li, M., Li, G., Jiang, J., Zhang, Z., Dai, X., Mai, K. (2015). Ultraviolet Resistance and Antimicrobial Properties of ZnO in the Polypropylene Materials: A Review, *Journal of Materials Science & Technology*, 31(4), 331–339.
- 26 Véronique COMA. (2008). Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products, *Meat Science*, 78(1–2), 90–103.
- 27 Mukhtar, M., Munisa, L., Saleh, R. (2012). Co-Precipitation Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zinc Oxide Particles Doped with Cu²⁺ Ions, *Materials Sciences and Applications*, 3, 543–551.
- 28 Orel, Z. C., Maček, J., Marinšek, M., Pejovnik, S. (2007). Coprecipitation of copper/zinc compounds in metal salt–urea–water system, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2–3), 451–455.
- 29 Budiman, A., Ridwan, M., Kim, S. M., Choi, J.W., Yoon, C. W., Ha, J.-M., Suh, D. J., Suh, Y.-W. (2013). Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 462–463, 220–226.
- 30 Jia, D., Yu, J., Xia, X. (1998). Synthesis of CuO nanometer powder by one step solid state reaction at room temperature, *Chinese Science Bulletin*, 43(7), 571–573.

- 31 Vidyasagar, C.C., Naik, Y. A., Venkatesh, T.G., Viswanatha, R. (2011). Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles, *Powder Technology*, 214(3), 337-343.
- 32 Wang, D., Yang, G., Ma, Q., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y., Tsubaki, N. (2013). Facile solid-state synthesis of Cu–Zn–O catalysts for novel ethanol synthesis from dimethyl ether (DME) and syngas (CO + H₂), *Fuel*, 109, 54-60.
- 33 Salavati-Niasari, M., Gholami-Daghian, M. (2013). Solid State Synthesis and Characterization of Zinc Oxide (ZnO) Microflakes by [Bis(acetylacetonato)zinc(II)] and Sodium Hydroxide at Room Temperature, *Journal of Cluster Science*, 24(4), 1093-1101.
- 34 Noroozi, A. H., Sadeghi, M., Tehrani, A. A. (2013). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nano-particles by Solid State Chemical Reaction Method, *Journal of Cluster Science*, 24(3), 757-770.
- 35 Gul Amin, Linköping University, Department of Science and Technology, SE-601 74 Norrköping, Sweden Copyright, 2012, (2012). *White LEDs Printed on Paper—A Doctoral Thesis—Part I*. 20 ธันวาคม 2556.
<http://www.edn.com/Home/PrintView?contentItemId=4391796>
- 36 Jonathan Zander. (2008). *Native Copper*. 20 ธันวาคม 2556. <https://en.wikipedia.org/wiki/Copper>
- 37 Moura, A.P., Cavalcante, L.S., Sczancoski, J.C., Stroppa, D.G., Paris, E.C., Ramirez, A.J., Varela, J.A., Longo, E. (2010). Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants, *Advanced Powder Technology*, 21(2), 197-202
- 38 JAFARI, A., GHANE, M., SARABI. M., & SIYAVOSHIFAR, F. (2011). Synthesis and Antibacterial Properties of Zinc Oxide Combined with Copper Oxide Nanocrystals, *Oriental Journal of Chemistry*, 27(3), 811-822.
- 39 Bhuyan, T., Khanuja, M., Sharma, R., Patel, S., Reddy, M. R., Anand, S., Varma, A. (2015). A comparative study of pure and copper (Cu)-doped ZnO nanorods for antibacterial and photocatalytic applications with their mechanism of action, *Journal of Nanoparticle Research*, 17,288.

- 40 Valant, A. L., Comminges, C., Tisseraud, C., Canaff, C., Pinard, L., Pouilloux, Y. (2015). The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures, *Journal of Catalysis*, 324, 41-49.
- 41 Tisseraud, C., Comminges, C., Belin, T., Ahouari, H., Soualah, A., Pouilloux, Y., Valant, A. L. (2015). The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalyst, *Journal of Catalysis*, 330, 533-544.
- 42 Tisseraud, C., Comminges, C., Pronier, S., Pouilloux, Y., Valant, A. L. (2016). The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnOx core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model, *Journal of Catalysis*, In Press, Corrected Proof.
- 43 Hong, J.I., Winberg, P., Schadler, L. S., Siegel, R. W. (2005). Dielectric properties of zinc oxide/low density polyethylene nano composites, *Mater Lett*, 59, 473–476.
- 44 Yang, R., Christensen, P.A., Egerton, T.A., White, J.R. (2010). Degradation products formed during UV exposure of polyethylene–ZnO nano-composites, *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1533-1541.
- 45 Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Soleimani-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 742-748
- 46 Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Soleimani-Zad, S. (2011). Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice, *Food Control*, 22(3–4), 408-413.
- 47 Tankhiwale, R., Bajpai, S.K. (2012). Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 16-20.

- 48 Jiang, J., Li, G., Ding, Q., Mai, K. (2012). Ultraviolet resistance and antimicrobial properties of ZnO-supported zeolite filled isotactic polypropylene composites, *Polymer Degradation and Stability*, 97(6), 833-838.
- 49 Cioffi, N., Torsi, L., Ditaranto, N., Tantillo, G., Ghibelli, L., Sabbatini, L., Bleve-Zacheo, T., D'Alessio, M., Zambonin, P. G., Traversa, E. (2005). Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties, *Chem. Mater.*, 17(21), 5255–5262.
- 50 Anyaogu, K. C., Fedorov, A. V., & Neckers, D. C. (2008). Synthesis, Characterization, and Antifouling Potential of Functionalized Copper Nanoparticles, *Langmuir*, 24(8), 4340–4346.
- 51 Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W.C., Vargas-Reus, M. A., Reip, P., Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33(6), 587-590.
- 52 Perreault, F., Oukarroum, A., Melegari, S. P., Matias, W. G., Popovic, R. (2012). Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chemosphere*, 87(11), 1388-1394.
- 53 Milogevic, O., Gagid, V., Vodnik, J., Mitrovid, A., Karanovid, L., Stojanovid, B., Zivkovic, L. (1997). Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 296, 44-48.
- 54 Panatarani, C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. (2003). Synthesis of Single Crystalline ZnO Nanoparticles by Salt-Assisted Spray Pyrolysis, *Journal of Nanoparticle Research*, 5(1), 47–53.
- 55 Joni, I. M., Purwanto, A., Iskandar, F., Hazata, M., Okuyama, K. (2009). Intense UV-light absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustion-spray pyrolysis method, *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 433-441.
- 56 Demyanets, L. N., Kireev, V. V., Li, L. E., Artemov, V. V. (2011). Thin films of ZnO:M synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56, 1509.

- 57 Prajapati, C.S., Sahay, P.P. (2011). Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 1043-1049.
- 58 Patil, L.A., Bari, A.R., Shinde, M.D., Deo, V., Kaushik, M.P. (2011). Effect of aerosol carriers on ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO powders, *Advanced Powder Technology*, 22(6), 722-727.
- 59 Lee, S. D., Nam, S.-H., Kim, M.-H., Boo, J.-H. (2012). Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method, *Physics Procedia*, 32, 320-326.
- 60 Majumdar, D., Shefelbine, T. A., Kodas, T. T., & Glicksman, H. D. (1996). Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis, *Journal of Materials Research*, 11(11), 2861-2868.
- 61 Oh, S. W., Bang, H. J., Bae, Y. C., Sun, Y.-K. (2007). Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co_3O_4 , CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Power Sources*, 173(1), 502-509.
- 62 Lee, S. G., Choi, S. M., Lee, D. (2007). The role of salt in nanoparticle generation by salt-assisted aerosol method: Microstructural changes, *Thermochimica Acta*, 455(1-2), 138-147.
- 63 Li, Y. (2008). Synthesis of Copper (II) Oxide Particle and Detection of Photoelectrochemically Generated Hydrogen, 2008 NNIN REU Research Accomplishments, 47-48.
- 64 Chia-Ying Chiang, COPPER OXIDE NANOARCHITECTURES FOR PHOTOELECTROCHEMICAL HYDROGEN GENERATION, 2012.
- 65 Suresh, D., Nethravathi, P.C., Udayabhanu, Rajanaika, H., Nagabhushana, H., Sharma, S.C. (2015). Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 446-454.

- 66 Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W.C., Vargas-Reus, M. A., Reip, P., Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33(6), 587-590.
- 67 Jadhav, S., Gaikwad, S., Nimse, M., Rajbhoj, A. (2011). Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity, *Journal of Cluster Science*, 22(2), 121-129.
- 68 Hassan, M. S., Amna, T., Yang, O-B., El-Newehy, M. H., Al-Deyab, S. S., Khil, M.-S. (2012). Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 97(1), 201-206.
- 69 Pandiyarajan, T., Udayabhaskar, R., Vignesh, S., James, R. A., Karthikeyan, B. (2013). Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes, *Materials Science and Engineering: C*, 33(4), 2020-2024.
- 70 Sivaraj, R., Rahman, P. K.S.M., Rajiv, P., Narendhran, S., Venckatesh, R. (2014). Biosynthesis and characterization of *Acalypha indica* mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 255-258.
- 71 Naika, H. R., Lingaraju, K., Manjunath, K., Kumar, D., Nagaraju, G., Suresh, D., Nagabhushana, H. (2015). Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity, *Journal of Taibah University for Science*, 9(1), 7-12.
- 72 Katwal, R., Kaur, H., Sharma, G., Naushad, M., Pathania, D. (2015). Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 173-184.
- 73 Ananth, A., Dharaneedharan, S., Heo, M.-S., Mok, Y. S. (2015). Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance, *Chemical Engineering Journal*, 262, 179-188.
- 74 Shinde, S., Dhaygude, H., Kim, D.-Y., Ghodake, G., Bhagwat, P., Dandge, P., Fulari, V. (2016). Improved synthesis of copper oxide nanosheets and its application in

development of supercapacitor and antimicrobial agents, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, In Press, Corrected Proof.

- 75 Taghavi, M., Mattoli, V., Mazzolai, B., Filippeschi, C., & Beccai, L. (2013).
Synthesizing tubular and trapezoidal shaped ZnO nanowires by an aqueous solution method. *Nanoscale*, 5, 3505-3513.
- 76 Bitenc, M., Dražić, G., & Orel, Z. C. (2010). Characterization of Crystalline Zinc Oxide in the Form of Hexagonal Bipods, *Cryst. Growth Des.*, 10(2), 830–837.
- 77 Borade, P., Joshi, K.U., Gokarna, A., Lerondel, G., Walke, P., Late, D., Jejurikar, S.M. (2016). Synthesis and self-assembly of dumbbell shaped ZnO sub-micron structures using low temperature chemical bath deposition technique, *Materials Chemistry and Physics*, 169, 152-157.
- 78 Baranwal, V., Zahra, A., Singh, P. K., Pandey, A. C. (2015). Starch assisted growth of dumbbell-shaped ZnO microstructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 238-242.
- 79 Hussain, S., Liu, T., Kashif, M., Miao, B., He, J., Zeng, W., Zhang, Y., Hashim, U., Pan, F. (2014). Surfactant dependent growth of twinned ZnO nanodisks, *Materials Letters*, 118, 165-168.
- 80 Chae, K.-W., Zhang, Q., Kim, J. S., Jeong, Y.-H., Cao, G. (2010). Low-temperature solution growth of ZnO nanotube arrays, *Beilstein J Nanotechnol*, 8-34.
- 81 Wang, W., Wang, L., Liu, L., He, C., Tan, J., & Liang, Y. (2012). Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of ZnO nanostructures via the NaCl nonaqueous ionic liquid route, *CrystEngComm*, 14, 4997-5004.
- 82 Kim, M. H., Kwak, S. K., Im, S. H., Lee, J.-B., Choi K.-Y., & Byun, D.-J. (2014). Maneuvering the growth of silver nanoplates: use of halide ions to promote vertical growth. *J. Mater. Chem. C*, 2, 6165-6170.
- 83 Wan, X., Liang, X., Zhang, C., Li, X., Tie, S., Lianga, W., Xua, H., Lanb, S. (2015). Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 272, 58–68.

- 84 Liu, J., Xu, L., Wei, B., Lv, W., Gao, H., & Zhang, X. (2011). One-step hydrothermal synthesis and optical properties of aluminium doped ZnO hexagonal nanoplates on a zinc substrate. *CrystEngComm*, 13, 1283-1286.
- 85 Qin, Y., Zhang, F., Chen, Y., Zhou, Y., Li, J., Zhu, A., Luo, Y., Tian, Y., & Yang, J. (2012). Hierarchically Porous CuO Hollow Spheres Fabricated via a One-Pot Template-Free Method for High-Performance Gas Sensors, *J. Phys. Chem. C*, 116(22), 11994–12000.
- 86 Zhao, Y., Shi, H., Chen, M., & Teng, F. (2014). Splitting growth of novel CuO straw sheaves and their improved photocatalytic activity due to exposed active {110} facets and crystallinity, *CrystEngComm*, 16, 2417-2423.
- 87 Zhang, Z., Che, H., Wang, Y., Song, L., Zhong, Z., & Su, F. (2012). Preparation of hierarchical dandelion-like CuO microspheres with enhanced catalytic performance for dimethyldichlorosilane synthesis, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 1953-1960.
- 88 Zhang, Z., Ma, C., Huang, M., Li, F., Zhu, S., Hua, C., Yu, L., Zheng, H., Hu, X., Zhang, Y. (2015). Birnessite MnO₂-decorated hollow dandelion-like CuO architectures for supercapacitor electrodes. *J Mater Sci: Mater Electron*, 26, 4212–4220.
- 89 Guan, X., Li, L., Li, G., Fu, Z., Zheng, J., Yan, T. (2011). Hierarchical CuO hollow microspheres: Controlled synthesis for enhanced lithium storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3367–3374.
- 90 Manna, S., Das K., & De, S. K. (2010). Template-Free Synthesis of Mesoporous CuO Dandelion Structures For Optoelectronic Applications, *ACS Appl Mater Interfaces.*, 2(5), 1536-4.
- 91 Li, H., Yu, S., Han, X. (2016). Fabrication of CuO hierarchical flower-like structures with biomimetic superamphiphobic, self-cleaning and corrosion resistance properties, *Chemical Engineering Journal*, 283, 1443-1454.
- 92 Qiu, G., Dharmarathna, S., Zhang, Y., Opembe, N., Huang, H., & Suib, S. L. (2012). Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuO Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C*, 116(1), 468–477

- 93 Kim, S.H., Umar, A., Kumar, R., Ibrahim, A. A., Kumar, G. (2015). Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-shaped CuO nanostructures, *Materials Letters*, *156*, 138-141.
- 94 Liu, J., Huang, X., Li, Y., Sulieman, K. M., He, X., Sun, F. (2006). Self-Assembled CuO Monocrystalline Nanoarchitectures with Controlled Dimensionality and Morphology, *Crystal Growth & Design*, *6*(7), 1690–1696.
- 95 Bayansal, F., Çetinkara, H.A., Kahraman, S., Çakmak, H.M., Güder, H.S. (2012). Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures, *Ceramics International*, *38*, 1859-1866.
- 96 Xu, Y., Chen, D., Jiao, X. (2005). Fabrication of CuO Pricky Microspheres with Tunable Size by a Simple Solution Route, *J. Phys. Chem. B*, *109*(28), 13561–13566
- 97 Yang, G., Chen, F., & Yang, Z. (2012). Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide Based on the Shuttlelike Nano-CuO-Modified Electrode, *International Journal of Electrochemistry*, 2012.
- 98 Yu, X.-Y., Xu, R.-X., Gao, C., Luo, T., Jia, Y., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (2012). Novel 3D Hierarchical Cotton-Candy-Like CuO: Surfactant-Free Solvothermal Synthesis and Application in As(III) Removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *4*(4), 1954–1962
- 99 CHEN, H., FENG, F., HU, Z.-L., LIU, F.-S., GONG, W.-Q., XIANG, K.-X. (2012). Preparation of uniform flower-like CuO and flower-like CuO/graphene composite and their application in lithium ion batteries, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *22*(10), 2523-2528.
- 100 Briois, V., Giorgetti, Ch., Baudelet, F., Blanchandin, S., Tokumoto, M. S., Pulcinelli, S. H., & Santilli, C. V. (2007). Dynamical Study of ZnO Nanocrystal and Zn-HDS Layered Basic Zinc Acetate Formation from Sol–Gel Route, *J. Phys. Chem. C*, *111*(8), 3253–3258.
- 101 Zhang, Y., Zhu, F., Zhang, J., Xia, L. (2008). Converting Layered Zinc Acetate Nanobelts to One-dimensional Structured ZnO Nanoparticle Aggregates and their Photocatalytic Activity, *Nanoscale Research Letters*, *3*, 201.

- 102 Duan, Y., Li, J., Yang, X., Hu, L., Wang, Z., Liu, Y., Wang, C. (2008). Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG-FTIR study of zinc acetate dehydrate, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 1-6.
- 103 Mereu, R. A., Mesaros, A., Jr., T. P., Gabor, M., Popa, M., Ciontea, L., Petrisor, T. (2013). Synthesis, characterization and thermal decomposition study of zinc propionate as a precursor for ZnO nano-powders and thin films, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 653-659.
- 104 Schlur, L., Carton, A., & Pourroy, G. (2015). A new zinc hydroxy acetate hydrogen carbonate lamellar phase for growing large and clean ZnO nanorod arrays, *Chem. Commun.*, 51, 3367-3370.
- 105 Dargatz, B., Gonzalez-Julian, J., Guillon, O. (2015). Anomalous coarsening of nanocrystalline zinc oxide particles in humid air, *Journal of Crystal Growth*, 419, 69-78.
- 106 Sakohara, S., & Ishida, M. (1998). Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate, *J. Phys. Chem. B*, 102(50), 10169-10175.
- 107 Millar, G. J., Rochester, C. H., & Waugh, K. C. (1992). Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces: part 1.—A Fourier-transform infrared study of formic acid and formaldehyde adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 1033-1039.
- 108 Millar, G. J., Rochester, C. H., & Waugh, K. C. (1992). Evidence for the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxide interfaces. Part 3.—Fourier-transform infrared study of methyl formate adsorption on reduced and oxidised Cu/ZnO/SiO₂ catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 3497-3503.
- 109 Jang, E.-S., Won, J.-H., Kim, Y.-W., Cheng, Z., & Choy, J.-H. (2011). Dynamic transition between Zn-HDS and ZnO; growth and dissolving mechanism of dumbbell-like ZnO bipod crystal, *CrystEngComm*, 13, 546-552.

- 110 Wang, Y., Li, Y., Zhou, Z., Zu, X., Deng, Y. (2011). Evolution of the zinc compound nanostructures in zinc acetate single-source solution, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 5193.
- 111 Znaidi, L., Touam, T., Vrel, D., Souded, N., Yahia, S. B., Brinza, O., Fischer, A., & Boudrioua, A. (2013). AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics, *Coatings*, 3, 126-139.
- 112 Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z.L., Jiao, X.L., Abbas, T., Khalid, N.R. (2013). Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes, *Applied Surface Science*, 285, 702–712.
- 113 Habibi, M. H., Karimi, B. (2014). Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1566–1570.
- 114 Habibi, M. H., Karimi, B., (2014). Preparation of nanostructure CuO/ZnO mixed oxide by sol–gel thermal decomposition of a CuCO₃ and ZnCO₃: TG, DTG, XRD, FESEM and DRS investigations, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 925–929.
- 115 Hsu, C.-H., Chen, L.-C., & Zhang, X. (2014). Effect of the Cu Source on Optical Properties of CuZnO Films Deposited by Ultrasonic Spraying, *Materials*, 7, 1261-1270.
- 116 Rahman, M. M., Asiri, A. M. (2015). Development of selective and sensitive bicarbonate chemical sensor based on wet-chemically prepared CuO-ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B*, 214, 82–91.
- 117 Karuppiyah, C., Velmurugan, M., Chen, S.-M., Tsai, S.-H., Lou, B.-S., Ali, M. A., Al-Hemaid, F. M.A. (2015). A simple hydrothermal synthesis and fabrication of zinc oxide–copper oxide heterostructure for the sensitive determination of nonenzymatic glucose biosensor, *Sensors and Actuators B*, 221, 1299–1306.
- 118 Mageshwari, K., Nataraj, D., Pal, T., Sathyamoorthy, R., Park, J. (2015). Improved photocatalytic activity of ZnO coupled CuO nanocomposites synthesized by

- reflux condensation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 362–370.
- 119 Kim, K. H., Jin, Z., Abe, Y., Kawamura, M. (2015). Effects of Li and Cu dopants on structural properties of zinc oxide nanorods, *Superlattices and Microstructures*, 77, 101–107.
- 120 Dezfoolian, M., Rashchi, F., Nekouei, R. K. (2015). Synthesis of copper and zinc oxides nanostructures by brass anodization in alkaline media, *Surface & Coatings Technology*, 275, 245–251.
- 121 Terasako, T., Hambali, N. A., Jayah, N. A., Wakisaka, T., Hashim, A. M., Yagi, M. (2015). Shape controlled growth of ZnO nanorods and fabrication of ZnO/CuO heterojunctions by chemical bath deposition using zinc nitrate hexahydrate and copper (III) nitrate trihydrate, *Thin Solid Films*, 596, 201–208.
- 122 von, v., Diplom-Chemiker, Günter, M. M., Hildesheim, (2001). Structure and Activity of Copper/Zinc Oxide Catalysts studied using X-ray Diffraction and Absorption Spectroscopy, Berlin.
- 123 Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Ono, L.K., Cuenya, B. R., Tiginyanu, I.M., Ursaki, V.V., Sontea, V., Schulte, A. (2013). Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response, *Sensors and Actuators A: Physical*, 189, 399–408.
- 124 Günter, M. M., Ressler, T., Jentoft, R. E., & Bems, B. (2001). Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by in Situ X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 203, 133–149.
- 125 Kulkarni, G.U., & Rao, C.N.R. (2003). EXAFS and XPS investigations of Cu/ZnO catalysts and their interaction with CO and methanol, *Topics in Catalysis*, 22(3–4).
- 126 von, v., Diplom-Chemiker, Kniep, B.-L., Leonberg, (2005). Microstructural Modifications of Copper Zinc Oxide Catalysts as a Function of Precipitate Ageing, Berlin.

- 127 Sun, J., Yang, G., Ma, Q., Ooki, I., Taguchi, A., Abe, T., Xie, Q., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2014). Fabrication of active Cu–Zn nanoalloys on H-ZSM5 zeolite for enhanced dimethyl ether synthesis via syngas. *J. Mater. Chem. A*, 2, 8637–8643.
- 128 Großmann, D., Dreier, A., Lehmann, C. W., Grünert, W. (2015). Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 189–197.
- 129 Jin, H., You, R., Zhou, S., Ma, K., Meng, M., Zheng, L., Zhang, J., Hu, T. (2015). In-situ DRIFTS and XANES identification of copper species in the ternary composite oxide catalysts CuMnCeO during CO preferential oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(10), 3919-3931.
- 130 Liu, H., Wang, Y., Wu, J., Zhang, G., & Yan, Y. (2015). Oxygen vacancy assisted multiferroic property of Cu doped ZnO films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 9098-9105.
- 131 Vachhani, P.S., Dalba, G., Ramamoorthy, R.K., Rocca, F., Sipr, O., Bhatnagar, A.K. (2012). Cu doped ZnO pellets: study of structure and Cu specific magnetic properties. *J Phys Condens Matter*. 24, 0953-8984.
- 132 Sung, N.-E., Kang, S.-W., Shin, H.-J., Lee, H.-K., Lee, I.-J. (2013). Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering, *Thin Solid Films*, 547, 285-288.
- 133 Minkina, T.M., Soldatov, A.V., Motuzova, G.V., Podkovyrina, Yu.S., Nevidomskaya, D.G. (2014). Speciation of copper and zinc compounds in artificially contaminated chernozem by X-ray absorption spectroscopy and extractive fractionation, *Journal of Geochemical Exploration*, 144,306-311
- 134 Tredici, I. G., Resmini, A., Pin, S., Ghigna, P., Rovetta, T., Patrini, M., Rotiroti, N., Dapiaggi, M., & Anselmi-Tamburini, U. (2013). Mechanisms of Zinc Oxide Nanocrystalline Thin Film Formation by Thermal Degradation of Metal-Loaded Hydrogels, *J. Phys. Chem. C*, 117(47), 25108–25117.
- 135 Lin, Y.-G., Hsu, Y.-K., Chen, S.-Y., Chen, L.-C., & Chen, K.-H. (2011). Microwave-activated CuO nanotip/ZnO nanorod nanoarchitectures for efficient hydrogen production, *J. Mater. Chem.*, 21, 324-326.

- 136 Kniep, B.L., Girgsdies, F., Ressler, T. (2005). Effect of precipitate aging on the microstructural characteristics of Cu/ZnO catalysts for methanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 236(1), 34-44.
- 137 Ma, Q., Buchholz, D.B., Anderson, M., Aagesen, L., & Chang, R.P.H. (2007). X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Copper Doped ZnO Thin Films, X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE - XAFS13: 13th International Conference - Stanford, CA, United States, *AIP Conference Proceedings 2007*, 493-495.
- 138 Guo, Y., & Eppe, M. Thermolysis of a complex metal cyanide to CuO/ZnO and its structural investigation by EXAFS, Institute of Inorganic Chemistry, University of Duisburg-Essen, D-45117 Essen, Germany.
- 139 Berg, M. W. E. v. d., Polarz, S., Tkachenko, O. P., Kähler, K., Muhler, M., Grünert, W. (2009). Dynamical Changes in the Cu–ZnO_x Interaction Observed in a Model Methanol Synthesis Catalyst, *Catal Lett*, 128, 49–56.
- 140 Grandjean, D., Castricum, H. L., Heuvel, J. C. v. d., & Weckhuysen, B. M. (2006). Highly Mixed Phases in Ball-milled Cu/ZnO Catalysts: An EXAFS and XANES Study, *J. Phys. Chem. B*, 110, 16892-16901.
- 141 Kleymenov, E., Sa, J., Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., van Bokhoven, J. A., Troussard, E., Szlachetko, J., Safonova, O. V., & Nachtegaal, M. (2012). Structure of the methanol synthesis catalyst determined by in situ HERFD XAS and EXAFS, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 373-378.
- 142 Tiwari, N., Doke, S., Lohar, A., Mahamuni, S., Kamal, C., Chakrabarti, A., Choudhary, R.J., Mondal, P., Jha, S.N., Bhattacharyya, D. (2016). Local structure investigation of (Co, Cu) co-doped ZnO nanocrystals and its correlation with magnetic properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 90, 100-113.
- 143 Zhang, B., Yang, C., Wang, J.Z., Shi, L.Q., Cheng, H.S. (2014). PIXE, SR-XRD and EXAFS analysis of Cu-doped ZnO films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 332, 126–129.
- 144 Dimkpa, C. O., McLean, J. E., Latta, D. E., Manangón, E., Britt, D. W., Johnson, W. P., Boyanov, M. I., Anderson, A.J. (2012). CuO and ZnO nanoparticles: phytotoxicity, metal speciation, and induction of oxidative stress in sand-grown wheat, *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1125.

- 145 Brown, N. J., García-Trenco, A., Weiner, J., White, E. R., Allinson, M., Chen, Y., Wells, P. P., Gibson, E. K., Hellgardt, K., Shaffer, M. S. P., & Williams, C. K. (2015). From Organometallic Zinc and Copper Complexes to Highly Active Colloidal Catalysts for the Conversion of CO₂ to Methanol, *ACS Catal.*, 5(5), 2895–2902.
- 146 Podporska-Carroll, J., Myles, A., Quilty, B., McCormack, D. E., Fagan, R., Hinder, S. J., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C. (2015). Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof.
- 147 Poongodi, G., Anandan. P., Kumar, R. M., Jayavel, R. (2015). Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 237-243.

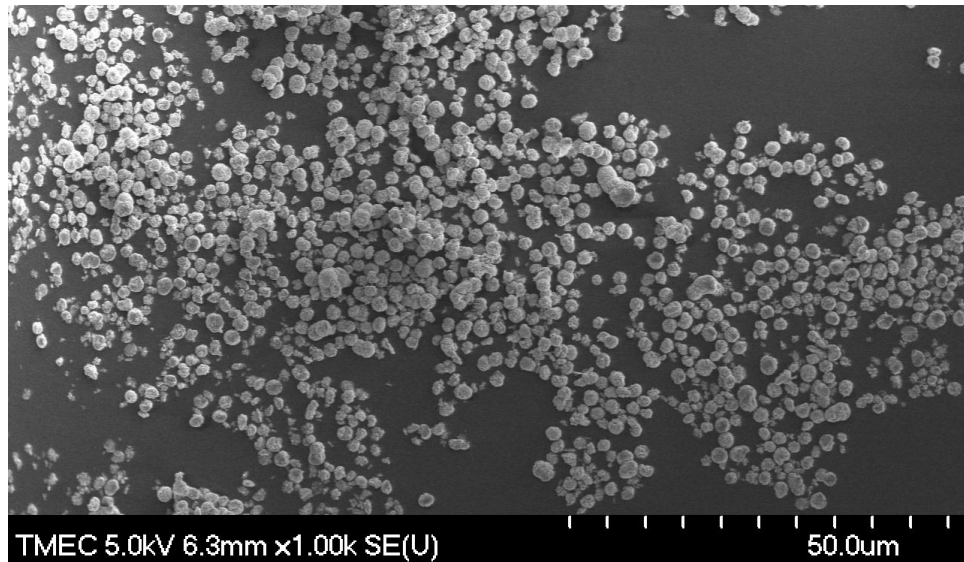
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาพถ่ายอนุภาคของผลสมนาโนซึ่งคํ่ออกไซด์คอปเปอร์คํ่ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม

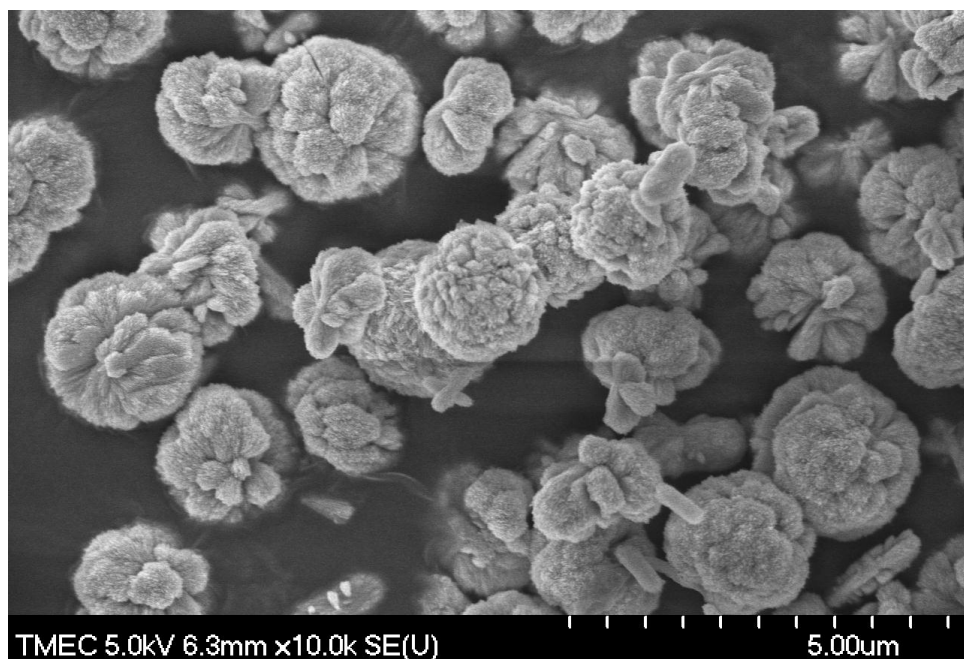
ภาคผนวก ก

ภาพถ่ายอนุภาคของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม

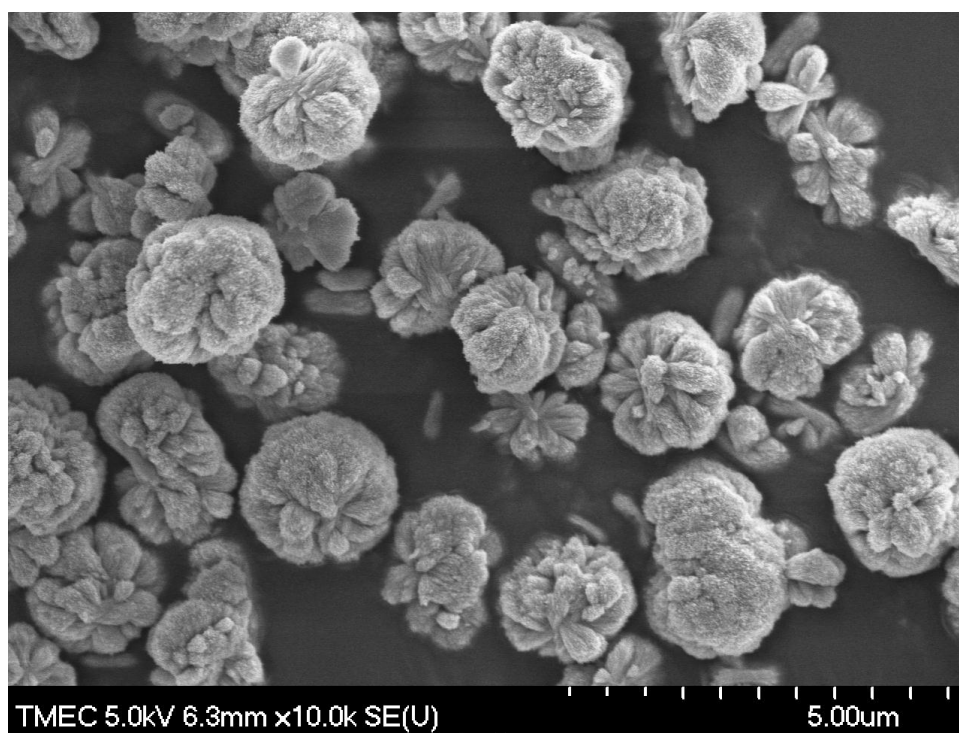


ภาพที่ ก.1 แสดงลักษณะโดยรวมทั้งหมดที่กำลังขยายหนึ่งพันเท่า

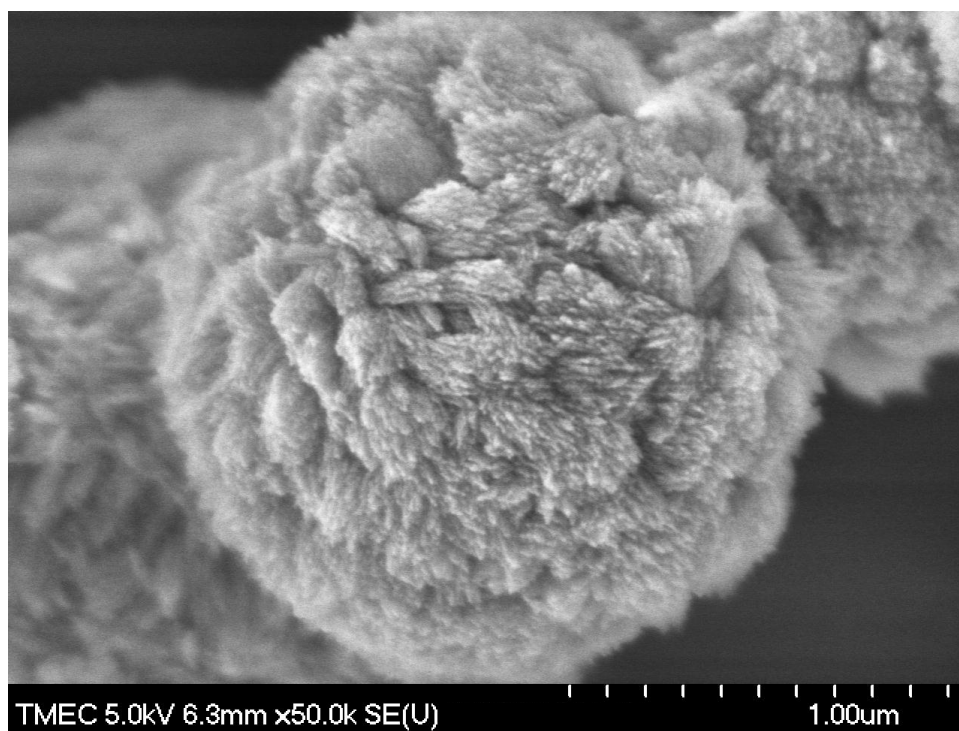
จากภาพแสดงลักษณะโดยรวมแสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่เหมือนกันเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมดสม่ำเสมอ



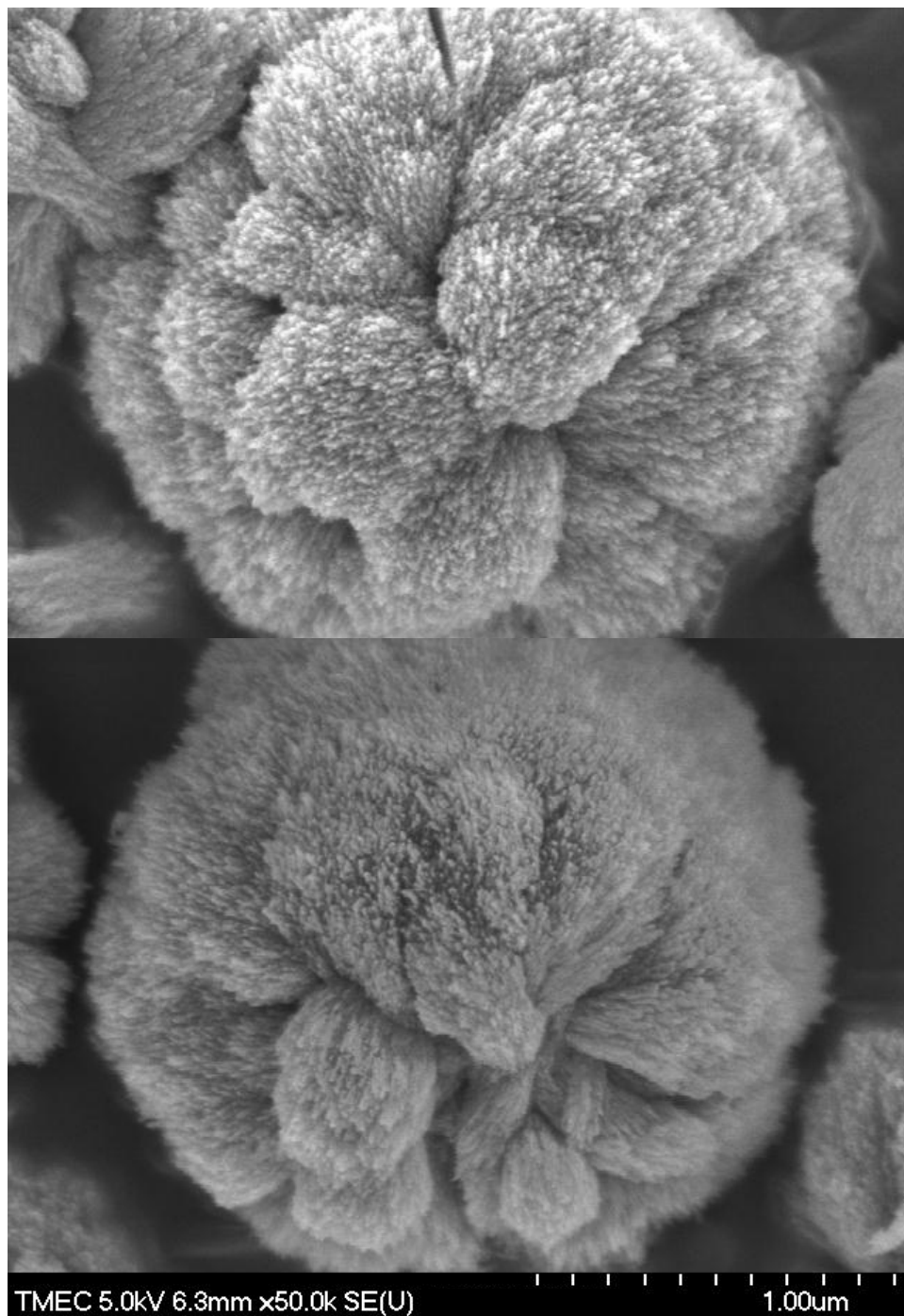
ภาพที่ ก.2 แสดงลักษณะของอนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นเท่า



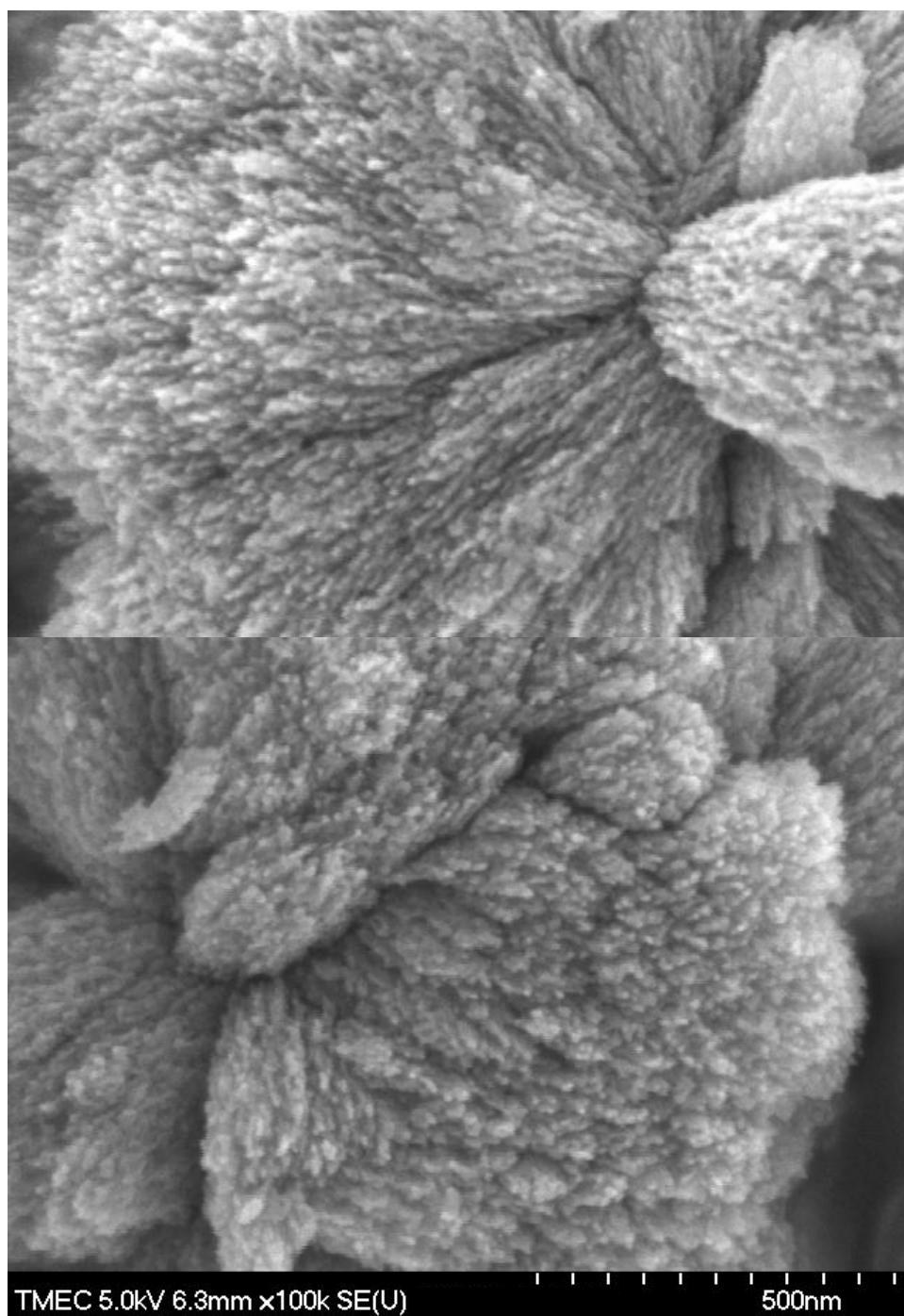
ภาพที่ ก.3 แสดงลักษณะของอนุภาคนิวคลีโอไมด์ที่กระจายบนพื้นผิว



ภาพที่ ก.4 ขยายพื้นผิวของอนุภาคนิวคลีโอไมด์ที่กระจายบนพื้นผิว



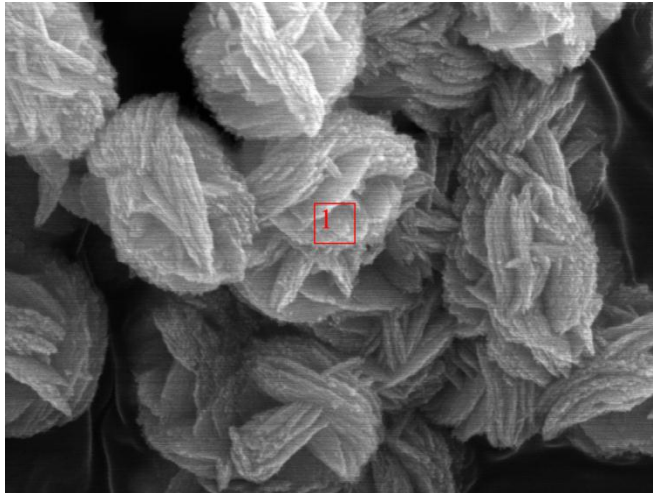
ภาพที่ ก.5 ขยายพื้นผิวของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายห้าหมื่นเท่า



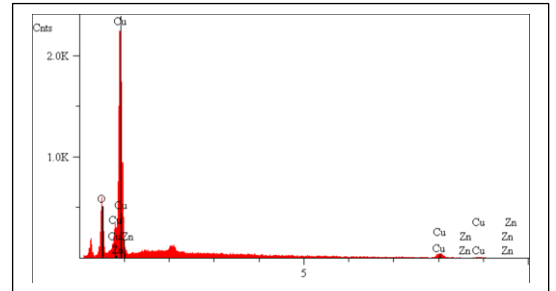
ภาพที่ ก.6 ขยายพื้นผิวของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า

จากภาพถ่ายขยายที่กำลังขยายสูงแสดงรายละเอียดของลักษณะอนุภาคที่เกิดจากการเกาะกลุ่มรวมกันของเส้นใยนาโนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเส้นใยประมาณต่ำกว่า 20 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมด้วยเทคนิคการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์

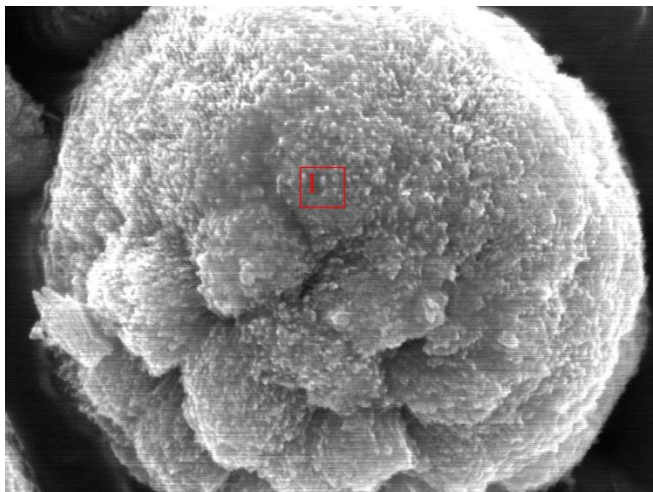


Analysis Report: CZO-LL2-01G_10kV_50k-1-1

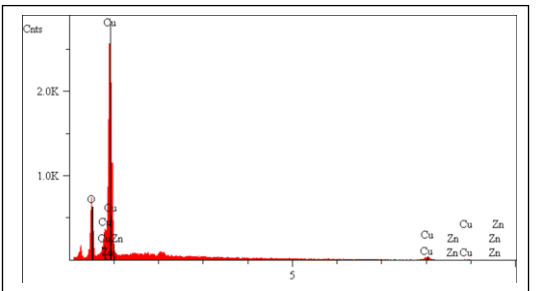


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	104.76	3.737	12.401	wt. %	
Cu	Ka	22.59	1.735	85.203	wt. %	
Zn	Ka	0.16	0.148	2.396	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.7 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

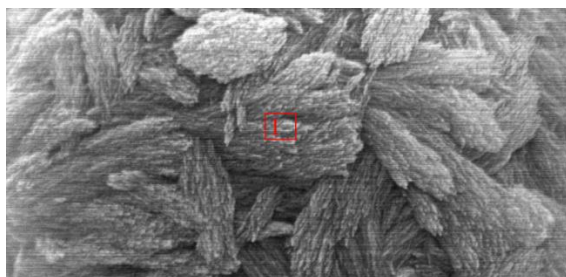


Analysis Report: CZO-LL2-01H_10kV_50k-1-1

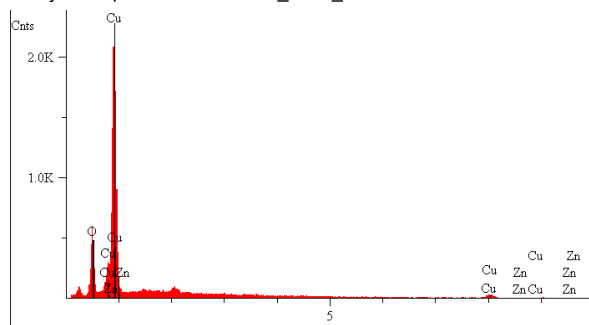


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	135.36	4.248	19.470	wt. %	
Cu	Ka	17.01	1.506	79.180	wt. %	
Zn	Ka	0.08	0.101	1.349	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.8 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

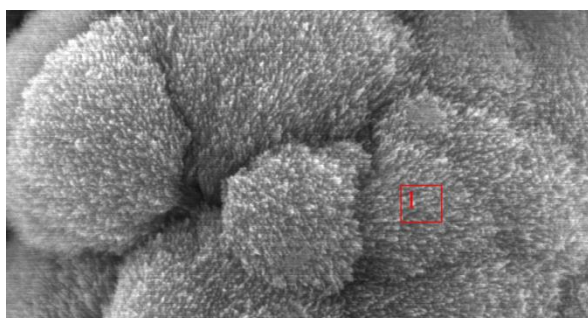


Analysis Report: CZO-LL2-01E_10kV_50k-1-1

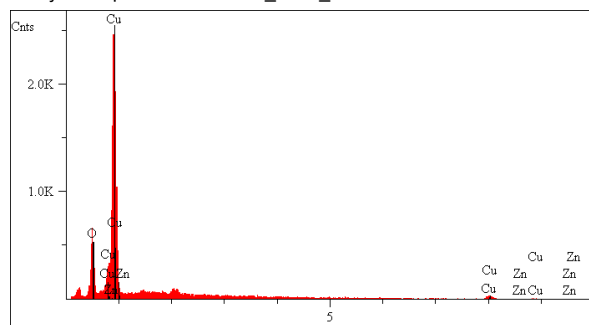


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	100.32	3.657	15.971	wt. %	
Cu	Ka	13.23	1.328	70.356	wt. %	
Zn	Ka	0.64	0.291	13.673	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.9 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอกซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

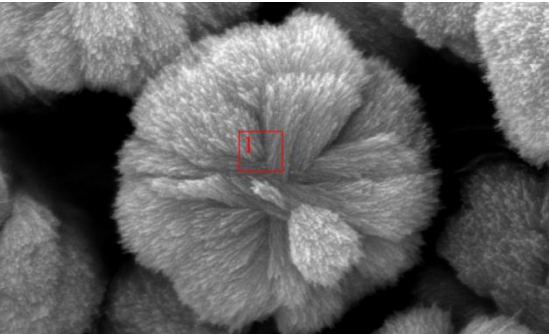


Analysis Report: CZO-LL2-04_10kV_50k-1-1

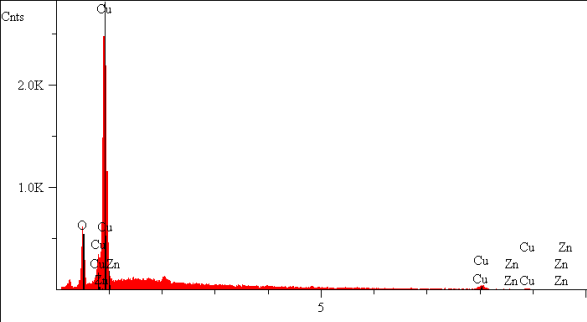


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	113.12	3.883	17.687	wt. %	
Cu	Ka	14.60	1.395	75.506	wt. %	
Zn	Ka	0.34	0.211	6.808	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.10 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

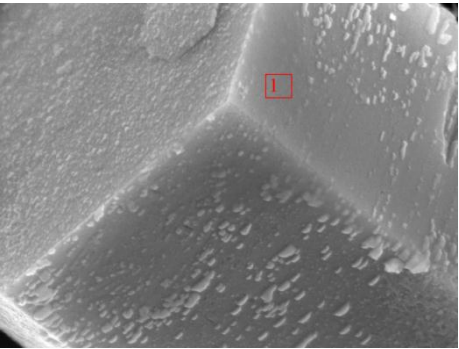


Analysis Report: CZO-LL2-11_10kV_50k-1-1

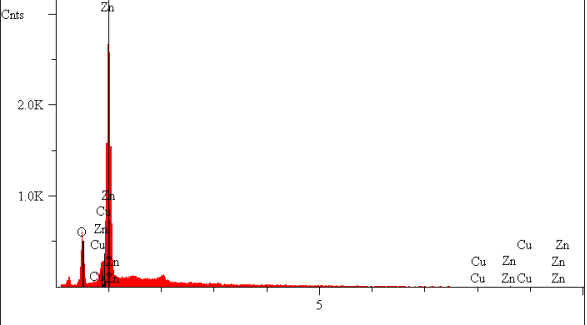


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	108.85	3.809	16.439	wt. %	
Cu	Ka	16.77	1.495	82.685	wt. %	
Zn	Ka	0.05	0.078	0.876	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.11 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

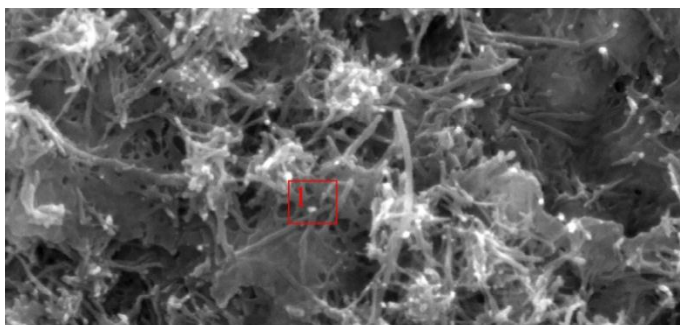


Analysis Report: CZO-LL2-21_10kV_50k-1-1

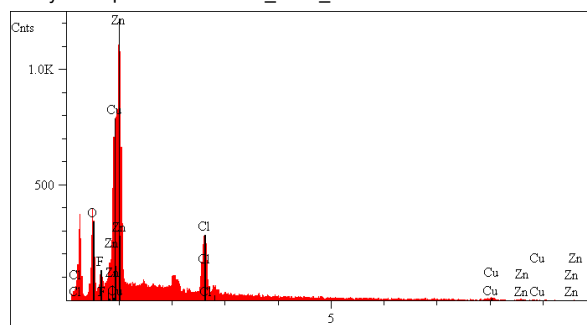


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	104.82	3.738	29.463	wt. %	
Cu	Ka	0.93	0.353	8.173	wt. %	
Zn	Ka	1.82	0.492	62.365	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.12 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

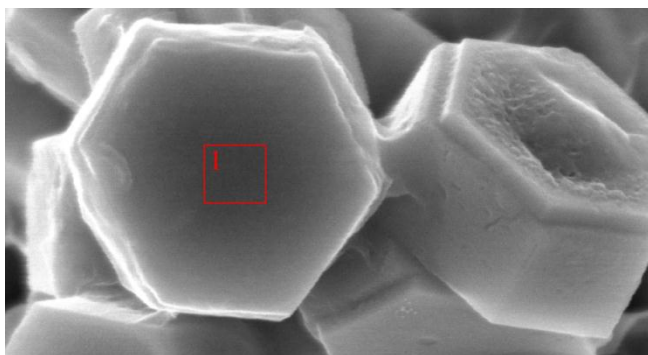


Analysis Report: CZO-LL2-22_10kV_50k-1-1

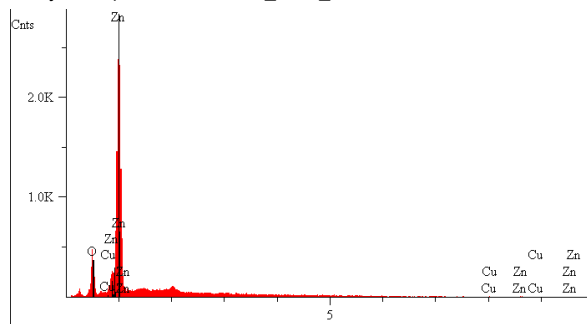


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	67.06	2.990	17.549	wt.%	
F	Ka	12.96	1.315	2.863	wt.%	
Cl	Ka	90.22	3.468	14.792	wt.%	
Cu	Ka	5.25	0.836	35.717	wt.%	
Zn	Ka	1.17	0.395	29.079	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

ภาพที่ ก.13 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

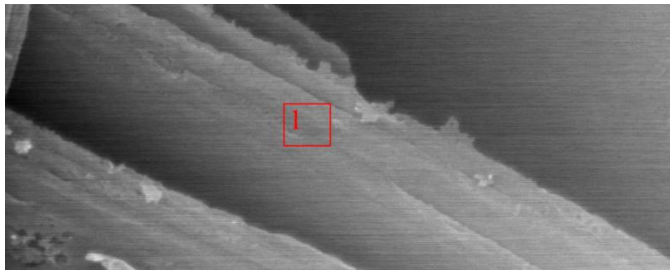


Analysis Report: CZO-LL2-26_10kV_50k-1-1

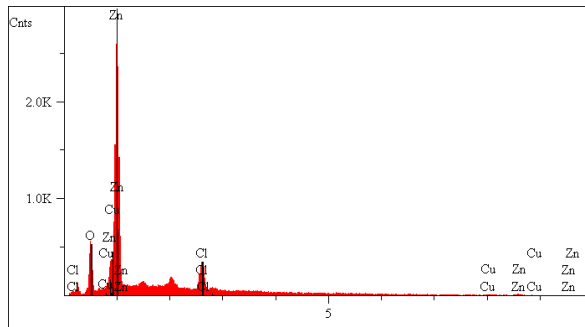


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	80.71	3.280	19.824	wt.%	
Cu	Ka	0.89	0.345	6.602	wt.%	
Zn	Ka	2.43	0.569	73.574	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

ภาพที่ ก.14 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้



Analysis Report: CZO-LL2-32_10kV_50k-1-1



Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	104.66	3.736	16.475	wt. %	
Cl	Ka	98.77	3.629	9.823	wt. %	
Cu	Ka	1.87	0.500	6.596	wt. %	
Zn	Ka	5.59	0.864	67.105	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

ภาพที่ ก.15 แสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมด้วยเทคนิคการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ บริเวณที่ทำการตรวจวัดคือพื้นที่กรอบสี่เหลี่ยมสีแดงของภาพถ่าย จากผลการตรวจวัดสามารถที่ยืนยันได้ว่าอนุภาคที่มีลักษณะเส้นใยนาโน และอนุภาคที่เกาะกลุ่มจากเส้นใยนาโนทั้งหมด เป็นอนุภาคเส้นใยนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ และอนุภาคที่มีลักษณะผลึกรูปทรง hexagonal จะเป็นอนุภาคซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์อยู่แล้ว โดยองค์ประกอบของธาตุคลอไรด์ที่พบ เกิดจากไอออนคลอไรด์ในระบบในขั้นตอนการสังเคราะห์ที่มีการเติมเกลือคลอไรด์ในระบบ ซึ่งอาจเกิดจากการล้างออกไอออนตกค้างได้ไม่หมด

รายละเอียดภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตัวอย่างของผสมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

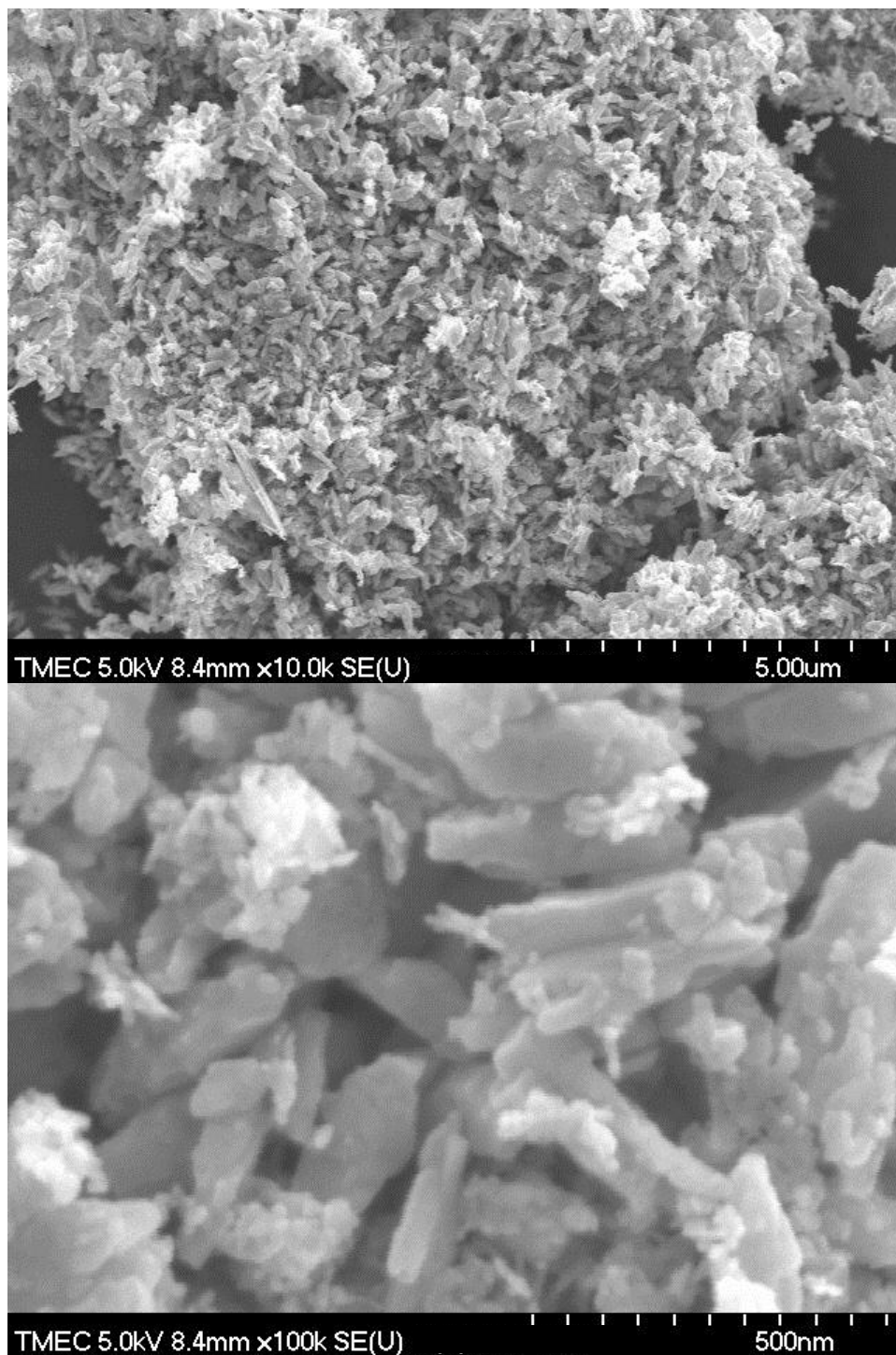
ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 0.10 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ ก.16 แสดงรายละเอียดลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า

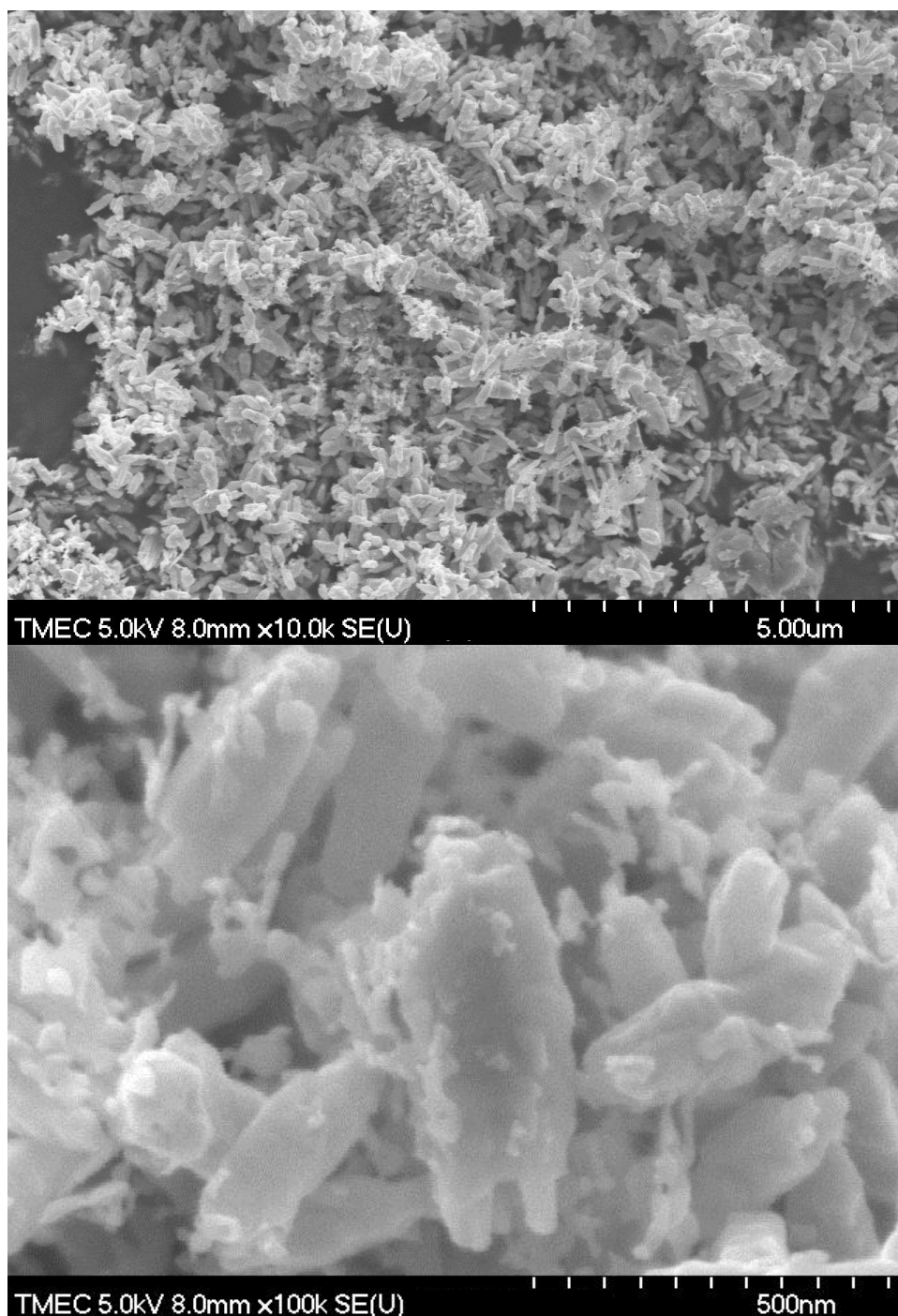
อนุภาคมีลักษณะคล้ายแท่งแต่มีรูปทรงผลึกที่ไม่สมบูรณ์โดยจะมีลักษณะและขนาดไม่แน่นอนขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร จนถึงลักษณะแท่งความยาวประมาณ 500 นาโนเมตร

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 0.10 เปอร์เซ็นต์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



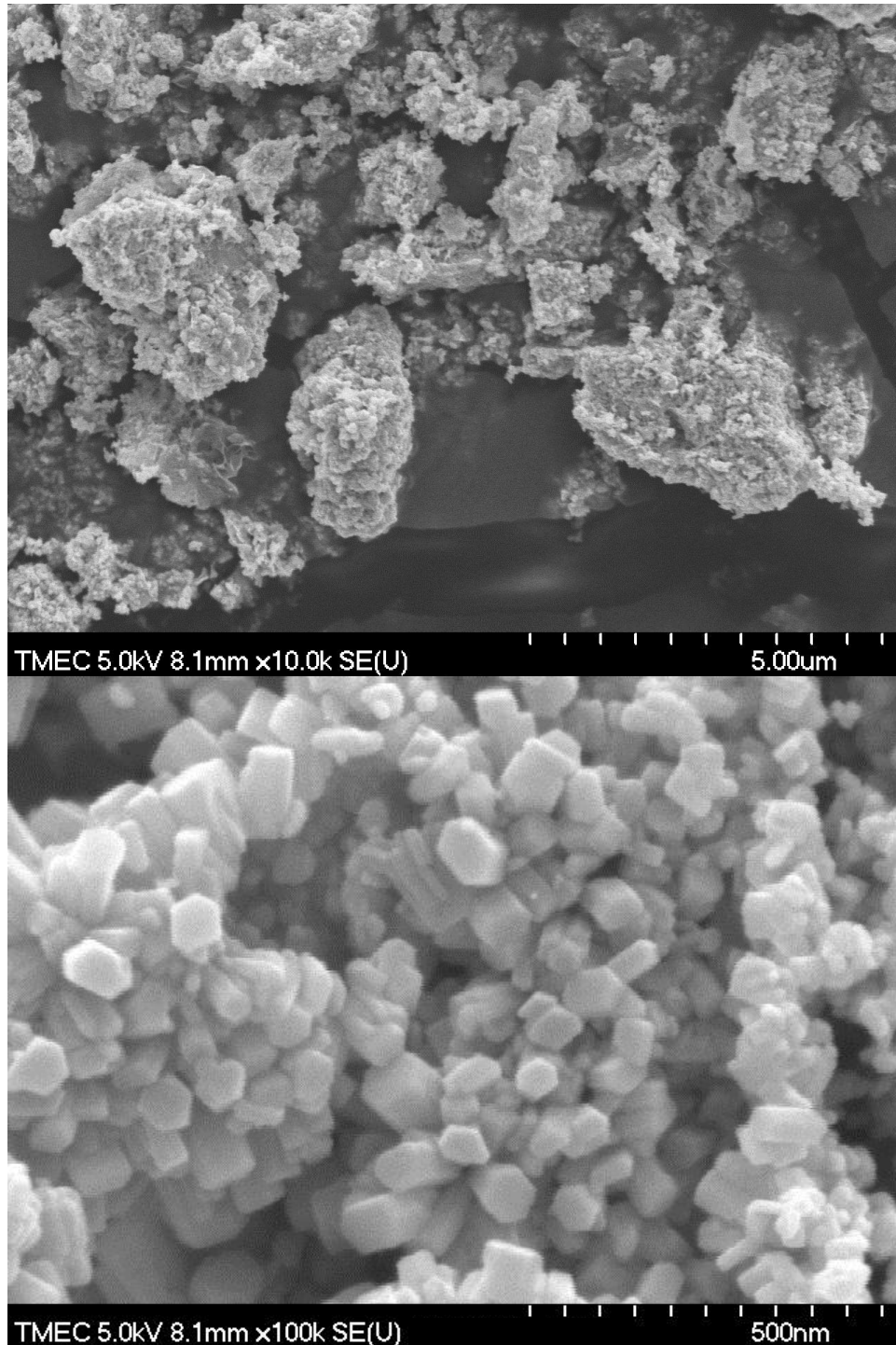
ภาพที่ ก.17 ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 0.10 เปอร์เซ็นต์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



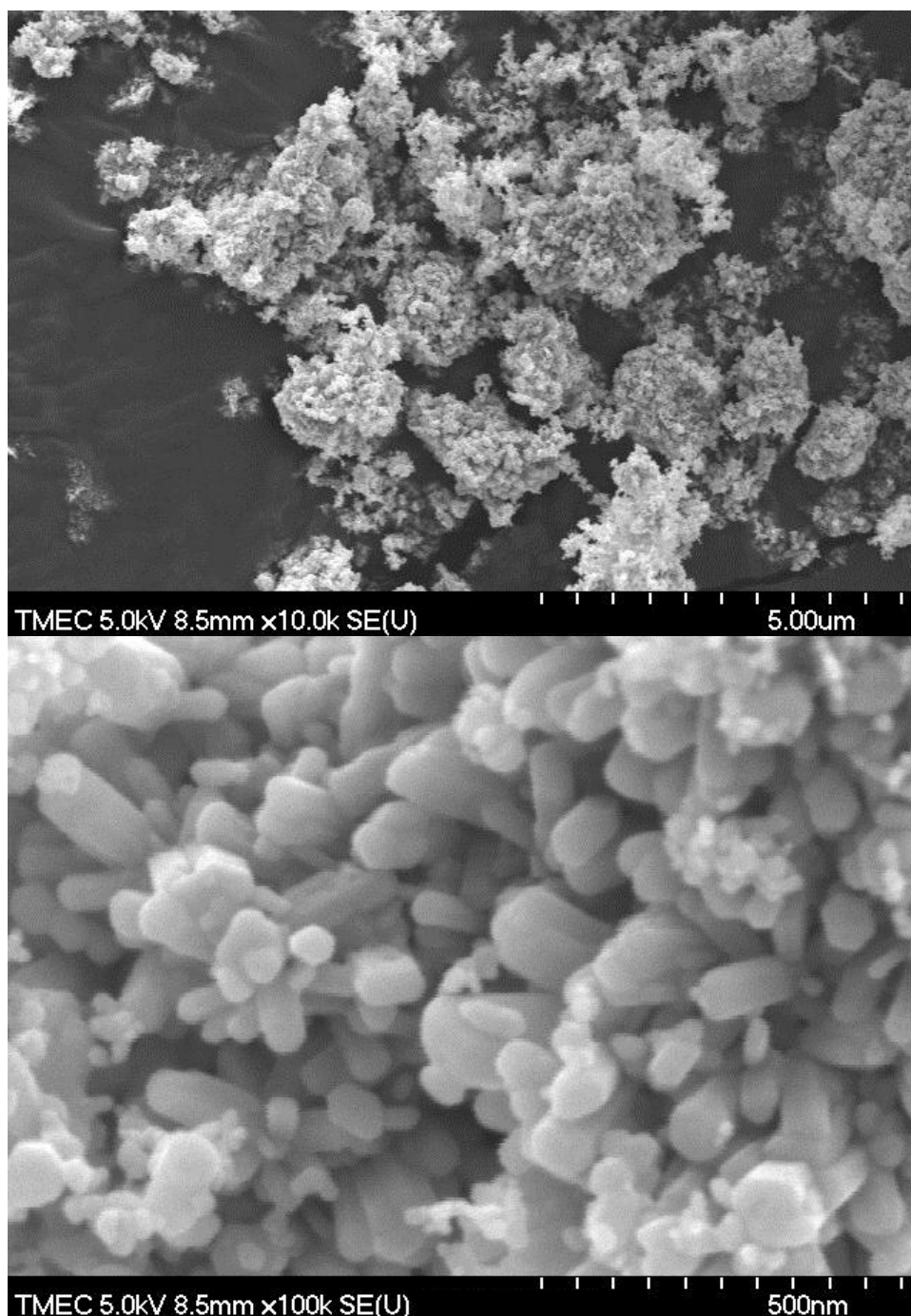
ภาพที่ ก.18 ที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 1.0 เปอร์เซ็นต์



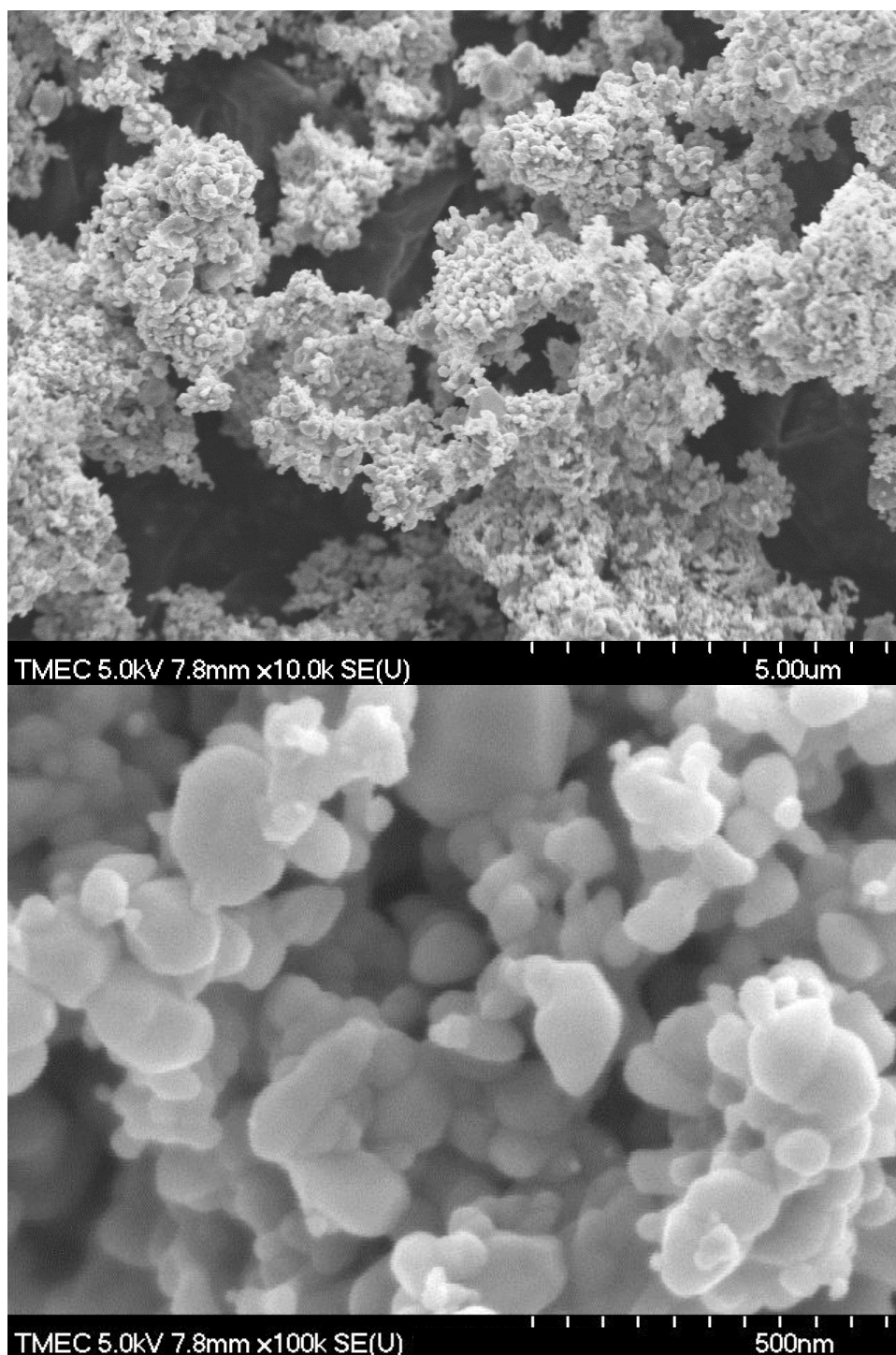
ภาพที่ ก.19 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 1.0 เปอร์เซ็นต์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



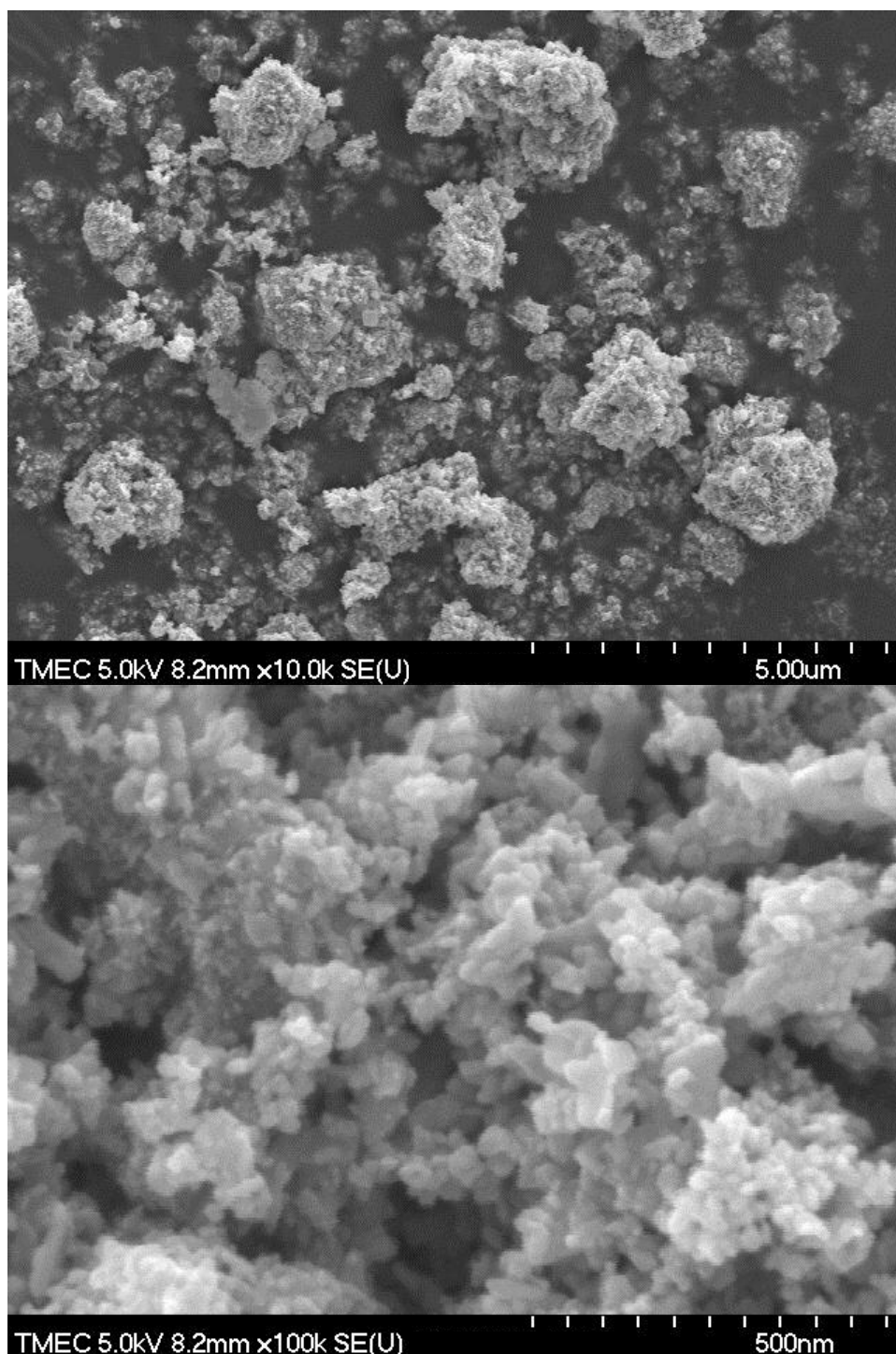
ภาพที่ ก.20 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 1.0 เปอร์เซ็นต์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



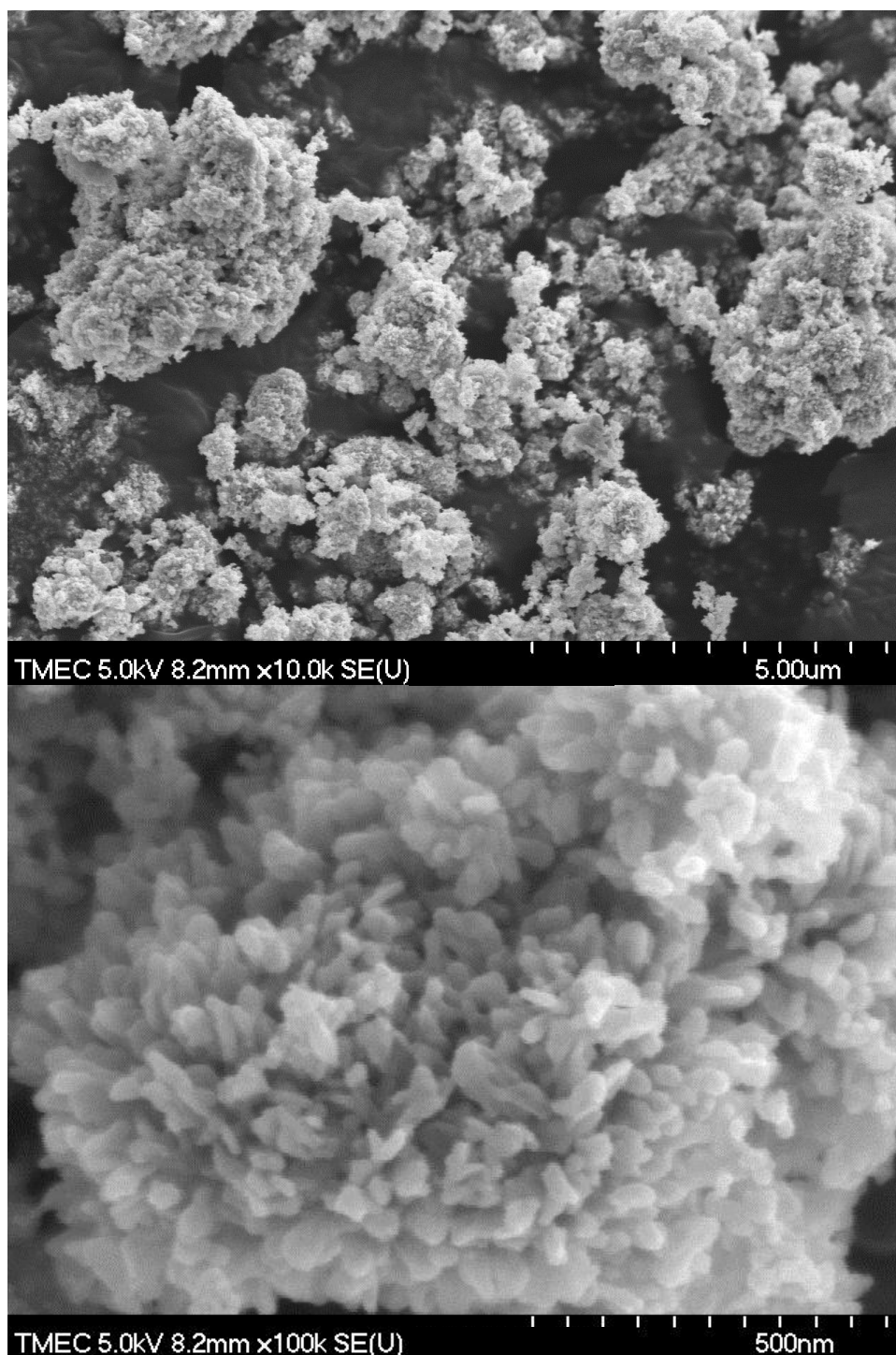
ภาพที่ ก.21 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 10.0 เปอร์เซ็นต์



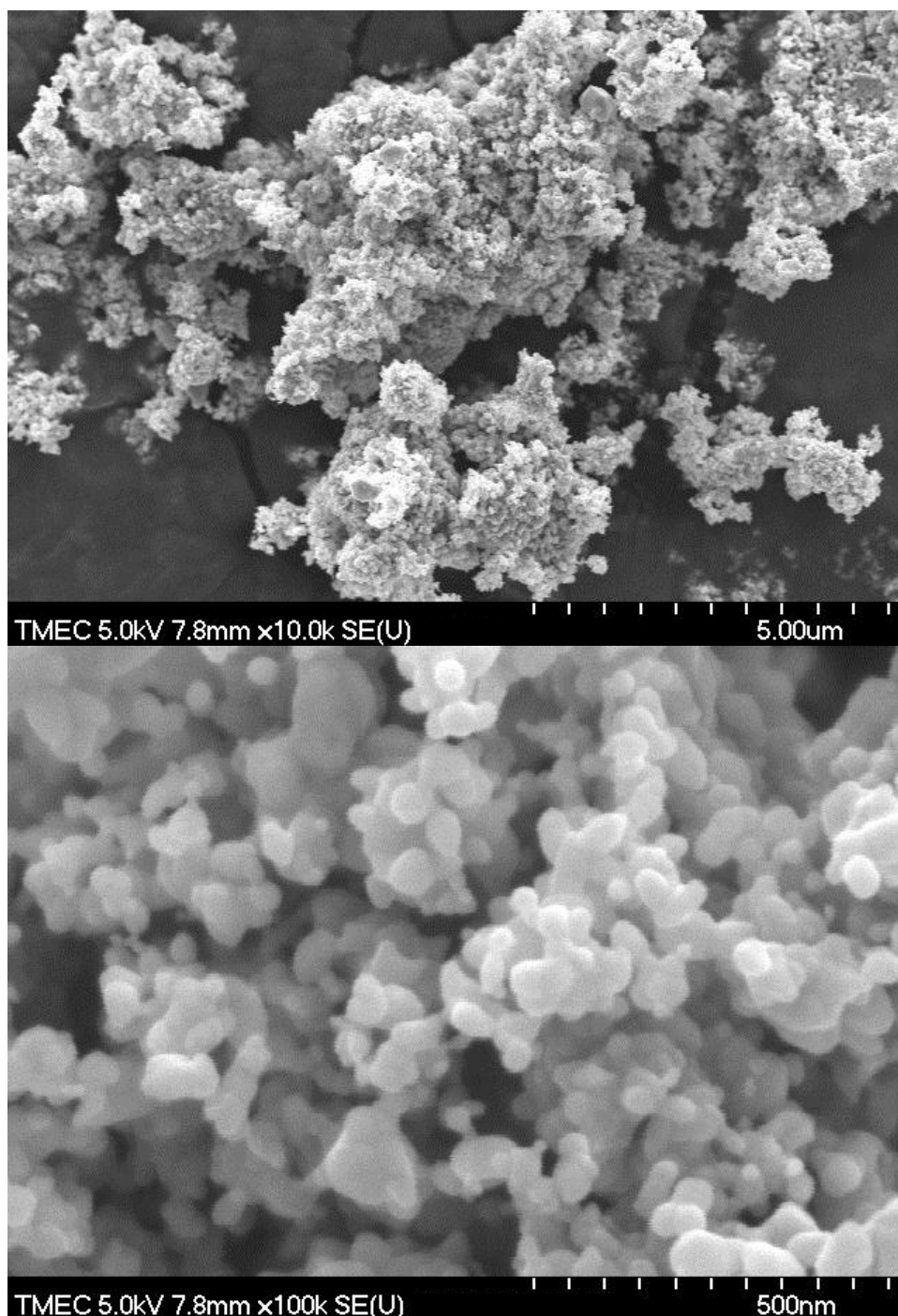
ภาพที่ ก.22 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 10.0 เปอร์เซ็นต์แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



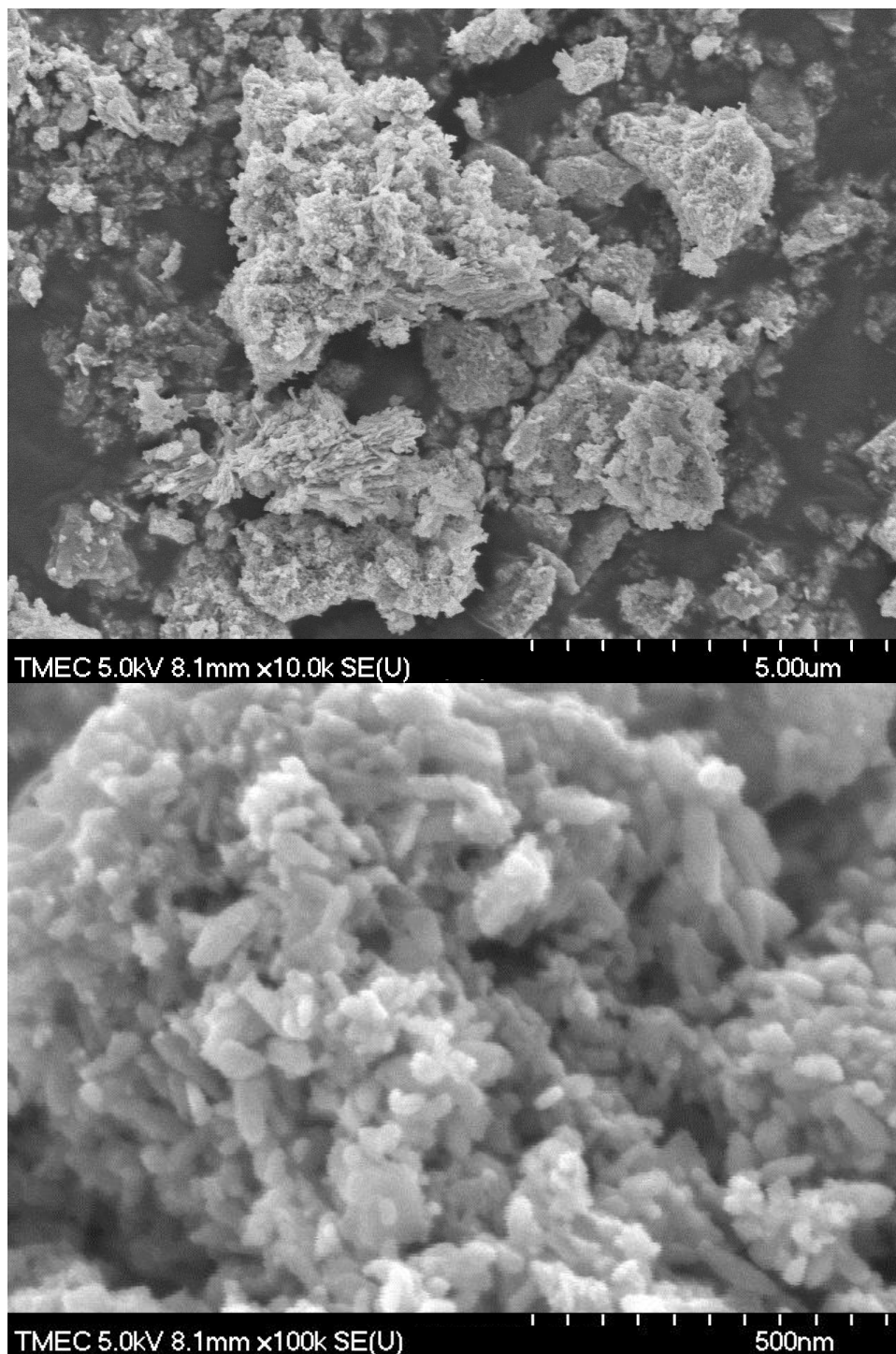
ภาพที่ ก.23 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น 10.0 เปอร์เซ็นต์แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



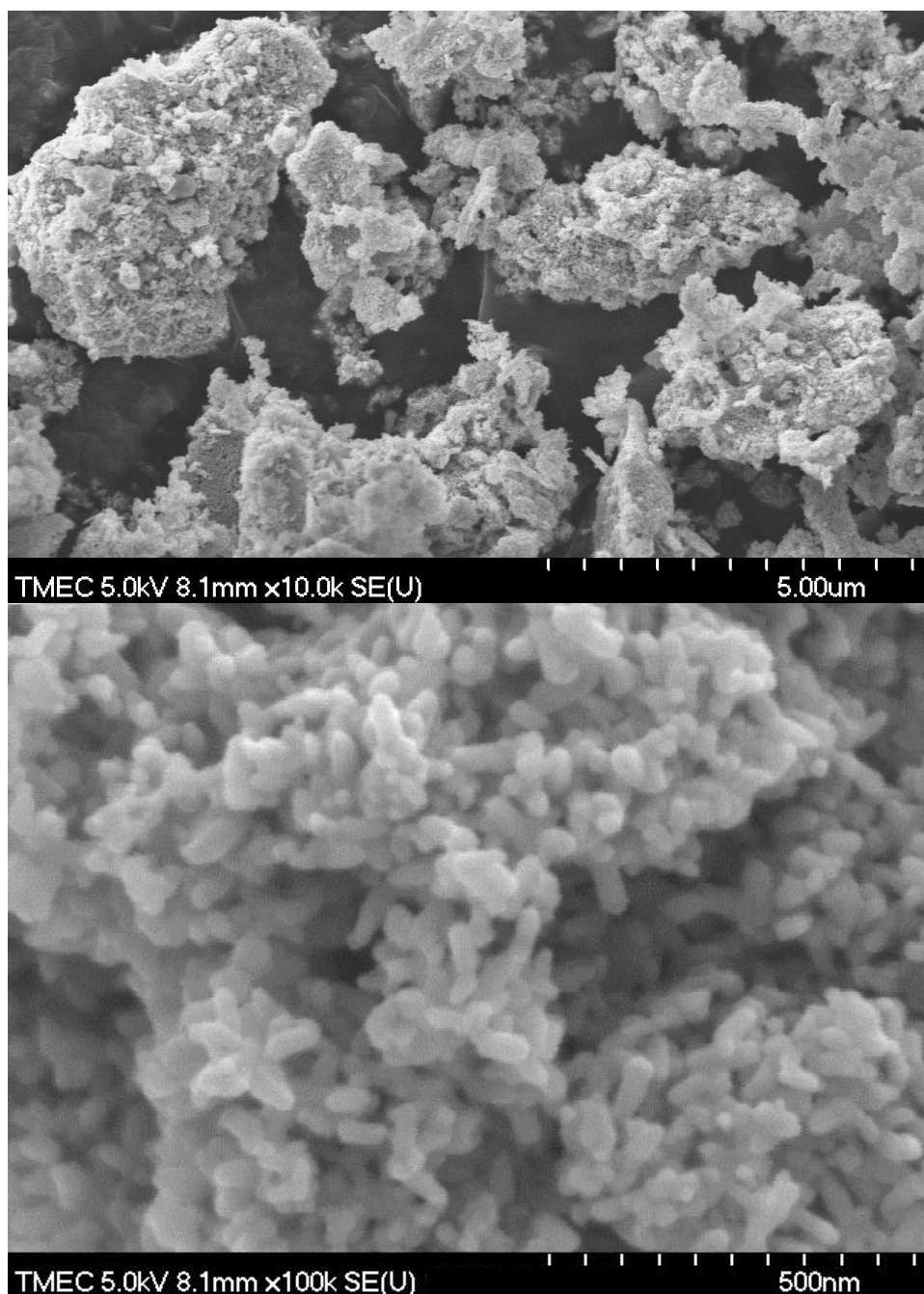
ภาพที่ ก.24 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่ง



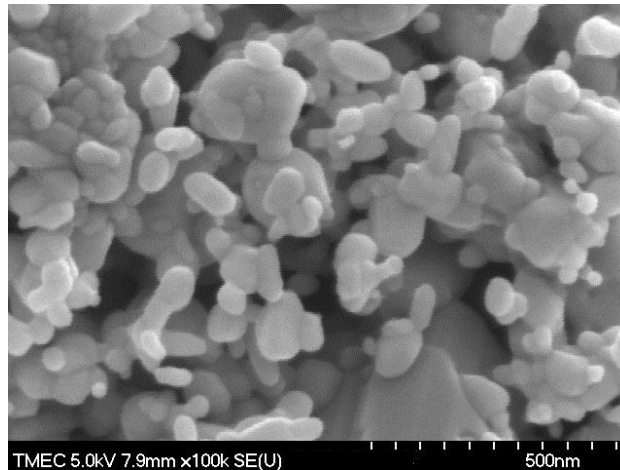
ภาพที่ ก.25 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นต่อซึ่งคหนึ่งต่อหนึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ ก.26 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งหมื่นและหนึ่งแสนเท่า

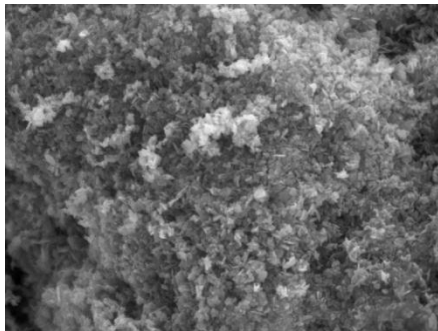
ผลการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



ภาพที่ ก.27 ภาพถ่ายที่กำลังขยายหนึ่งแสนเท่า

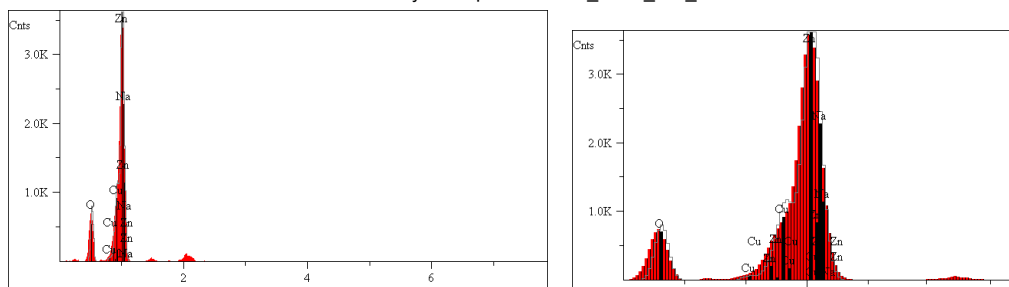
ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชันพบว่าสามารถเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดที่ต่ำกว่า 50 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ (EDX)



El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	154.06	4.532	17.672	wt. %	
Na	Ka	51.68	2.625	5.413	wt. %	
Cu	La	205.72	5.237	13.232	wt. %	
Zn	La	741.00	9.939	63.682	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

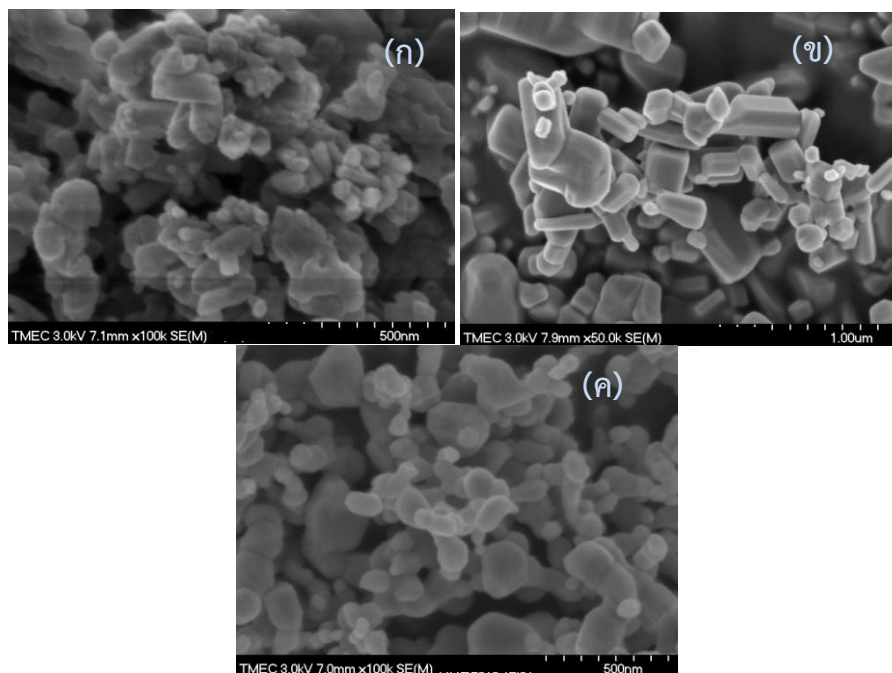
Analysis Report: CZOSS_N101_20k_10kV-3



ภาพที่ ก.28 ภาพถ่ายแสดงบริเวณที่ทำการตรวจวัดการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์
และสเปกตรัมที่ทำการตรวจวัดได้

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของวัสดุอ้างอิงทางการค้า

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของวัสดุอ้างอิงทางการค้าที่ใช้เป็นวัสดุศึกษาเปรียบเทียบผลการยับยั้งเชื้อในงานวิจัยนี้



ภาพที่ ก.29 ซิงค์ออกไซด์เกรดการค้า(ก) เกรดความบริสุทธิ์สูงไมโครไนซ์(ข) และเกรดนาโนไซส์(ค) ตามลำดับ

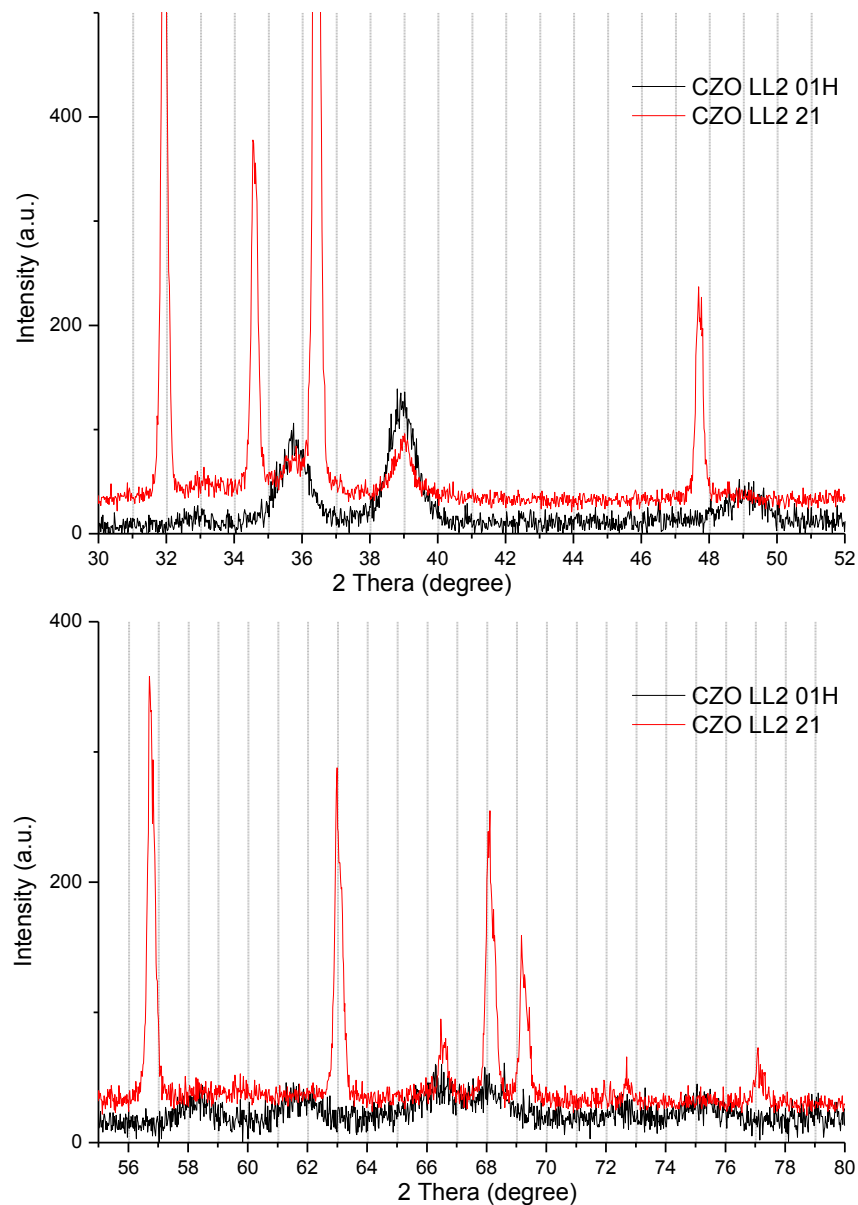
อนุภาคซิงค์ออกไซด์เกรดการค้ามีลักษณะรูปร่างไม่แน่นอนและมีการเกาะรวมกลุ่มของอนุภาคเป็นอนุภาคขนาดใหญ่โดยที่มีขนาดอนุภาคหลายระดับ อนุภาคซิงค์ออกไซด์เกรดไมโครไนซ์มีลักษณะรูปร่างที่เป็นทรงผลึกที่ชัดเจนซึ่งแสดงว่ามีโครงสร้างความเป็นผลึกที่สูงกว่าเกรดการค้า โดยมีการกระจายขนาดของอนุภาคสูงซึ่งมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 100 นาโนเมตร ถึง 1 ไมโครเมตร ไม่สม่ำเสมอ อนุภาคซิงค์ออกไซด์เกรดนาโนมีขนาดอนุภาค 50 ถึง 150 นาโนเมตร และมีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคสูง

ภาคผนวก ข.

(ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์)

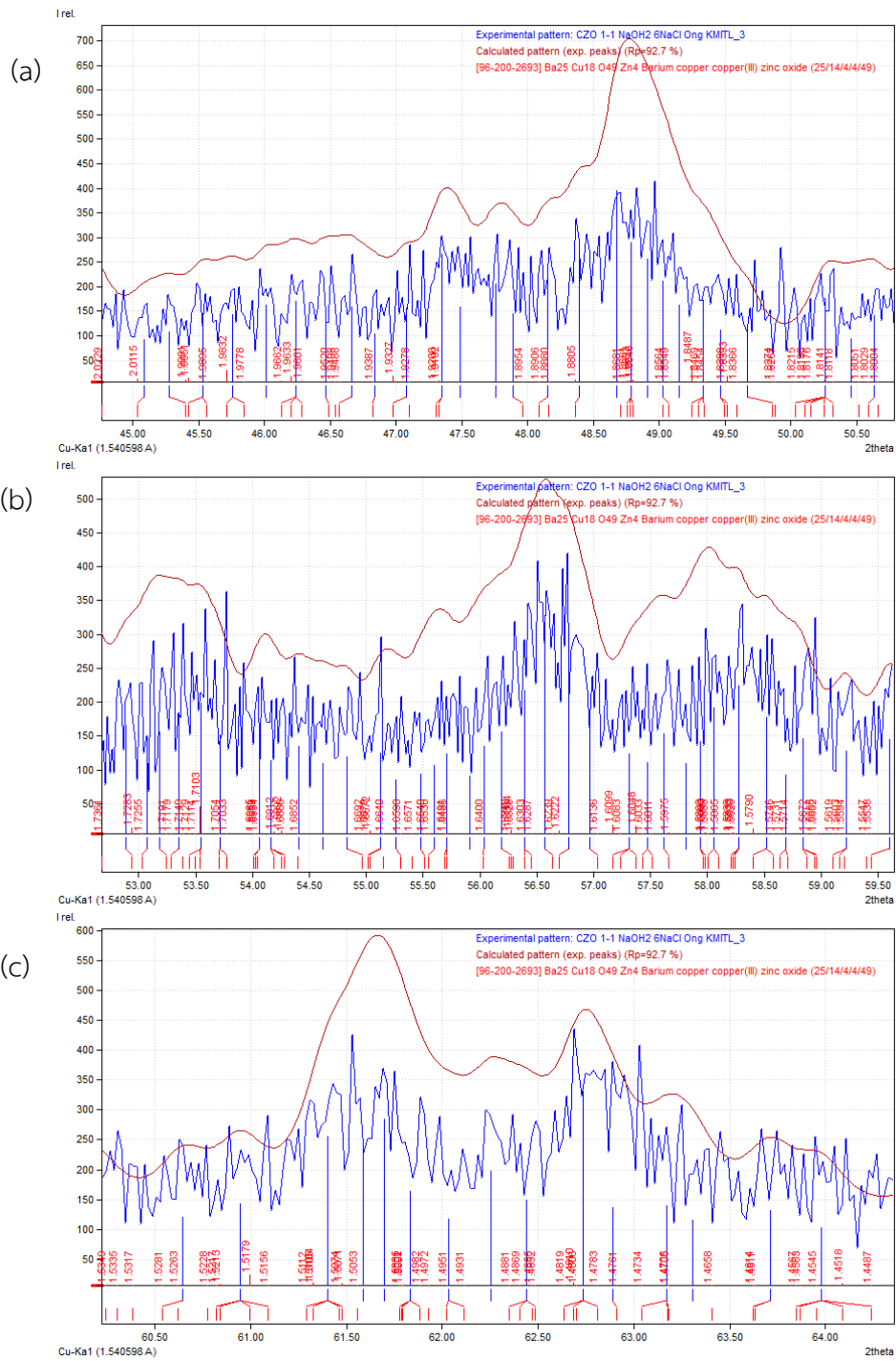
ภาคผนวก ข.
ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

กราฟขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของของผสมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

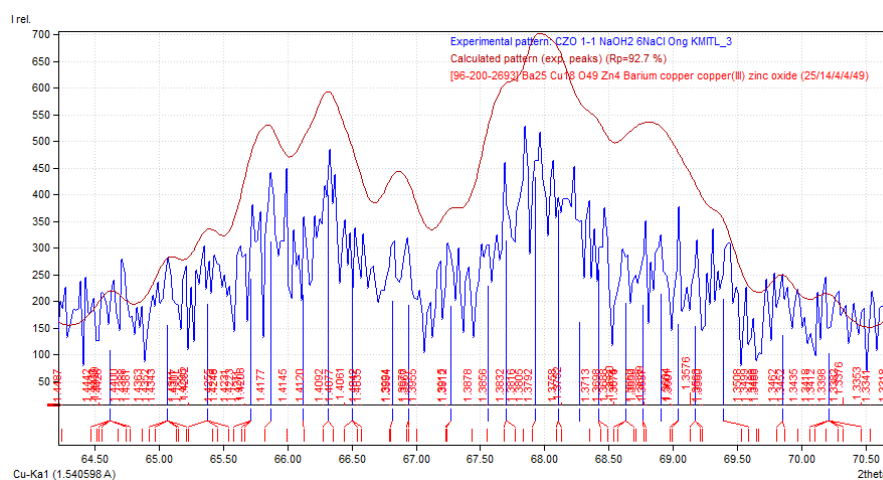


ภาพที่ ข.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของของผสมที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะพบว่ามีรูปแบบของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะพีคกว้าง ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีขนาดผลึกที่เล็กมากและมีความเป็นอสัณฐานสูง สอดคล้องกับรูปร่างที่มีลักษณะ

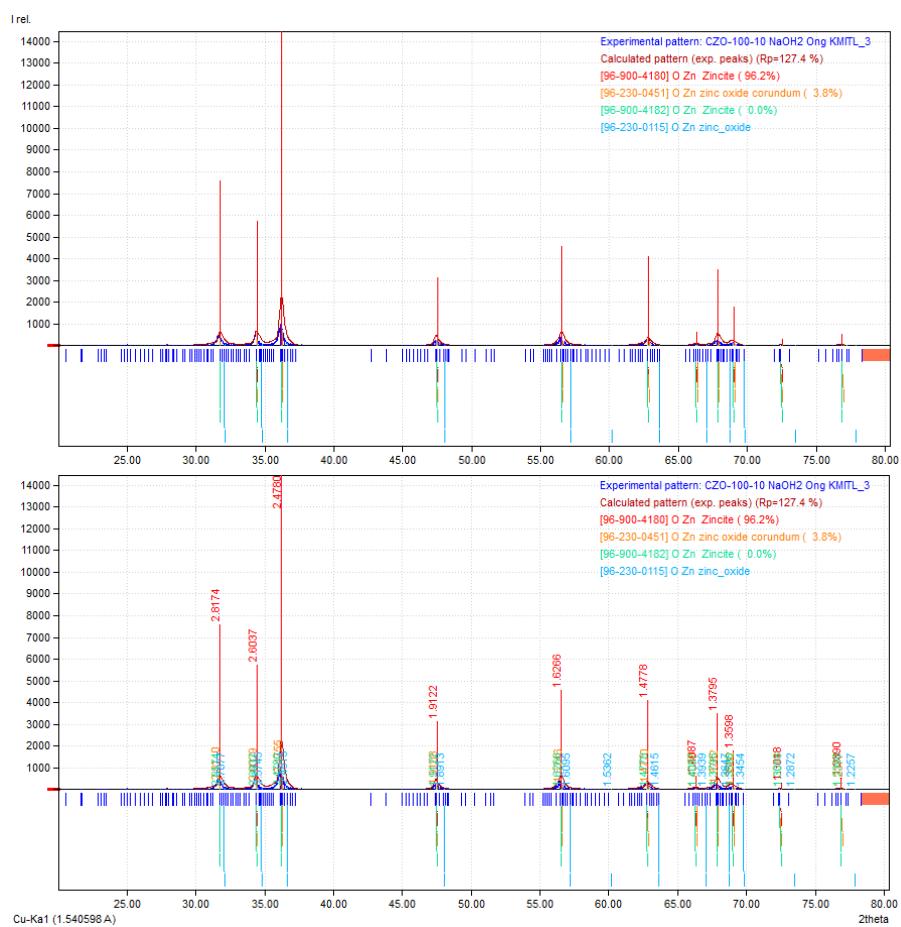


ภาพที่ ข.3 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 44° ถึง 51° (a) 52° ถึง 60° (b) และ 60° ถึง 65° (c)

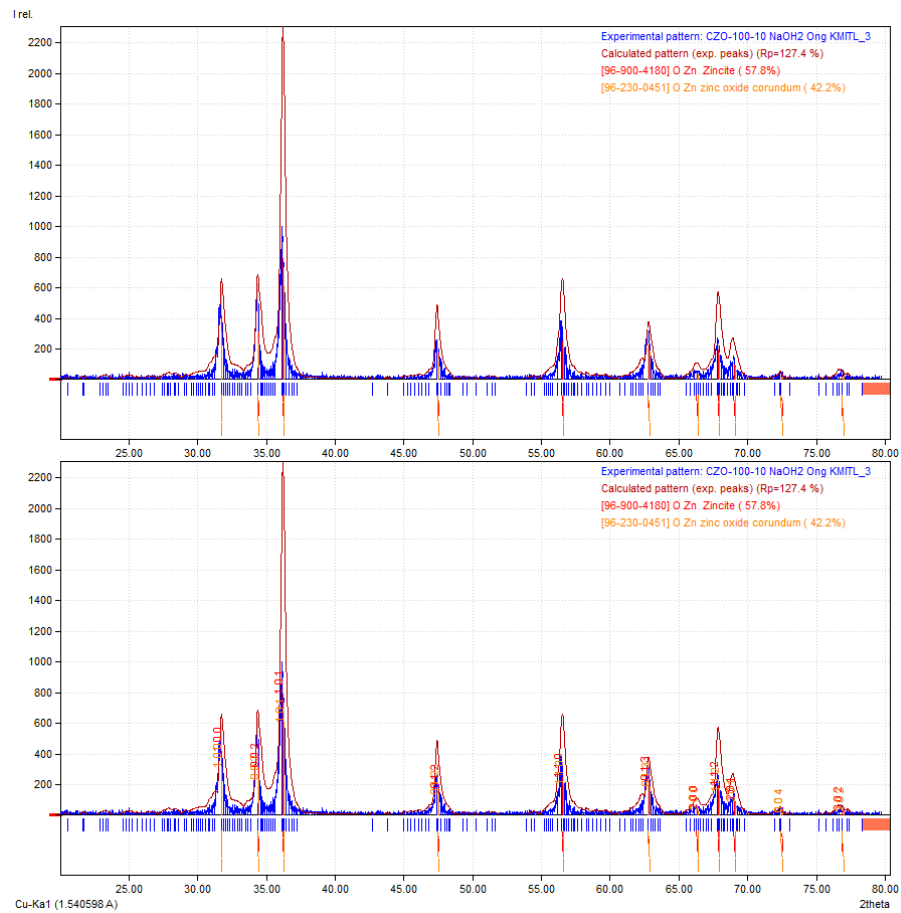


ภาพที่ ข.4 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 64° ถึง 76°

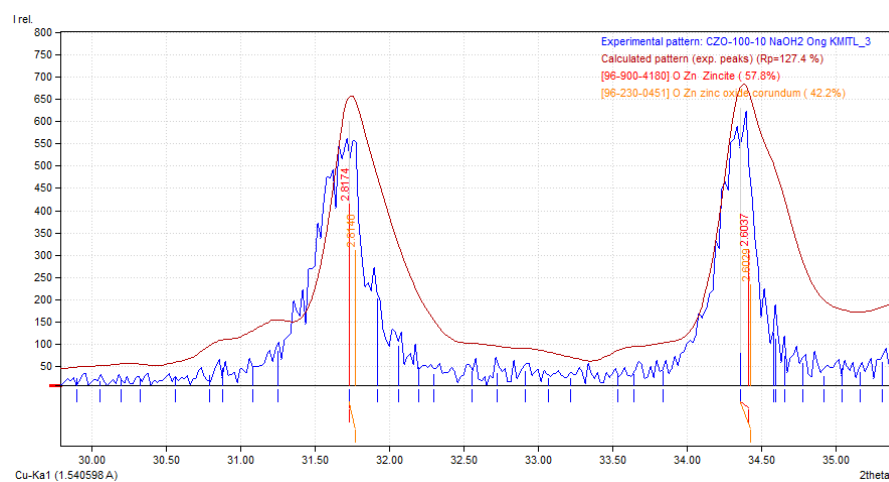
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นสัดส่วนคอปเปอร์ 10 เปอร์เซ็นต์



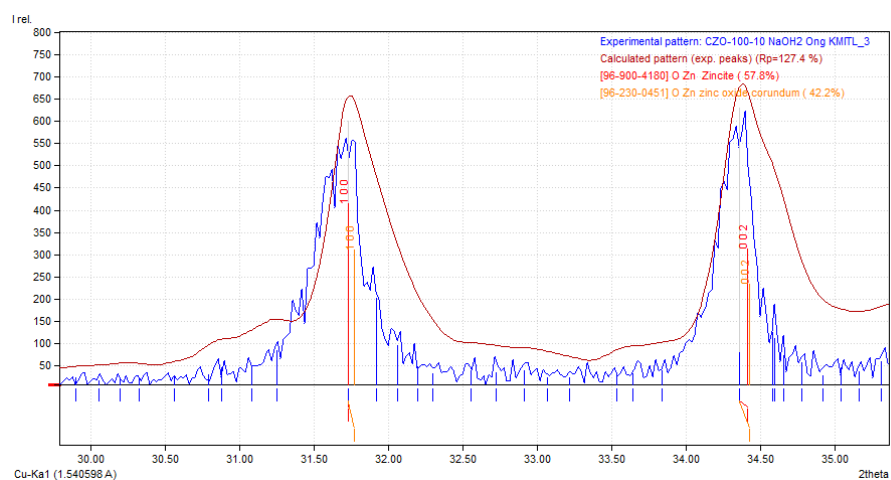
ภาพที่ ข.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน



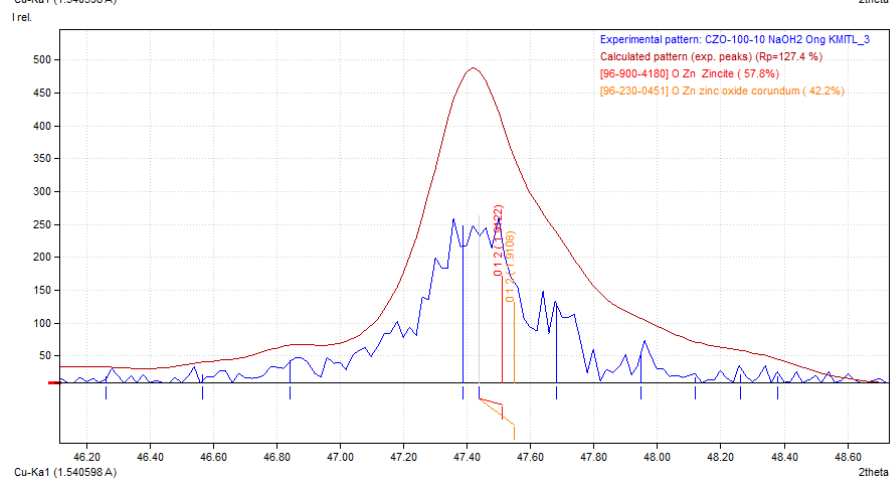
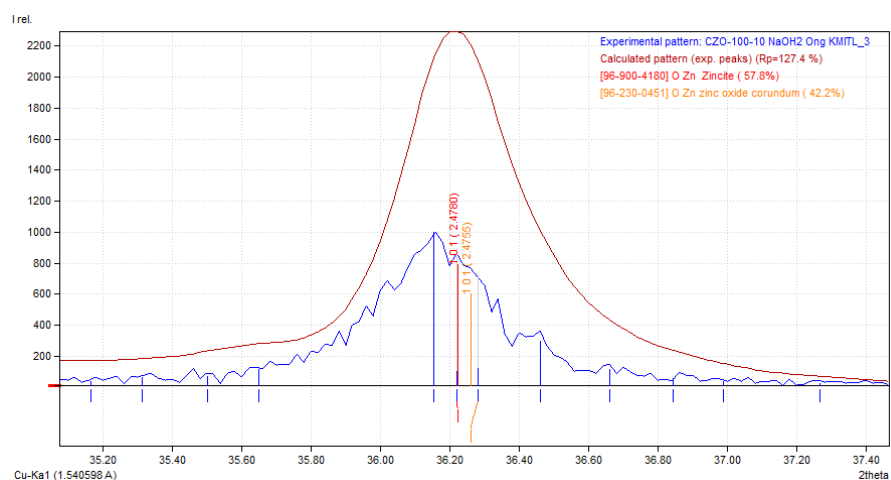
ภาพที่ ข.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน



ภาพที่ ข.7 แสดงค่า d-spacing ของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 30° ถึง 35°



ภาพที่ ข.8 แสดงระนาบผลึกของสารตัวอย่างที่มุม 2θ ระหว่าง 30° ถึง 35°



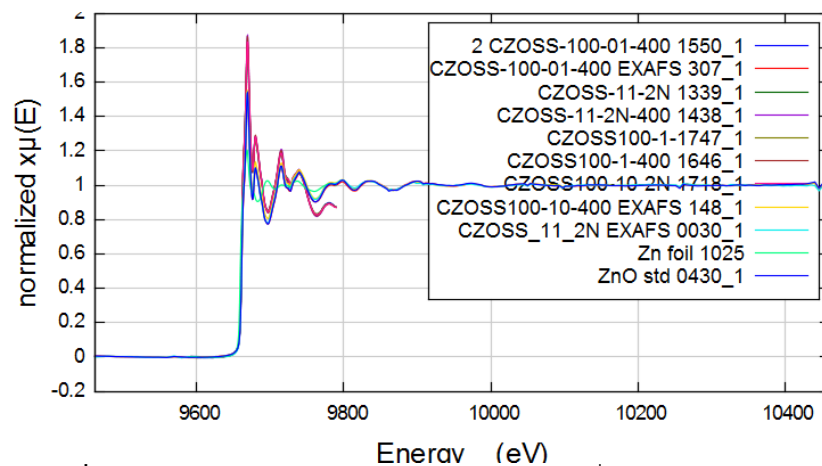
ภาพที่ ข.9 แสดงค่า d-spacing และระนาบของสารตัวอย่าง

ภาคผนวก ค.

(ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์)

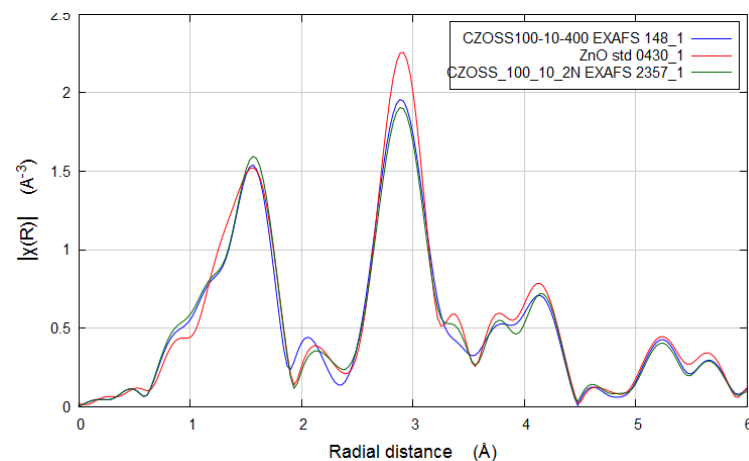
ภาคผนวก ค.

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แสดงรายละเอียดผลกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของขอบพลังงาน K ของซิงค์ ที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งเพิ่มเติม

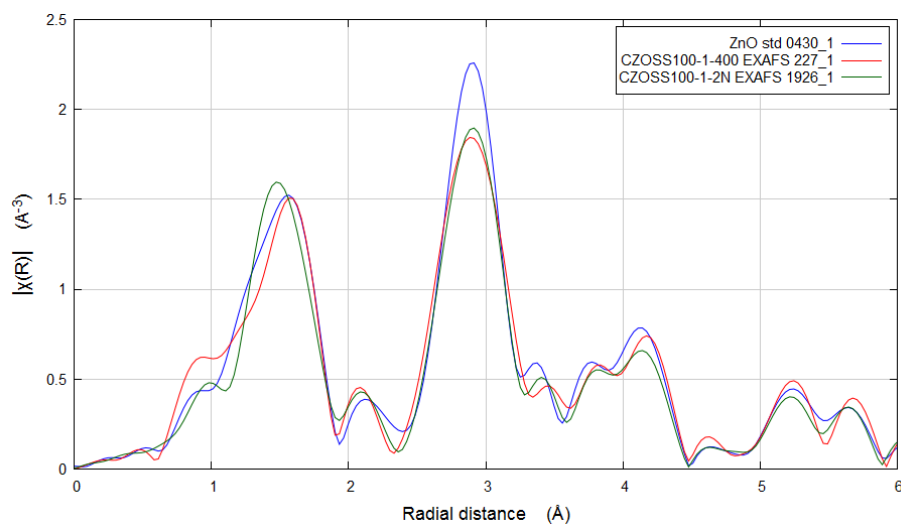


ภาพที่ ค.1 แสดงกราฟ XAS Zn K-edge spectra ที่ทำการนอร์มัลไลซ์แล้ว

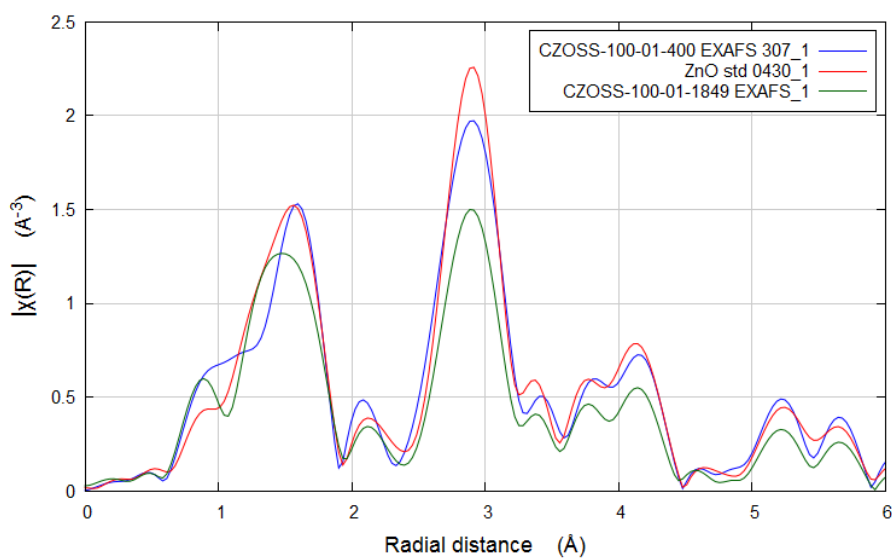
กราฟการแปลงสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิรีเวอร์สเปส ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง



ภาพที่ ค.2 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีซิงค์ต่อออกซิเจน 90 และ 10 เปอร์เซ็นต์

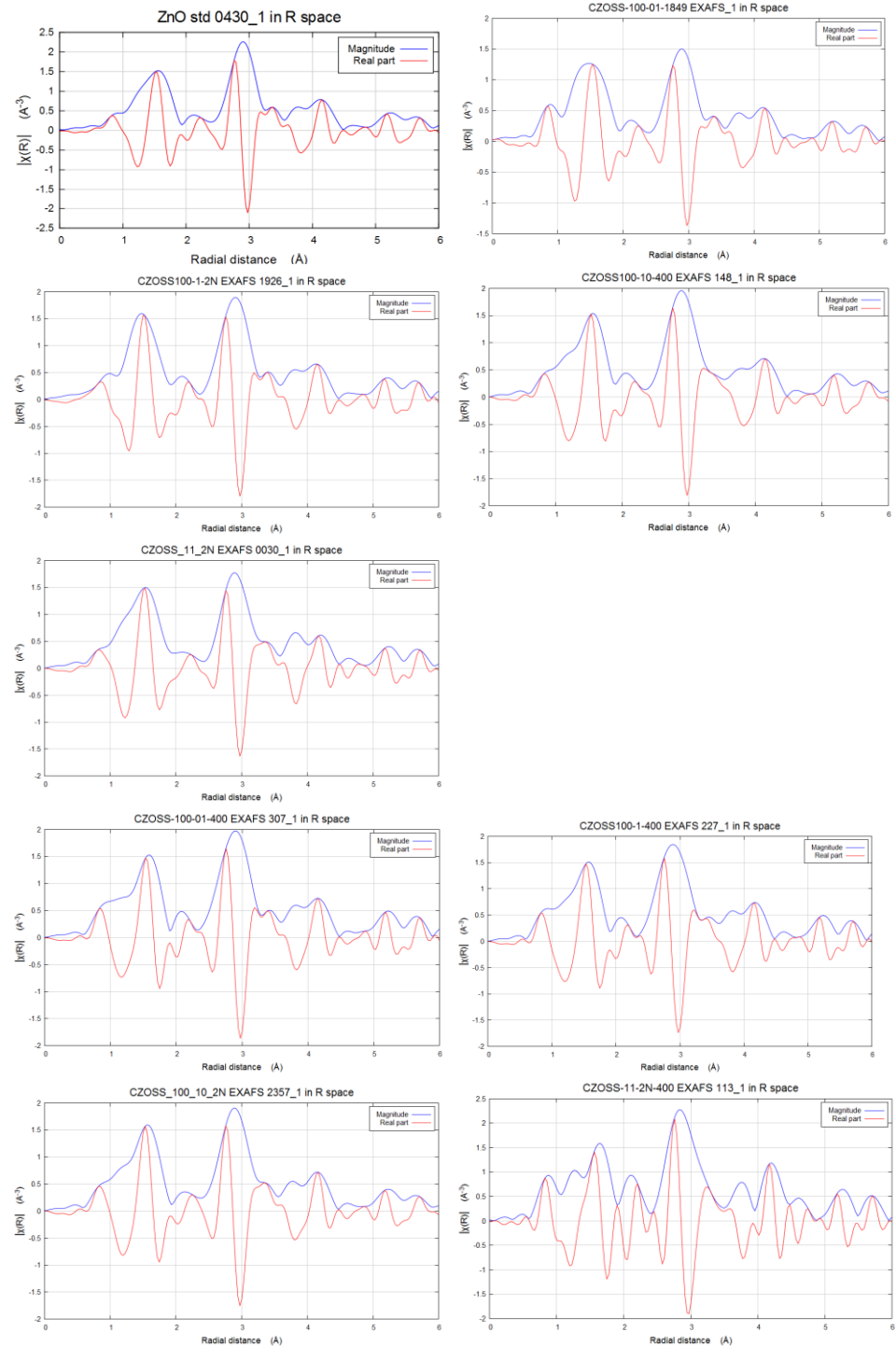


ภาพที่ ค.3 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีซิงค์ต่อคอปเปอร์ 99 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์

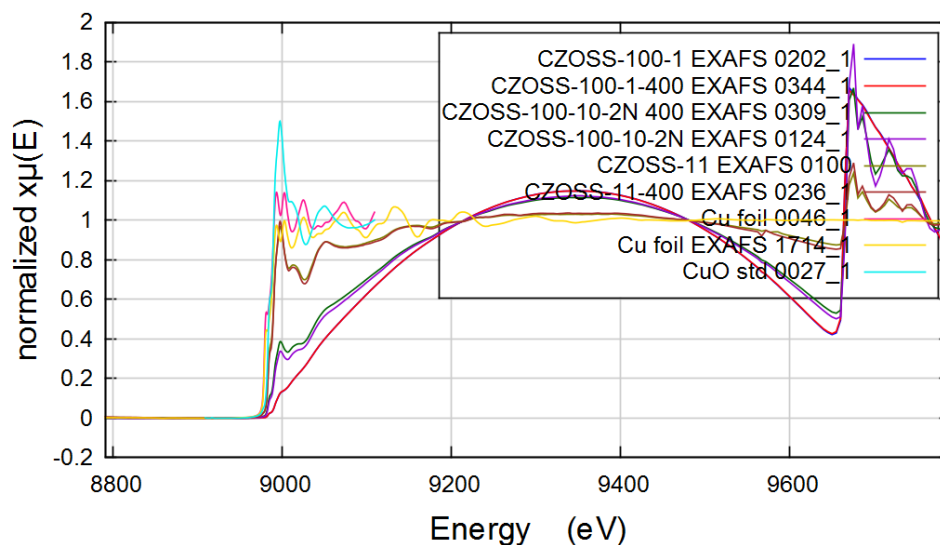


ภาพที่ ค.4 กราฟเปรียบเทียบ จากการแปลงฟูเรียร์ Zn K-edge EXAFS ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีซิงค์ต่อคอปเปอร์ 99.9 และ 0.1 เปอร์เซ็นต์

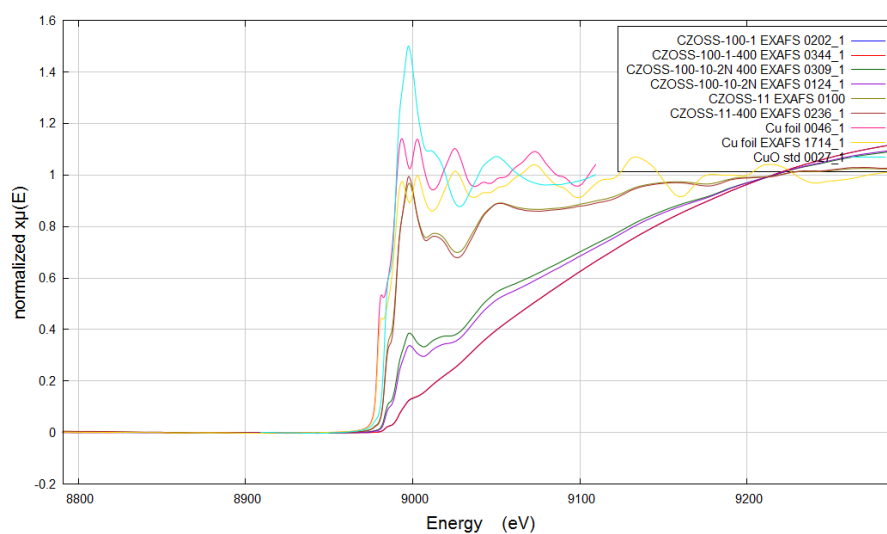
แสดงรายละเอียดของเรียวพาทของซิงค์ในสารมาตรฐานซิงค์ออกไซด์และซิงค์ในสารที่สังเคราะห์ได้



ภาพที่ ค.5 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์ของสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในปริภูมิ k space ของอะตอมคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

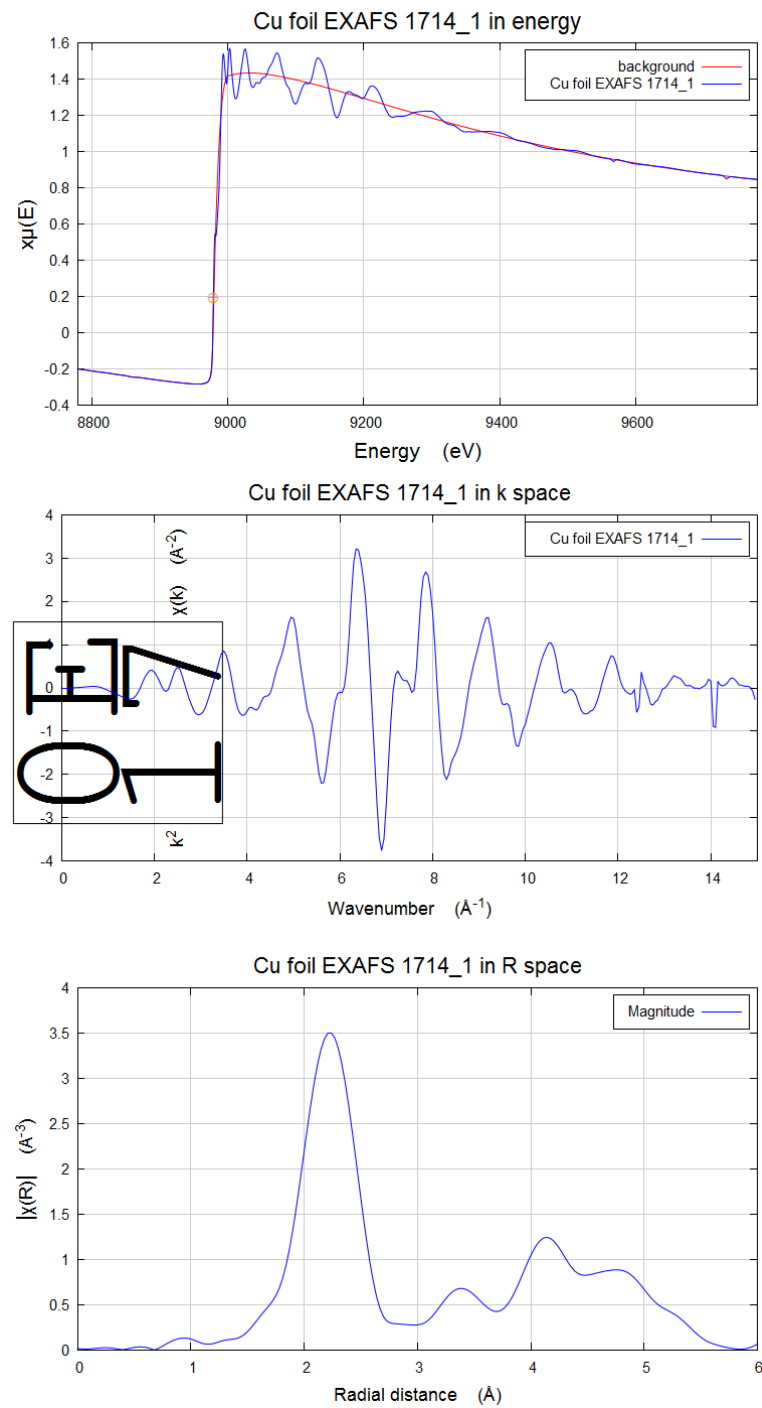


ภาพที่ ค.6 แสดงกราฟ Cu K-edge XAS ของตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ทำการนอมัลไลซ์แล้วที่มีค่าการดูดกลืนใกล้เคียงกับ Zn K-edge ซึ่งทำให้เบสไลน์ในการนอมัลไลซ์เป็นเส้นโค้ง

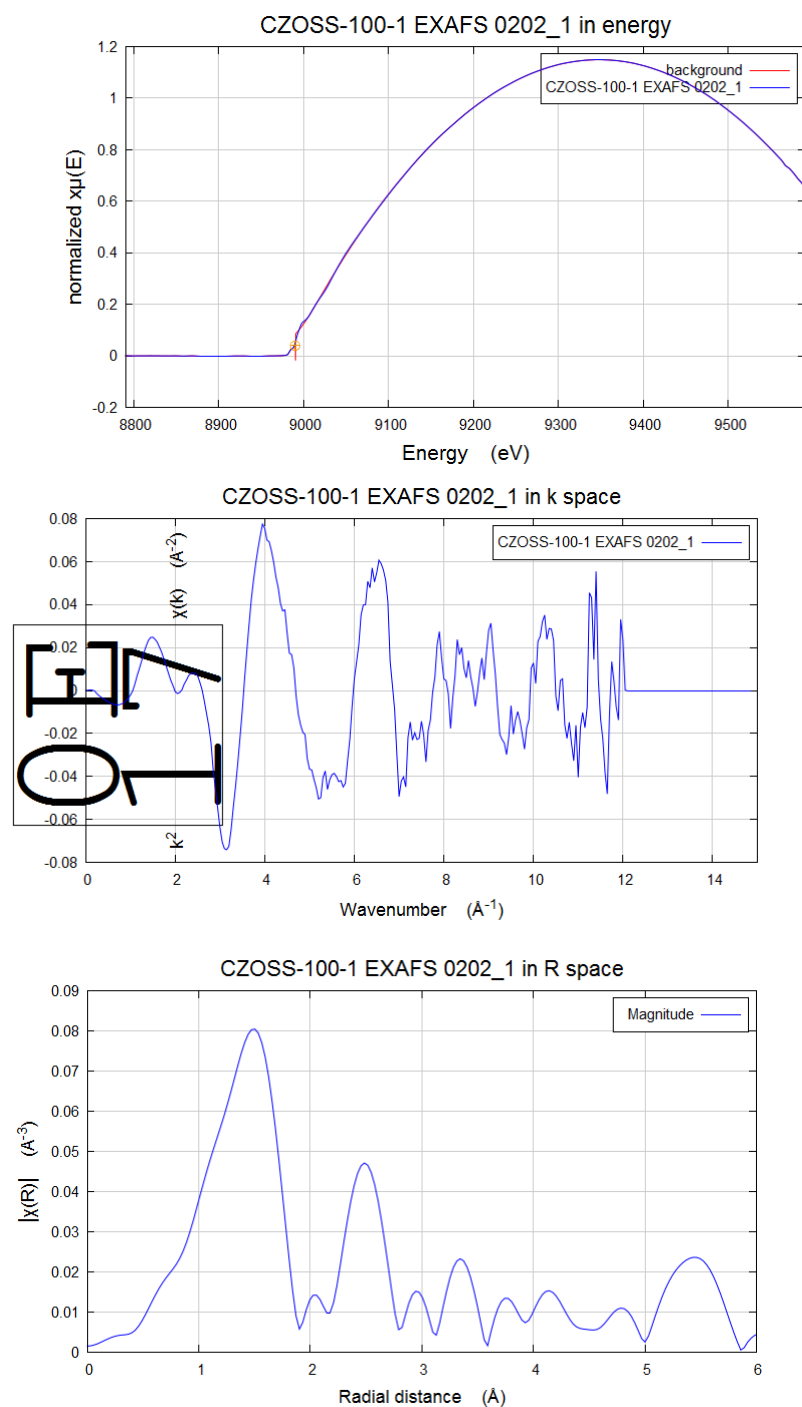


ภาพที่ ค.7 กราฟ Cu K-edge XAS ของตัวอย่างและสารมาตรฐานที่ทำการนอมัลไลซ์แล้ว

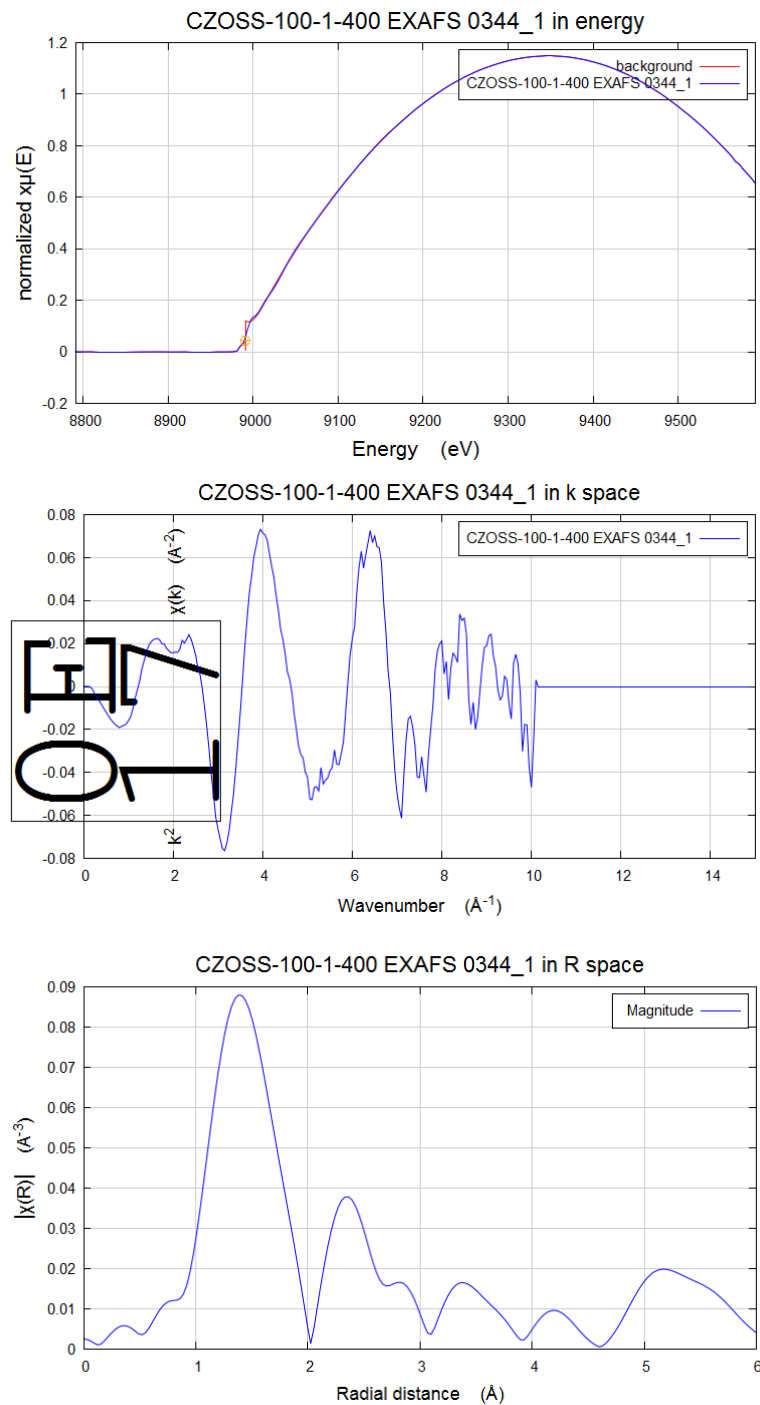
จากกราฟ Cu K-edge XAS ของตัวอย่างทั้งหมดและสารมาตรฐานที่ทำการนอมัลไลซ์แล้ว จะพบว่าเมื่อทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วง EXAFS มีช่วงการดูดที่ใกล้และคาบเกี่ยวกับค่าพลังงานการดูดกลืนของ Zn K-edge เมื่อทำการนอมัลไลซ์เซชันแล้วจะพบว่าช่วง EXAFS มีเส้นเบสคราวที่มีลักษณะโค้ง ในการสร้างกราฟของ EXAFS จึงต้องทำการปรับแก้ค่าเบสคราวในการคำนวณโดยการตัดช่วงสัญญาณการดูดกลืนของ Zn K-edge ออก และทำการปรับค่าความโค้งในเลขคลื่นและค่าความโค้งในค่าพลังงานการดูดกลืนเพื่อปรับค่าเบสคราวให้เหมาะสม



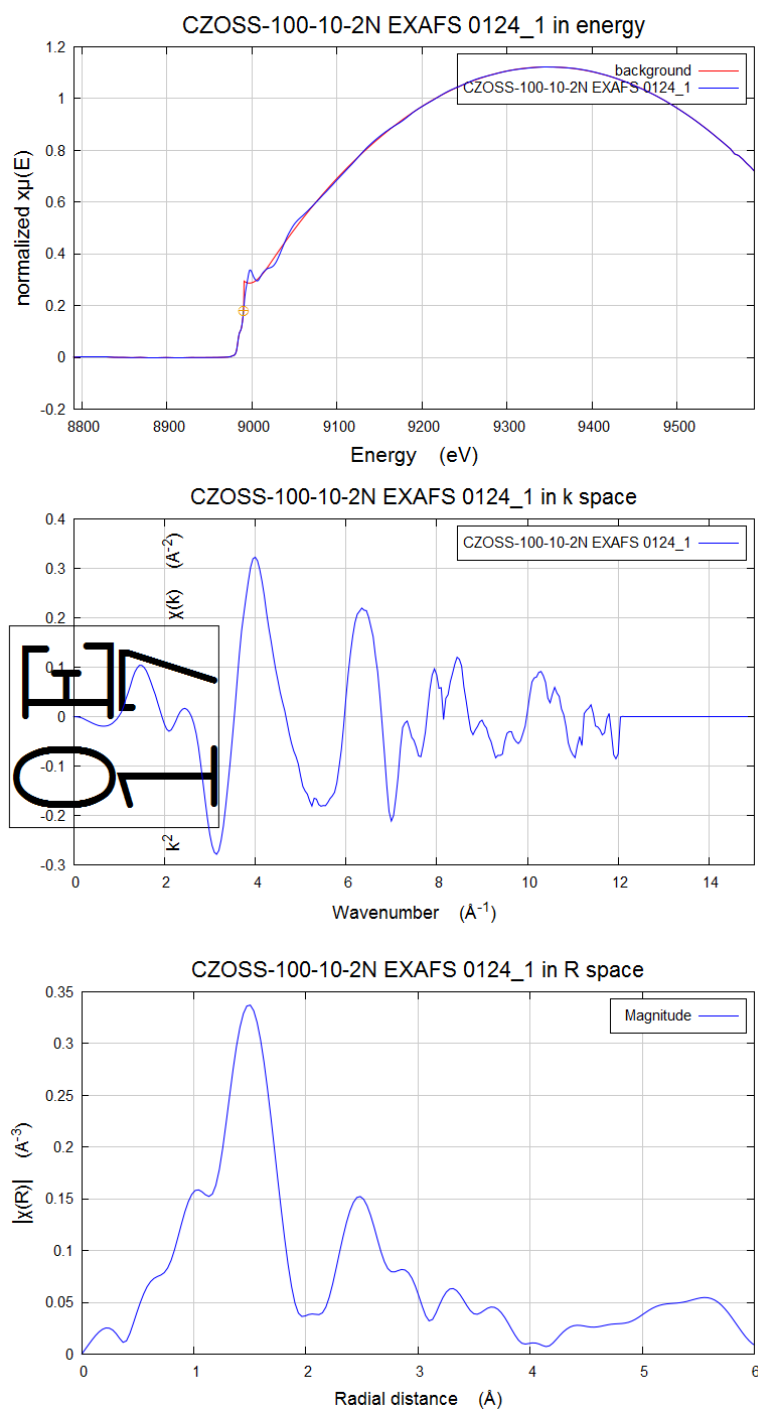
ภาพที่ ค.8 แสดงกราฟ normalized XAS และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ตามลำดับจากบนลงล่าง ของสารมาตรฐานโลหะคอปเปอร์



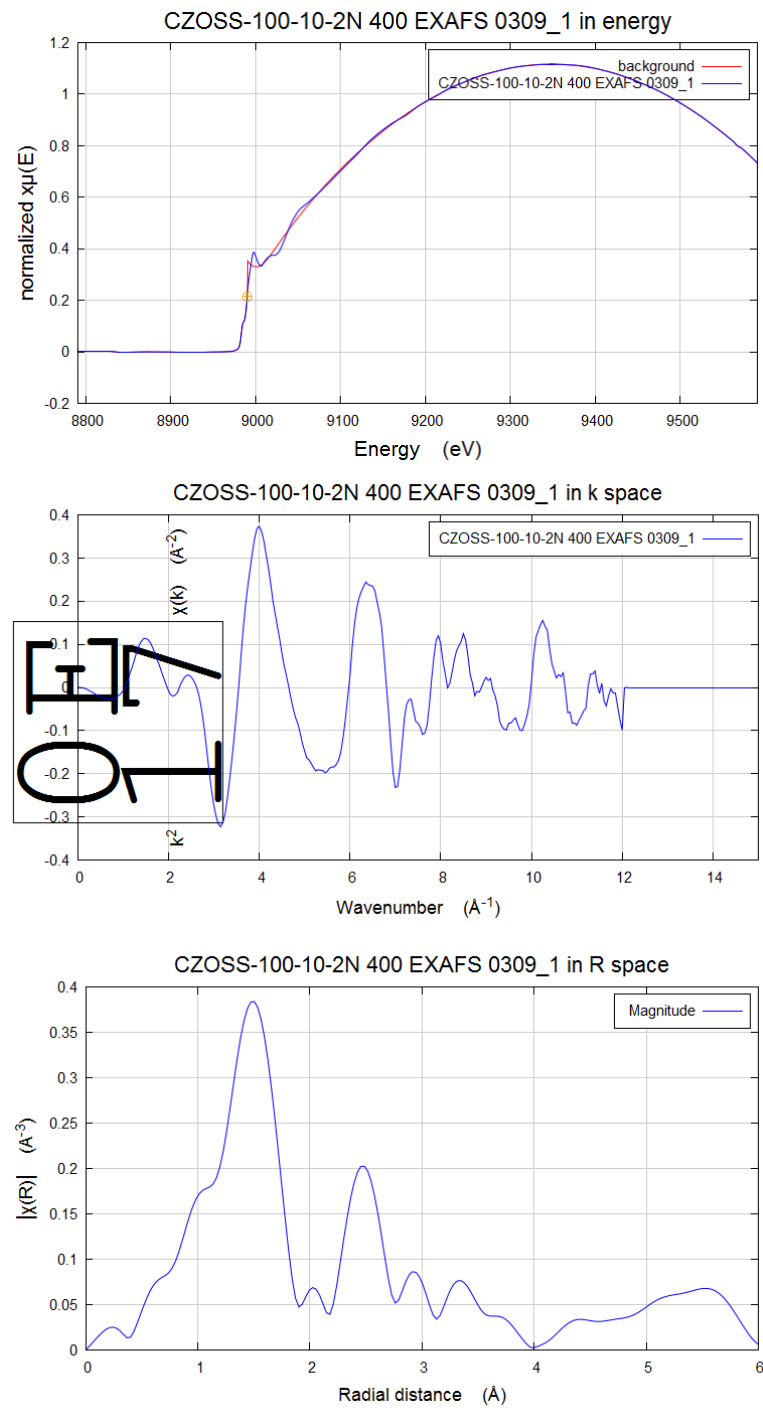
ภาพที่ ค.9 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าแบลคกราวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 99 และ 1 เปอร์เซ็นต์



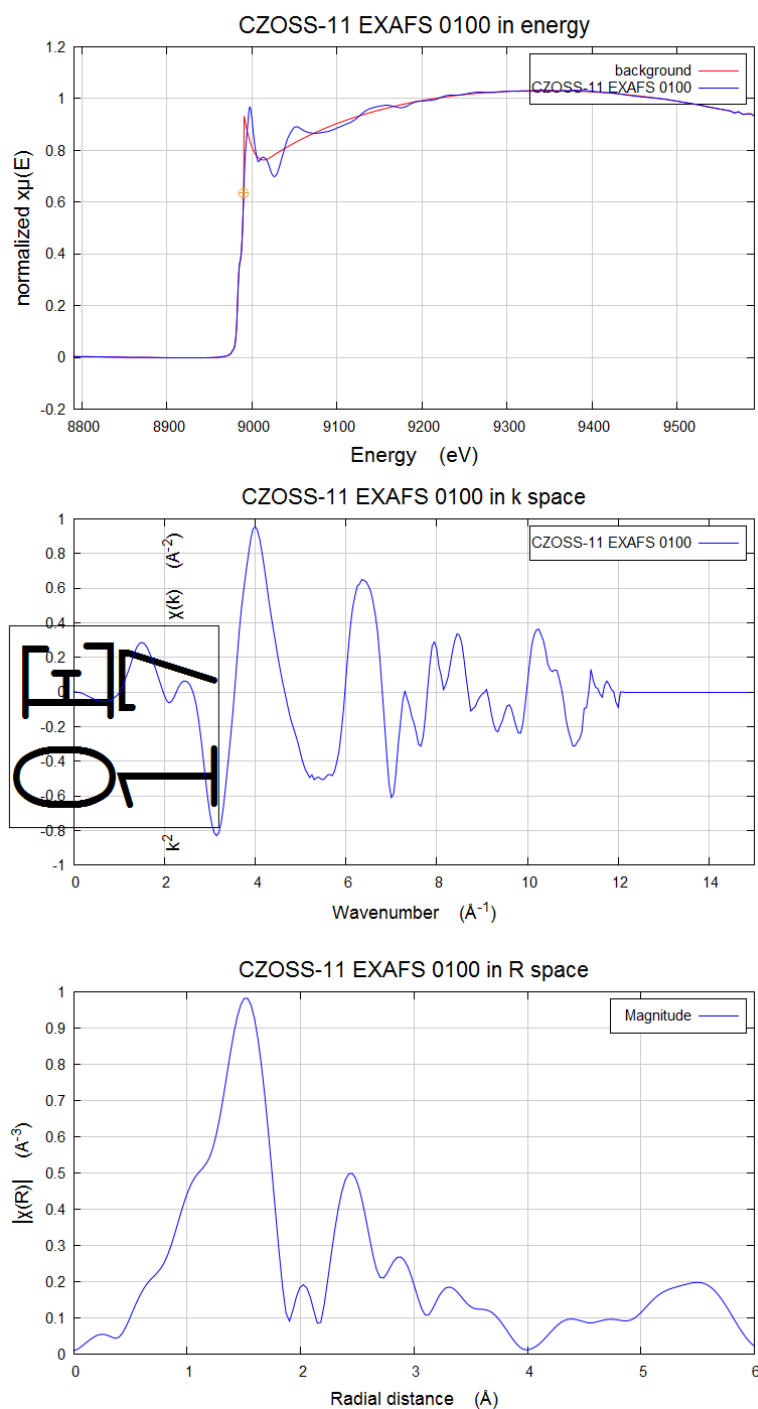
ภาพที่ ค.10 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าแบลคกราวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูริเยร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 99 และ 1 เปอร์เซ็นต์ คลื่นที่ 400 องศาเซลเซียส



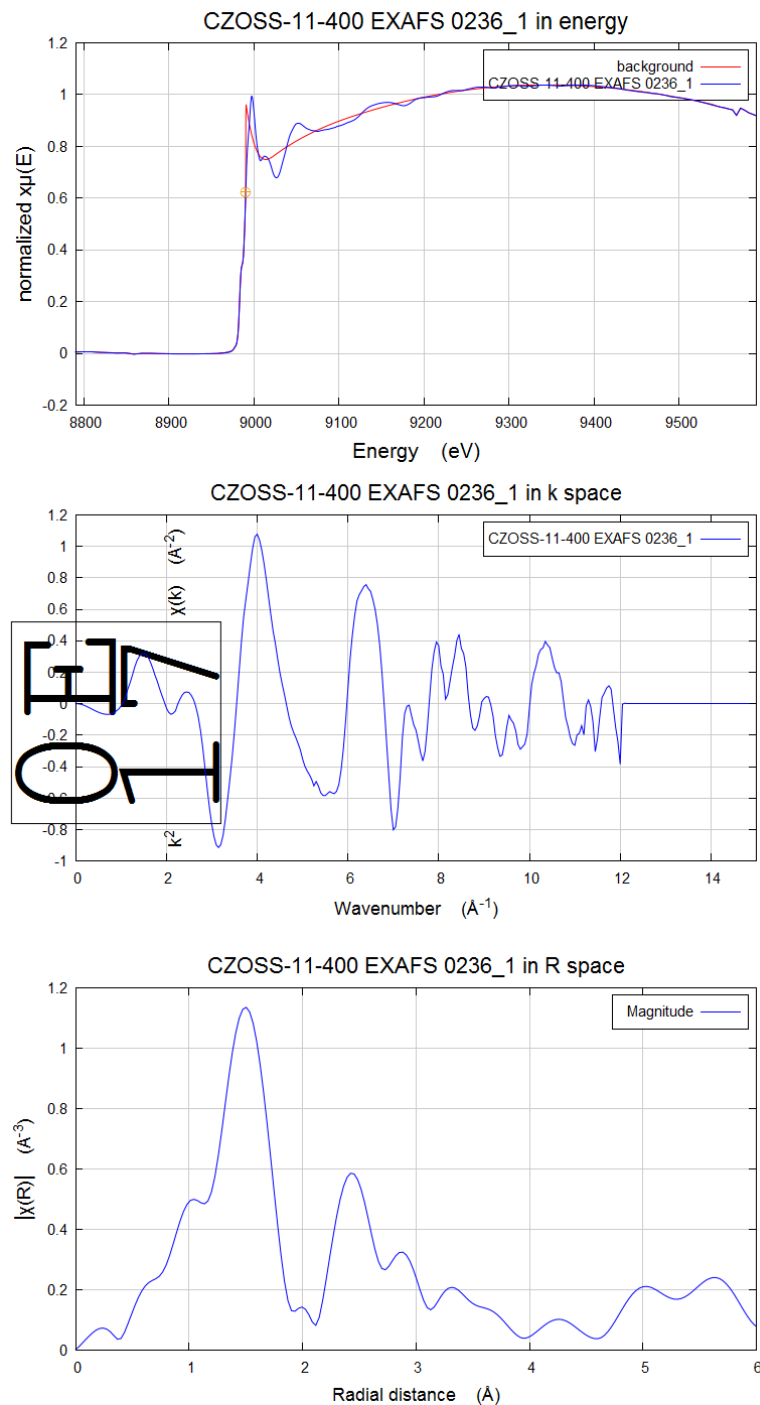
ภาพที่ ค.11 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าแบลคกราวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 90 และ 10 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ ค.12 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบสคร่าวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 90 และ 10 เปอร์เซ็นต์ แคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส



ภาพที่ ค.13 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าเบสคร่าวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 1 ต่อ 1



ภาพที่ ค.14 แสดงกราฟ normalized XAS ที่ทำการปรับค่าแบลคกราวแล้ว และนำมาสร้างกราฟ EXAFS และกราฟ EXAFS ที่ทำการแปลงฟูเรียร์แล้ว ของสารตัวอย่างของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ที่เงื่อนไขสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์สารตั้งต้น 1 ต่อ 1 แคลไซน์ที่ 400 องศาเซลเซียส

ระยะอะตอมที่คำนวณจากโครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐานจำนวน 57 atoms

ipot	tag	distance
------	-----	----------

0	Cu	0.00000
---	----	---------

2	O.1	1.88646
---	-----	---------

2	O.2	1.95564
---	-----	---------

2	O.3	1.95835
---	-----	---------

2	O.4	2.04090
---	-----	---------

2	O.5	2.77482
---	-----	---------

2	O.6	2.80074
---	-----	---------

1	Cu.1	2.90580
---	------	---------

1	Cu.1	2.90580
---	------	---------

1	Cu.1	2.90580
---	------	---------

1	Cu.1	2.90580
---	------	---------

1	Cu.2	3.07546
---	------	---------

1	Cu.2	3.07546
---	------	---------

1	Cu.3	3.10058
---	------	---------

1	Cu.3	3.10058
---	------	---------

1	Cu.4	3.17871
---	------	---------

1	Cu.4	3.17871
---	------	---------

2	O.7	3.38342
---	-----	---------

1	Cu.5	3.42830
---	------	---------

1	Cu.5	3.42830
---	------	---------

2	O.8	3.44948
---	-----	---------

2	O.9	3.55493
---	-----	---------

2	O.10	3.62079
---	------	---------

1	Cu.6	3.75526
---	------	---------

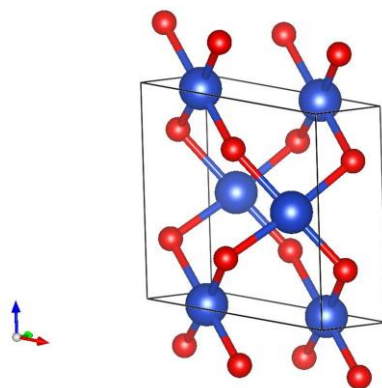
1	Cu.6	3.75526
---	------	---------

2	O.11	3.83918
---	------	---------

2	O.12	3.92119
---	------	---------

2	O.13	4.03797
---	------	---------

2	O.14	4.16818
---	------	---------



2	O.15	4.28910
2	O.16	4.37909
2	O.17	4.43282
2	O.18	4.46521
2	O.19	4.49106
2	O.20	4.51344
2	O.21	4.58246
2	O.22	4.62530
1	Cu.7	4.65857
1	Cu.7	4.65857
1	Cu.8	4.69175
1	Cu.8	4.69175
1	Cu.9	4.69270
1	Cu.9	4.69270
2	O.23	4.73455
2	O.24	4.74056
2	O.25	4.82333
2	O.26	4.82819
2	O.27	4.84532
2	O.28	4.84916
2	O.29	4.89387
2	O.30	4.91165
1	Cu.10	5.06952
1	Cu.10	5.06952
1	Cu.11	5.10003
1	Cu.11	5.10003
1	Cu.12	5.13700
1	Cu.12	5.13700

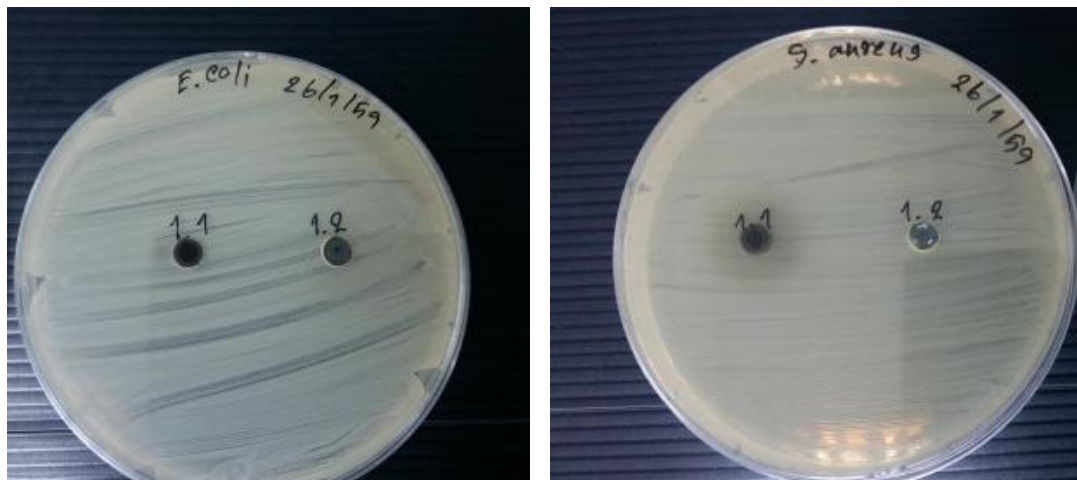
ภาพที่ ค.15 แสดงลักษณะโครงสร้างมาตรฐานของผลึกคอปเปอร์ออกไซด์และระยะระหว่างอะตอมกลางซิงค์กับอะตอมไคลด์เคียง

ภาคผนวก ง.
(ผลการทดสอบการยับยั้งเชื้อ)

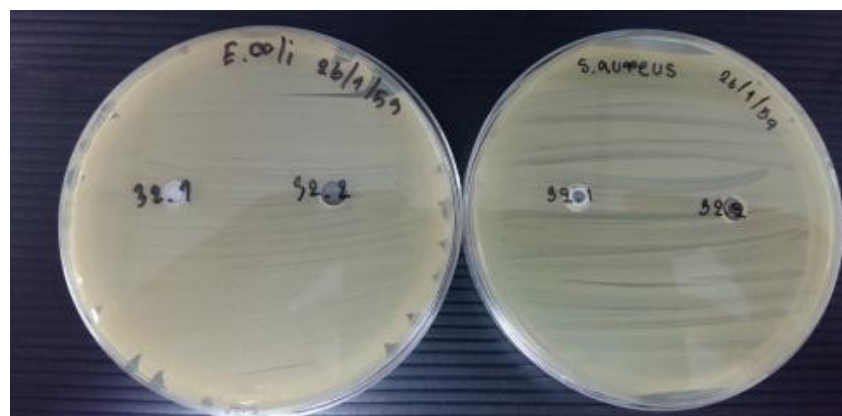
ภาคผนวก ง.

ภาพแสดงตัวอย่างผลการศึกษาประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ

ทำการแสดงผลการทดสอบที่ปริมาณสาร 0.25 มิลลิกรัม หลุมด้านซ้าย และ 0.025 มิลลิกรัม หลุมด้านขวา ของแต่ละเพลท โดยแต่ละเพลทแยกเป็นเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus*



ภาพที่ ง.1 ผลการศึกษา clear zone ของคอปเปอร์ออกไซด์เกรดการค้ากับเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* เพื่อใช้เปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ขึ้น



ภาพที่ ง.2 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกรดการค้ากับเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* เพื่อใช้เปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ขึ้น

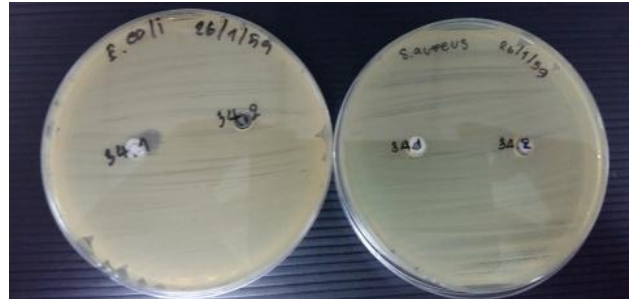


ภาพที่ ง.3 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกรดไมโครโนซ์ความบริสุทธิ์สูง 99.99% ZnO (Micronized Zinc Oxide) กับเชื้อ E. coli และ S. aureus เพื่อใช้เปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ขึ้น



ภาพที่ ง.4 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์เกรดนาโนเมตร nanoZnO กับเชื้อ E. coli และ S. aureus เพื่อใช้เปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ขึ้น

ผลการยับยั้งเชื้อของของผสมนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม



ภาพที่ ๕.5 ผลการศึกษา clear zone ของซิงออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยไม่ได้เจือคอปเปอร์ กับเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* เพื่อใช้เปรียบเทียบกับสารที่สังเคราะห์ขึ้น



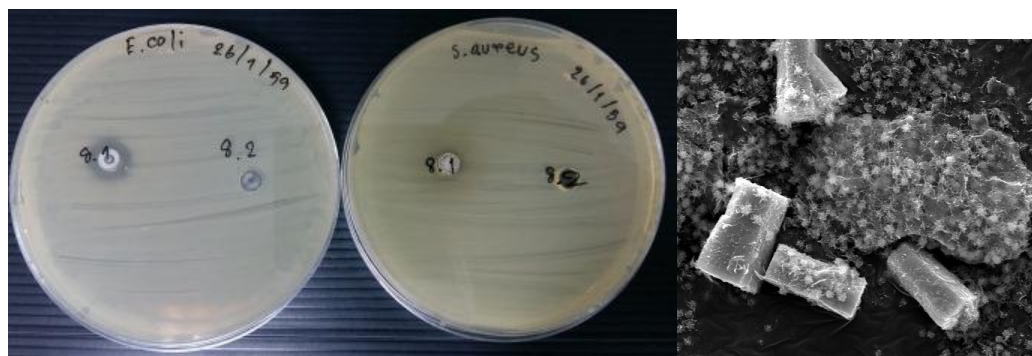
ภาพที่ ๕.6 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์เป็นหลักและมีลักษณะนาโนไวร์เกาะกลุ่มกัน กับเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus*



ภาพที่ ๕.7 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซิงออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่มีอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์เป็นหลักและมีลักษณะนาโนไวร์เกาะกลุ่มกันทรงกลมในลักษณะห่อปิดปลายนาโนไวร์ไว้ กับเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus*



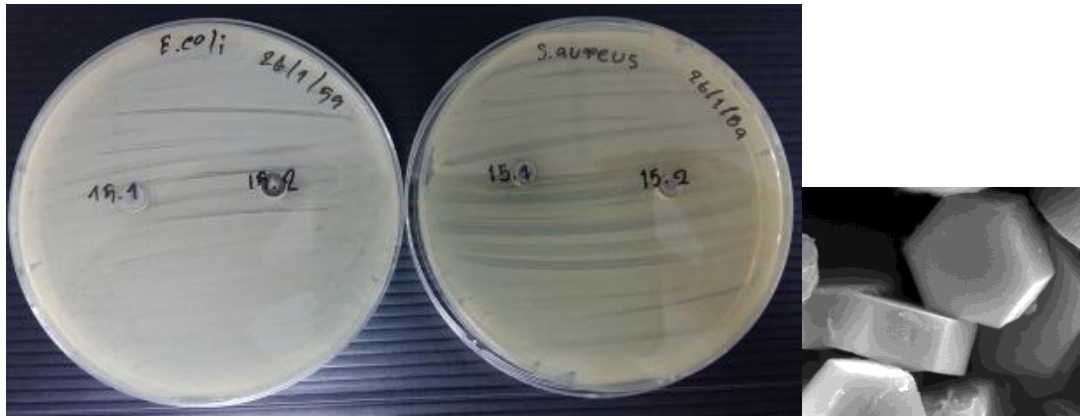
ภาพที่ ง.8 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซิงค์ต่อคอปเปอร์ 9 ต่อ 1 และมีลักษณะคอปเปอร์นาโนไวร์เกาะกลุ่มกันทรงกลม ผลึกซึ่งออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ต่ำทั้งคู่



ภาพที่ ง.9 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซิงค์ต่อคอปเปอร์ 9 ต่อ 1 และมีลักษณะผลึกซึ่งออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ แต่อนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์ที่กระจายตัวออกมา ทำให้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ที่ดีขึ้น

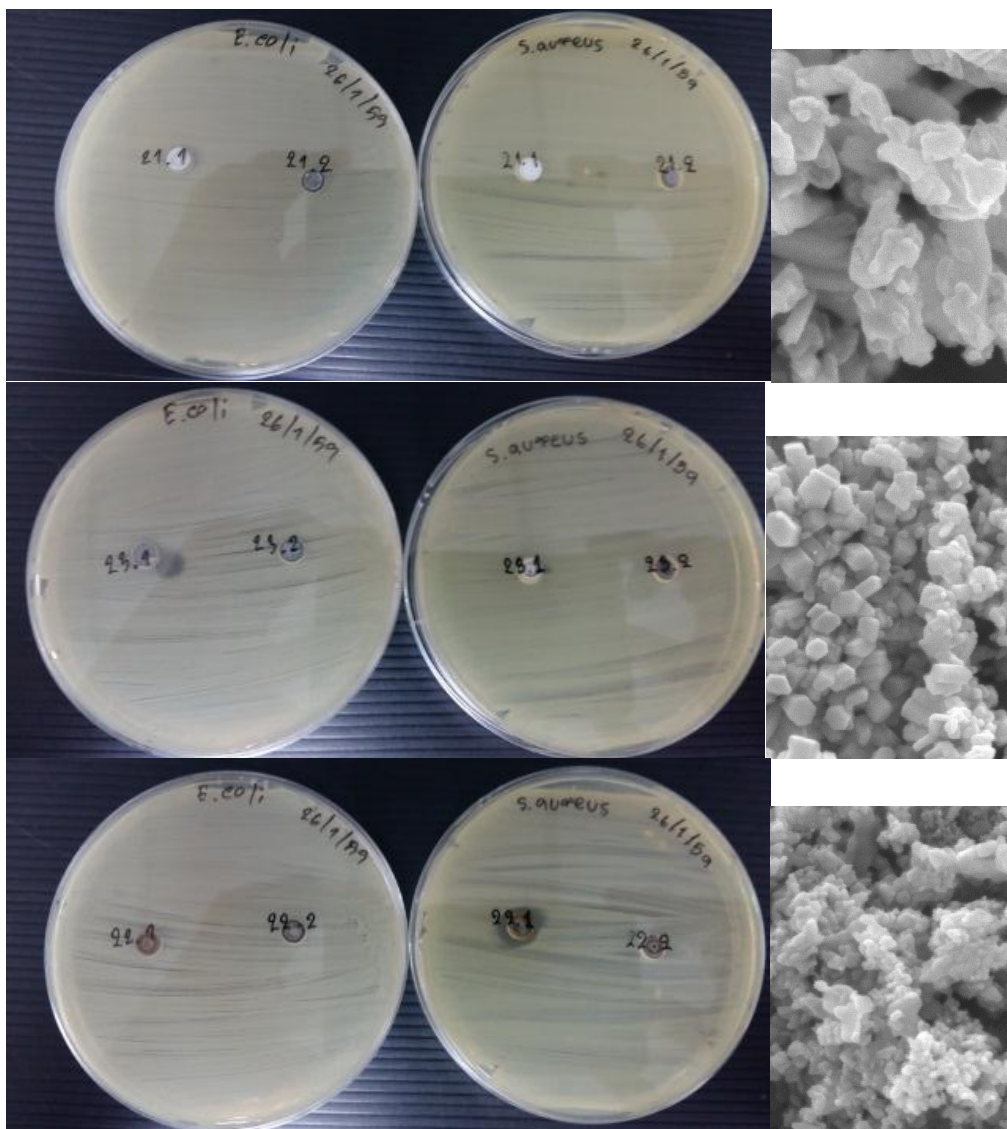


ภาพที่ ง.10 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซิงค์ต่อคอปเปอร์ 9 ต่อ 1 และมีลักษณะผลึกซึ่งออกไซด์ที่มีรูปร่าง hexagonal disk มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ที่ดีขึ้นและดีกว่าการยับยั้งเชื้อ *E. coli*



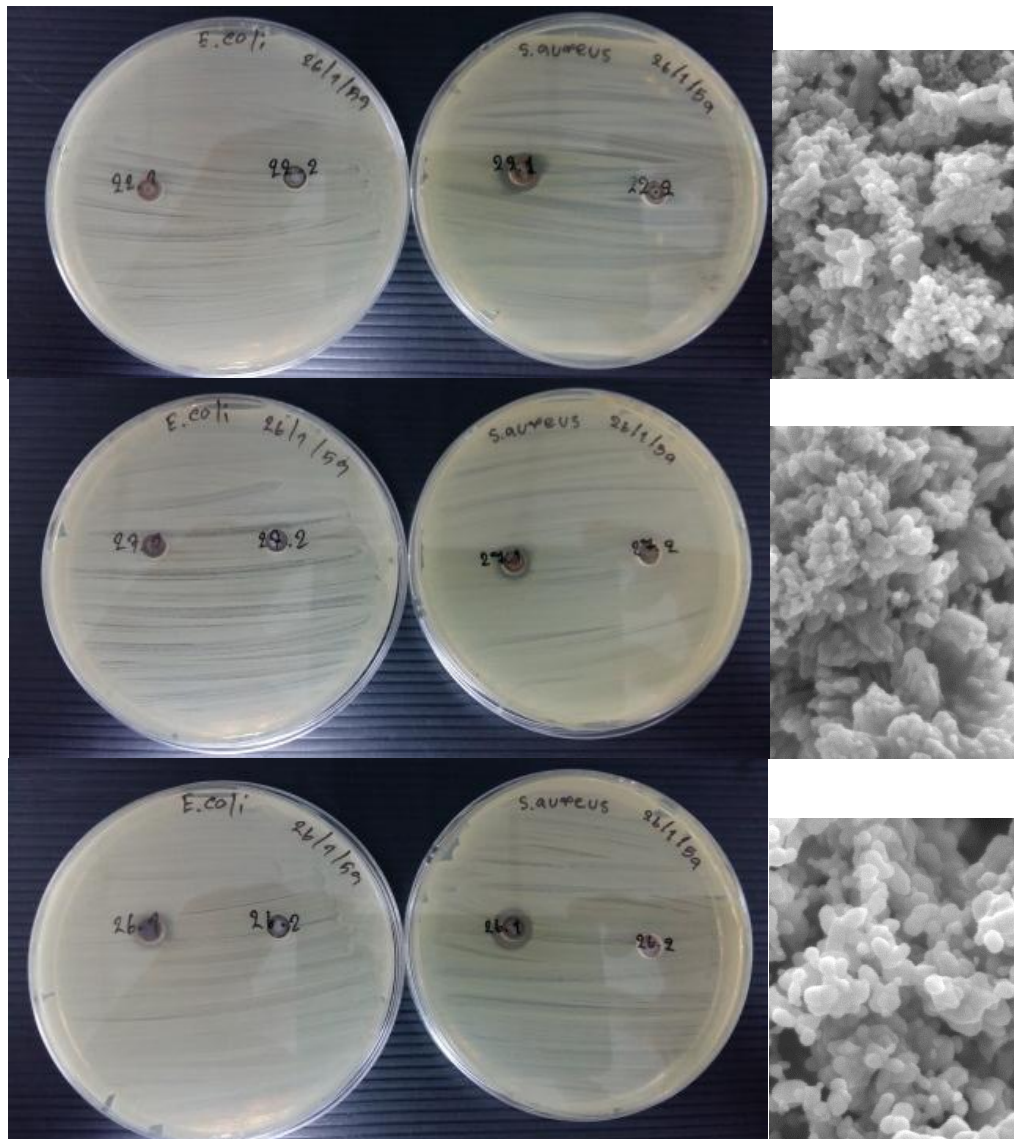
ภาพที่ ง.11 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซิงค์ต่อคอปเปอร์ 9 ต่อ 1 และมีลักษณะผลึกซึ่งออกไซด์ที่มีรูปร่าง hexagonal disk ที่หนาขึ้นทำให้มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ E. coli และ S. aureus ต่ำทั้งคู่

ผลการยับยั้งเชื้อของของผสมนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง



ภาพที่ ง.12 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ คอปเปอร์ต่อซิงค์ 0.1% 1.0% 10% และ 50% จากบนลงล่างตามลำดับ

จากผลของสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์จากคอปเปอร์น้อยไปมาก ดังจะสังเกตได้จากสีของสารค่อยๆเข้มขึ้นตามลำดับตามสีของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเมื่อมีสัดส่วนของคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น สังเกตพบว่า มีฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อ *S. aureus* เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบผลของลักษณะของอนุภาคที่ได้ พบว่ามีความแตกต่างรวมทั้งขนาดของอนุภาคมีขนาดที่ลดลงตามลำดับด้วยเช่นกัน



ภาพที่ ง.13 ผลการศึกษา clear zone ของวัสดุของผสมซึ่งออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สัดส่วนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ คอปเปอร์ต่อซิงค์ 50% โดยทำการเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ จากสารที่สังเคราะห์ได้และแคลไซน์ที่ 400 และ 600 องศาเซลเซียส จากบนลงล่างตามลำดับ

จากผลของของอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้น อย่างละ 50% พบว่า เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 600 องศาเซลเซียส ทำให้ได้อนุภาคที่มีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* และสำหรับเชื้อ *S. aureus* พบว่าออกฤทธิ์ยับยั้งได้ไม่แตกต่างจากเดิมอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม ขนาดอนุภาคเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีขนาดโตขึ้นตามลำดับซึ่งฤทธิ์ในการยับยั้งเชื้อที่เกิดขึ้นอาจเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงของสาร สำหรับผลของการแคลไซน์ของสารของผสมที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สัดส่วนของซิงค์สูงกว่าไม่พบว่ามีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อเพิ่มขึ้น

ภาคผนวก จ.

(กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน)

ภาคผนวก จ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope : FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันเป็นการวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคของวัสดุของแข็งระดับนาโนเมตร ที่มีความสามารถแยกแยะรายละเอียด (Resolution) สูงถึง 1.5 นาโนเมตร ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับสภาพการนำไฟฟ้า และสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่างด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ไม่จำเป็นที่ตัวอย่างจะต้องมีขนาดบางเท่ากับเมื่อดูด้วยเครื่อง TEM เนื่องจากไม่ได้ทำการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่มาจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้นั้นได้จากการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ซึ่งเป็นข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

หลักการทำงานโดยทั่วไปของเครื่อง SEM ส่วนหลักจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยที่กลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งจะสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ โดยหากต้องการภาพที่มีความคมชัดขึ้นจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานแล้วจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์

ระบบเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ใช้เลนส์เป็นแม่เหล็กไฟฟ้าแทนเลนส์แก้วในกล้องจุลทรรศน์ธรรมดาทั่วไป เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะประกอบด้วยขดลวดพันรอบแท่งเหล็ก ซึ่งเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น ซึ่งจะทำให้ลำแสงอิเล็กตรอนเข้มข้นขึ้นเพื่อไปตกอยู่ที่วัตถุที่ต้องการศึกษา เลนส์ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนนั้นประกอบด้วย เลนส์รวมแสง และเลนส์โปรเจกเตอร์ โดยโปรเจกเตอร์เลนส์นั้นมีหน้าที่ฉายภาพ จากตัวอย่างที่ต้องการศึกษาลงทีลเคเตอร์ และแปลงเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์

แหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอน แหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอนที่ใช้คือ ปืนยิงอิเล็กตรอน ซึ่งมีลักษณะเป็นขดลวดตัวที่ทำจากทั้งสแตนเลส อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาหลังจากผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในขดลวด เนื่องจากอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กมากและมีประจุ จึงจะต้องมีการดูดอากาศออกจากตัวกล้องให้เป็นสุญญากาศ เพื่อป้องกันการรบกวนของลำแสงอิเล็กตรอน และเพื่อป้องกันการเกิดการหักเห เนื่องมาจากการชนกันของมวลอากาศกับลำแสงอิเล็กตรอน

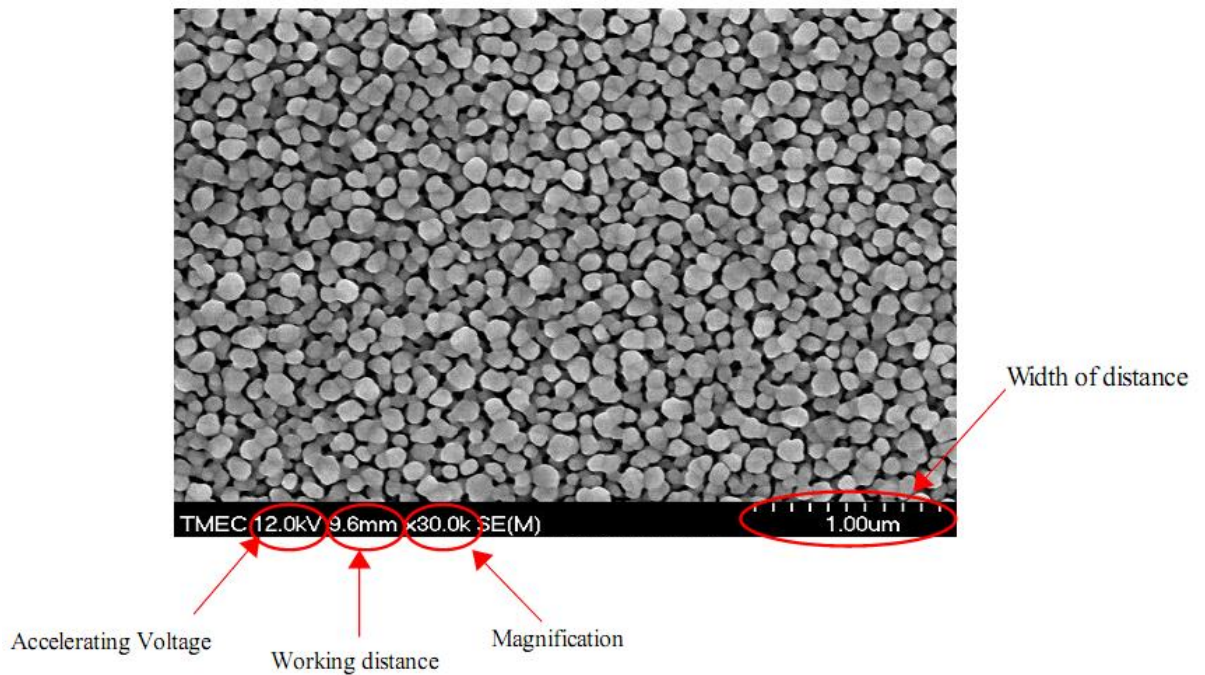


ภาพที่ จ.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันรุ่น FE-SEM MODEL: HITACHI – S4700 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

คุณสมบัติของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันรุ่น FE-SEM MODEL: HITACHI – S4700 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

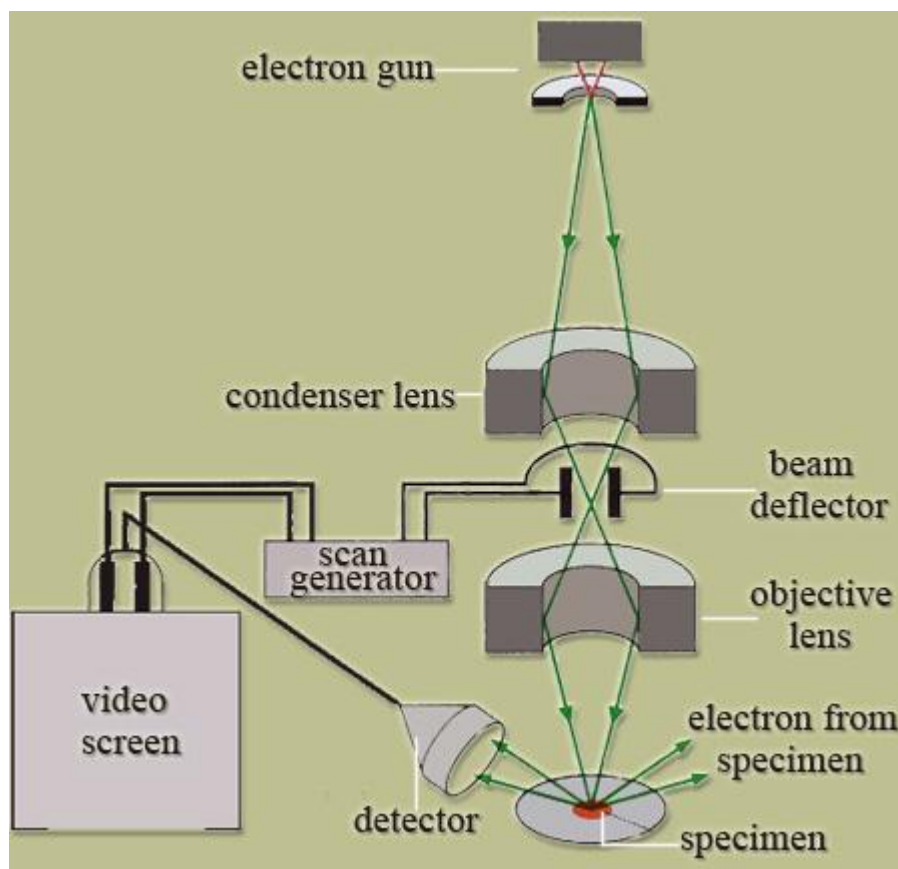
- Magnification 30x – 500,000x
- 2.1 nm. resolution at 1 kV.
- 1.5 nm. resolution at 15 kV.
- Sample size up to 6 inches diameter with a thickness <1cm.
- 2 secondary electron detectors at different positions for optimum surface image

- Measure the size of the structure by using CD measurement mode
- Storage image with digital file or thermal printing.



ภาพที่ จ.2 แสดงลักษณะภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิส
 รุ่น FE-SEM MODEL: HITACHI – S4700 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

การตรวจดูค่าสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แต่ละตัวอย่างจะสามารถตรวจดูค่าที่มีความสำคัญได้ได้รูปโดยตัวเลขต่างๆได้รูปภาพแสดงถึงค่าดังลูกศรในภาพ ซึ่งค่าขนาดในสเกลบาร์ด้านล่างขวาคือค่าของระยะทั้งหมด 10 ช่อง โดยตามตัวอย่างหมายถึงความกว้างทั้งหมด 10 ช่อง มีค่าเท่ากับ 1.00 ไมโครเมตร ในแต่ละช่องย่อยจึงมีความกว้างเท่ากับ 0.10 ไมโครเมตร หรือ 100 นาโนเมตร เป็นต้น



ภาพที่ จ.3 ส่วนประกอบและการทำงานโดยทั่วไปของเครื่อง SEM

FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้

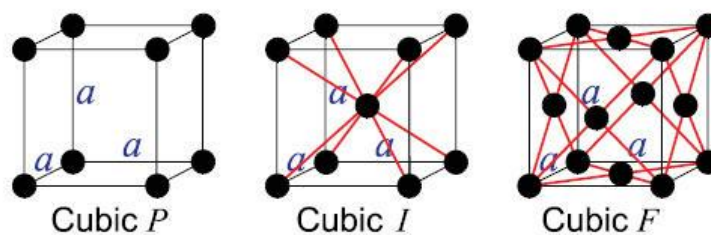
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ตั้งแต่ โบรอนไปจนถึงยูเรเนียม ของวัสดุของแข็งในพื้นที่ระดับต่ำกว่าไมโครเมตร และยังสามารถวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่ประกอบอยู่ในชิ้นงานตัวอย่างได้ด้วย โดยสามารถแสดงเป็นแผนที่ได้ (Mapping) ความสามารถในการตรวจวัดปริมาณธาตุสามารถตรวจวัดได้ต่ำสุดถึง 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt.%) โดยเครื่องรุ่น S-4700 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการติดตั้ง EDS ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น Quantax 4010 เป็นการทำการตรวจวัดรังสี X-rays ที่ออกมาจากตัวอย่างซึ่งปล่อยออกมาจากตัวอย่างเนื่องจากการถูกกระตุ้นด้วยลำอิเล็กตรอน ซึ่งจะมีค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ จึงสามารถทำให้นำมาวิเคราะห์หาธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้

ภาคผนวก ฉ.

(เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์)

ภาคผนวก ฉ

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง เป็นการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่าง แต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง



ภาพที่ ฉ.1 ตัวอย่างการจัดโครงสร้างของผลึกแบบต่างๆ

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลักษณะองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย

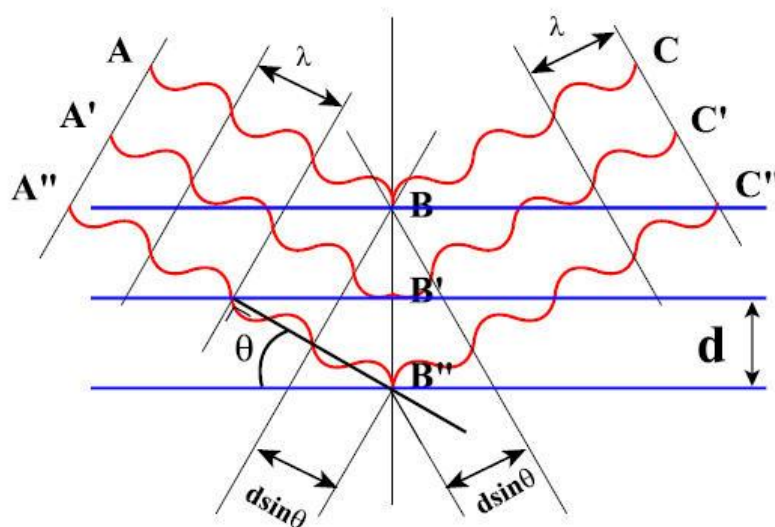
หลักการและวิธีการวิเคราะห์

จากวัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ ค.2 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้อาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin \Theta = n\lambda$ ในการ

คำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่างที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในการให้รังสีแก่ตัวอย่างที่มุมต่างๆ

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

สมการ " Bragg 's Law "

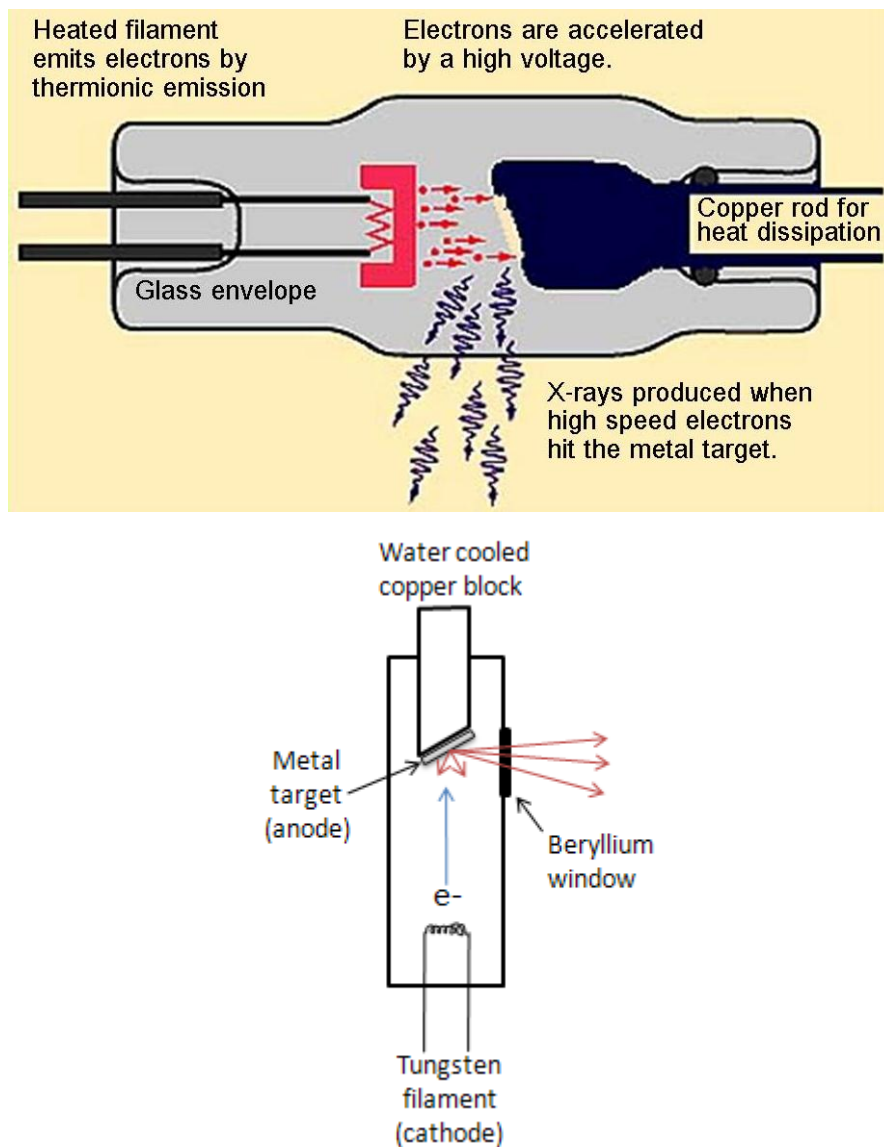


ภาพที่ ๑.2 Bragg 's Law

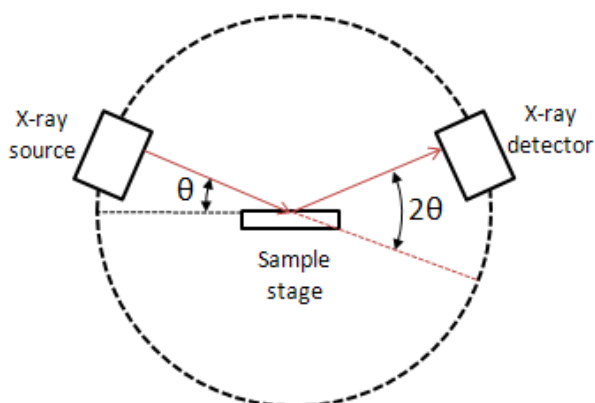
จากที่รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บอกได้ว่าสารตัวอย่างนั้น ประกอบด้วยวัสดุที่เป็นผลึกชนิดใดบ้าง และความเข้มของฟลักของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตาม ปริมาณของวัสดุที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของฟลักคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างได้ ส่วนความกว้างของฟลักของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของโครงสร้างผลึก และขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหา ขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของฟลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอด กำเนิดรังสีเอกซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้ว

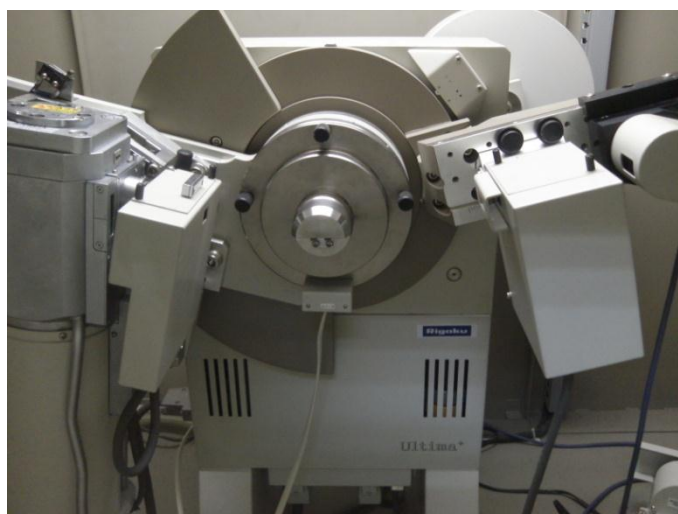
แคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนชั้นอิเล็กตรอน ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้วงในสุด(K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาดังแสดงในรูปที่ 3 รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (detector)



ภาพที่ ๓.3 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของหลอดรังสีเอกซ์



ภาพที่ ๑.๔ แสดงไออะแกรมของเครื่อง XRD โดยจะมีแกนหมุนสำหรับยิงรังสีไปที่ตัวอย่างที่อยู่ตรงกลางและดีเทคเตอร์อยู่ด้านตรงกันข้ามสำหรับตรวจวัดสัญญาณที่ได้จากตัวอย่างที่ทำมุมต่อกัน



ภาพที่ ๑.๕ แสดงส่วนประกอบภายในของเครื่อง XRD ที่ใช้

ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ

เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็น powder ได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็งด้านที่ต้องการทดสอบจะต้องมีผิวเรียบ และส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผง จะต้องมีความละเอียดน้อยกว่า 325 mesh หรือ ประมาณ 40 micron (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้งจะใช้ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม

ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีขนาดมิติกว้างยาว ไม่เกิน 10 เซนติเมตร ทั้งนี้ เนื่องจากพื้นที่ที่จะทำการวิเคราะห์จะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 เซนติเมตร เท่านั้น ในกรณีที่ต้องการทดสอบ ThinFilm เพื่อหาความหนาของชั้นฟิล์ม ความหนาของฟิล์มที่เตรียมต้องอยู่ระหว่าง

10 nm – 100 nm ถ้าต่ำกว่า 10 nm ผลการทดสอบจะมีความคลาดเคลื่อนมาก และหากหนาเกิน 100 nm จะไม่สามารถคำนวณความหนาได้



ภาพที่ ฉ.6 แสดงเครื่อง XRD ที่ใช้

ภาคผนวก ข.

(ทฤษฎีและเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์)

ภาคผนวก ข.

ทฤษฎีและเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS)

แสงซินโครตรอน

แสงซินโครตรอน คือแสงที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวโค้งด้วยความเร็วใกล้ความเร็วแสง(อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วใกล้ความเร็วแสง ความเร็วสามร้อยล้านเมตรต่อวินาที หรือประมาณหนึ่งพันล้านกิโลเมตรต่อชั่วโมง) แสงซินโครตรอนเป็นแสงความเข้มสูงที่มีค่าพลังงานต่อเนื่อง คลอบคลุมช่วงพลังงานกว้างตั้งแต่ช่วงของรังสีอินฟราเรดจนถึงรังสีเอกซ์ ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย

เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนจึงประกอบด้วยส่วนประกอบหลักสามส่วนคือ

1. ปืนอิเล็กตรอน ใช้สำหรับผลิตลำอนุภาคอิเล็กตรอน
2. ระบบเครื่องเร่งอนุภาค สำหรับเร่งความเร็วของลำอิเล็กตรอน
3. วงกักเก็บอิเล็กตรอน สำหรับเก็บลำอนุภาคอิเล็กตรอนความเร็วสูง และบังคับให้เลี้ยวโค้งด้วยสนามแม่เหล็กเพื่อให้ปลดปล่อยแสงซินโครตรอน

อนุภาคมีประจุทุกชนิดที่เคลื่อนที่ด้วยความเร่ง จะปล่อยแสงซินโครตรอน แต่เนื่องจากความเข้มของแสงซินโครตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจะแปรผกผันกับมวลของอนุภาคยกกำลังสี่ ดังนั้นในการผลิตแสงซินโครตรอนจึงต้องใช้อนุภาคมีประจุที่มีมวลน้อยที่สุด ซึ่งคืออิเล็กตรอนหรือโพสิตรอน แต่โพสิตรอนนั้นเป็น antiparticle ที่มีการผลิตซับซ้อนยุ่งยากกว่ามาก เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนจึงใช้อิเล็กตรอน โดยใช้ หลอดแคโทดในการผลิตอิเล็กตรอน ส่วนประกอบของแคโทดเป็นโลหะผสม เมื่อถูกเผาให้ร้อนจะทำให้ให้อิเล็กตรอนบริเวณผิวโลหะและหลุดออก และเมื่อจ่ายไฟฟ้าศักย์สูง (สำหรับปืนอิเล็กตรอนของเครื่องกำเนิดแสงสยามใช้ศักย์ไฟฟ้า 120 กิโลโวลต์) โดยให้แคโทดเป็นขั้วลบและแอโนดเป็นขั้วบวก อิเล็กตรอนซึ่งมีประจุเป็นลบจากแคโทดจะวิ่งเข้าหาแอโนดและทะลุผ่านออกไปสู่เครื่องเร่งอนุภาคเพื่อเร่งพลังงานต่อไป โดยเมื่อลำอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตจากปืนอิเล็กตรอน เคลื่อนที่เข้าไปยังเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (Linear accelerator หรือ Linac) โดยที่เครื่องเร่งอนุภาคทางตรงนี้เป็นท่อทองแดงที่ถูกกันเป็นห้องๆ ภายในท่อถูกเติมไว้ด้วยคลื่นไมโครเวฟกำลัง 8 ล้านวัตต์ ความถี่ 2856 MHz ซึ่งถูกผลิตจากอุปกรณ์ที่เรียกว่าไครสตรอน และถูกส่งมายังเครื่องเร่งอนุภาคทางตรงผ่านทางท่อนำคลื่น (wave guide) เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้ามาในท่อก็จะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ อิเล็กตรอนจะถูกเร่งโดยเครื่องเร่งอนุภาคทางตรงจนมีพลังงานเป็น 40 ล้าน

อิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกส่งไปเร่งต่อในเครื่องเร่งอนุภาคแบบวงกลมที่เรียกว่าบูสเตอร์ซินโครตรอน (booster synchrotron)



ภาพที่ ข.1 แสดงภาพเครื่องเร่งอนุภาคทางตรง (LINAC)และบูสเตอร์ซินโครตรอน (SYN)

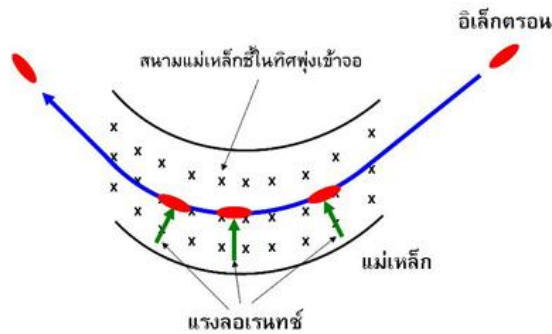
ในบูสเตอร์ซินโครตรอนมีกล่องทองแดงที่เรียกว่าห้องคลื่นวิทยุ หรือ RF cavity ซึ่งภายในบรรจุคลื่นวิทยุกำลัง 35 กิโลวัตต์ ความถี่ 118 MHz เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่าน RF cavity ก็จะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าของคลื่นวิทยุ ทำให้มีพลังงานเพิ่มขึ้นทีละน้อยในแต่ละรอบที่เคลื่อนที่อยู่ในบูสเตอร์ซินโครตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในบูสเตอร์ซินโครตรอน (ระยะเส้นรอบวง 43 เมตร) ประมาณ 4 ล้านรอบ ใช้เวลาประมาณ 0.6 วินาที ก็จะมีพลังงาน 1 พันล้านอิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีความเร็วประมาณ 99.999986% ของความเร็วแสง อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคมีประจุซึ่งมีอนุภาคที่เรียกว่าโฟตอนล้อมรอบ เมื่ออิเล็กตรอนเลี้ยวโค้งทำให้อนุภาคโฟตอนถูกสลัดออกมา อนุภาคโฟตอนที่ถูกสลัดออกมาก็คือแสงซินโครตรอน โดยอธิบายด้วยสมการแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= 4\pi\rho \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{B} &= 4\pi \rho \vec{\beta} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

สมการสี่สมการนี้บอกความสัมพันธ์ระหว่างประจุไฟฟ้า (ρ) ความเร็วของการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้า ($\vec{\beta}$) สนามไฟฟ้า ($\vec{E}$) และสนามแม่เหล็ก ($\vec{B}$)

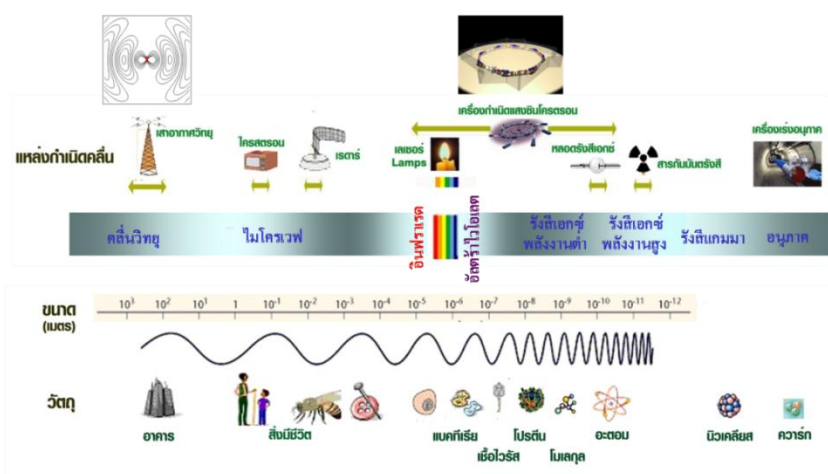
จากสมการแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ พบว่าสนามแม่เหล็กไฟฟ้า หรือก็คือ แสงซินโครตรอนที่ปลดปล่อยออกมานั้น ขึ้นกับความเร่งของอิเล็กตรอน นอกจากนั้นยังพบว่าความเร่งที่

อยู่ในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่นั้นจะให้แสงซินโครตรอนที่มีความเข้มสูงกว่าความเร่งในแนวนานมาก ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ใช้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนแบบเลี้ยวโค้ง เนื่องจากในขณะที่เลี้ยวโค้งอิเล็กตรอนจะมีศูนย์กลาง ซึ่งมีทิศตั้งฉากกับแนวการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอยู่ตลอดเวลา



ภาพที่ ข.2 ในวงกักเก็บอิเล็กตรอนของเครื่องกำเนิดแสงสยาม มีแม่เหล็กบังคับเลี้ยว หรือเรียกว่า bending magnet จำนวน 8 ตัว เป็นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สร้างสนามแม่เหล็กโดยใช้ขดลวดพันรอบแกนเหล็ก และจ่ายกระแส 1800 แอมแปร์เข้าขดลวด เพื่อสร้างสนามแม่เหล็กขนาด 1.44 เทสลา อิเล็กตรอนเลี้ยวโค้งด้วยรัศมีความโค้ง 2.78 เมตร

เมื่ออิเล็กตรอนเลี้ยวโค้งด้วยความเร็วสูงจะเกิดผลตามทฤษฎีสัมพัทธภาพ ทำให้ช่วงเวลาที่อิเล็กตรอนปล่อยแสงนั้นหดสั้นลง ซึ่งทำให้เหมือนกับว่าแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากหลายจุดในส่วนโค้งนั้นมาถึงพร้อมกัน ส่งผลทำให้แสงซินโครตรอนเป็นลำกรวยขนาดเล็กที่มีความเข้มสูง โดยมีความเข้มแสงต่อหน่วยพื้นที่ของแหล่งกำเนิดสูงกว่าแสงอาทิตย์ประมาณหนึ่งล้านเท่า



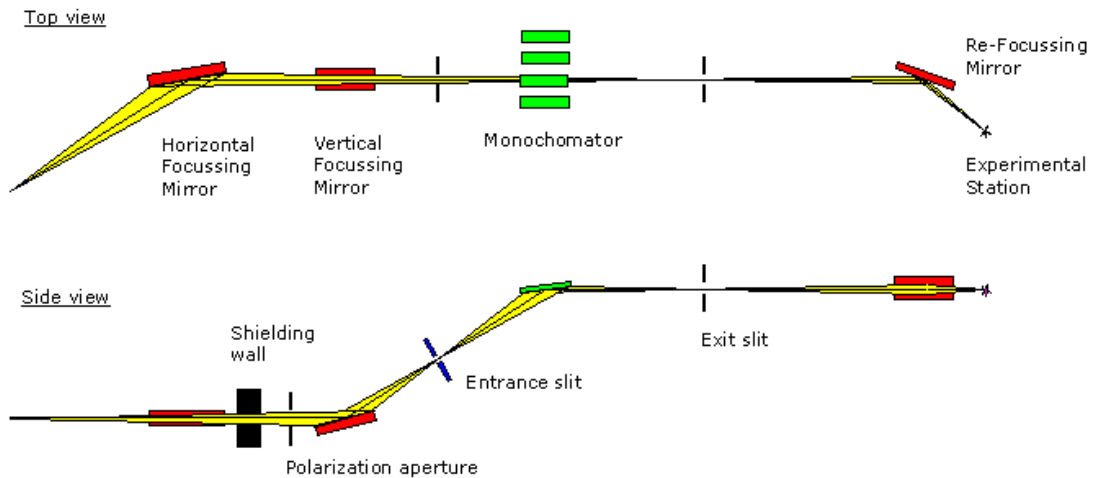
ภาพที่ ข.3 เปรียบเทียบความยาวคลื่นชนิดต่างๆ เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน เป็นแหล่งกำเนิดที่ให้แสงมีความยาวคลื่นกว้างตั้งแต่ช่วงอินฟราเรด ถึงรังสีเอกซ์ ซึ่งค่าความยาวคลื่นช่วงนี้ครอบคลุม

ขนาดของเซลล์ โมเลกุลโปรตีน จนถึงอะตอม จึงสามารถใช้แสงซินโครตรอนศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างครอบคลุมในหลากหลายสาขา

แสงซินโครตรอนถูกใช้เป็นเครื่องมือในการศึกษาวิจัยหลากหลายสาขา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างของวัสดุต่างๆ การศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างวัสดุ อาศัยหลักการใช้แสงซินโครตรอนเข้าไปกระตุ้นอะตอมที่อยู่ภายในวัสดุ ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการบางอย่าง เช่น แสงเกิดการกระเจิงจากวัสดุ หรือวัสดุมีการดูดกลืนแสง หรือมีบางสิ่งหลุดออกมาจากวัสดุ เช่นมีอิเล็กตรอนหลุดออกมา หรือวัสดุมีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ จากนั้นจะมีระบบวัดสำหรับวัดแสงที่กระเจิง หรือวัดการดูดกลืนแสง หรือวัดอิเล็กตรอนหรือรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมา แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลออกมาเป็นองค์ประกอบ หรือลักษณะโครงสร้างวัสดุ

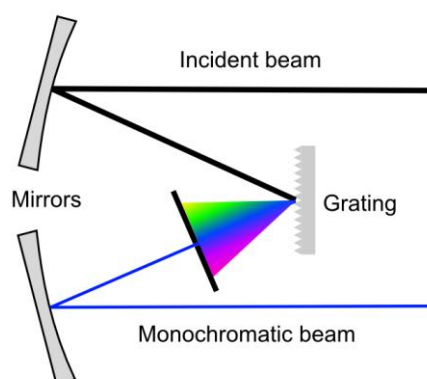
สิ่งที่ทำการวัดหลังจากการกระตุ้นด้วยแสงซินโครตรอน จะให้ข้อมูลที่แตกต่างกันไป เช่นหากวัดรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุ จะได้ข้อมูลของขนาดและรูปร่างของโมเลกุล หรือขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน หรือหากวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากวัสดุ จะได้ข้อมูลลักษณะพื้นผิวของโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำ หากวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุ จะได้ข้อมูลระยะห่างระหว่างอะตอมภายในวัสดุ หากวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของวัสดุ จะได้ข้อมูลชนิดพันธะเคมีในวัสดุ หรือหากวัดรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมาจากวัสดุ จะได้ข้อมูลชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุนั้น เป็นต้น นอกจากนี้ แสงซินโครตรอนยังสามารถใช้ในการสร้างแบ่หล่อขนาดเล็กระดับไมครอน เพื่อสร้างชิ้นส่วนขนาดจิ๋ว โดยที่ภายในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนจะมีสถานียทดลองต่างๆ อยู่รอบๆ วงกักเก็บอิเล็กตรอน โดยสถานียทดลองเหล่านี้จะมีชื่อเรียกตามสิ่งที่ทำการวัด เช่น สถานีทดลองการกระเจิงรังสีเอกซ์ สถานีทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ สถานีทดลองการเรืองรังสีเอกซ์ เป็นต้น

การคัดเลือกแสงจากซินโครตรอนเพื่อนำเอาไปใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับลักษณะการวิเคราะห์ของวัตถุต่างๆ และการวิเคราะห์ จะใช้โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) ทำหน้าที่คัดเลือกพลังงานแสงและใช้กระจกทำหน้าที่รวมให้เป็นลำแสง โมโนโครเมเตอร์ที่ใช้

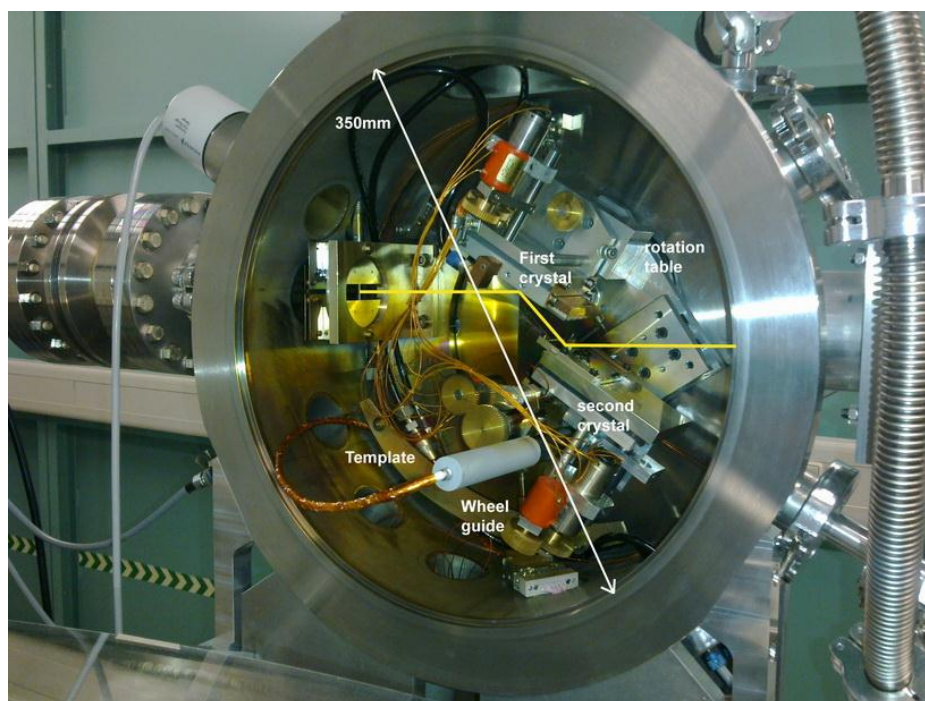


ภาพที่ ข.4 ตัวอย่างระบบการคัดเลือกแสง

- เกรตติง (grating) ใช้สำหรับการคัดเลือกพลังงานของแสงในย่านอัลตราไวโอเลต เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างในวิธีต่างๆต่อ เกรตติงคืออุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจสอบสเปกตรัมของแสงและหาความยาวคลื่นแสง โดยอาศัยคุณสมบัติการแทรกสอดของคลื่น ลักษณะของเกรตติง จะเป็นแผ่นวัสดุบางที่ถูกแบ่งออกเป็นช่องขนานซึ่งอยู่ชิดกันมาก โดยทั่วไปใน 1 เซนติเมตร แบ่งออกเป็น 10,000 ช่อง ซึ่งจำนวนช่องของเกรตติงอาจมี 100 ถึง 10,000 ช่อง/cm ในการทดลอง ถ้าเราให้แสงจากดวงอาทิตย์หรือแสงขาวจากหลอดไฟส่องผ่านเกรตติง เราจะเห็นสเปกตรัมของแสงอาทิตย์หรือแสงขาวออกเป็น 7 สี



ภาพที่ ข.5 ผลึก (crystal) ใช้สำหรับการคัดเลือกพลังงานแสงในย่านรังสีเอกซ์



ภาพที่ ข.6 Double crystal monochromator ใช้สำหรับการคัดเลือกพลังงานของแสงในย่านรังสีเอกซ์ โดยคริสตัลชิ้นแรกจะทำการคัดเลือกรังสีเอกซ์ออกมาก่อน หลังจากนั้นคริสตัลตัวที่สองจะช่วยปรับความเข้ม และองศาการพุ่งของลำแสงให้ดีขึ้น

ระบบลำเลียงแสง8

ระบบลำเลียงแสงที่ 8: X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

ระบบลำเลียงแสง BL8: XAS เป็นระบบลำเลียงแสงที่ใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ X-ray absorption spectroscopy หรือการวัดสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอน จะประกอบด้วยระบบวัด XAS แบบทะลุผ่านตัวอย่าง (Transmission-mode XAS) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของอะตอม 10-20% ขึ้นไป และระบบวัดแบบฟลูออเรสเซนส์ (Fluorescence-mode XAS) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดตัวอย่างที่มีความเข้มข้นต่ำ (ถึงระดับ 50 ppm) ซึ่งไม่ทำลายสารตัวอย่าง เป็นเทคนิคที่ใช้แสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอกซ์ที่สามารถปรับค่าพลังงานได้ (ระหว่าง 1,250 – 10,000 eV) เพื่อศึกษาโครงสร้างอะตอมรอบๆธาตุที่สนใจ โดย

สามารถศึกษาได้ตั้งแต่ธาตุแมกนีเซียม ($Z=12$) ขึ้นไป เทคนิคนี้ยังใช้ในการระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุในสารประกอบ จำแนกชนิดสารที่มีองค์ประกอบธาตุชนิดเดียวกัน รวมถึงศึกษาลักษณะพันธะเคมี สมมาตร โคออดิเนชัน และโครงสร้างอะตอมเฉพาะบริเวณอย่างละเอียด ธาตุที่ถูกศึกษากันอย่างแพร่หลายที่สถานีทดลองระบบลำเลียงแสงที่ 8 ได้แก่ กลุ่มธาตุโลหะทรานซิชันแถวแรกและโลหะหนัก ซึ่งอยู่ในงานวิจัยด้านต่างๆ หลายด้าน เช่น เซรามิกส์ไฟฟ้า สารเร่งปฏิกิริยา สารกึ่งตัวนำ เซลล์เชื้อเพลิง และวัตถุโบราณ รวมถึงกลุ่มธาตุแคลเซียม ซัลเฟอร์ และฟอสฟอรัสในสิ่งแวดล้อมและผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ เป็นต้น

Diagram illustrating the periodic table with absorption edges (K-edge, L3-edge, M5-edge) highlighted for various elements. A callout box for Sulfur (S) shows its atomic number (16), edge energy (2472), symbol, and name.

Atomic number	Symbol	Name	Edge energy (eV)	Edge type
1	H	Hydrogen		
3	Li	Lithium		
4	Be	Beryllium		
11	Na	Sodium		
12	Mg	Magnesium	1303	K-edge
13	Al	Aluminum	1568	K-edge
14	Si	Silicon	1839	K-edge
15	P	Phosphorus	2146	K-edge
16	S	Sulfur	2472	K-edge
17	Cl	Chlorine	2822	K-edge
18	Ar	Argon	3206	K-edge
19	K	Potassium	2665	K-edge
20	Ca	Calcium	2959	K-edge
21	Sc	Scandium	4492	L3-edge
22	Ti	Titanium	4796	L3-edge
23	V	Vanadium	5465	L3-edge
24	Cr	Chromium	5989	L3-edge
25	Mn	Manganese	6539	L3-edge
26	Fe	Iron	7111	L3-edge
27	Co	Cobalt	7705	L3-edge
28	Ni	Nickel	8333	L3-edge
29	Cu	Copper	8979	L3-edge
30	Zn	Zinc	9659	L3-edge
31	Ga	Gallium		
32	Ge	Germanium		
33	As	Arsenic	1324	L3-edge
34	Se	Selenium	1434	L3-edge
35	Br	Bromine	1550	L3-edge
36	Kr	Krypton	1678	L3-edge
37	Rb	Rubidium	1864	L3-edge
38	Sr	Strontium	1940	L3-edge
39	Y	Yttrium	2098	L3-edge
40	Zr	Zirconium	2223	L3-edge
41	Nb	Niobium	2371	L3-edge
42	Mo	Molybdenum	2528	L3-edge
43	Tc	Technetium	2677	L3-edge
44	Ru	Ruthenium	2838	L3-edge
45	Rh	Rhodium	3004	L3-edge
46	Pd	Palladium	3173	L3-edge
47	Ag	Silver	3351	L3-edge
48	Cd	Cadmium	3538	L3-edge
49	In	Indium	3738	L3-edge
50	Sn	Tin	3929	L3-edge
51	Sb	Antimony	4132	L3-edge
52	Te	Tellurium	4341	L3-edge
53	I	Iodine	4557	L3-edge
54	Xe	Xenon	4786	L3-edge
55	Cs	Cesium	5012	L3-edge
56	Ba	Barium	5247	L3-edge
57	La	Lanthanum	5483	L3-edge
58	Ce	Cerium	5723	L3-edge
59	Pr	Praseodymium	5964	L3-edge
60	Nd	Neodymium	6208	L3-edge
61	Pm	Promethium	6459	L3-edge
62	Sm	Samarium	6761	L3-edge
63	Eu	Europium	6977	L3-edge
64	Gd	Gadolinium	7243	L3-edge
65	Tb	Terbium	7514	L3-edge
66	Dy	Dysprosium	7780	L3-edge
67	Ho	Holmium	8071	L3-edge
68	Er	Erbium	8353	L3-edge
69	Tm	Thulium	8648	L3-edge
70	Yb	Ytterbium	8944	L3-edge
71	Lu	Lutetium	9144	L3-edge
72	Hf	Hafnium	7133	L3-edge
73	Ta	Tantalum	7437	L3-edge
74	W	Tungsten	7769	L3-edge
75	Re	Rhenium	8040	L3-edge
76	Os	Osmium	8340	L3-edge
77	Ir	Iridium	8646	L3-edge
78	Pt	Platinum	8904	L3-edge
79	Au	Gold	9200	L3-edge
80	Hg	Mercury	9495	L3-edge
81	Tl	Thallium	9714	L3-edge
82	Pb	Lead	10000	L3-edge
83	Bi	Bismuth	10303	L3-edge
84	Po	Polonium	10600	L3-edge
85	At	Astatine	10900	L3-edge
86	Rn	Radon	11200	L3-edge
87	Fr	Francium		
88	Ra	Radium		
89	Ac	Actinium		

ภาพที่ ข.7 ตารางธาตุแสดง absorption edge ที่สามารถวัดได้ที่ BL8

ในการทดลองแบบทะลุผ่านตัวอย่าง (Transmission-mode XAS) เราจะวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งก่อนและหลังตัวอย่าง และเรียกปริมาณสองตัวนี้ว่า I_0 กับ I_1 ความเข้มรังสีเอ็กซ์ I_0 และ I_1 นี้จะถูกวัดในเทอมของค่ากระแสไฟฟ้าที่อ่านได้ I_0 และ I_1 เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอน และมีความสัมพันธ์กันตามสมการ

$$I_1(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)x}$$

โดยที่ตัวแปร μ และ x คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และความหนาของตัวอย่าง ตามลำดับ พลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ (E) จะถูกเปลี่ยนค่าโดยการหมุนของ DCM ที่แต่ละค่า

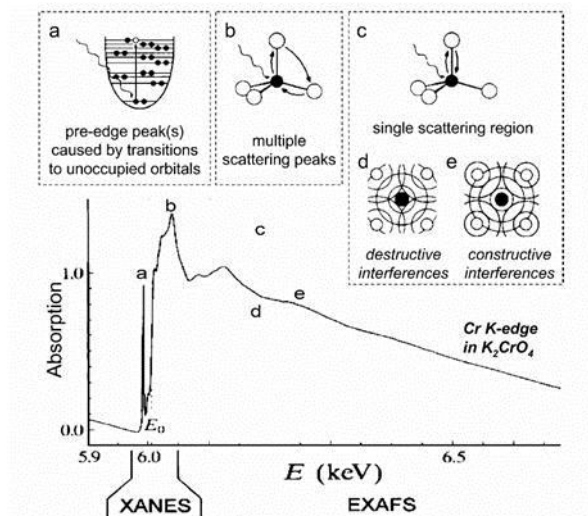
พลังงานโฟตอนค่า $I_0(E)$ และ $I_1(E)$ จะถูกบันทึกไว้และนำมาคำนวณโดยแก้สมการแรกเพื่อหาค่าการดูดกลืนหรือ $\mu(E) x$ หรือที่เรียกว่า สเปกตรัม XAS

$$\mu(E) x = \ln(I_0 / I)$$

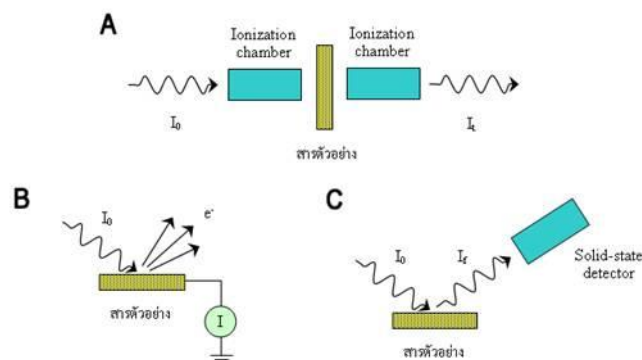
นอกจากนี้ยังสามารถวัดสเปกตรัมของสารมาตรฐานพร้อมกันได้ สเปกตรัมของสารมาตรฐานนี้มักจะนำไปใช้เป็นข้อมูลสำหรับการทำ Energy calibration การเปรียบเทียบค่าพลังงานที่ขอบของการดูดกลืน และสำหรับการเปรียบเทียบโครงสร้าง XANES และ EXAFS

ทฤษฎีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ XAS

สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy หรือ XAS) หลักการของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอม สามารถอธิบายคร่าวๆได้ด้วยทฤษฎีโครงสร้างอะตอม พันธะโคเวเลนต์ ไฮบริไดเซชัน คริสตัลฟิลด์ และทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์ โดยเมื่ออะตอมของสารได้รับรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมนั้น อะตอมจะดูดกลืนรังสีเอกซ์ด้วยการที่อิเล็กตรอนของอะตอมในชั้นพลังงานระดับลิรับพลังงานแล้วเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปอยู่ในชั้นบนสุดที่ยังว่างอยู่ หากรังสีเอกซ์มีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพียงเล็กน้อย หรือจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมหากพลังงานรังสีเอกซ์มีค่ามากขึ้น การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอกซ์นี้เองที่ปรากฏเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) ที่นักทดลองสามารถวัดได้ แสดงถึงที่มาของโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนและพฤติกรรมการแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES จะบอกถึงสถานะทางเคมีของอะตอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสถานะออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังมีรูปแบบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์ตามองค์ประกอบทางเคมี จึงสามารถใช้จำแนกชนิดของโมเลกุลหรือสารประกอบได้ สำหรับโครงสร้าง EXAFS นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์สูงขึ้นซึ่งมีพฤติกรรมเป็นแบบคลื่นซึ่งจะถูกสะท้อนกลับโดยอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่โดยรอบ ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS จึงบอกเราเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่ล้อมรอบอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอม ชนิดของอะตอม และจำนวนของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ การทดลอง EXAFS จึงมีประโยชน์อย่างยิ่งกับการวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นผลึกในระยะสั้น รวมทั้งโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกได้อีกด้วย



ภาพที่ ข.8 แสดงโครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และพฤติกรรมการแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง



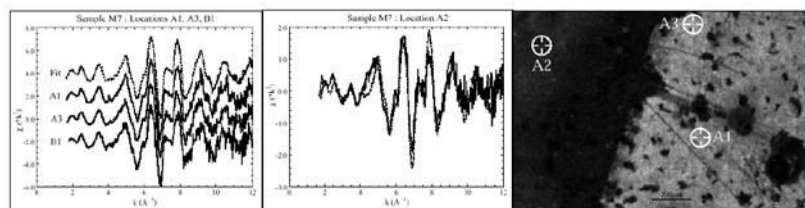
ภาพที่ ข.9 รูปแบบการทดลองสามชนิดของเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์(A) การวัดค่าการส่งผ่านรังสีเอ็กซ์ (B) การวัดค่ากระแสไอเล็กตรอน และ (C) การวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ โหมดฟลูออเรสเซนส์

เนื่องจากการทดลอง XAS นี้ต้องอาศัยการเปลี่ยนความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์จึงสามารถกระทำได้โดยใช้แสงซินโครตรอนเท่านั้น การใช้เทคนิค XAS เพื่อหาโครงสร้างอะตอมนี้เหมาะกับการนำไปใช้ในการวิเคราะห์วัตถุโบราณเนื่องจากเราสามารถทำการทดลองได้กับสารที่ไม่มีโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นข้อดี ที่ได้ข้อมูลมากกว่าการทดลอง XRD

ตัวอย่างการนำเทคนิคการทดลอง XAS ไปใช้กับงานวิจัยทางโบราณคดี ได้แก่ การศึกษาเข็มสำหรับกระดูกฝาคูลุม (Fibula) ที่ทำจากโลหะบรอนซ์ (ทองแดงผสมดีบุก) ในสมัยโบราณซึ่งขุดได้จากแหล่งโบราณคดี Tell Beydar ทางตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศซีเรีย [5]แหล่งโบราณคดีแห่งนี้จัดเป็นแหล่งอารยธรรมเมโสโปเตเมียตอนเหนือที่มีผู้อาศัยอยู่ในสมัยสามพันปีก่อนคริสตกาล งาน

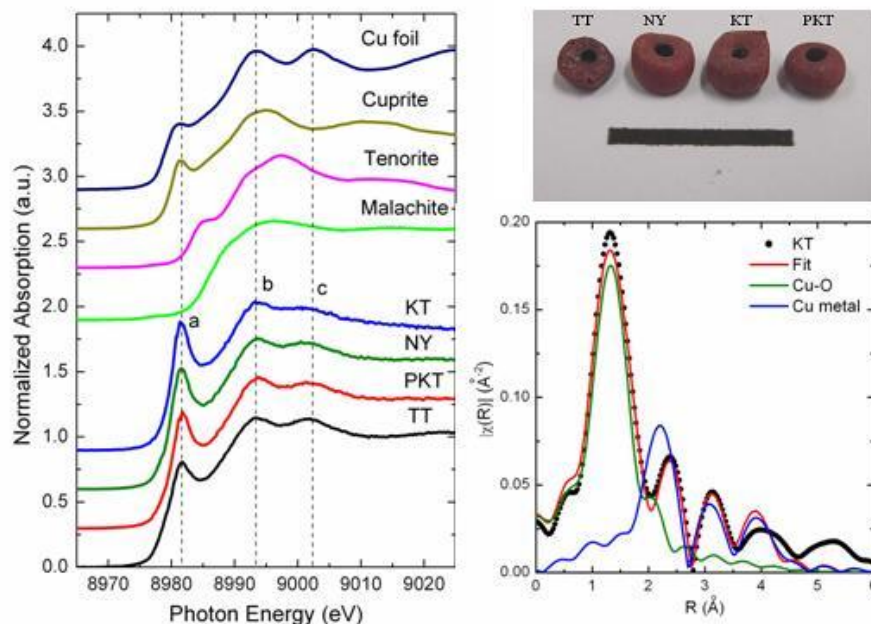
ศึกษาวิจัยครั้งนี้ใช้เทคนิคการทดลอง XANES ร่วมกับเทคนิคการทดลองอื่นหลายชนิด เช่น การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน-EDX การศึกษาสเปกตรัม FTIR การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และอื่น ๆ โดยเฉพาะเทคนิคการทดลอง FTIR spectroscopy และ XRD นั้นเป็นการทำโดยใช้แสงซินโครตรอนอีกด้วย เนื่องจากการทดลอง XANES นั้นสามารถบอกถึงสถานะออกซิเดชันของสารตัวอย่างได้จึงเหมาะสมสำหรับการศึกษาการผุกร่อนของโลหะดังเช่นในตัวอย่างงานวิจัยชิ้นนี้ ผลจากการทดลอง XANES ในรูปที่ 8 ทำให้เราทราบว่าอะตอมทองแดงที่ไม่เกิดการออกซิเดชันและอะตอมทองแดงที่มีสถานะออกซิเดชันเป็นบวกหนึ่งจะอยู่ในบริเวณใจกลางของเข็มกลัดและบริเวณรอบนอกสุด ในขณะที่อะตอมทองแดงที่มีสถานะออกซิเดชันเป็นบวกสองจะอยู่ในบริเวณรอบนอกสุดเท่านั้น การศึกษาสถานะออกซิเดชันนี้ยังบอกไปถึงชนิดของแร่ทองแดงที่นำมาใช้ทำเข็มกลัดโลหะชิ้นนี้อีกด้วย

ตัวอย่างของงานวิจัยทางโบราณคดีที่อาศัยเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์อีกตัวอย่างหนึ่งได้แก่การศึกษาสารเคลือบเงาบนภาชนะเซรามิกในสมัยยุคกลางประมาณศตวรรษที่ 10 ถึง 12 และศตวรรษที่ 13 ถึง 15 โดยในกระบวนการการผลิตภาชนะเซรามิกประเภทนี้มีการเผาสามครั้ง การเผาครั้งแรกเพื่อให้เซรามิกแข็งตัว การเผารั้งต่อมาเพื่อเคลือบชั้นดีบุกบนภาชนะ ส่วนการเผารั้งสุดท้ายเป็นการเผาสำหรับชั้นเคลือบเงา เพื่อเป็นการทำให้สารประกอบเกลือของทองแดงและเงินในสารเคลือบเงาเกิดกระบวนการรีดักชัน (Reduction) เปลี่ยนเป็นโลหะทำให้เกิดความเป็นมันเงา นักโบราณคดีพบว่าภาชนะเซรามิกที่พบนั้นบางชิ้นไม่มีลักษณะเป็นเงาซึ่งนักวิจัยตั้งสมมติฐานสาเหตุที่เป็นไปได้สองประการ สาเหตุแรกคือกระบวนการรีดักชันที่เกิดขึ้นนั้นไม่เพียงพอที่จะเปลี่ยนสารประกอบเกลือของทองแดงและเงินเป็นโลหะ กับอีกสาเหตุหนึ่งคือโลหะทองแดงและเงินที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นในลักษณะที่เป็นผลึกขนาดเล็กหรือไม่เป็นผลึกเลย จึงทำให้ไม่เกิดการสะท้อนแสงเป็นเงาวาว การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์โดยการวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนส์ (Fluorescence microXAS) เพื่อหาการกระจายตัวของอะตอมทองแดงที่มีสถานะออกซิเดชันต่าง ๆ กัน พบว่าสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากบริเวณที่เป็นเงาจะสอดคล้องกับสเปกตรัมของโลหะทองแดงที่ใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ นอกจากนั้นในบางบริเวณพบว่ามีทั้งทองแดงที่เป็นโลหะและสารประกอบออกไซด์ปนกันอยู่ ซึ่งบ่งบอกถึงกระบวนการรีดักชันที่ไม่สมบูรณ์



ภาพที่ ข.10 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารเคลือบเงาบนภาชนะลงเงา (lusterware) ในสมัยยุคกลาง

ภาพทางขวามือแสดงการกระจายตัวของอะตอมทองแดง (บริเวณที่มีสีอ่อนในภาพ) สำหรับงานวิจัยโบราณคดีในประเทศไทยนั้น ที่ผ่านมานักโบราณคดีส่วนใหญ่ยังไม่ได้นำแสงซินโครตรอนมาใช้วิเคราะห์ตัวอย่างวัตถุโบราณกันอย่างแพร่หลายนัก จนกระทั่งในปัจจุบัน มีการตีพิมพ์ผลงานวิจัยเรื่องการศึกษารูขุมทองแดงในลูกปัดแก้วโบราณอายุประมาณ 1300-2000 ปีโดยใช้แสงซินโครตรอนในการทดลอง XAS ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ตัวอย่างในงานวิจัยเรื่องนี้เป็นลูกปัดแก้วสีแดงขนาดประมาณ 2-3 มิลลิเมตร ซึ่งถูกค้นพบที่แหล่งโบราณคดีภูเขาทอง แหล่งโบราณคดีนางยอน แหล่งโบราณคดีทุ่งตึก และแหล่งโบราณคดีคลองท่อม จากการวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน-EDX พบว่ามีธาตุโลหะหนักหลายชนิดในปริมาณต่ำ หนึ่งในนั้นคือธาตุทองแดงซึ่งนักวิจัยคาดว่ามีความสำคัญในการให้สีแดงแต่ยังไม่ทราบว่าสถานะทางเคมีและโครงสร้างอะตอมของทองแดงนั้นเป็นแบบใด นักวิจัยจึงวัดสเปกตรัม XANES และ EXAFS และทำการวิเคราะห์ข้อมูล จึงพบว่าอะตอมของธาตุทองแดงส่วนหนึ่งจับตัวกันเป็นโลหะและมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC ขนาดเล็ก อีกส่วนหนึ่งจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนในเนื้อแก้วของลูกปัด ซึ่งมีโครงสร้างอะตอมที่แตกต่างจากผลึกของแร่ Cuprite หรือ Cu_2O ซึ่งมีสีแดงตามธรรมชาติ และเป็นวัตถุโบราณสามัญในการผลิตแก้วสีแดงในยุคโบราณ นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้าง XANES ของลูกปัดไทยมีความคล้ายคลึงกันมากกับแก้วโบราณสีแดงจาก Messina ในประเทศอิตาลีอีกด้วย



ภาพที่ ข.11 (ซ้าย) สเปกตรัม XANES ของลูกปัดเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน (ขวามือ) ลูกปัดจากทั้งสี่แหล่งโบราณคดี และ (ขวาล่าง) การเปรียบเทียบข้อมูล EXAFS จากการทดลองและการคำนวณ

โครงสร้าง XANES

โครงสร้าง XANES เป็นเทคนิคที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารเจือในสารตัวอย่างเหล่านี้คือ เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy) เนื่องจากการวัดด้วยวิธีนี้จะทำให้เราสามารถเลือกวิเคราะห์โครงสร้างโดยรอบของอะตอมที่เราสนใจในสารตัวอย่างได้โดยการปรับค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ให้เหมาะสม นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารที่มีการจัดเรียงตัวกันในพิสัยสั้นหรือจัดตัวเป็นคลัสเตอร์เล็กๆ ได้อีกทั้งยังสามารถใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารเจือที่มีปริมาณน้อยมากได้อีกด้วย

ประวัติผู้วิจัย

นายวีรชน ภูหินกอง เกิดวันที่ 9 พฤศจิกายน 2521 ที่จังหวัดร้อยเอ็ด ตำแหน่งปัจจุบัน
นักวิจัย ประจำคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

E-mail: p_veerachon@hotmail.com

ประวัติการศึกษา

ศษ.บ. สาขาวิทยาศาสตร์ (เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วท.ม. เคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

Electronics, Nanomaterials, Analytical chemistry, Electrochemistry, Biosensors, XAS,
XANE, EXAFS, Photocatalyst.

ผลงานทางวิชาการที่ตีพิมพ์เผยแพร่/งานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

2010 Screen-printed electrode modified with nano-ZnO dispersed in polyaniline nanowires for hydrogen peroxide biosensor, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2010), January 20-23, 2010, Ubonratchathani University, Ubonratchathani, Thailand

Weerachon Phoochinkong, Thitinat Sukonket , Udomsak Kitthawee, A facile synthesis of ZnS nanostructures via liquid solid reaction, Advanced Materials Research (AMR), Vol. 979, pp. 184-187, June 2014.

Weerachon Phoochinkong, Thitinat Sukonket, A simple method for large – scale synthesis of nano-sized zinc sulfide by simple liquid-liquid reaction, Advanced Materials Research (AMR), Vol. 979, pp. 188-191, June 2014.

Weerachon Phoochinkong, Udomsak Kitthawee , Low – cost and fast production of nano-silica from rice husk ash, Advanced Materials Research (AMR), Vol. 979, pp. 216-219, June 2014.

W. Phoochinkong, T. Sukonket, "Preparation of Nanosized Manganese Oxide Particles via Solid-State Route Reaction", Key Engineering Materials, Vols. 675-676, pp. 146-149, 2016.

W. Phoohinkong, W. Mekprasart, W. Pecharapa, "Photocatalytic Performance of Ball-Milled Anatase/Rutile Mixed Phase TiO₂ Composite Powders", Key Engineering Materials, Vols. 675-676, pp. 593-596, 2016.

P. Junlabhut, C. Wattanawikkam, W. Phoohinkong, W. Mekprasart, W. Pecharapa, "Effect of Cobalt Dopant on Structural and Optical Properties of Co-Precipitated TiO₂ Nanopowders", Key Engineering Materials, Vols. 675-676, pp. 97-100, 2016.

Weerachon Phoohinkong, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa, Photocatalytic performance of Anatase/Rutile TiO₂ composite against different organic dyes, Sakon Nakhon Rajabhat University International Conference 2015: SNRU-IC 2015.

Sukonket, T., Kitthawee, U., and Phuhinkong, W. Effect of vitamin E concentration and hydrogenation process on rancidity development of grilled pork product, Sakon Nakhon Rajabhat University International Conference 2015: SNRU-IC 2015.

Synthesis, characterization and solar-activated photocatalytic performance of TiO₂ nanostructures derived from ilmenite ore, The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2015).

Manganese oxide nanoparticles from facile synthesis, characterize and their photocatalytic properties, The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2015).

Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic perovskite ZnTiO₃ doped with Co and Mn prepared by sonochemical method, The 3rd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE 2015).

Weeracon Phoohinkong, Wisanu Pecharapa, Synthesis and Characterization for a CuO-ZnO nanocomposite by a simple co-precipitation method, 7th International Science, Engineering and Energy Conference 24-26 November, 2015.(I-SEEC 2015).

Thitinat Sukonketa, Weerachon Phoohinkong, Nakarin Srisuwan, Preparation of Natural Rubber Latex Compositing with PMMA and Silver Nanoparticles for Medical Gloves Production, 7th International Science, Engineering and Energy Conference 24-26 November, 2015.(I-SEEC 2015).

Wanpiti Thammasri, Thitinat Sukonket, Udomsak Kitthaawee, Chamaree Klangkarn, Weerachon Phoohinkong, Wilaiwan Chachikul, Rattanaorn Simat c,e7and SongpolVithanwatanaDevelopment and Improvement of Food Shop Follow the Viewpoint of Consumer in Rattanakosin Island for Travel Promotion, 7th International Science, Engineering and Energy Conference 24-26 November, 2015.(I-SEEC 2015).

Weeracon Phoohinkong, Wisanu Pecharapa, COPPER-ZINC OXIDE SYNTHESIS BY SOLID-STATE REACTION METHOD, The 41st Congress on Science and Technology of Thailand “Gateway to ASEAN with Science and Technology” November 6 - 8, 2015 at Suranaree University of Technology.

Puttitorn Saengrungruang, Weerachon Phoohinkong, THE PERFORMANCE OF MANGANESE OXIDE/SILICA NANOCOMPOSITES ON THE CATALYTIC DEGRADATION RATE OF ORGANIC POLLUTANTS IN METHYLENE BLUE DEGRADATION, The 41st Congress on Science and Technology of Thailand “Gateway to ASEAN with Science and Technology” November 6 - 8, 2015 at Suranaree University of Technology.

