บทที่ 1 บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญ

อาหารเป็นหนึ่งในปัจจัยสี่ที่สำคัญต่อมนุษย์ ซึ่งมีความมจำเป็นสำหรับการดำรงชีวิต ทำให้ ร่างกายเจริญเติบโตเพื่อให้ดำรงชีวิตอยู่โดยปกติสุข ในการบริโภคอาหารไม่ควรจะคำนึงถึงแต่เพียง ความอร่อยเท่านั้น สิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาควบคู่กันไปคือความสะอาดของอาหารและ ความปลอดภัยในการบริโภค เนื่องจากมีสิ่งซึ่งทำให้เกิดโรคหลายชนิดเข้าสู่ร่างกายได้ สิ่งที่ทำให้เกิด โรคหรือสาเหตุแห่งปัญหาที่เกิดกับอาหารประกอบด้วย แบคทีเรีย ไวรัส พยาธิต่างๆ พิษของ แบคทีเรีย พิษของเชื้อรา สารเคมี ยาฆ่าแมลง หรือโลหะหนัก ดังนั้นการจัดการอาหารให้เกิด ความสะอาด ความปลอดภัยด้วยการปรับปรุงบำรุงรักษาและจัดการสิ่งแวดล้อมจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ บุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องจะต้องคำนึงถึง โดยพิษภัยที่ปนเปื้อนมากับอาหารและน้ำดื่มมักมาจากส่วน ต่างๆ โดยแบ่งออกเป็นสามส่วนที่เกี่ยวข้องกันคือ การปนเปื้อนของวัตถุดิบที่นำมาประกอบอาหาร การจัดเก็บการเตรียม และการประกอบอาหาร และเรื่องสุขวิทยาส่วนบุคคลของผู้จำหน่ายอาหาร ผู้ปรุงอาหารรวมทั้งผู้ให้บริการ

เชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคเป็นปัญหาสำคัญที่มีผลกระทบต่อมนุษย์ ทั้งด้านสุขภาพและเศรษฐกิจ การควบคุมจุลินทรีย์จึงเป็นปัญหาใหญ่ที่ได้รับความสนใจศึกษากันอย่างแพร่หลายแทบทุกสาขา โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านอาหาร ด้านสาธารณสุขและการแพทย์ การมีเชื้อจุลินทรีย์ก่อโรคปริมาณมาก ในอาหารนั้น โดยหากมีมากในระดับเพียงพอต่อการก่อโรคจะทำให้ผู้ที่บริโภคอาหารนั้นเกิดโรคขึ้นได้ ซึ่งหากเป็นอาหารที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจแล้วก็จะทำให้ส่งผลกระทบโดยตรงต่อเศรษฐกิจ ตัวอย่างเช่น รายงานข้อมูลทางสถิติจากสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ รายงานเกี่ยวกับผลิตภัณฑ์อาหารทางการเกษตรที่ส่งออกที่สำคัญของประเทศไทยในปี 2553 มีมูลค่า ส่งออกทั้งหมดถึง 453,418 ล้านบาท (1) และหากพิจารณาจะพบว่าผลิตผลที่ส่งออกเหล่านี้เป็น ผลิตภัณฑ์ที่สามารถเน่าเสียหรือติดเชื้อได้ ซึ่งปัญหาจากการเน่าเสียเป็นปัญหาที่สำคัญพื้นฐานทาง การตลาดของสินค้าการผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรและเป็นจุดอ่อนหลักของการส่งออกของไทย ทำให้ ยากต่อการควบคุมมาตรฐานผลิตภัณฑ์สินค้าประเภทชีวภาพ เช่น ปลาและผลิตภัณฑ์จากปลา มี มูลค่าการส่งออกถึง 3,704 ล้านบาท [1] ไก่แปรรูป มีมูลค่าส่งการออกถึง 3,648 ล้านบาท เป็นต้น โดยการสูญเสียที่เกิดขึ้นระหว่างการขนส่งหรือการเก็บรักษาระหว่างจำหน่ายนั้นมีการประเมินทาง สถิติโดยผู้ประกอบการพบว่ามีการตั้งค่าการสูญเสียไว้ที่ 35 เปอร์เซ็นต์ ของมูลค่าทั้งหมด ซึ่งถือว่าสูง มากและหากคิดเป็นมูลค่าที่สูญเสียจะสูงถึงประมาณ 10,000 ล้านบาทต่อปี โดยความสูญเสียจาก

ปัจจัยนี้ สามารถลดลงได้โดยการยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีการศึกษาพัฒนาคิดค้น ้เทคโนโลยีใหม่ต่างๆ จากหลายสถาบันทั่วโลก การพัฒนาเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อาหารแอคทีพนั้นเป็น หนึ่งแนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ได้ ปัจจุบันเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์มีความ เจริญก้าวหน้าและมีการศึกษาวิจัยพัฒนาในการหาวัสดุใหม่ๆที่มีคุณสมบัติพิเศษเพื่อนำมาผลิตเป็น ้บรรจุภัณฑ์ยับยั้งเชื้ออย่างต่อเนื่องอยู่ตลอดเวลา เช่นเทคโนโลยีทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี ซึ่งทำให้ สามารถปรับปรุงวัสดุมีคุณสมบัติพิเศษ เช่น สามารถป้องกันและยับยั้งเชื้อจุลชีพได้ซึ่งสามารถนำไปใช้ ประโยชน์โดยประยุกต์ใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารและอุปกรณ์การแพทย์ได้ โดยเฉพาะในส่วนของ บรรจุภัณฑ์อาหารนั้นทำให้มีความสามารถหรือคุณสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลชีพซึ่งนอกจากจะช่วยลด การติดเชื้อจากจุลชีพก่อโรคทำให้อาหารมีความปลอดภัยต่อการบริโภคแล้วยังส่งผลให้อาหารมีความ สดและคงคุณภาพเก็บรักษาได้ยาวนานขึ้น และยังลดการเกิดกลิ่นเหม็นหืนหรือกลิ่นที่ไม่ต้องการได้ ้ส่งผลต่อความสามารถในการขนส่งอาหารได้ไกลขึ้นซึ่งทำให้สามารถส่งกระจายอาหารนั้นออกไปได้ ้ไกลขึ้นหรือทำการขายได้มากขึ้น ด้วยเหตุนี้งานวิจัยและพัฒนาวัสดุยับยั้งเชื้อจุลชีพสำหรับใช้งานด้าน บรรจุภัณฑ์ต่างๆ โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์อาหาร จึงมีความสำคัญและได้รับความสนใจในการวิจัยอย่าง กว้างขวางจนทำให้มีการคิดค้นวิจัยหลากหลายเทคนิคโดยเฉพาะวัสดุประเภทพอลิเมอร์ซึ่งเป็นวัสดุที่ ้ได้รับความสนใจและทำการวิจัยเพื่อให้สามารถออกฤทธิ์ต่อต้านยังยั้งเชื้อจุลชีพได้ เนื่องจากพอลิเมอร์ เป็นวัสดุที่นิยมใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์มากที่สุดซึ่งรวมไปถึงบรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และวัสดุอุปกรณ์ทาง การแพทย์ต่างๆด้วยเนื่องจากพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่สามารถผลิตได้ในปริมาณมากและราคาถูกกว่าวัสดุ อื่น มีความปลอดภัยสูง สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพตามความต้องการใช้งานได้ง่าย เช่น ้สี ความใส ความยืดหยุ่น ความแข็ง รวมทั้งขึ้นรูปได้ง่าย ดังจะเห็นได้จากสัดส่วนการใช้ประโยชน์ของ พอลิเมอร์ทั้งหมดในโลก โดยพบว่าในส่วนของการนำไปใช้ผลิตบรรจุภัณฑ์นั้นมีส่วนแบ่งทางการตลาด ของการผลิตและใช้พอลิเมอร์ทั้งหมดในตลาดโลกมากที่สุด ประมาณ 42 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือว่ามีมูลค่า ทางการตลาดมากที่สุด จึงถือว่าพอลิเมอร์เป็นวัสดุหลักที่มีการนำมาใช้ประโยชน์ในด้านบรรจุภัณฑ์ มากที่สุด [2]



ภาพที่ 1.1 ส่วนแบ่งมูลค่าในตลาดโลกของพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมต่างๆ [2]

ผู้วิจัยจึงได้สนใจการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อใช้ปรับปรุงพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ในการผลิตฟิล์มที่ใช้ห่อหุ้มอาหาร (wrap film) เป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดพอลิเอทิลีน ซึ่งเป็นฟิล์มที่ใช้ ในการห่อหุ้มเพื่อเก็บรักษาอาหารป้องกันฝุ่นละอองต่าง ให้มีคุณสมบัติพิเศษเพิ่มขึ้นคือมี ้ความสามารถในการป้องกันยังยั้งหรือต่อต้านเชื้อจุลซีพ โดยการปรับปรุงพอลิเมอร์ด้วยการใช้อนุภาค ้นาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติสามารถยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ และยังเป็นวัตถุดิบที่มีราคาต้นทุนต่ำที่สุด เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมรวมทั้งมนุษย์ ฟิล์มหุ้มอาหาร (wrap film) ที่ได้สามารถนำไปเป็นบรรจุภัณฑ์อาหารหรือบรรจุภัณฑ์อื่นที่ต้องการคุณสมบัติในการยับยั้งเชื้อ ้ก่อโรคและยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่นๆได้หลากหลายขึ้น เนื่องจาก พอลิเอทิลีนเป็น พอลิเมอร์พื้นฐานที่ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหารชนิดอื่นๆเกือบทั้งหมด ซึ่งประโยชน์ที่จะได้รับ นอกจากความปลอดภัยทางด้านสุขภาพการยืดอายุการเก็บรักษาอาหารแล้วยังสามารถช่วยเพิ่ม ้คุณค่าความเชื่อมั่นและมูลค่าของอาหารหรือสินค้าในบรรจุภัณฑ์และทำให้ผู้บริโภคมีทางเลือกในการ บริโภคอาหารเพื่อสุขภาพเพิ่มขึ้น และทำให้มีองค์ความรู้ใหม่ทางด้านเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์ ซึ่ง เทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์อาหารที่สามารถต่อต้านหรือยับยั้งเชื้อจุลชีพก่อโรคได้นั้นเป็นเทคโนโลยี ้บรรจุภัณฑ์ที่สำคัญในอนาคต โดยวัสดุที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของพอลิเอทิลีนเพื่อให้มีสมบัติด้าน การยับยั้งเชื้อที่น่าสนใจคือ วัสดุซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความเป็น มิตรต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมสูงในขณะที่มีความสามารถในการยับยังเขื้อจุลิทรีย์ได้ดี สามารถทำการ สังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติต่างๆได้ง่ายต้นทุนต่ำ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1 เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

2 เพื่อศึกษาสมบัติการยับยั้งเชื้อของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อหาเงื่อนไขที่ของผสมที่มีคุณสมบัติต้านเชื้อจุลชีพเหมาะสม สำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหารยับยั้งเชื้อ

ขอบเขตของการวิจัย

- 1 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์
- 2 ทำการสร้างระบบและรีแอคเตอร์ในการสังเคราะห์
- สึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และ นาโนคอปเปอร์ออกไซด์

- 4 เปรียบเทียบเทคนิคการสังเคราะห์นาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์
- 5 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ของอนุภาคนาโน ซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

6 ทดสอบคุณสมบัติด้านการต้านเชื้อจุลชีพ โดยทดสอบกับเชื้อ Escherichia coli โดยการ ทดสอบ Agar diffusion Test หรือการตรวจสอบเคลียร์โซน

คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

Active packaging

บรรจุภัณฑ์แอคทีฟ (active packaging) หมายถึงบรรจุภัณฑ์ (packaging) ซึ่งทำหน้าที่ การปกป้องอาหารและขณะเดียวกันก็ควบคุมสภาพบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ โดยการยอม หรือ สกัดกั้นการแพร่ของก๊าซต่าง ๆ ผ่านเข้า-ออกจากภาชนะบรรจุให้มีความเหมาะสมตามความต้องการ ของอาหารหรือ ผลิตผลนั้น ๆ เพื่อยืดอายุการเก็บ (shelf life) และรักษาคุณภาพ การควบคุมองค์ประกอบของบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ จะใช้สารเคมี ได้แก่ สารดูดออกซิเจน สาร ดูดเอทิลีน สารดูดกลิ่น สารควบคุมความชื้น สารคายคาร์บอนไดออกไซด์ หรือสารยับยั้ง เชื้อจุลินทรีย์(preservative) โดย อาจจะ บรรจุในซองเล็กๆ หรือผสมกับฟิล์ม ที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ โดยตรง

Antimicrobial packaging

บรรจุภัณฑ์ยับยั้งเชื้อจุลซีพ (antimicrobial packaging) คือบรรจุภัณฑ์ที่สามารถหยุดหรือ ลดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในอาหารที่บรรจุได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

การเตรียมวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่มี คุณสมบัติต้านจุลชีพเป็นงานวิจัยที่มีคุณค่าในด้านการสร้างองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์และเพิ่ม มูลค่าของบรรจุภัณฑ์และอาหารหรือผลิตภัณฑ์ด้วย โดยแนวคิดในงานวิจัยนี้เป็นแนวคิดใหม่ที่ทำให้ สามารถนำมาพัฒนาใช้กับบรรจุภัณฑ์อาหารในตลาดระดับทั่วไป ผู้วิจัยสามารถนำเสนอผลงานใน การประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ สามารถตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารระดับนานาชาติได้ ผู้ที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ผลงานวิจัยนี้ได้แก่ นักวิชาการ นักวิจัยที่สนใจในด้านการพัฒนา ผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์อาหารสุขภาพ รวมถึงบรรจุภัณฑ์ด้านการแพทย์ด้วย ซึ่งหากผลการทดลองมี แนวโน้มที่ดีสามารถทำการศึกษาเพิ่มเติมให้ครอบคลุมขึ้นเพื่อนำไปจดสิทธิบัตรได้

บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การปนเปื้อนเชื้อก่อโรคในอาหารเป็นปัญหาสำคัญพื้นฐานของการดำรงชีวิตมนุษย์ การพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆเพื่อแก้ไขปัญหาเชื้อปนเปื้อนในอาหารจึงเป็นสิ่งสำคัญที่ได้รับความสนใจใน ทุกยุคทุกสมัย เชื้อก่อโรคที่มักใช้ในการทดสอบการปนเปื้อนเชื้อของอาหารโดยทั่วไปมักใช้เชื้อที่พบได้ บ่อยและอันตรายต่อสุขภาพ ได้แก่ Stephylococcus aureus (S. aueus) ซึ่งใช้เป็นตัวแทนเชื้อ ก่อโรคแกรมบวก และ Escherichia coli (E. coli) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ

อี. โคไล

เอสเซอริเซีย โคไล (*Escherichia coli*) หรือเรียกโดยย่อว่า อี. โคไล (*E. coli*) เป็น แบคทีเรียแกรมลบในกลุ่มโคลิฟอร์ม จัดอยู่ใน Family Enterobacteriacease มีรูปร่างลักษณะเป็น ท่อน มีอยู่ตามธรรมชาติ โดยปกติเป็นเชื้อประจำถิ่นซึ่งอยู่ในลำใส้ของมนุษย์ สามารถพบได้เป็น จำนวนมากในอุจจาระ จึงมักใช้เป็นตัวบ่งชี้การปนเปื้อนของอุจจาระ เช่น การปนเปื้อนของอุจจาระ ในสิ่งแวดล้อม ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ หรือในน้ำ เป็นต้น ซึ่งแบคทีเรียชนิดนี้เป็นสาเหตุทำให้เกิดการ ท้องเสียมากที่สุด ทั้งในเด็กและผู้ใหญ่ ทำให้ถ่ายอุจจาระเหลวหรือเป็นน้ำ แต่อาการท้องเสียที่เกิด จากเชื้อชนิดนี้มัก

ไม่รุนแรง เพราะทั้งเด็กและผู้ใหญ่มักมีภูมิต้านทานอยู่แล้ว เชื้อนี้มักปนเปื้อนมากับอาหาร น้ำ หรือ มือของผู้ประกอบอาหาร ซึ่งโดยปกติจะพบเชื้อเหล่านี้ในอุจจาระอยู่แล้วแม้จะไม่มีอาการอะไร โดย ปกติ เชื้อ อี. โคไล จะไม่ทำให้เกิดโรค แต่หากร่างกายอยู่ในสภาวะอ่อนแอ หรือมีภูมิคุ้มกันบกพร่อง เชื้อจะสามารถทำให้เกิดโรคได้ จึงเรียกว่า เชื้อฉวยโอกาส เชื้อ อี. โคไล สามารถเกาะผนังเซลล์ ใน อวัยวะต่างๆของร่างกายได้ เช่น ไต หรือกระเพาะปัสสาวะ จากนั้นจะสร้างสารที่ช่วยในการยึดเกาะ ซึ่งจะทำให้เชื้ออยู่บริเวณนั้นต่อไปได้ และจะสร้างสารชนิดต่างๆที่สามารถทำลายเซลล์ จนก่อให้เกิด การติดเชื้อที่สำคัญ เช่น การติดเชื้อที่ทางเดินปัสสาวะ อาการปอดบวม แผลติดเชื้อ โลหิตเป็นพิษ และการติดเชื้อที่ทำให้เกิดเยื่อหุ้มสมองอักเสบในทารก เป็นต้น

สแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส

สแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส (*Staphylococcus aureus* เขียนย่อว่า *S. aureus*) เป็น แบคทีเรีย ชนิดหนึ่งในสกุล (gunus) *Staphylococcus* อยู่ในวงศ์ (family) Micrococcaceae ย้อม ติดสีแกรมบวก มีรูปร่างลักษณะทรงกลม (cocus) พบอยู่รวมกันเหมือนพวงองุ่น หรือบางกรณี อาจพบเป็นเซลล์เดี่ยว เป็นแบคทีเรียที่ไม่สร้างสปอร์ (non-spore forming bacteria) ไม่เคลื่อนไหว ส่วนใหญ่ไม่มีแคปซูล ให้ผลบวกในการทดสอบ catalase ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจนจะหายใจโดยการ สลายน้ำตาลกลูโคสและให้กรดอินทรีย์ออกมา จึงจัดอยู่ในกลุ่ม facultative anaerobe คือสามารถ หายใจได้ในที่มีออกซิเจนและไม่มีออกซิเจน แต่เจริญได้ดีกว่าในสภาวะที่มีอากาศ



ภาพที่ 2.1 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และแสดงผังโครงสร้างของเชื้อ E. coli [3]



ภาพที่ 2.2 ภาพถ่ายเชื้อสแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส [4]

Staphyloccus aureus เป็นเชื้อแบคทีเรียก่อโรค (pathogen) โดยเชื้อจะสร้างสารพิษ ชนิดเอนทีโรทอกซิน (enterotoxin) ซึ่งเป็นสารพิษที่มีสมบัติพิเศษโดยสามารถทนความร้อนได้สูง ซึ่ง *S. aureus* สามารถสร้างสารพิษได้กว่า 6 ชนิด แบ่งได้เป็น type A, B, C, C₂, D และ E ซึ่งแต่ละ ชนิดจะมีลักษณะอาการความเป็นที่พิษแตกต่างกัน อาการอาหารเป็นพิษส่วนใหญ่ที่พบมักเกิดจากพิษ type A โดยสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมต่อการเจริญของเชื้อจะส่งผลต่อการผลิตสารพิษที่แตกต่างกัน ไป และแปรผันตามชนิดของอาหารด้วย โดยในอาหารประเภทแป้งและโปรตีนมักจะช่วยให้ เชื้อ *s. aureus* สร้างสารพิษได้ปริมาณมากกว่าอยู่ในอาหารชนิดอื่น สามารถพบเชื้อชนิดนี้ได้ใน โรงพยาบาล ซึ่งเป็นสาเหตุของโรคติดเชื้อที่ผิวหนัง กระดูก และในกระแสเลือด และยังเป็นเชื้อชนิด เชื้อฉวยโอกาส เมื่อร่างกายอ่อนแอหรืออยู่ในระยะพักฟื้น โดยมักจะทำให้ผู้ป่วยมีอาการติดเชื้อแทรก ช้อนจนทำให้มีอาการรุนแรงขึ้น เช่น ทำให้เกิดโรคปอดบวม ซึ่งทำให้มีโอกาสเสี่ยงที่จะเสียชีวิตสูงถึง ร้อยละ 50 และที่สำคัญเป็นเชื้อที่สามารถพบได้ในอาหาร และสามารถได้รับเชื้อได้ง่ายโดยการ รับประทานอาหารที่มีเชื้อ โดยปริมาณเชื้อในอาหารที่รับเข้าไปเพียงไม่ถึงหนึ่งไมโครกรัมก็สามารถ ก่อให้เกิดอาการเจ็บป่วยได้ ทำให้เกิดโรคอาหารเป็นพิษ ชนิด intoxication ซึ่งเกิดจากบริโภค อาหารที่มีสารพิษ enterotoxin ที่เชื้อสร้างขึ้น จะทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน วิงเวียน เป็น ตะคริวในช่องท้องและมีอาการอ่อนเพลีย ผู้ป่วยบางรายอาจจะมีอาการปวดศีรษะ เป็นตะคริวที่ กล้ามเนื้อ และมีการเปลี่ยนแปลงความดันโลหิตเป็นระยะ รวมทั้งอาจทำให้มีอาการการเต้นของชีพจร ผิดปกติ ซึ่งโดยทั่วไปอาการจะดีขึ้นภายใน 2 ถึง 3 วัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความแข็งแรงสภาพร่างกาย ความสามารถต้านทานสารพิษของร่างกายต่อปริมาณการปนเปื้อนของเชื้อในอาหารและปริมาณ สารพิษที่สร้างขึ้นในอาหาร โดยสารพิษที่เกิดขึ้นจากเชื้อจะมีปริมาณที่สูงมาก เมื่อมีเชื้ออยู่ในอาหาร ตั้งแต่ 100,000 เซลล์ต่ออาหารหนึ่งกรัม ซึ่งจะทำให้เกิดโรค Acute infection หรือฝีหนองแผล ติดเชื้อ และโรค Acute toxacmias ซึ่งจะแสดงอาการหลังรับประทานเชื้อเข้าไป หนึ่งถึงหกชั่วโมง โดยจะมีอาการคลื่นไส้และอาเจียน ท้องร่วงรุนแรงทำให้ร่างกายอ่อนเพลีย ปวดท้องและเกิดตะคริว มักไม่มีอาการใช้ หากมีอาการรุนแรงจะทำให้เกิดอาการซ็อกได้ เช่นกัน

ปัจจัยที่มีผลต่อการเจริญของ Staphylococcus aureus

Staphylococcus aureus สามารถเจริญได้ในอุณหภูมิช่วง 6 - 46 องศาเซลเซียส โดยช่วง อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 30 - 37 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิของร่างกายมนุษย์ เชื้อสามารถ สร้างสารพิษได้เมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 10 องศาเซลเซียส ขึ้นไป เชื้อสามารถเจริญได้ในสภาวะความ เป็นกรดเบสอยู่ในช่วง pH 4.0 - 10.0 โดยมีค่าของช่วงที่เหมาะสมคือ 7.0 - 7.5 สามารถทนต่อความ เข้มข้นของเกลือสูงถึง 15 - 18% และทนทานต่อการฉายรังสี (food irradiation) อาหารที่เกี่ยวข้อง กับเชื้อ มักเป็นอาหารประเภทเนื้อ เช่น เนื้อสุกร เนื้อหอยแมงภู่สด และกุ้งแห้ง ซึ่งสามารถป้องกันได้ โดย

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

แหล่งที่อยู่อาศัยและการแพร่กระจาย *S. aureus* เป็นพวกที่ปรับตัวอาศัยเฉพาะในสัตว์บางชนิด ประมาณครึ่งหนึ่งของ species ที่รู้จักพบอยู่ในคนเท่านั้น เช่น *S.cohnii* spp. พบตามผิวหนัง ทางเดินปัสสาวะและบาดแผล หรือชนิดที่อาศัยอยู่ในคนและสัตว์ด้วย เช่น *S.aureus* ซึ่งพบเซลล์ของ เชื้อชนิดนี้จำนวนมากใกล้บริเวณเปิดของผิวร่างกาย สัตว์เลี้ยงจำนวนมากเป็นแหล่ง ของ S.aureus เช่น วัว น้ำนมดิบอาจปนเปื้อนเชื้อจากวัวที่เป็นโรคเต้านมอักเสบ ถ้าดื่มน้ำนม หรือ เนยแข็งที่มีเชื้อนี้ปนเปื้อนจะมีโอกาสเกิดโรคอาหารเป็นพิษจากเชื้อนี้ได้มาก โดยทั่วไปนั้นพบการ ปนเปื้อนในอาหารของเชื้อชนิดนี้ปริมาณต่ำ

วิธีการถนอมอาหารให้ปลอดภัยจาก Staphylococcus aureus

- การแปรรูปอาหารด้วยความร้อน (thermal processing) ทั้งการพาสเจอไรซ์ (pasteuriztion) และการทำให้ปลอดเชื้อเพื่อการค้า (commercial sterilization) เช่น การผลิตอาหาร กระป๋อง (canning) การฆ่าเชื้อระบบยูเอชที (ultra high temperature, UHT)
- การปรับอาหารให้มีสภาวะเป็นกรด (acidification) คือการปรับอาหารให้มีค่า pH น้อยกว่า 4.0
 ด้วยการเติมกรดอินทรีย์ลงไป เช่น กรดซิตริก กรดแอซีติก
- การหมัก (fermentation) ให้เกิดกรดอินทรีย์
- การหมักด้วยเกลือ (curing) แต่ต้องควบคุมให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่สมดุลแล้ว มีค่า water activity ต่ำกว่า 0.85
- การควบคุมการผลิตตามหลัก Good Manufacturing Practice (GMP) อย่างเคร่งครัด
- ป้องกันการปนเปื้อนข้าม (cross contamination) ระหว่างอาหารที่ปรุงสุกแล้ว หรืออาหาร พร้อมรับประทานกับวัตถุดิบ หรือผู้ที่สัมผัสอาหาร ภาชนะ หรือเครื่องจักร
- เข้มงวดเรื่องสุขลักษณะของบุคลากร (personal hygiene) เนื่องจาก Staphylococcus aureus มักพบในมนุษย์ เช่น ในน้ำมูก น้ำลาย น้ำคัดหลั่ง สิว ฝี หนอง โดยเฉพาะที่กำลังอักเสบ ดังนั้นจึงต้องควบคุมสุขสักษณะของผู้สัมผัสอาหารโดยตรง ควรมีผ้าปิดปาก เพื่อป้องกันการไอ หรือจามรดอาหาร ใส่ถุงมือป้องกันการล้วง แคะ แกะ เกาขณะปฏิบัติงาน ซึ่งทำให้เชื้อหรือ สารพิษแพร่กระจายลงไปในอาหารได้
- การควบคุมอุณหภูมิระหว่างการเก็บรักษาวัตถุดิบ หรืออาหารภายหลังปรุงสุกแล้วที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยการแช่เย็น และการแช่เยือกแข็ง (freezing) ไม่ควรเก็บวัตถุดิบ โดยเฉพาะอาหารที่เตรียม เสร็จในช่วงอุณหภูมิที่เชื้อเจริญได้ดี (6-46 องศาเซลเซียส) เพราะทำให้เชื้อเพิ่มจำนวนอย่าง รวดเร็วและสร้างสารพิษได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อในไปใช้ประโยชน์ในด้านการ ควบคุมการรักษาวัตถุดิบระหว่างการเก็บรักษา โดยการยับยั้งเชื้อด้วยผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหารที่มี ฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ ซึ่งเป็นการเสริมประสิทธิภาพร่วมกับวิธีการอื่นให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

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

ภัณฑ์พลาสติก โดยทั่วไปใช้สำหรับห่อหุ้มเก็บอาหารป้องกันฝุ่นหรือกลิ่นและเพื่อที่จะทำให้สามารถ เก็บไว้ได้ยาวนานขึ้น นอกจากนั้นยังสามารถใช้ได้หลากหลายเช่น ห่อถาดอาหาร ห่ออุปกรณ์เพื่อ ป้องกันฝุ่น เป็นต้น เริ่มแรกฟิล์มยึดหุ้มห่ออาหารนิยมทำจากวัสดุ PVC เนื่องจากมีความโปร่งใสสูง ป้องกันน้ำซึมผ่านได้ดีและราคาถูกแต่ในปัจจุบันนิยมใช้วัสดุ Low-density polyethylene (LDPE) และ Linear low density polyethylene (LLDPE) แทนเนื่องจากวัสดุ PVC มีการเติมสาร ประเภทพลาสติไซเซอร์ (plasticizers) เพื่อปรับแต่งคุณสมบัติเพิ่มความยืดหยุ่นซึ่งสารพลาสติไซเซอร์ ที่เติมเข้าไปสามารถละลายปนออกมากับอาหารได้และเป็นพิษต่อร่างกายสูง ส่วน LDPE ไม่ต้องเติม สารพลาสติไซเซอร์ดังกล่าวจึงมีความปลอดภัยในการใช้กับอาหารสูงขึ้น



ภาพที่ 2.3 ฟิล์มยืดห่อหุ้มอาหาร

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

โปร่งแสงซึ่งสังเคราะห์ได้จากเอทิลีนมีสูตรทางเคมีคือ(CH₂=CH₂) หรือ (H H)_n โพลีเอทิลีนมี การผลิตขึ้นทั้งในรูปที่มีความหนาแน่นต่ำและความหนาแน่นสูงได้แก่ LDPE และ LLDPEซึ่งรูปที่มี ความหนาแน่นต่ำเป็นรูปที่ใช้ในการผลิตฟิล์มยืดหุ้มห่ออาหาร



ภาพที่ 2.4 Polyethene หรือ Poly(methylene)

โพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE)

โพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low-density polyethylene, LDPE) มีความหนาแน่น อยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.91 ถึง 0.94 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอโมพลาสติก โมเลกุล ของ LDPE มีแบ็กโบนคาร์บอนที่มีไซด์กรุ๊ปของคาร์บอนสี่ถึงหกอะตอมติดกับแบ็กโบนหลักแบบสุ่ม LDPE มีการใช้อย่างกว้างขวางเพราะว่าไม่แพง ยืดหยุ่นได้พอสมควร มีความทนทานมากและทนต่อ สารเคมีทนกรดและเบส มักไม่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง LDPE จึงมักใช้งานได้ทั้งขึ้นรูปเป็นขวด หีบห่ออาหาร ของเล่นและการใช้งานทางด้านพลาสติกฟิล์มด้วยเช่นกัน เช่น ถุงพลาสติก หรือฟิล์มยืด หุ้มห่ออาหาร เป็นต้น

Linear low-density polyethylene (LLDPE)

LLDPE หรือ โพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น เป็นโพลิเอทิลีน ที่มีความหนาแน่นต่ำที่ มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลไม่มีกิ่งก้าน ทำให้มีความใสมากกว่า LDPE ซึ่งแตกต่างจาก LDPE ส่งผล ทำให้มีความใสมากกว่า และมีความเหนียวยืดหยุ่นมากกว่า จึงนิยมใช้ผลิตแผ่นฟิล์มใช้ผลิตบรรจุ ภัณฑ์อาหาร โดยใช้รวมกับวัสดุอื่น เป็นวัสดุประสาน (larminate) สำหรับบรรจุอาหาร และใช้กับ บรรจุภัณฑ์ปลอดเชื้อ (aseptic packaging) โดยใช้เป็นชั้นหรือตัวกลางปิดผนึกสำหรับ Sealing layer ใช้ผลิต laminate carton, bag in box, บรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแช่เย็น หรือแช่แข็ง (frozen food) เป็นต้น

Antimicrobial polymer

Antimicrobial Polymers เป็นสารพอลิเมอร์ชนิดสารชีวฆาตเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์หรือ ปรับแต่งขึ้นเพื่อให้มีที่มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพ อันได้แก่ ไวรัส แบคทีเรีย ริกเกตเซีย เชื้อรา เชื้อปาราสิต และโปรโตซัว เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยอย่าง มากมายทำให้มีเทคโนโลยี Antimicrobial Polymers หลากหลายชนิด [5-7] ซึ่งพอจะแบ่งกลุ่มได้ ดังนี้คือ

 พอลิเมอร์ที่มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพเอง สำหรับพอลิเมอร์ ชนิดนี้มีหลายชนิดซึ่งสามารถจำแนกได้อีกคือ

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 พอลิเมอร์ชนิดนี้มีข้อดีคือสามารถละลายน้ำได้มีมีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพสูงและหลากหลายชนิด 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 เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยในโตรเจนสร้างพันธะโคเวเลนต์กับ ธาตุ halogens

1.5 พอลิเมอร์ที่มีอนุพันธ์ของ Phospho และ sulfo เช่น

1.5.1 อนุพันธ์ของ Phenol และกรดเบนโซอิก

1.5.2 Organometallic polymers

 พอลิเมอร์ที่ใช้การปรับปรุงทางเคมีเพื่อให้มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของ จุลชีพ สามารถจำแนกออกได้สามชนิดตามวิธีการหรือเทคนิคคือ

2.1 ใช้การสร้างพันธะโคเวเลนต์กับสารประกอบมวลโมเลกุลต่ำที่มีฤทธิ์ทำลาย หรือยับยั้ง การเจริญเติบโตของจุลชีพ

2.2 ใช้การ Coupling กับ antimicrobial peptides

2.3 ใช้การสังเคราะห์โดยกราฟติ้ง

 พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโต ของเชื้อจุลซีพ แบ่งออกเป็น

3.1 การใช้สารประกอบ antimicrobial มวลโมเลกุลต่ำเติมเข้าไปในพอลิเมอร์

3.2 การผสมพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพ

4.พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอนินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโต ของเชื้อจุลซีพ สามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทตามลักษณะของสารประกอบอนินทรีย์คือ

4.1 ใช้การเติมอนุภาคของโลหะ

4.2 ใช้การเติมอนุภาคออกไซด์ของโลหะ เช่น ไททาเนียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น4.3 ใช้การเติมอนุภาคอนินทรีย์ที่ปรับปรุงให้มีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ

จุลชีพ

จากเทคโนโลยีต่างๆของ Antimicrobial Polymers ทั้งหมดนั้นเทคโนโลยีการใช้พอลิเมอร์ที่ ้ปรับปรุงด้วยสารประกอบอนินทรีย์เป็นแนวทางที่มีแนวโน้มที่จะพัฒนาให้สามารถนำมาใช้จริงใน เชิงปริมาณหรือเชิงพาณิชย์ได้เหมาะสมที่สุดเนื่องจากว่ามีความปลอดภัยต่อการใช้งานด้านอาหารสูง หรือถือได้ว่าไม่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์และสามารถผลิตเชิงปริมาณได้ง่ายราคาไม่แพงโดยเฉพาะเมื่อ มีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตรแล้วจะทำให้มีผลต่อฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโต ้ของเชื้อจุลชีพที่สูงขึ้นในขณะที่ใช้ในปริมาณที่น้อยลง สำหรับสารประกอบอนินทรีย์ที่มีฤทธิ์ทำลาย ้หรือยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพนั้นมีหลายชนิดเช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ ไททาเนียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น [8-17] ซึ่งซิงค์ออกไซด์และ คอปเปอร์ออกไซด์เป็นสารที่หาได้ง่ายและราคาถูกซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้มีมีฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการ ้เจริญเติบโตของจุลชีพที่กว้าง มีรายงานการศึกษาพบว่าสามารถออกฤทธิ์ทำลายหรือยับยั้งการ เจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพได้หลากหลายทั้งแบคทีเรีย โปรโตซัว สาหร่ายเซลล์เดียวรวมถึงพวก Nematodes [18-26] และสำหรับซิงค์ออกไซด์นั้นยังมีคุณสมบัติในการช่วยป้องกันแสงยูวีได้อีกด้วย ซึ่งโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบทั้งสองชนิดนี้เป็นธาตุอาหารที่จำเป็นต่อมนุษย์ซึ่งร่างกายต้องการ ในปริมาณที่สูงมากเมื่อเทียบกับปริมาณการใช้งานจึงมีความปลอดภัยสูงที่สุดโดยมีการใช้ปริมาณที่ ้น้อยมากจึงไม่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกายภาพด้านการใช้งานบรรจุภัณฑ์อาหาร สามารถหา ้ วัตถุดิบได้ง่ายภายในประเทศมีราคาถูก จึงมีความเหมาะสมในการนำมาศึกษาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ อาหารเป็นอย่างยิ่ง และปัจจุบันยังไม่พบรายงานการวิจัยหรือศึกษาการใช้นาโนซิงค์ออกไซด์และ ้นาโนคอปเปอร์ออกไซด์ร่วมกันกับพอลิเอทิลีนมาก่อน งานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมเตรียมวัสดุนาโน ซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียม ของผสมวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์พอลิเอทิลีนที่มีคุณสมบัติต้านเชื้อจุลชีพ ซึ่งใช้เป็นวัสดุสำหรับฟิล์มยืดหุ้มห่ออาหารหรือฟิล์มยืดสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารและอุปกรณ์ การแพทย์ และทำการเตรียมสารประกอบอนุภาคนาโนเองเพื่อที่จะมีเทคนิคที่เหมาะสมในการผลิตได้ ้ด้วยตนเองหากต้องการทำการผลิตในเชิงปริมาณหรือเชิงพานิชต่อไปในอนาคต โดยเทคนิคที่เลือกใช้ ในการศึกษาการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้มีสามเทคนิค คือ เทคนิค spray pyrolysis, เทคนิคการ ตกตะกอนร่วม, และเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน

การสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis

การสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis นั้นพอจะแบ่งกระบวนการที่เกิดขึ้นออกเป็นสอง ส่วนหลักด้วยกันคือ ส่วนสเปรย์เป็นส่วนที่ใช้ฉีดพ่นวัตถุดิบให้เป็นฝอยละเอียดจากนั้นจะเคลื่อนไปยัง ส่วนที่สองคือส่วนที่เกิดกระบวนการไพโรไลซีสโดยจะใช้แก๊สเป็นตัวพาซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นใน สภาวะที่กำหนดไว้ในรีแอคเตอร์ เช่น ใช้ tube furnace ในการกำหนดอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ออก household มา ซึ่งการสังเคราะห์โดยเทคนิค spray pyrolysis นี้เป็น เทคนิคที่เหมาะสมสามารถใช้สังเคราะห์สารประกอบทั้งชิงค์ออกไซด์และคอบเปอร์ออกไซด์ได้ และ เป็นเทคนิคที่สามารถพัฒนาปรับปรุงเพื่อขยายขนาดการผลิตได้ง่ายมีการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดเพียงขึ้น ตอนเดียวและเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบไหลต่อเนื่อง และยังสามารถเพิ่มจำนวนหรือขยายขนาด รีแอคเตอร์ได้ง่ายเนื่องจากมีส่วนประกอบน้อย สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาม่รุนแรงมาก อีกทั้ง อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะมีความสม่ำเสมอสูงสามารถทำการปรับควบคุม ส่วนประกอบของสารตามที่ต้องการได้ง่าย สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคได้ง่าย และ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

เทคนิคการตกตะกอนร่วม

เทคนิคการตกตะกอนร่วมเป็นเทคนิคทางสารละลาย เป็น กระบวนการทางเคมีแบบอ่อน (soft chemical process) หรือ เวทเคมีคอล เป็นเทคนิคที่ง่าย สามารถผลิตในเชิงปริมาณได้ง่าย โดยการออกแบบรีแอคเตอร์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความสม่ำเสมอมีคุณภาพสูงตามที่ต้องการจะต้อง คำนึงถึงปัจจัยที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น กลไก, จลศาสตร์, รวมทั้งสภาวะอุณหพลศาสตร์ของ ปฏิกิริยา เป็นต้น การตกตะกอนร่วม เป็นเทคนิคทางเคมีโดยผ่านการใช้สารละลายของไอออน ที่ต้องการให้เกิดการตกตะกอนรวมตัวกันในตัวทำสารละลาย ในความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยอาจใช้ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพื่อปรับความสามารถในการละลายหรือควบคุมการ เกิดปฏิกิริยาในการตกตะกอนได้ สามารถแบ่งกลไกในการตกตะกอนออกเป็นสองลำดับสำคัญคือ การ เกิดปฏิกิริยาในการโตของผลึกหรือตะกอน

การเกิดอนุภาคนิวเคลียส เป็นการเริ่มต้นเกิดของตะกอน เนื่องจากอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด หรือสารประกอบที่เกิดใหม่มีค่าการละลายที่ต่ำ จึงเริ่มเกิดการรวมตัวของไอออนเป็นอนุภาคเริ่มต้นที่ เป็นของแข็ง ก่อนจะเกิดการก่อตัวของไอออนต่อกันไปเกิดปฏิกิริยาต่อกันทำให้ผลึกโตขึ้นไปเรื่อยๆ ซึ่งเมื่อโตขึ้นมาจะอยู่ในระดับคอลลอยด์ และใหญ่ขึ้นมาอีกจนเป็นตะกอนตามลำดับ สำหรับการ ตกตะกอนร่วมนั้นจะหมายความรวมถึงทั้ง การตกตะกอนร่วมแท้คือการเกิดเป็นสารประกอบเดียวกัน ร่วมกันของไอออนทั้งหมด และการตกตะกอนร่วมแบบเกิดการตกตะกอนแยกคนละสารประกอบแต่ มีการเกาะกลุ่มเป็นตะกอนร่วมกันหรือเกิดการเกาะกลุ่มของผลึกเข้าด้วยกัน ซึ่งการตกตะกอนร่วม ทั้งสองแบบจะมีปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์เข้ามาเกี่ยวข้อง ในการศึกษาการตกตะกอนร่วม จึงมีปัจจัย ที่ต้องทำการศึกษาหลายปัจจัย รวมทั้งความเข้มข้นของไอออนตั้งต้นแต่ละชนิด ความแรงไอออน ผลของไอออนต่างๆที่มีในระบบสารละลาย รวมทั้งปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ด้วย เช่น ความดัน อุณหภูมิ วิธีการผสม เป็นต้น [27-29]

เทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน

เทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชันหรือการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง 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]

สมบัติทั่วไปของซิ่งค์ออกไซด์ ZnO

ซิงค์ออกไซด์ ZnO เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีราคาถูกและนำมาใช้ประโยชน์ในชิวิต ประจำวันอย่างแพร่หลาย เช่น แป้งทาหน้า ครีมกันแดด ผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ยา อาหารสัตว์ ส่วนประกอบของ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิคส์ เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วยังมีการนำไปใช้งานใน อุตสาหกรรมอื่นๆ ที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารเคลือบผิว เป็นต้น คุณสมบัติที่ สำคัญอีกอย่างของซิงค์ออกไซด์คือ สามารถยับยั้งเชื้อจุลชีพเนื่องจากกลไกหลักสองอย่าง คือ เป็น วัสดุที่สามรถเกิดปฏิกิริยาแล้วก่อให้เกิดสารเคมีประเภท reactive oxygen species (ROS) ได้เอง เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่เหมาะสม ซึ่งสาร ROS มีสมบัติในการทำลายเชื้อจุลชีพ และกลไกที่สอง คืออนุภาคของซิงค์ออกไซด์ยังสามารถยับยั้งเชื้อจุลซีพได้เองเมื่อสัมผัสเชื้อ วัสดุซิงค์ออกไซด์จึง สามารถนำมาใช้ประโยชน์ประยุกต์ใช้ในด้านการแพทย์ในด้านต่างๆได้หลากหลาย ซิงค์ออกไซด์ที่มี โครงสร้างผลึกและรูปร่างอนุภาคที่เหมาะสมจะมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลชีพก่อโรคได้อย่างมี ประสิทธิภาพสูงมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งอยู่ในลักษณะโครงสร้างระดับนาโนเมตร เนื่องจากกลไกใน การยับยั้งเชื้อจุลชีพทั้งสองกลไกมีผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะรูปร่างของอนุภาค ซิงค์ ออกไซด์เป็นสารที่สามารถเตรียมให้มีโครงสร้างระดับจุลภาคแบบต่างๆได้ง่าย และสามรถใช้เทคนิคที่ หลากหลายในการเตรียมได้ ให้มีโครงสร้างผลึกตามต้องการได้ง่าย รวมทั้งสามารถผลิตในเชิงปริมาณ สำหรับระบบอุตสาหกรรมได้

โครงผลึกโดยทั่วไปของซิงก์ออกไซด์เป็นแบบ hexagonal wurtzite ลักษณะที่สำคัญของ โครงสร้าง wurtzite คือ เป็นโครงสร้างสมมาตรที่ไม่มีอะตอมกลางและลักษณะผิวมีขั้ว โดยมี แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) a = 0.3296 และ c = 0.52065 nm ซึ่งโครงสร้าง ออกไซด์ เกิดจากการยึดเกาะกันของอะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมออกซิเจน(ประจุลบ) ด้วย พันธะไอออนิก โดยอะตอมออกซิเจนเรียงตัวยึดกันแน่นชิดมากที่สุดแบบ hexagonal close packing เกิดช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral hole) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่าง เพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องที่มีอยู่ทั้งหมด หรือแบบ hole เว้น hole ซึ่งในโครงสร้าง wuritzite ของ ZnO ประกอบไปด้วย ไอออนบวก (Zn2+) จะเกิดการโคออร์ดิเนตกับไอออนลบ (O²⁻) และ ไอออนชนิดหนึ่งจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามเป็นแบบเตตระฮีดรอล มีเลขโคออร์ดิเนชัน 4:47



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกทั้งสามแบบของซิงค์ออกไซด์ (a) Cubic rocksalt (B1) (b) Cubic zinc blend (B3) (c) hexagonal wurtzite (B4) โดยทรงกลมสีขาวคืออะตอม ของซิงค์ และทรงกลมสีดำคืออะตอมของออกซิเจน



ภาพที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ wurtzite hexagonal [35]

ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (antibacterial agent) ตามธรรมชาติและไม่มี ความเป็นพิษ นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกัน และยับยั้งแบคทีเรียในระยะเริ่มแรกลดโอกาส การเปลี่ยนรูปของแบคทีเรีย เนื่องจากเหตุผลนี้ ซิงก์ออกไซด์จึงเป็นสารที่สำคัญสารหนึ่งในการเป็นยา ต้านแบคทีเรีย ยิ่งไปกว่านั้นจากการศึกษาพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการที่ทำให้ซิงก์ออกไซด์มีอนุภาค เล็กลงในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้อย่างดีมากโดยไม่จำเป็น ต้องใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการเร่งปฏิกิริยา

เปรียบเทียบระหว่างซิงก์ออกไซด์กับนาโนซิงก์ออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารที่ใช้ยับยั้ง แบคทีเรีย (Antibacterial agent) ตามธรรมชาติและไม่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ เป็นสารอาหารที่ จำเป็นต่อมนุษย์ชนิดหนึ่ง โดยซิงค์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของเอนไซม์ของมนุษย์หลายชนิด ช่วยใน กลไกการเจริญเติบโตของร่างกาย และช่วยในการทำงานของระบบภูมิคุ้มกันของร่างกาย ร่างกายจึง สามารถรับเข้าสู่ร่างกายได้ในปริมาณมาก แต่หากรับเข้าสู่ร่างกายในปริมาณที่มากเกินไปในช่องทาง ฝุ่นหรือควันของซิงค์ออกไซด์สามารถได้รับทางการหายใจ ต่างๆ เช่น จะก่อให้เกิดความ ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ โดยทั่วไปจะไม่แสดงอาการเมื่อมีการสัผผัสกับผิวหนัง แต่หากมี การสัมผัสกับผิวหนังปริมาณมากเป็นเวลานานสามารถทำให้เกิดผิวหนังอักเสบอย่างรุนแรง เรียกว่า โรคออกไซด์พ็อกซ์ (oxide pox) การได้รับฝุ่นหรือควันปริมาณมากสามารถทำมีอกการกระหายน้ำ อาการไอ อ่อนล้า ปวดกล้ามเนื้อ และเกิดอาการคลื่นไส้ ตามด้วยอาการไข้และอาการหนาวสะท้าน การได้รับในปริมาณมากอาจทำให้เกิดอาการหลอดลมอักเสบ หรือปอดบวม ผิวหนังจะเปลี่ยนเป็น สีน้ำเงิน การได้รับสารเข้าสู่ร่างกายต่อเนื่องเป็นเวลานานสามารถทำให้เกิดความผิดปกติของเอนไซม์ ในตับแบบชั่วคราว และอาจเกิดอาการท้องร่วง เกิดแผลในกระเพาะอาหารและเลือดออกในระบบ ทางเดินอาหาร สมบัติของซิงค์ออกไซด์นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกัน และยับยั้งแบคทีเรีย ในระยะเริ่มแรก ลดโอกาสการเปลี่ยนรูปของแบคทีเรีย เนื่องจากเหตุผลนี้ ซิงก์ออกไซด์จึงเป็นสารที่ สำคัญสารหนึ่งในการเป็นยาต้านแบคทีเรีย ยิ่งไปกว่านั้นจากการศึกษาพบว่าเมื่อผ่านกระบวนการที่ ทำให้ซิงก์ออกไซด์มีอนุภาคเล็กลงในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียได้ ้อย่างดีมากโดยไม่จำเป็น ต้องใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการเร่งปฏิกิริยา

คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)

คอปเปอร์ หรือ ทองแดง (Cu) เป็นธาตุโลหะทราสซิชันที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 29 มีโครงสร้าง ผลึกเป็นแบบ face centered cubic มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 1084.62 องศาเซลเซียส และจุดเดือด ของทองแดงเท่ากับ 2562 องศาเซลเซียส โลหะคอปเปอร์สามารถดัดได้ง่ายและไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ นำไฟฟ้าได้ดี จึงมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นสายไฟฟ้า เป็นส่วนประกอบของ เครื่องจักร อุปกรณ์อิเล็กทรอสิกส์ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า เป็นต้น



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

คอปเปอร์ออกไซด์ (มีสูตรทางเคมี CuO) เป็นวัสดุสารประกอบอนินทรย์ที่มีความสำคัญมาก ต่ออุตสาหกรรมด้านต่างๆ ซึ่งได้มีการนำมาใช้ประโยชน์ทั่วไปในชีวิตประจำวัน โดยเฉพาะวัสดุนาโน คอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษทั้งสมบัติทางเคมีและสมบัติทาง รวมทั้งสามารถปรับแต่ง คุณสมบัติต่างๆให้เหมาะสมต่อการนำมาใช้ประโยชน์ได้ จึงทำให้วัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ได้รับ ความสนใจในการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลาย ทั้งด้านวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ การศึกษา คุณสมบัติต่างๆ รวมทั้งการนำไปใช้ประโยชน์ด้านต่างๆจำนวนมาก คอปเปอร์ออกไซด์มีจุด หลอมเหลวประมาณ 1201 องศาเซลเซียส มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type มีค่าแถบช่องว่าง พลังงาน band gap เท่ากับ 1.2 eV โครงสร้างผลึกโดยทั่วไปเป็นแบบ monoclinic ซึ่งสมบัติทาง ไฟฟ้าและความเป็นสารกึ่งตัวนำมีความสำคัญมากต่อการนำไปใช้งานด้านไฟฟ้าอิเล็กทรอนิคส์ เช่น การใช้เป็นส่วนประกอบของโซล่าเซลล์ อุปกรณ์ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิคส์ ทั้งทางไฟฟ้าและทางแสง เช่น ออพโตอิเล็กทรอนิคส์ เชนเซอร์ เป็นต้น



ภาพที่ 2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ monoclinic CuO unit cell [37]

โครงสร้างทางกายภาพของวัสดุนาโนคอปเปอร์ออกไซด์มีหลายรูปแบบ ซึ่งสามารถปรับแต่ง ได้ตามเทคนิคการสังเคราะห์ โดยที่รูปร่างของอนุภาคแต่ละแบบจะทำให้มีสมบัติที่พิเศษแตกต่างกัน ไปได้ รวมทั้งสมบัติในการยับยั้งเชื้อ ซึ่งเกิดจากกลไกต่างๆได้หลายกลไก [13-14]

โดยทั่วไปแล้วอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่ามีสมบัติในการยับยั้งเชื้อได้ดีกว่าอนุภาคนาโน คอปเปอร์ออกไซด์ จากรายงานการวิจัยของ Alireza Jaferi และคณะ [38] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ ของผสมผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคทางสารละลายและทำการกำจัด ออกซาเลท (oxalate) ในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (5000 องศาเซลเซียส) พบว่าผลึกนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์มีสมบัติยับยั้งเชื้อน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์และน้อยกว่าของผสมชิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ ออกไซด์ ซึ่งการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อของของผสมจึงเป็นที่น่าสนใจมากเนื่องจากพบว่าเมื่อเป็นของ ผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์จะทำให้มีการเสริมประสิทธิภาพในด้านต่างๆเช่น การ ดูดกลืนแสงในย่านวิสิเบิลของของผสมและเกิดการแยกประจุระหว่างสองวัฏภาคซึ่งยับยั้งการรวมกัน ของคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์ ทำให้เสริมประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางแสงเพิ่มมากขึ้น เป็นต้น [38-42] Tamanna Bhuyan และคณะ[39] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์และ อนุภาคซิงค์ออกไซด์เจือคอปเปอร์ ด้วยเทคนิคทางเชิงกลและทางความร้อน ทำการทดสอบ เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อของอนุภาคทั้งสอง ซึ่งผลที่ได้พบว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์เจือ ด้วยคอปเปอร์มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้ององอนุภาคพิงค์ออกไซด์

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้าข้อมูลพบว่ามีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ LDPE ผสมกับวัสดุ อนุภาคนาโนอนินทรีย์เพื่อประโยชน์ทางด้านการยับยั้งต่อต้านเชื้อจุลชีพ โดยพบว่ามีการใช้อนุภาค นาโนซิงค์ออกไซด์ ส่วนการใช้อนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์พบว่ามีการศึกษาการนำไปผสมกับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นเพื่อวัตถุประสงค์ด้านการยับยั้งต่อต้านเชื้อจุลชีพเช่นเดียวกันแต่ยังไม่พบรายงาน การวิจัยกับวัสดุ LDPE และยังไม่มีรายงานการใช้ทั้งอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโน คอบเปอร์ออกไซด์ร่วมกันมาก่อน ในการทบทวนวรรณกรรมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงได้แบ่งออกเป็น สามส่วนคือการเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค สเปรย์ไพโรไลซีส ส่วนของพอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และพอลิเมอร์ปรับปรุง ด้วยอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับดังนี้



ภาพที่ 2.9 แสดงกลไกการทำลายเชื้อโดยกลไกการสัมผัสที่ผิวและทำลายผนังเซลล์ [9]

พอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์

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

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

Aryou Emamifar และคณะ (2010) [45] ทำการศึกษาบรรจุภัณฑ์อาหารที่ปรับปรุงด้วย อนุภาคเงินและซิงค์ออกไวด์ที่มีผลต่อการยืดอายุการเก็บรักษาน้ำส้มคั้น โดยได้ทำการเตรียมฟิล์มของ ผสมนาโน 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 ผลที่ได้พบว่าที่ปริมาณนาโนซิงค์ออกไซด์เพียงหนึ่ง เปอร์เซ็นต์มีผลทำให้สามารถเก็บน้ำส้มคั้นไว้ได้ถึง 28 วันโดยที่มีปริมาณ microbial ในน้ำส้มคั้น ต่ำ กว่าข้อกำหนด (6 log cfu/ml) และมีผลทำให้มีการเปลี่ยนสภาพของ ascorbic acid น้อยมากเพียง 80.50 mg/100g

Aryou Emamifar และคณะ (2011) [46] ได้ศึกษาการใช้ประโยชน์ด้านบรรจุภัณฑ์อาหารของวัสดุของผสมนาโนที่ปรับปรุงด้วยเงินและซิงค์ออกไซด์ต่อการยับยั้งเชื้อLactobacillusPlantarum ในน้ำส้มคั้น โดยการเตรียมฟิล์มของผสมนาโน LDPE ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์และนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยเครื่อง twin-screw extruder จากนั้นนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์บรรจุน้ำส้มคั้นเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7, 28, 56, 84 และ 112 วัน ผลที่ได้พบว่าการ

ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถลดอัตราการเจริญเติบโตของ microbial ได้อย่างมี นัยสำคัญ

Rasika Tankhiwale และ S.K. Bajpai (2012) [47] เตรียมฟิล์ม PE เคลือบด้วยอนุภาค นาโนซิงค์ออกไซด์ และศึกษาเกี่ยวกับการนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อาหารที่มีคุณสมบัติ antimicrobial ในงานวิจัยนี้ได้อธิบายเกี่ยวกับการเตรียมสารละลายผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ และนำไปเคลือบบนฟิล์ม PE ทำการตรวจสอบยืนยันการเคลือบติดบนฟิล์มของอนุภาคนาโนซิงค์ ออกไซด์โดยใช้เทคนิค surface plasmon resonance (SPR), X-ray diffraction (XRD) และ transmission electron microscopy (TEM) จากนั้นนำไปทดสอบกับเชื้อ Escherichia coli โดย วิธี Zone inhibition และ killing kinetics of bacterial growth ซึ่งเทคนิคการปรับปรุงฟิล์มด้วย อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้เป็นการเคลือบบนฟิล์มทำให้เพิ่มโอกาสในการออกฤทธิ์ของ ซิงค์ออกไซด์เนื่องจากอนุภาคอยู่ที่ผิวของฟิล์มแต่มีข้อจำกัดในการใช้งานจริงซึ่งทำการผลิตได้ยากมี ขั้นตอนที่ยุ่งยากเพิ่มขึ้นทำให้ต้องปรับปรุงกระบวนการหรือเครื่องจักรในการผลิตใหม่ เป็นต้น ซึ่งจะ ส่งผลให้มีราคาแพง

Juan Jiang และคณะ (2012) [48] ทำการศึกษาทั้งคุณสมบัติด้านการป้องกันรังสียูวีและ antimicrobial ของของผสม isotactic polypropylene (iPP) ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาค ZnOsupported zeolite โดยได้ทำการเตรียมอนุภาค ZnO-supported zeolite และใช้เป็นสารเติมแต่ง multifunctional filler สำหรับของผสม iPP โดยได้ศึกษาการเตรียมอนุภาค ZnO-supported zeolite จาก zeolite และ Zinc acetate ด้วยกระบวนการต่างๆเปรียบเทียบกัน จากนั้น ทำการศึกษาผลที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectroscopy(AAS), Scanning electron microscope (SEM) และ wide-angle X-ray diffraction(XRD) เพื่อยืนยันการเกิดซิงค์ ออกไซด์บนผิวของอนุภาค zeolite ทำการศึกษาของผสมด้วยเทคนิค UV-irradiation ผลที่ได้แสดง ให้เห็นว่าเมื่อปรับแต่ง iPP ด้วยอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite จะมีผลให้ป้องกันรังสียูวีได้ มากกว่าการปรับแต่งด้วย micro ZnO ที่ความเข้มข้นเดียวกัน และ iPP ที่ปรับแต่งด้วยอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite ยังส่งผลต่อคุณสมบัติ antimicrobial ได้สูงกว่า iPP ที่ปรับแต่งด้วย micro ZnO สำหรับการทดสอบด้วยเชื้อ *Staphylococcus aureus* และ *Escherichia coli* ซึ่ง แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน ZnO-supported zeolite มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า micro ZnO ทั้งด้าน เพิ่มคุณสมบัติ antimicrobial และคุณสมบัติการป้องกันรังสียูวี

พอลิเมอร์ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์

Nicola Cioffi และคณะ (2005) [49] ทำการเตรียมของผสมพอลิเมอร์นาโนคอบเปอร์ ออกไซด์จากนั้นนำไปศึกษาคุณสมบัติด้าน antifungal (การต้านเชื้อรา) และ Bacteriostatic (ฤทธิ์ ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์นี้ได้ สามารถนำมาใช้เป็นสารเคลือบวัสดุที่ต้องการให้เป็นวัสดุปลอดเชื้อหรือยับยั้งแบคทีเรียได้ด้วย และใน งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเพื่อพิสูจน์ถึงการปลดปล่อยโลหะจากของผสมนาโนที่เตรียมขึ้นเพื่อไป ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลซีพ เช่น เชื้อรา และจุลซีพก่อโรค ซึ่งพบว่าการออกฤทธิ์ในการยับยั้ง แบคทีเรียจะสัมพันธ์กับปริมาณและสัดส่วนของอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ที่มีอยู่ในของผสม ซึ่ง มีผลต่ออัตราการปลดปล่อยคอบเปอร์ของของผสมด้วย ทำการพิสูจน์คอบเปอร์ที่ปล่อยออกมาจาก ของผสมโดยใช้เทคนิค electro-thermal atomic absorption spectroscopy

Kelechi C. และคณะ (2008) [50] ทำการทดลองสังเคราะห์อนุภาคนาโน คอบเปอร์และนำไปเตรียมเป็นของผสมพอลิเมอร์นาโนคอบเปอร์ โดยทำการปรับปรุงสภาพพื้นผิวของ อนุภาคนาโนคอบเปอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเชื่อมต่อกับ acrylic ซึ่งทำให้สามาถ เกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับอะคลิลิคมอนอเมอร์อื่นๆได้ วิธีนี้ทำให้อนุภาคนาโนและพอลิเมอร์ รวมเป็นส่วนเดียวกันกับพอลิเมอร์ จากผลการทดลองด้านชีววิทยาแสดงให้เห็นว่าของผสมพอลิเมอร์ นาโนคอบเปอร์ที่เตรียมขึ้นมีฤทธิ์ยับยั้งจุลชีพเช่นเดียวกับสารฆ่าเชื้อชนิดอื่นๆที่ใช้คอบเปอร์เป็น ส่วนผสม ทำการศึกษาคอบเปอร์ไอออนที่ปลดปล่อยออกจากของผสมพอลิเมอร์นาโนคอบเปอร์ด้วย เทคนิค AAS ผลที่ได้พบว่ามีการปล่อยคอบเปอร์ไอออนในอัตราที่น้อยกว่าของผสมนาโนคอบเปอร์ที่ เตรียมด้วยวิธีอื่นทั่วไป

Guogang Ren และคณะ (2009) [51] ศึกษาการใช้อนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ในการ ออกฤทธิ์ยับยั้งต่อต้านจุลชีพ ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์โดย เทคนิค thermal plasma ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นของผสมทั้งอนุภาคนาโนคอบเปอร์โลหะ และคอบเปอร์ออกไซด์ ผลการศึกษาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค TEM พบว่ามีขนาดอนุภาคอยู่ ในช่วง 20 – 95 นาโนเมตร ทำการศึกษาปริมาณพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunan-Emmet-Teller (BET) ได้ผลเท่ากับ 15.69 ตารางเมตรต่อกรัม ผลการศึกษากรออกฤทธิ์กับแบคทีเรีย จุลินทรีย์ก่อโรค รวมทั้งเชื้อที่ดื้อยา*ชนิด methicillin-resistant* ชื่อ *Staphylococcus aureus (MRSA)* และ *Escherichia coli* พบว่าอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้จำนวนแบคทีเรียลดลงได้ และ ยังได้มีข้อเสนอแนะในการปรับปรุงประสิทธิภาพด้านการต้านเชื้อโดยการใช้พอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วย อนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ว่าควรทำการศึกษาอัตราการปลดปล่อยไอออนที่เหมาะสมที่สุดและ อัตราที่เหมาะสมต่อการออกฤทธิ์สูงที่สุด

Francois Perreault และคณะ (2012) [52] ได้ทำการศึกษาและสังเคราะห์พอลิเมอร์เคลือบ บนอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ ในการเพิ่มการออกฤทธิ์ความเป็นพิษต่อสาหร่ายเซลล์เดียวสีเขียว *Chlamydomonas reinhardtii* และทำการเปรียบเทียบการออกฤทธิ์ โดยการใช้อนุภาคนาโน คอบเปอร์ออกไซด์ เทียบกับการใช้อนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ ซึ่งผลจาก การทดลองสรุปว่าอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์จะสามารถออกฤทธิ์ทำลาย *C. reinhardtii* ได้สูงกว่า

การเตรียมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และอนุภาคนาโนคอบเปอร์ออกไซด์

Olivera Milogevid และคณะ (1997) [53] ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดย เทคนิค aerosol spray pyrolysis และได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์คือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์โดยศึกษาที่อุณหภูมิช่วง 345 ถึง 1165 องศาเคลวิน ศึกษาผลของความ เข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วง 0.001 ถึง 1.0 โมล่า โดยทำการศึกษาวิเคราะห์อนุภาคที่ได้ด้วยเทคนิค XRD, differential scanning calorimetry และ SEM

Camellia Panatarani และคณะ (2003) [54] ใช้ลิเธียมไนเตรทเป็นสารช่วยป้องกันการ เกาะรวมกันของอนุภาคและช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ ผลึกเดี่ยวด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซีส ผลการสังเคราะห์พบว่าสามาถสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ ออกไซด์ได้โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 26 นาโนเมตร ทำการวิเคราะห์ยืนยันผลการสังเคราะห์ โดยใช้เทคนิค XRD, Fe-SEM และ TEM ผลการศึกษาพบว่าขนาดและรูปร่างของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้และระยะเวลาที่อยู่ในรีแอคเตอร์เป็นหลัก ซึ่งสามารถทำการ ปรับสภาวะให้มีสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ออกไซด์ชนิดผลึกเดี่ยวได้

Made Joni และคณะ (2009) [55] ได้รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดย ใช้เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซีส โดยทำการศึกษาอนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD, TEM และ UV-vis spectroscopy จากผลการวิจัยพบว่าอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมี เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูงและมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 15.6 นาโนเมตร และจากการศึกษาการดูดซับ แสงของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยการนำไปกระจายตัวในตัวกลางกลีเซอรอลในช่วง UV-light และ ช่วง visible-light พบว่ามีความใสไม่มีสีและสามารถป้องกันรังสียูวีได้ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีเหมาะ สำหรับนำไปใช้กับเครื่องสำอางได้

L.N. Demyanets และคณะ (2011) [56] สามารถเตรียมฟิล์มบางนาโนซิงค์ออกไซด์เจือด้วย โลหะชนิดอื่นได้สำเร็จโดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยในงานวิจัยนี้ได้รายงาน การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการสังเคราะห์คือเป็นเซ็นต์หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ ชนิดของ โลหะที่ทำการเจือ โดยนำอนุภาคที่เตรียมได้ไปศึกษาคุณสมบัติทางแสงเพื่อใช้งานในด้านทางแสงเช่น การเรืองแสง สมบัติทางไดโอดเปล่งแสง เป็นต้น

C.S. Prajapati และ P.P. Sahay (2011) [57] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซีสสำหรับเตรียมเป็นฟิล์มบางบนวัสดุรองรับแก้ว เพื่อใช้ ทดสอบคุณสมบัติสำหรับการใช้เป็นตัวตรวจวัดแอลกอฮอล์ ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและ ลักษณะพื้นผิวของอนุภาคด้วยเทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็น polycrystalline ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite โดยมีขนาดผลึกประมาณ 25 นาโนเมตร ผลจาก SEM พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มี ลักษณะเป็นทรงกลมและมีรูปแบบเดียวกันสม่ำเสมอทั้งหมด

L.A. Patil และคณะ (2011) [58] ทำการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการใช้แก๊สตัวพาออกซิเจนและ อากาศ จากผลการวิเคราะห์อนุภาคที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค XRD, TEM, electron diffraction, AAS และ photoluminescence พบว่าการใช้อากาศเป็นตัวพาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จะมีลักษณะใกล้เคียงทรงกลมมากว่า ส่วนการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวพาอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะมี ลักษณะใกล้เคียงรูปทรง hexagonal

Sang Duck Lee และคณะ (2012) [59] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์โดย วิธีสเปรย์ไพโรไลซีสเพื่อนำไปศึกษาคุณสมบัติด้านการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การกระตุ้นด้วยแสง โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส และทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้น ของสารตั้งต้น (ที่ 0.01, 0.1, และ 1.0 โมล่า) ทำการวิเคราะห์ยืนยันผลอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วย เทคนิค XRD, SEM, FTIR และ UV-vis spectroscopy จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ สารตั้งต้นเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคที่ได้ก็จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นกัน

D. Majumdar และคณะ (1996) [60] เตรียมผงคอบเปอร์ออกไซด์โดยวิธีสปรย์ไพโรไลซีส
 จากสารละลายคอบเปอร์ไนเตรทโดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิช่วง 400 ถึง 1300 องศาเซลเซียสใน
 สภาวะบรรยากาศเฉื่อย(ไนโตรเจน) และระยะเวลาในรีแอคเตอร์ 3 ถึง 7 วินาที ทำการวิเคราะห์
 ยืนยันอนุภาคที่ได้ด้วยเทคนิค 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 อนุภาคที่ได้จะเป็นแบบผลึก
 เดียว

Sung Woo Oh และคณะ (2007) [61] เตรียมผลึกนาโนคอบเปอร์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค ultrasonic spray pyrolysis เพื่อใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางด้านเคมีไฟฟ้าสำหรับการนำไปใช้เป็น วัตถุดิบในการสร้างแบตเตอรี่ลิเธี่ยมไอออน ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการ calcination ที่มีผล ต่อลักษณะอนุภาคขนาดผลึกและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า วิเคราะห์อนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD, SEM และ TEM ผลที่ได้พบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีผลโดยตรงต่อรูปร่างและลักษณะของอนุภาคที่ เตรียมได้ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเช่นกัน Seung Geun Lee และคณะ (2007) [62] ใช้เทคนิคสเปรย์ไพโร่ไลซีสและ aerosol-gel ใน การสังเคราะห์อนุภาคนาโนโลหะออกไซด์รวมทั้งคอบเปอร์ออกไซด์ด้วยโดยใช้เกลือโซเดียมคลอไรด์ ร่วมในการสังเคราะห์เพื่อช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เกิดขึ้น โดยในเทคนิค aerosolgel ใช้เกลือในการช่วยป้องกันการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคกับซิลิกาโซลที่มีอยู่ในสารละลายตั้งต้น และยังทำให้สามารถควบคุมให้เกิดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้ตั้งแต่ช่วง nano dots ไปจนถึงมี โครงสร้างแบบ mesoporous particles ได้โดยการปรับปริมาณเกลือที่เติมลงไป สำหรับเทคนิค สเปรย์ไพโร่ไลซีสนั้นเมื่อเติมเกลือลงไปแล้วจะสามารถกำจัดออกได้ง่ายและยังพบว่าอนุภาคคอบเปอร์ ออกไซด์ที่ได้แตกออกเป็นส่วนย่อยๆหลังจากกำจัดเกลือออกจากผลิตภัณฑ์ โดยการเติมเกลือลงไป จำนวนเล็กน้อยจะทำให้ได้อนุภาคคอบเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูพรุนขนาด mesoporous และเมื่อ เปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้มีการเติมเกลือร่วมด้วยจะพบได้ชัดเจนว่าเกลือมีผลต่อการ เปลี่ยนแปลงรูปร่างลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากแบบ shell-like เป็นโครงสร้างแบบ solid-like

Yu Li (2008) [63] ทำการสังเคราะห์อนุภาคคอบเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค ultrasonic spray pyrolysis โดยใช้สารละลายคอบเปอร์ไนเตรทเป็นสารตั้งต้น ทำการทดลองที่สภาวะ 450 ถึง 1180 องศาเคลวิน และระยะเวลาภายในรีแอคเตอร์ในช่วง 2 ถึง 5 วินาที ทำการวิเคราะห์ยืนยันผล โดยเทคนิค FTIR ที่ 1384 cm⁻¹ ผลที่ได้พบว่าเมื่ออุณหภูมิภายในรีแอคเตอร์ลดลงจะทำให้ความเป็น ผลึกของอนุภาคที่ได้ลดลงในขณะที่ขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น

Chai-ying Chiang และคณะ(2012) [64] สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอบเปอร์ ออกไซด์โดยวิธีสเปรย์ไพโรไลซีส ซึ่งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทรงกลมโดยมีสัดส่วน เกือบ สมมาตรที่ 1.2 ต่อ 1.3 ในการทดลองนี้สามารถทำการควบคุมขนาดอนุภาคได้โดยการควบคุม อุณหภูมิ ระยะเวลาที่อยู่ในรีแอคเตอร์ และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ สารตั้งต้นเพิ่มขึ้นจาก 0.5 เปอร์เซ็นต์ เป็น 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ขนาดจะเพิ่มขึ้นจาก 7±2 นาโนเมตร ไปจนถึง 11 นาโนเมตร และอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อัตราการไหลต่ำลงหรือมี ระยะเวลาภายในรีแอคเตอร์นานขึ้น

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

Guogang Ren และคณะ[66] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค thermal plasma ซึ่งทำให้เกิดอนุภาคคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20 ถึง 95 นาโนเมตร โดยจากการศึกษาฤทธิ์การยับยั้งเชื้อพบว่าสามารถยับยั้งเชื้อได้เมื่อมี ความเข้มข้นตั้งแต่ 100 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร Sunita Jadhav และคณะ[67] ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้สารแม่แบบ(tetrabutylammonium bromide) และตัวทำละลาย อินทรีย์(tetra hydro furan และ acetonitrile) ผลที่ได้พบว่าอนุภาคที่เตรียมได้มีความสมารถใน การยับยั้งเชื้อก่อโรคที่สูง

Hassan M. S. และคณะ[68] สังเคราะห์และวิเคราะห์ยืนยันผลอนุภาคผลึกนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์โดยเทคนิคทางสารละลายโดยใช้คอปเปอร์อะซีเตทและ hexamethylenetetramine เป็น สารตั้งต้น พบว่าความสามารถในการยับยั้งเชื้อของสารที่สังเคราะห์ได้สามารถยับยั้งเชื้อ E. coli ได้ ตั้งแต่ความเข้มข้น 2.5 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และยังได้ศึกษากลไกในการทำลายเซลล์จุลชีพของ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้โดยยืนยันด้วยภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

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

Rajeshwari Sivaraj และคณะ[70] และ Raja Naika และคณะ[71] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยการใช้สารสกัดจากพืชเป็นสารตั้งต้น โดยผลที่ได้ทั้งสองพบว่า อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถยับยั้งเชื้อได้อย่างมีนัยสำคัญเช่นกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีรายงานการวิจัยที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย เทคนิคต่างๆอีก เช่น Rishu Katwal และคณะ[72] ทำการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า Antony Ananth และคณะ[73] ใช้เทคนิคทางไฮโดรเทอมอล และ Surendra Shinde และคณะ [74] ใช้เทคนิค chemical bath deposition เป็นต้น ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคคอปเปอร์ ออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรทำให้มีสมบัติในด้านการยับยั้งเชื้อ

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ แบ่ง ออกเป็นสามส่วนคือ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์คอมโพสิท ด้วยเทคนิคสเปรย์ ไพโรไลซีส การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และการศึกษาการ สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดเสตทรีแอคชัน เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ขนาดของอนุภาคใน ระดับนาโนเมตร ศึกษาผลของปัจจัยที่เกี่ยวข้องต่างๆต่อการควบคุมผลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

ซึ่งวัสดุนาโนคอบเปอร์ซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่มีศักยภาพและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำไป เตรียมเป็นวัสดุของผสมพอลิเอทิลีนนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูง ในด้านวัสดุยับยั้งเชื้อ

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. ซิงค์อะซีเตท (Zinc acetate Zn(O₂CCH₃)2(H₂O)₂ มวลโมเลกุล 219.49 กรัมต่อโมล ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 % ของบริษัท Ajax Finechem Pty Ltd.)

- 2. โซเดียมไฮดรอกไซด์
- 3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
- 4. คอบเปอร์อะซีเตท
- 5. คอบเปอร์ออกไซด์อ้างอิงเกรดนาโน และเกรดอุตสาหกรรม
- 6. ซิงค์ออกไซด์อ้างอิงเกรดนาโน และเกรดอุตสาหกรรม
- 7. น้ำกลั่น

8. เอทานอล (Ethyl alcohol C₂H₆O 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. ช้อนตักสาร

10. บีกเกอร์ขนาด 50 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร

11. Büchner funnel

12. กระดาษกรอง Whatman Scheicher & Schuell เบอร์1

13. ปั้มรุ่น R-300 ยี่ห้อ BOECO Germany

14. เครื่องหมุนเหวี่ยง

15. กล้องจุลทรรศน์อิเลกตรอนแบบส่องกราดพร้อมด้วย EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometer)

16. กล้องจุลทรรศน์อิเลกตรอนแบบส่องผ่าน

17. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD)

18. เครื่องวิเคราะห์การแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

19. ระบบลำเลียงแสงสำหรับวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่ระบบลำเลียงแสงที่แปด สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

 3.2 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปรย์ ไพโรไลซีส

3.2 .1 เตรียมอุปกรณ์และสารเคมีวัตถุดิบ สร้างรีแอคเตอร์ระบบสำหรับทดลองการสังเคราะห์ด้วย ระบบสเปรย์ดังนี้



ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงระบบรีแอคเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

- 3.2 .2 ทำการติดตั้งและทดลองระบบต่างของรีแอคเตอร์
- 3.2.3 เตรียมสารละลายตั้งต้น เตรียมสารละลายซิงค์อะซีเตทและสารละลายซิงค์ อะซีเตทเจือด้วยคอปเปอร์อะซีเตท ความเข้มข้นรวม 0.1โมลาร์ สำหรับซิงค์ อะซีเตทจะใช้เกลือซิงค์อะซีเตท 21.950 กรัม นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับให้มีปริมาตร 1 ลิตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตร
- 3.2 .4 ทำการทดลองสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์อะซีเตทด้วยเทคนิคสเปรย์
- 3.2 .5 นำตัวอย่างที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ และล้างด้วยเอทานอลอีก 1 รอบ
- 3.2 .6 นำตัวอย่างไปอบแห้งไล่ความชื้นเพื่อที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆต่อไป

3.3 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิค '

การตกตะกอนร่วม

3.3.1 เตรียมสารละลายตั้งต้น สารละลายซิงค์อะซีเตทและสารละลายซิงค์อะซีเตทเจือด้วยคอปเปอร์ อะซีเตท ความเข้มข้นรวม 0.1โมลาร์ โดยเตรียมเกลือซิงค์อะซีเตทและเกลือซิงค์อะซีเตทที่มีส่วนผสม ของคอปเปอร์อะซีเตทที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆโดยโมล ดังนี้ 1 ต่อ 1 โมล คอปเปอร์ 10 1.0 และ 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของคอปเปอร์คือ 50 10 และ 1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และ ทำการเติม inorganic salts (Sodium acetate หรือ NaCl) 0.2 โมลาร์ ในสารละลายสำหรับ เปรียบเทียบผลของการเติมเกลือ inorganic salts ในการสังเคราะห์ และเตรียมสารละลายตั้งต้น โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ 3.3.2 นำสารละลายตั้งต้นซิงค์คอปเปอร์มา 125 มิลลิลิตร เติมลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติม สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ 125 มิลลิลิตร ทำการปั่นกวน ตลอดเวลา จนกระทั่งปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ และทำการหยุดที่เวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้มั่นใจว่า เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์

3.3.3 แยกตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำกลั่น 5 รอบ จากนั้นล้างด้วยเอทานอล หนึ่งรอบ
3.3.4 นำตะกอนที่ล้างแล้วอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำ
ตัวอย่างที่ได้ไปทำการศึกษาสมบัติต่างๆต่อไป

ZnO-CuO nanocomposites ที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นที่มีคอปเปอร์คือ 50, 10, และ 1 เปอร์เซ็นต์ แทนด้วย CZO50, CZO10, และ CZO01 ตามลำดับ สำหรับกรณีเติม เกลือ 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 ชั่วโมง จากซ้ายไปขวา



ภาพที่ 3.5 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่ทำการล้างด้วยน้ำกลั่น



ภาพที่ 3.6 แสดงตัวอย่างลักษณะของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้หลังจากอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคโซลิดสเตท รีแอคชัน

- เตรียมเกลือซิงค์อะซีเตทและเกลือซิงค์อะซีเตทที่มีส่วนผสมของคอปเปอร์อะซีเตทที่
 เปอร์เซ็นต์ต่างๆโดยโมล ดังนี้ 1 ต่อ 1 โมล คอปเปอร์ 10%, 1%, และ 0.1% โดยโมล ตามลำดับ
- นำเกลือโลหะมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สถานะของแข็งโดยใช้วิธีการบดเป็น
 เวลา 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 เป็น
 เวลา 4 ชั่วโมง เขียนต่อท้ายด้วย 200 400 และ 600 ตามลำดับ.



ภาพที่ 3.7 แสดงตัวอย่างลักษณะสีของสารของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆทำการล้างด้วย น้ำกลั่น



ภาพที่ 3.8 แสดงตัวอย่างลักษณะของตะกอนของผสมที่สังเคราะห์ได้ที่ทำการล้างด้วยน้ำกลั่น

 3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโน คอปเปอร์ออกไซด์

ทำการศึกษาขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์ภาพถ่ายจาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน transmission electron microscope (TEM) เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราดกำลังขยายสูง FE-SEM โดยการอบตัวอย่างไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100° C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้มาใส่ในเทปคาร์บอนเพื่อติดกับถาดใส่ตัวอย่าง จากนั้นทำการเคลือบ ทองคำขาว (Pt) ด้วยเทคนิค ion sputtering จากนั้นนำตัวอย่างเข้าเครื่องเพื่อวิเคราะห์และถ่ายภาพ ที่กำลังขยายต่างๆ เตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) โดยทำการกระจายตัวสารตัวอย่างในตัวทำละลายน้ำด้วยอัลตร้าโซนิค จากนั้นนำสารตัวอย่าง หยดลงในกริดคอปเปอร์และอบเพื่อกำจัดน้ำให้แห้ง นำตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยายต่างๆต่อไป

 3.6 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีคำนวณธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของอนุภาคที่ สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคการกระเจิงพลังงานของรังสีเอกซ์ Energy Dispersive X-ray Analysis
 (EDX) ซึ่งต่อพ่วงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง โดยการเลือกบริเวณ และตำแหน่งที่ต้องการวิเคราะห์ของสารตัวอย่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยายสูง

3.7 ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน X-ray Diffraction (XRD)

ทำการเตรียมตัวอย่างลงบนถาดใส่ตัวอย่างและวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำการ วิเคราะห์ข้อมูลโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างจากระนาบการเลี้ยวเบน และวิเคราะห์วัฏภาคของสาร แต่ละชนิดที่อยู่ในสารตัวอย่างรวมทั้งสัดส่วนของแต่ละวัฏภาค ทำการวิเคราะห์องศาการเลี้ยวเบน ตั้งแต่ 2**0** เท่ากับ 20° ถึง 80 ที่อัตราเร็วการแสกน 0.040 ต่อ step เวลาเท่ากับ 0.50 วินาทีต่อ step จำนวน step เท่ากับ 3000 step step ละ 0.020

3.8 ศึกษาโครงสร้างละเอียด local structure โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปคโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอกซ์

ทำการศึกษาโครงสร้าง local structure โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปคโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ที่สถาบันวิจัยแสดงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในสถานีทดลองระบบ ลำเลียงแสงที่ 8 (beamline8) โดยทำการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ระดับพลังงานชั้น K edge ของซิงค์และคอปเปอร์ โดยใช้โหมดชนิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน (transmission) และทำ การวิเคราะห์โครงสร้างสัญญาณการดูดกลืนในช่วงไกล้ขอบการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure spectroscopy, XANES) ทำการเตรียมตัวอย่างให้มีความหนาที่เหมาะสมโดย ทำการวัดค่าพลังงานกระโดดที่ระดับพลังงานขอบ K ให้มีค่าใกล้เคียงหนึ่ง ไม่ควรมากกว่าสอง เมื่อได้ ความหนาของตัวอย่างที่เหมาะสมจึงทำการวัดสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง

3.9 ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อของวัสดุของผสมนาโนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค และเงื่อนไขต่างๆ โดยเชื้อแบคที่เรียที่ใช้ทดสอบได้แก่ Stephylococcus aureus (S. aueus) เป็น ตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ Escherichia coli (E. coli) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ ทำ การทดสอบการเกิดรัศมีการยังยังเชื้อ โดยสังเกตบริเวณที่เชื้อจุลินทรีย์ไม่สามารถเจริญรอบบริเวณที่มี สารของผสมนาโนตัวอย่าง หรือเรียกว่าบริเวณใส (Clear zone) ซึ่งเป็นการทดสอบความสามารถ ในการแพร่ของสารออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อบนวุ้นอาหาร ขนาดของบริเวณใสสามารถใช้เพื่อประเมิณผล การยับยั้งเชื้อทั้งสองในเชิงปริมาณได้ ตามสมการ

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

โดยที่ Ra คือ รัศมีการยับยั้งเชื้อ หน่วยมิลลิลิตร Dc คือ เส้นผ่านศูนย์กลางบริเวณใส หน่วยมิลลิลิตร

Ds คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของหลุมเจาะวงกลม หน่วยมิลลิลิตร

ทำการเตรียมถาดเชื้อแบคทีเรียแต่ละชนิดโดยเกลี่ยเชื้อให้สม่ำเสมอบนวุ้นอาหารเลี้ยงเชื้อใน จานเลี้ยงเชื้อ ทำการเจาะหลุมขนาด 5.0 มิลลิเมตร จากนั้นหยดสารละลายของผสมนาโน ความเข้มข้นต่างๆตามต้องการปริมาตร 50 ไมโครลิตร ในหลุมที่เจาะไว้ นำไปบ่มเพาะเชื้อที่ตู้บ่มเชื้อ ที่อุณหภูมิ 37 ± 5 องศาเซลเซียส ทำการสังเกตและบันทึกผลรัศมีการยับยั้งเชื้อทั้งสอง โดยทำการ เตรียมความเข้มข้นของสารตัวอย่าง 4 ความเข้มข้น ได้แก่ 5 กรัม ต่อลิตร นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า และ เครื่องอุลตร้าโซนิค จากนั้นนำมาเจือจางทีละสิบเท่าตามลำดับ จะได้ความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อ ลิตร 0.05 กรัมต่อลิตร และ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยคิดเป็นน้ำหนักของสารตัวอย่างของผสมที่ใช้ใน การทดสอบการยับยั้งเชื้อเท่ากับ 0.25 มิลลิกรัม 0.025 มิลลิกรัม 2.5 ไมโครกรัม และ 0.25 ไมโครกรัม ตามลำดับ
บทที่ 4 ผลการวิจัย

การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

การเตรียมวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์เพื่อใช้สำหรับเป็นวัสดุ ้ยับยั้งเชื้อ เพื่อใช้สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมวัสดุพอลิเมอร์ของผสมที่มีสมบัติยับยั้งเชื้อ ใน งานวิจัยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ โดยศึกษา ้อนุภาคที่ได้เปรียบสองเทคนิคคือ เทคนิคการตกตะกอนร่วม และเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาในสถานะ ของแข็ง โดยจากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซีสในงานวิจัยนี้ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณน้อย มาก ไม่เหมาะต่อการนำมาประยุกต์ใช้ในด้านผลิตภัณฑ์ที่ต้องใช้ปริมาณมากและต้นทุนต่ำ ซึ่งในการ ้สังเคราะห์แต่ละเทคนิคมีการศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่ออนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยได้ทำการแบ่ง ผลการวิจัยออกเป็นสามส่วนหลักคือ ส่วนแรกการศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุของผสมนาโน ซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด ส่วนที่สองการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางเคมีของวัสดุของ ้ผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และส่วนสุดท้ายคือการศึกษา ประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อก่อโรคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ได้และเปรียบเทียบหาความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ Stephylococcus aureus (S. aueus) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ Escherichia coli (E. coli) เป็นตัวแทน เชื้อก่อโรคแกรมลบ ต่อลักษณะของตัวอย่างวัสดุผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ ้สังเคราะห์ได้ เช่น องค์ประกอบทางเคมี สัดส่วนของอนุภาคแต่ละชนิดในวัสดุของผสม รูปร่าง ้ลักษณะอนุภาค ขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึกของอนุภาคแต่ละชนิด เป็นต้น ซึ่งผลการวิจัยทั้งสอง ้ส่วนแรกจะแบ่งออกเป็นสองส่วนย่อยตามเทคนิคการสังเคราะห์สองเทคนิค สำหรับส่วนที่สามจะเป็น การแสดงและวิเคราะห์ผลรวมทั้งสองเทคนิคการสังเคราะห์เพื่อเปรียบเทียบปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการ ้สังเคราะห์อนุภาคของผสมที่ได้รวมทั้งผลต่อประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ S. aueus และ E. coli

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมแสดงลักษณะสีของ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ชัดเจน โดยสีของอนุภาคซิงค์ออกไซด์จะแสดงสีขาวและสีของคอปเปอร์ ออกไซด์จะมองเห็นเป็นสีดำ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่มีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ ออกไซด์ต่างๆจะมีสีขาวเมื่อมีซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากและมีสีเข้มขึ้นจนถึงสีดำเมื่อมีปริมาณ คอปเปอร์ออกไซด์มากขึ้นตามลำดับ ดังแสดงในภาพถ่าย



ภาพที่ 4.1 แสดงตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิค การตกตะกอนร่วม โดยส่วนที่เป็นอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มากจะมีสีดำเข้มมาก แล่ะส่วนที่มีอนุภาค ซิงค์ออกไซด์มากจะมีสีขาวมากกว่า



ภาพที่ 4.2 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆด้วย เทคนิคการตกตะกอนร่วม หลังจากอบไล่ความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลักษณะทางกายภาพ และสีของสารที่จะมีลักษณะแตกต่างกัน

ตัวอย่างสีของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ภาพที่ 4.2 (a) และ (b) เป็นตะกอนที่ได้จากสัดส่วนของ การสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล (c) และ (d) เป็นตะกอน ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล (e) และ (f) เป็น ตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล (c) และ (f) เป็น

ลักษณะของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถาณะของแข็ง ลักษณะสีของตะกอนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถาณะของแข็งจะมี ลักษณะแนวทางเดียวกันกับการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยเมื่อมีสัดส่วนของซิงค์ ออกไซด์มากจะมีสีขาวและมีสีดำขึ้นเมื่อมีสัดส่วนของคอปเปอร์มากขึ้นตามลำดับ



ภาพที่ 4.3 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิค การเกิดปฏิกิริยาที่สถาณะของแข็ง

ตัวอย่างสีของของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถาณะของแข็งที่ ภาพที่ 4.3 (a) และ (b) แสดงสีของ ตะกอนที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าสิบเก้าโดยโมล และคอป เปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล ตามลำดับ ที่ ภาพที่ 4.3 (c) แสดงเปรียบเทียบสีของตะกอนที่ สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อหนึ่งโดยโมล และคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อ เก้าโดยโมล จากซ้ายไปขวา



ภาพที่ 4.4 ตัวอย่างตะกอนของสารของผสมตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยเทคนิค การเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพที่แตกต่างกัน และมีตะกอนแขวนลอย ขนาดเล็กที่ไม่ตกตะกอนรวมอยู่ด้วย

ตัวอย่างสีของของตะกอนวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถาณะของแข็งที่ ภาพที่ 4.4 (a) (b) และ (c) แสดงสีของ ตะกอนที่สังเคราะห์ที่ใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าสิบเก้าโดยโมล และ คอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่งต่อเก้าโดยโมล (d) และ (e) แสดงการทดสอบลำแสงผ่านบริมาณสารละลายใส ด้านบนของการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนรอบที่ห้าหลังตกตะกอน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีอนุภาค แขวนลอยอยู่ในบริเวณส่วนที่ใส

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์

การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์แบ่งออกเป็นสองส่วนย่อยตามเทคนิคการสังเคราะห์คือ ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วม และผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ตามลำดับ

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยทำการเปรียบผลของไอออนร่วมของ เกลือต่อลักษณะของอนุภาคของผสมที่ได้ ทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราดที่กำลังขยายต่างกันเพื่อแสดงลักษณะอนุภาคในภาพรวมและความสม่ำเสมอของลักษณะ อนุภาคหรือของผสมที่สังเคราะห์ได้ ที่กำลังขยายสูงสุดเป็นการแสดงลักษณะและขนาดของอนุภาค ที่สังเคราะห์ได้

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

ตัวทำ	ไม่เติมเกลือ	NaAc
ละลาย		
ในน้ำ	S 0.2	and in the material of the
NaOH		
ในน้ำ KOH	the second	

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้นของเกลือซิงค์และคอปเปอร์ ้ตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์ ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทลงไปในระบบของสารละลาย พบว่าส่งผล ทำให้เกิดการเกาะรวมของอนุภาคมากขึ้น โดยเกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นและมีลักษณะ ใกล้ทรง กลมมากขึ้น ทั้งในการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยา โดยใน การใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5 ถึง 2.5 ไมโครเมตร และผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทในระบบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ของกลุ่มอนุภาคจะอยู่ในช่วงระหว่าง 3 ถึง 4 ไมโครเมตร ในกรณีการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคจะมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.0 ถึง 1.5 ไมโครเมตร ผลของการเติม เกลือโซเดียมอะซีเตทในระบบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของกลุ่มอนุภาคที่ได้จะอยู่ในช่วงระหว่าง 2 ถึง 3 ไมโครเมตร จากภาพกำลังขยายสูงจะพบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นประกอบด้วยการเกาะกันของ ้อนุภาคเริ่มต้นขนาดเล็ก ในลักษณะลวดนาโนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร ้สำหรับผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ พบว่าที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์ ผลิตภัณฑ์ ที่ได้เกิดการดูดความชื้น ผลของการทดลองในสภาวะที่ใช้โพเทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่เติมเกลือ พบว่า ้ผลที่ได้เกิดขึ้นสองลักษณะ โดยที่มีอนุภาคอีกลักษณะที่แตกต่างออกมาโดยเป็นรูปร่างของผลึก ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอาจเกิดจากความผิดพลาดของการทดลอง อย่างไรก็ตามควร ทำการศึกษาถึงปัจจัยอื่นๆ เพิ่มเติม



ภาพที่ 4.5 ลักษณะผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบมีรูกลางไกล้เคียง ZnO nanotubes ที่มีโครงสร้าง hexagonal wurtzite [75]

	ไม่เติมเกลือ	NaCl	NaAc	
ในน้ำ NaOH				
ในน้ำ KOH				

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

ผลของการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์และเกลือโซเดียมอะซีเตท ทั้งในการใช้เบสเข้าทำ ปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นของซิงค์และคอบเปอร์ ตั้งต้น 0.09:0.01 โมลาร์ พบว่าในสภาวะเงื่อนไขที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไม่เติมเกลือ จะเกิดอนุภาค ผลึกของซิงค์ออกไซด์แยกจากคอบเปอร์ออกไซด์อย่างชัดเจน โดยอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์จะรวมตัว กันเป็นกลุ่มอนุภาคทรงกลมขนาดประมาณ 5 ไมโครเมตร จากภาพกำลังขยายสูงที่ทำการขยายพื้นผิว ของกลุ่มอนุภาคจะพบว่าอนุภาคเริ่มต้นไม่ได้มีลักษณะของนาโนไวร์หรือเส้นใยนาโนที่ชัดเจน โดยที่ กลุ่มของอนุภาคเริ่มต้นมีลักษณะหลอมรวมกัน และอนุภาคของซิงค์ออกไซด์จะเป็นผลึก hexagonal zinc oxide แยกออกจากกันอย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.6 เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ



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

เมื่อเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบอนุภาคนาโนไวร์ดจะมีการเกาะกลุ่มที่หลวมๆขนาด กลุ่มเล็กกว่าเดิมโดยมีขนาดกลุ่มอนุภาคประมาณ 500 ถึง 600 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นลักษณะ ของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่ชัดเจน มีเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นประมาณ 10 นาโนเมตร เกิด ผลึก hexagonal ของซิงค์อออกไซด์ แยกออกมาชัดเจนเช่นกัน ผลของเกลือโซเดียมอะซีเตท พบว่า ผลึก 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 เติมเกลือโซเดียมอะซีเตท และลักษณะ hexagonal disks

สภาวะที่ใช้เบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยา พบว่ามีการเกิดเป็น hexagonal ซิงค์ออกไซด์ กับกลุ่มของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ทรงกลมแยกกันเช่นเดียวกัน โดยซิงค์ออกไซด์มี ลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk ที่หนา มีขนาดความหนาในระนาบ (0001) อยู่ในช่วงประมาณ 700 – 1,000 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวไม่เรียบ ดังแสดงในภาพ ซึ่งอาจเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์มา เกาะที่ผิว โดยที่อาจจะเกิดเป็นสารของผสมของสองเฟส และในสภาวะที่มีเกลือโซเดียมคลอไรด์ใน ระบบพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเกิดเป็นแผ่น ซึ่งมีความหนาประมาณ 50 นาโนเมตร โดยคาดว่าจะ เกิดการโตของผลึกในระนาบ (0001) ดังแสดงในภาพ ซึ่งอย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์ระนาบ เพิ่มเติม เพื่อยืนยัน สันนิษฐานว่าเกิดเนื่องจากความแรงของไอออนร่วมจากเกลือโซเดียมคลอไรด์มี ความแรงไอออนมากกว่าความแรงของไอออนลบของเบสที่เข้าทำปฏิกิริยา จึงทำให้เข้าไปบล็อค ป้องกันยูนิทของซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (0001) ได้ ซึ่งเป็นระนาบที่มีสภาพขั้วเป็นบวก จึงทำให้ผลึก ซิงค์ออกไซด์มีการโตในระนาบอื่น จึงทำให้มีลักษณะอนุภาคเป็นแผ่น nanoplate หรือ nano sheet



ภาพที่ 4.9 ลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk ที่มีลักษณะพื้นที่ผิวอนุภาคไม่เรียบ



ภาพที่ 4.10 แสดงผลของการเติ่มเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบ อนุภาคมีลักษณะ nanoplate หรือ

nano sheet

ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตท พบว่าเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์มีลักษณะรูปร่างแบบ hexagonal disk คล้ายกับสภาวะที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทำปฏิกิริยาและเติมเกลือโซเดียมอะซีเตท เช่นเดียวกัน แต่มีลักษณะของการเกิดผลึกซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk ที่ชัดเจนกว่า ส่วนอนุภาค ของคอปเปอร์ออกไซด์จะมีลักษณะเกาะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ไมโครเมตร ในลักษณะคล้ายกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตทในระบบมีผล ต่อลักษณะอนุภาคที่ได้มากกว่าผลของชนิดเบสที่เข้าทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 ภาพถ่าย แสดงผลของชนิดไอออนของเกลือที่สัดส่วนซิงค์และ คอบเปอร์ตั้งต้นความเข้มข้น 0.099:0.001 โมลาร์

ในน้ำ NaOH	ไม่เติมเกลือ	NaCl	NaAc
ที่สเกล 500 nm	South and the second seco		
ที่สเกล 5 µm			50.0um

ที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอบเปอร์ 0.099:0.001 โมลาร์ และทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าการเติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ในระบบทำให้อนุภาคเปลี่ยนจากรูปร่าง ซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 500 ถึง 700 นาโนเมตร ความยาวในช่วง 3 ถึง 5 ไมโครเมตร ไปเป็นลักษณะแผ่น ผลของการเติมเกลือโซเดียมอะซีเตท ในระบบ พบว่าเกิดอนุภาคซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ในลักษณะเดิมและมีอนุภาคขนาดเล็ก รูปร่างไม่แน่นอนรวมอยู่ด้วย



ภาพที่ 4.11 แสดงลักษณะ hexagonal prism ที่ได้ ซึ่งมีลักษณะของหน้าตัด (111) ที่มีการ โตในหน้าตัด (100) ไม่เท่ากันรวมอยู่ด้วย และแสดงกลไกและผลของการเกิดลักษณะ ซิงค์ออกไซด์นาโนไวร์และนาโนเพลทที่ไกล้เคียงกันจากงานวิจัยไกล้เคียง

กลไกและผลของการเกิดลักษณะซิงค์ออกไซด์นาโนไวร์และนาโนเพลทที่ไกล้เคียงกันจาก งานวิจัยไกล้เคียง ของ Wenzhong Wang และคณะในบทความเรื่อง Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of ZnO nanostructures via the NaCl nonaqueous ionic liquid route [81] ซึ่งเป็นผลมาจากเติมเกลืออินออแกนิคโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งผลที่ได้จาก ้งานวิจัยนี้เกิดขึ้นที่สภาวะไม่ได้เติมเกลือโซเดียมคลอไรด์ อาจเป็นผลมาจากไอออนของคอปเปอร์ ้อะซีเตทที่มีอยู่ โดยแสดงลักษณะการโตของผลึกในระนาบต่างๆที่ไม่เท่ากันทำให้เกิดหน้าตัด hexagonal รูปแบบต่างกัน ซึ่งเป็นผลจากการที่มีไอออนแฮไลด์ในระบบที่ควบคุมการโตของผลึกใน ระนาบต่างๆได้ จากการศึกษาของ Mun Ho Kim และคณะ [82] ซึ่งเมื่อเทียบกับที่สภาวะความ เข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงขึ้นจะพบว่าผลึกของซิงค์ออกไซด์มีลักษณะ hexagonal ที่สมบูรณ์ คาดว่าเนื่องมาจากสภาวะที่ศึกษามีความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงมากพอที่จะเกิดอนุภาค ้คอปเปอร์ออกไซด์แยกออกมาก่อน ดังจะพบว่าคอปเปอร์ออกไซด์ในระบบจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาได้ ้ง่ายกว่าซิงค์ออกไซด์ และที่สภาวะความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้นที่สูงกว่านี้พบว่ามีอนุภาคคอปเปอร์ ้ออกไซด์เกิดขึ้นแยกจากอนุภาคซิงค์ออกไซด์ สำหรับกลไกการโตของผลึกในทิศของระนาบ (001) ที่ แตกต่างกันจนกลายเป็นลักษณะเพลทหรือแท่งนั้นสามารถควบคุมได้โดยแอนไอออนในระบบใด้ เช่นกัน ดังแสดงกลไกตัวอย่างที่ Xia Wan และคณะ [83] ซึ่งได้เสนอกลไกของการโตของผลึกซิงค์ ้ออกไซด์ในทิศของระนาบ (001) ที่แตกต่างกันเนื่องจากแอนไอออนในระบบต่างชนิดกัน รวมทั้ง แสดงผลการศึกษาผลของไอออนคอปเปอร์ที่มีความเข้มข้นต่างกันในระบบต่อลักษณะการโตของผลึก ้งค์ออกไซด์ในระนาบต่างๆ ดังแสดงในภาพถ่าย SEM ซึ่งแสดงว่าการมีไอออนชนิดต่างๆในระบบที่ เหมาะสมรวมทั้งไอออนของคอปเปอร์ทำให้สามารถควบคุมลักษณะและขนาดของอนุภาคซิงค์ ออกไซด์ได้



า**พที่ 4.12** แสดงกลโกการโตของผลิกในระนาบต่างๆที่ไม่เท่ากันทำให้เกิดหน้าตัด 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]



จากตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ของ Xia Wan และคณะ [83] A) ZnO แสดง ลักษณะรูปร่าง rod-like ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 2.1 (ยาว) × 0.21 (เส้นผ่านศูนย์กลาง) µm ซึ่ง มีค่า length-diameter ratio ประมาณ 10:1 ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอออน Cu²⁺ ในระบบจะ ทำให้ขนาดอนุภาคของ Zn(Cu)O เพิ่มขึ้นและค่า length-diameter ratios ลดลง นอกจากนั้นแล้ว ยังได้มีการพิสูจน์แล้วว่า การโตของผลึกออกไซด์เป็นไอออนเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยแคทไอออนและ ไฮดรอกซีไอออน (OH⁻) ซึ่งเลข coordination number ของแคทไอออนอะตอม จะเท่ากันกับของ แคทไอออนที่จะฟอร์มเป็นผลึก สำหรับผลึกซิงค์ออกไซด์ การโตของหน่วยไออน Zn(OH)₄²⁻ จะ แบ่งเป็นสามขั้นตอน คือ the generating of growth unit, the forming of crystal nucleus, และ the growth of crystal ผลึกซิงค์ออกไซด์เป็นผลึกมีขั้วซึ่งมีการโตของผลึกแบบ anisotropic growth rates และมีความเร็วในการโตของผลึก V ในทิศทางต่างๆ คือ

$$V_{[0\,0\,0\,1]} > V_{[0\,1\,ar{1}\,ar{1}]} > V_{[0\,1\,ar{1}\,0]} > V_{[0\,1\,ar{1}\,0]} > V_{[0\,1\,ar{1}\,1]} V_{[0\,0\,0\,ar{1}]}$$



สำหรับคอปเปอร์ออกไซด์ในสารละลายปรกติ (pH ≈ 6.5) Xia Wan และคณะ [83] ได้เสนอ ว่า การโตผลึกของหน่วย Cu(OH)₄²⁻ ของการเกิดอนุภาคผลึก CuO หรือ Cu(OH)₂ จะสามารถเกิด เองได้ยาก และนอกจากนั้นการเกิดเป็นสารประกอบไอออน [Cu(N(CH₂CH₂OH)₃)₂]²⁺ จะทำให้ยับยั้ง การโตของผลึก จึงไม่สามารถทำให้เกิดการฟอร์มผลึก CuO หรือ Cu(OH)₂ ได้ ซึ่งเมื่อไม่มีไอออน Cu(OH)₄²⁻ ที่เป็นหน่วยของการฟอร์มตัวของไอออนคอปเปอร์ จึงเป็นเหตุผลให้สามารถทำให้มี ไอออน Cu²⁺ ในผลึกซิงค์ออกไซด์ได้ยากมาก จึงทำให้สามารถเจือไอออน Cu²⁺ ในผลึกซิงค์ออกไซด์ ได้ในสัดส่วนที่น้อยมาก ได้ยืนยันแนวคิดด้วยผลการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งมีผลที่สอดคล้อง เกี่ยวข้องกับผลการวิจัยนี้ โดยจะได้ทำการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของไอออนคอปเปอร์ใน ระบบในหัวข้อถัดไป อย่างไรก็ตามในงานผลของความเข้มข้นไอออนคอปเปอร์ในงานวิจัยนี้ได้ทำการ เพิ่มขึ้นในอัตราทีละสิบเท่า ซึ่งทำให้เห็นผลได้ไม่ชัดเจนเนื่องจากความเข้มข้นที่แตกต่างกันมากและยัง มีผลเนื่องจากไอออนชนิดอื่นร่วมด้วย

เปรียบเทียบผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ของผสมซิงค์ออกไซด์และคอป เปอร์ออกไซด์

ผลการสังเคราะห์ของผสมซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายในการ สังเคราะห์เป็นตัวทำละลาย 10 และ 50 เปอร์เซ็นต์ เอทานอลในน้ำ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสภาพขั้วของ ตัวทำละลายหรือไอออนในระบบ ผลการวิจัยแสดงดังในตาราง



ตารางที่ 4.5 ภาพถ่ายแสดงผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย ที่สัดส่วน ความเข้มข้นของซิงค์และคอบเปอร์ตั้งต้น 0.1:0.1 โมลาร์

ผลของตัวทำละลายที่ความเข้มข้นสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอบเปอร์ไอออน 0.1:0.1 โมลาร์ ทำ ปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อใช้ตัวทำละลาย 10% เอทานอล เทียบกับน้ำพบว่าอนุภาค เริ่มต้นที่ได้มีลักษณะเหมือนกันคือมีลักษณะนาโนไวร์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร เกาะกันเป็นอนุภาคขนาดประมาณ 1.5 ถึง 2.5 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลใน ตัวทำละลายเป็น 50% เอทานอล อนุภาคจะมีการเกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่ขึ้น เส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ ในช่วง 2.5 ถึง 3 ไมโครเมตร และมีรูปร่างไกล้เคียงทรงกลมมากขึ้น ในกรณีสภาวะที่ใช้ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะให้ผลไปในทางเดียวกันและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันแต่ในสภาวะที่ใช้ ตัวทำละลาย 50% เอทานอล จะได้อนุภาคที่มีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมมากขึ้นและมีความสม่ำเสมอ ของรูปร่างและขนาดมากกว่า

	น้ำ	10%EtOH	50%EtOH	
NaOH	ThEC 10.6V 11 frm x10.4 SE(1)	ดูดความขึ้น	ดูดความขึ้น	
КОН				

ตารางที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นของเอทานอลในตัวทำละลาย ที่สัดส่วนซิงค์และคอบเปอร์ ตั้งต้นความเข้มข้น 0.09:0.01 โมลาร์

ที่สัดส่วนสารละลายตั้งต้นซิงค์และคอบเปอร์ไอออนความเข้มข้น 0.09 : 0.01 โมลาร์ ใน สภาวะทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่อตัวทำละลายเปลี่ยนจากน้ำเป็นน้ำที่มีความ เข้มข้น 10% เอทานอล จะเกิดเป็นอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่สมบูรณ์ขึ้นและแยกจากอนุภาคคอบเปอร์ ออกไซด์อย่างชัดเจน โดยที่ผลึกซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดโตขึ้นทุกระนาบโดยที่จะโตในระนาบ (0001) มากกว่า ซึ่งทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนไปเป็นซิงค์ออกไซด์ hexagonal prism ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 6 ถึง 7 ไมโครเมตร ยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร ค่อนข้างสม่ำเสมอ อนุภาคของคอบเปอร์ ออกไซด์นาโนไวร์จะมีการเกาะกันที่ยังไม่เป็นทรงกลมสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลใน ตัวทำละลายเป็น 50% อนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะมีขนาดลดลงและมีรูปร่างแบบซิงค์ออกไซด์ hexagonal disk ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 900 ถึง 1,000 นาโนเมตร และมีความหนา ประมาณ 100 นาโนเมตร ดังภาพ ซึ่งจากผลของเอทานอลเมื่อพิจารณาจากการสังเคราะห์ที่สัดส่วนนี้ พบว่า สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วของระบบตัวทำละลาย โดยความแรงของประจุลบ ในสารละลายเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของเอทานอลเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เบสในการทำปฏิกิริยาเป็น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สามารถบล็อกการโตของผลึกซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (0001) ซึ่งทำให้ ลักษณะของแท่งผลึกซิงค์ออกไซด์สั้นลง จนมีลักษณะเป็นรูปร่าง hexagonal disk และในส่วนของ ไอออนของคอปเปอร์จะเกิดเป็นอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์แยกออกไป จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่า สามารถควบคุมลักษณะของอนุภาคซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ได้โดยทำการกำหนดชนิดของ ไอออนทั้งหมดในระบบ เนื่องจากพบว่าทั้งไอออนของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาทั้งเบสและเกลือของโลหะ ตั้งต้นทั้งสอง ไอออนของตัวทำละลาย รวมทั้งไอออนของเกลืออนินทรีย์ รวมทั้งความเข้มข้นของ ไอออนต่างๆด้วย 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 AlO²⁻ ที่ความเข้มข้นต่างกันด้วยเทคนิคไฮโดรเทอมอล ของ Jia Li และคณะ [84] ซึ่ง เป็นเทคนิคที่มีความยุ่งยากมากกว่าเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้

	0.1:0.1	0.09:0.01	0.099:0.001
NaOH ในน้ำ			
NaOH ในน้ำ NaCl	-		
NaOH ในน้ำ NaAc			biotechina de la constantia de la constant

ตารางที่ 4.7 ภาพถ่ายที่กำลังขยายสูงสุด แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ ซิงค์และคอบเปอร์ตั้งต้น



จากแผนภาพแสดงลักษณะของอนุภาคผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะต่างๆ โดยมีการควบคุม การโตของผลึกในทิศและระนาบต่างๆที่แตกต่างกันเที่ยบกับภาพถ่ายอนุภาคที่ได้ในงานวิจัยนี้ ซึ่ง คาดว่าเป็นผลมาจากการควบคุมการโตด้วยความแรงประจุของไอออนใสสารระลาย โดยที่แต่ละ เงื่อนไขจะมีสัดส่วนความเข้มข้นและชนิดของประจุในระบบที่แตกต่างกัน

ทำการแสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอบเปอร์ตั้งต้นพบว่าเมื่อ ความเข้มข้นของสัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์ต่างกันมีผลทำให้ได้อนุภาคที่มีรูปร่างลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งพบว่าเมื่อมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นซิงค์และคอปเปอร์เท่ากัน ผลที่ได้จะพบว่ามีคอปเปอร์ ออกไซด์มากกว่าหรือมีเฉพาะคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งแสดงว่าคอปเปอร์ไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยากับ เบสได้ดีกว่าซิงค์ไอออน อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสัดส่วนที่ศึกษามีความแตกต่างกันในระดับสิบเท่า ซึ่ง อาจทำให้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาเกิดแตกต่างกันไป

ตารางที่ 4.8 แสดงภาพรวมของอนุภาคเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และ คอบเปอร์ตั้งต้น

	0.1:0.1	0.09:0.01	0.099:0.001	
NaOH ในน้ำ		ThEC 10 0kV 11 fmm x10 0k SE(U)		
NaOH ในน้ำ NaCl	-			
NaOH ในน้ำ NaAc		5.00um	50 0um	



เปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของไอออนของสารตั้งต้นที่ความเข้มข้นไออนคอบเปอร์ ลดลงที่สัดส่วนต่างๆ ซึ่งพบว่าสัดส่วนความเข้มข้นของไอออนคอบเปอร์มีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ ที่ได้ในทุกเงื่อนไขในการสังเคราะห์ โดยที่ความเข้มข้นไอออน 0.1:0.1 โมลาร์ พบว่าเกิดเป็นอนุภาค คอบเปอร์ออกไซด์ และไม่พบอนุภาคซิงค์ออกไซด์ในทุกสภาวะ และจะพบอนุภาคซิงค์ ออกไซด์ที่ความเข้มข้นไอออนซิงค์ต่อคอบเปอร์ที่ 0.09:0.01 โมลาร์ โดยจะเกิดเป็นอนุภาคของซิงค์ ออกไซด์และคอบเปอร์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามผลการสังเคราะห์ในบางเงื่อนไขไม่สามารถวิเคราะห์ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างดูดความชื้น

กลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ hierarchical dandelion-like

จากหลักฐานที่ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งพบว่า อนุภาคเริ่มต้นของคอปเปอร์ออกไซด์มีลักษณะเป็นนาโนไวร์ และภาพลักษณะของการเริ่มเกาะกลุ่ม ของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ และจากการทบทวนเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง คณะวิจัยได้เสนอ กลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์รูปร่าง hierarchical dandelion-like ดังนี้



ภาพที่ 4.18 เสนอกลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ hierarchical dandelion-like ใน งานวิจัยนี้

กลไกการเกิดคอปเปอร์ออกไซด์รูปร่าง hierarchical dandelion-like ที่เสนอขึ้น โดยที่ อนุภาคเริ่มต้นจะเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์เริ่มต้น จากนั้นจะมีการโตของผลึกในทิศทางระนาบเดียว มากที่สุดทำให้มีลักษณะนาโนไวร์ ซึ่งอนุภาคนาโนไวร์จะมีการเกาะกันด้านข้างในลักษณะ straw sheaves-like และหนาขึ้นเรื่อยๆจนเต็มจนกระทั่งมีลักษณะทรงกลม hierarchical dandelion-like นอกจากนั้นแล้ว กลุ่มอนุภาคทรงกลมของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีลักษณะเดียวกันคาดว่าน่าจะเกิดจาก กลไกเดียวกันคล้ายกัน โดยที่จะแตกต่างจากลักษณะการเกิดอนุนาโนไวร์ที่มีลักษณะไม่เหมือนกัน และการรวมกลุ่มอนุภาคที่ไม่สมบูรณ์แตกต่างกันทำให้มีทรงกลมและผิวของอนุภาคที่แตกต่างกัน ดัง รูปที่ 4.19



ภาพที่ 4.19 แสดงลักษณะของกลุ่มอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไข แตกต่าง

จากลักษณะของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้นี้พบว่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค อื่นที่มีความซับซ้อนและต้นทุนสูงกว่า โดยที่มีกลไกในการเกิดอนุภาคที่คล้ายกัน และไม่สามารถ ควบคุมลักษณะอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอทั้งขนาดและรูปร่างของอนุภาคให้เหมือนกัน ซึ่งแสดง ลักษณะผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นเพื่อเปรียบเทียบ ดังนี้

Yao Qin และคณะ สังเคราะห์ [85] Hierarchically Porous CuO Hollow Spheres โดย ใช้สารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต ทำปฏิกิริยากับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในตัวทำละลาย แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และน้ำกลั่น 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 (CuSO₄), sodium hydroxide (NaOH) และ hexamethylenetetramine (HMT) และตามด้วย การใช้เทคนิคไฮโดรเทอมอล โดยได้เสนอกลไกในการเกิดกลุ่มอนุภาคที่คล้ายกันแต่อนุภาคเริ่มต้นมี ลักษณะและขนาดที่แตกต่างกันมาก โดยที่อนุภาคเริ่มต้นของ Yunxuan Zhao และคณะ [86] มี รูปร่างที่เป็นลักษณะของแท่ง มีรูปทรงผลึกที่ชัดเจน และมีขนาดที่ใหญ่กว่า



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

Zailei Zhang และคณะได้รายงานการเตรียมอนุภาค hierarchical dandelion-like CuO microspheres และได้เสนอกลไกการเกิดอนุภาคดังแสดงในไดอะแกรม



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 ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอมอลที่อุณหถูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้สารแม่แบบ [90] ซึ่งมีลักษณะของอนุภาคคล้ายกันแต่อย่างไรก็ตาม เทคนิคที่ใช้เป็นเทคนิคไฮโดรเทอมอลซึ่งมีข้อจำกัดในการผลิตเชิงปริมาณ ใช้อุปกรณ์ที่ซับซ้อน และใช้ พลังงานในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วม



ภาพที่ 4.26 เปรียบเทียบภาพถ่ายความละเอียดต่ำ (a) และความละเอียดสูงจาก FESEM (b) ของ อนุภาค CuO dandelion ที่ Sujit Manna และคณะสังเคราะห์ได้ที่สภาวะ 140 °C for 12 h; โดย ทำการศึกษากลไกการเกิดการเกาะรวมอนุภาคด้วยการถ่ายภาพ FESEM ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ ได้ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มอุณภูมิที่140 °C และเพิ่มระยะเวลาขึ้นตามลำดับ ซึ่งได้เสนอกลไกการเกิด อนุภาคตามแผนภาพด้านขวา (c) และ (d) แสดงลักษณะของอนุภาคเริ่มต้นที่มีลักษณะเป็นผลึก

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

จากข้อมูลแสดงให้เห็นว่าเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยการตกตะก่อนร่วมที่ได้ทำการปรับปรุง สภาพวะศึกษาในงานวิจัยนี้สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาคของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ ได้หลายรูปแบบ โดยที่สามารถควบคุมให้เกิดอนุภาครูปแบบต่างๆได้ด้วยการควบคุมตัวแปรต่างๆ ให้ เหมาะสม ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่ายและต้นทุนต่ำกว่าเทคนิคอื่น [91-99]

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโน คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์ ซึ่งยืนยันได้ว่าลักษณะของผลึกซิงค์ออกไซด์จะมี ลักษณะรูปร่าง Hexagonal ซัดเจน ซึ่งจะมีรูปร่างต่างๆ ตามระนาบการโตของผลึก และอนุภาค คอปเปอร์ออกไซด์จะมีลักษณะเป็นเส้นนาโนไวร์ ซึ่งเกาะกันเป็นกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่ในลักษณะ ต่างๆ โดยแสดงรายละเอียดผลการวิเคราะห์ บริเวณที่ทำการวัดการกระเจิงรังสีเอกซ์และสเปกตรัมที่ ตรวจวัดได้ ของตัวอย่าง ในภาคผนวก

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดเสตทรีแอคชัน

ตารางที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดเสตทรีแอคชันที่เงื่อนไขต่างๆ

Zn:Cu	As syn	400	600
100-0.1			
100-1		For the second sec	Little Subm
100-10			
1-1			Fundamental second

ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลิดเสตทรีแอคชั่นพบว่าสามารถเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดที่ ต่ำกว่า 50 นาโนเมตร มีความสม่ำเสมอของลักษณะและขนาดอนุภาคสูง จากผลการวิเคราะห์พบว่า เมื่อใช้สัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้น โดยที่มีคอปเปอร์ 0.1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้มีลักษณะทรง แท่งนาโน ขนาดกว้างประมาณ 50 นาโนเมตร และยาวประมาณ 150 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่ม สัดส่วนของความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น เป็น 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลง ตามลำดับ โดยที่ 1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะผลึกรูปร่าง hexagonal ที่ชัด และมีขนาดอยู่ ในช่วงประมาณ 50 ถึง 75 นาโนเมตร และที่ความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 10 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคที่ได้ ้มีขนาดประมาณ 25 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของซิงค์ต่อคอปเปอร์ของสารตั้งต้นที่ใช้เท่ากับ หนึ่งต่อหนึ่ง พบว่าอนุภาคมีลักษณะทรงกระบอกยาวขึ้นอยู่ในช่วง 50 ถึง 100 นาโนเมตร มี ความหนาประมาณ 25 นาโนเมตร ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 0.1 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคจะมี ขนาดที่โตขึ้นและโตขึ้นอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส โดยจะมีความกว้าง ประมาณ 100 ถึง 200 นาโนเมตร และมีความยาวในช่วง 250 ถึง 500 นาโนเมตร ตัวอย่างอนุภาคที่ ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 1.0 เปอร์เซ็นต์ ผลของการแคลไซน์อนุภาคที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อนุภาคจะโตขึ้นในทิศของระนาบ 001 ในขณะที่ที่อุณหภูมิแคลไซน์ อนุภาคที่ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคจะโตในทุกระนาบรวมทั้งโตในทิศของระนาบ 111 และ 110 ทำให้มีลักษณะ โตไปด้านข้าง ผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ของอนุภาคที่ได้ ้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นคอปเปอร์ตั้งต้น 10 เปอร์เซ็นต์ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดโตขึ้น มีขนาดประมาณ 50 ้นาโนเมตร อนุภาคที่ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้นหนึ่งต่อหนึ่ง เมื่อ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อนุภาคจะมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงผลึกทางเรขาคณิตมากขึ้น โดยที่ขนาดไม่เปลี่ยนแปลงมากชัดเจน เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคจะเกิดการ หลอมรวมกันในระนาบ 111 และ 110 เป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งจะสังเกตเห็นอนุภาคสอง ขนาดคือ ขนาดประมาณ 50 นาโนเมตร และ 500 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเรื่องแสงรังสีเอ็กซ์

ผลจาการวิเคราะห์ตัวอย่างอนุภาคที่ได้จากเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน สามารถยืนยันได้ว่า อนุภาคที่ได้มีส่วนประกอบทั้งคอปเปอร์และซิ้งค์และออกซิเจน โดยที่จะปรากฏสเปกตรัมของทั้ง คอบเปอร์และซิ้งค์และออกซิเจน แสดงกราฟสเปคตรัมของสัญญาณที่ตรวจวัดได้และบริเวณที่ทำการ ตรวจวัดในภาคผนวก

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน

ทำการวิเคราะห์ผลของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่เตรียมได้ ที่สัดส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ ต่างๆด้วยด้วยเทคนิคการกระเจิงแบบรามาน สัญญาณที่ช่วง 680 – 1,000 cm-1 เป็นสัญญาณที่ให้ ข้อมูลของเกลืออะซีเตทที่สังเคราะห์ได้ โดยพบว่าสัญญาณของเกลืออะซีเตทที่ได้มีความเข้มสัญญาณ สูงแสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมขึ้นเกิดเป็นสารประกอบเกลืออะซีเตทได้สำเร็จ



ภาพที่ 4.27 กราฟรูปแบบการกระเจิงแบบรามานของสารประกอบเกลืออะซีเตทที่เตรียมได้

พีคสัญญาณที่ 693 และ 950 cm-1 แสดงถึงโหมดการสั่นของพันธะ O-C-O แบบ bending ของเกลืออะซีเตท และโหมดการสั่นของพันธะ C-C stretching แบบสมมาตร ของไอออนอะซีเตท ตามลำดับ ซึ่งเป็นหลักฐานของลักษณะของการเกิดเป็นเกลืออะซีเตท

สัญญาณที่แสดงอัตลักษณ์ของสารประกอบเกลืออะซีเตทเพิ่มเติมคือ โหมดการสั่นแบบ rocking vibration ของ H–C–H coordinated acetate deformation ที่พีคในช่วง 1360 cm⁻¹ โหมดการสั่นของ C=O stretching vibrations ในช่วง 1200 – 1650 cm⁻¹ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากรดคา บอกซิลิกเกิดเป็นเกลืออะซีเตท ซึ่งพันธะ C=O และ C–O จะมีพันธะเป็นแบบ **C=O** โดยมีอันดับ พันธะเท่ากับ 1.5 (1.5 bonds order) ซึ่งจะสั่นแบบ in-phase และ out-of-phase เกิดจากโหมด การสั่นแบบ symmetric stretch vibration mode (V_s(COO–) และ antisymmetric stretching vibration mode (V_{as}(COO–)



ภาพที่ 4.28 กราฟขยายรูปแบบการกระเจิงแบบรามานโหมดสัญญาณของอะซีเตทของสารประกอบ เกลืออะซีเตทที่เตรียมได้

แบนที่ประกอบกันของโหมดการสั่นแบบ stretching ของพันธะ C=O โดยทั่วไปสามารถใช้ในการ คำนวณลักษณะของโคออดิเนชันของลิแกนด์อะซีเตทกับไอออนโลหะ โดยการคำนวณหาค่าผลต่าง ของ v_s and v_{as} ของ C=O โดยที่ค่า v_s > 1415 และ v_{as} < 1560 จะเป็นลักษณะของ bidentate acetate ligand ที่ค่าประมาณ v_s 1415 และ v_{as} ประมาณ 1560 เป็นลักษณะของ bridged acetate ligand ที่ v_s ประมาณ 1415 และ v_{as} ประมาณ 1560 เป็นลักษณะของลิแกนด์แบบ bridged acetate ที่ค่า v_s < 1415 และ v_{as} > 1560 เป็นลักษณะของลิแกนด์แบบ bridged acetate ที่ค่า v_s < 1415 และ v_{as} > 1560 เป็นลักษณะของ monodentate acetate ligand ดังแสดงในกราฟเปรีบบเทียบกับรูปแบบการกระเจิงแบบรามานของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

นอกจากนั้นแล้วพีคสัญญาณที่ 2940, และ 3037 cm⁻¹ ซึ่งมีลักษณะสัญญาณที่ชัดและพีคแหลม เป็นของโหมดการสั่นแบบสมาตรและไม่สมมาตรของพันธะขอบ C–H stretching ที่อยู่ในหมู่เมทิล ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ทำการวิเคราะห์ผลของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่เตรียมได้ ที่สัดส่วนของคอปเปอร์ต่อซิงค์ ต่างๆด้วยด้วยเทคนิคการแปลงฟูเรียร์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ซึ่งจะให้ข้อมูลของหมู่ CH₃COO หมู่ OH ของสารประกอบเกลือที่เตรียม และลักษณะการดูดซับไอน้ำที่ผิวของอนุภาค



ภาพที่ 4.29 กราฟแสดงสัญญาณการแปลงฟูเรียร์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น เกลืออะซีเตทที่สังเคราะห์ได้และสารมาตรฐานซิงค์อะซีเตท คอปเปอร์อะซีเตทแลปเกรด



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

กำหนดให้ ZnAC คือ เกลือซิงค์อะซะเตทที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่สัดส่วนซิงค์ร้อย เปอร์เซ็นต์ 01CZOAC 1CZOAC 10CZOAC และ 50CZOAC คือเกลือซิงค์คอปเปอร์อะซะเตทที่ สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่สัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์ร้อยละ 0.1 1.0 10 และ 50 ตามลำดับ สัญญาณค่าการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1,235 คือโหมดการสั่น C-O stretch 1,078 คือโหมดการ สั่น CH₃ asymmetric bend 1,050 คือโหมดการสั่นแบบ stretching ของหมู่ C-O-C 846 คือ โหมดการสั่นของโครงสร้างของ C-C 820 คือโหมดการสั่น stretching ของหมู่ C-C และโหมดการสั่น ของ CH₂ ที่เลขคลื่น 809 ทั้งหมดเป็นลักษณะของกรดโพรพิโอนิกโดยเป็นรูปแบบของอะซีติก โดยที่ เลขคลื่นช่วง 620 คือโหมดของ acetate anion twisting 690 คือโหมดของ acetate anion scissoring ที่ประมาณ 1,032 – 4 และ 1,051 เป็นโหมดการสั่นของ C-CH₃ framework [100-105]



ที่เลขคลื่น 1,550 เป็นการดูดกลืนของ COO โหมดการสั่น antisymmetric เลขคลื่น 1,390 คือการดูดกลืนของ COO โหมดการสั่น symmetric stretching โดยแรงพันธะของหมู่ carboxyl ใน เกลือโลหะโดยทั่วไปจะเกิดโคออดิเนทโดยการให้แคทไอออน โหมดการสั่นของหมู่คาบอกซิลจึง สัมพันธ์กับชนิดของการเกิดโคออดิเนชัน สำหรับอะซีเตทแอนไอออนกับแคทไอออน เช่น ซิงค์ แคทไอออนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับคือ unidentate > bridging > bidentate [106-110] จากค่า การดูดกลืนโหมดการสั่น symmetric stretching ของ COO พบว่ามีสองค่าที่ชัดเจนคือ 1,390 และ 1,438 ซึ่งค่าเลขคลื่นการดูดกลืนที่ 1,390 ความแตกต่างของ COO ทั้งสองโหมดมีความ แตกต่างถึง 160 cm⁻¹ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า COO ของสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่เตรียมได้เป็น unidentate หรือ monodentate COO และแสดงพีคการดูดกลืนของ COO โหมดการสั่น
symmetric stretching ที่ 1,438 ซึ่งค่าเลขคลื่นการดูดกลืนแตกต่างจากของ COO⁻ โหมดการสั่น antisymmetric มีความแตกต่างประมาณ 112 cm⁻¹ มีความเป็นไปได้ว่าเกิดเป็นเกลืออะซีเตทแบบ bridging-type จากลักษณะพีคที่ได้จะพบว่ามีลักษระกว้างของทั้งสองโหมดการสั่นแสดงให้เห็นว่า เกลืออะซีเตทที่ได้จะมีลักษณะผสมกันทั้งโคออดิเนชันแบบ unidentate และ bridging โดยที่ซิงค์ อะซีเตท (ZnAC) จะมีสัดส่วนของทั้งสองจากพีคการดูดกลืนไกล้เคียงกันและ unidentate จะมี สัดส่วนลดลงเมื่อความเข้มข้นของคอปเปอร์เพิ่มขึ้นและลดลงน้อยที่สุดที่สัดส่วนคอปเปอร์ต่อซิงค์หนึ่ง ต่อหนึ่ง (50CZO AC) ซึ่งอาจเป็นผลจากคอปเปอร์ทำให้เกิดโคออดิเนทแบบ bridging ได้ดีกว่า หรือ ผลชองจำนวนคอปเปอร์อะซีเตทที่เกิดโคออดิเนทแบบ bridging มีสัดส่วนมากขึ้น



ภาพที่ 4.32 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตทโคออดิเนชันชนิด unidentate หรือ monodentate



ภาพที่ 4.33 แสดงโครงสร้างมาตรฐานของซิงค์อะซีเตทโคออดิเนชันแบบ bridging



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



ที่ช่วงเลขคลื่นประมาณ 3,500 ถึง 2,800 เป็นโหมดการสั่นของ O-H stretching (intermolecular hydrogen bonding) ที่อยู่ในสารตั้งต้นเกลืออะซีเตทที่สังเคราะห์ได้รวมทั้ง ความชื้นที่ดูดซับที่ผิวของอนุภาค 3,350 คือโหมดการสั่นของ O-H stretching ของน้ำ แบนที่ 2.970 ถึง 2,850 พีค 2,990 และ 2,420 คือโหมดการสั่นของ C-H stretching ของหมู่เมทิล

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่ สังเคราะห์ได้โดยทำการทดสอบเอกลักษณ์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการวิเคราห์การเลี้ยวเบนรังสี เอ็กซ์ ซึ่งแบ่งเป็นสองส่วนคือผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม และอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการ เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลของภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราดพบว่าลักษณะของอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ไม่ เกิดลักษณะของอนุภาคคอบเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกันแยกจากกัน ที่ทุกสัดส่วน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งพบว่ามีลักษณะอนุภาคที่มีลักษณะเดียวกันทั้งหมด จึงได้นำอนุภาคที่ ได้มาศึกษา local structure ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากแสงซินโครตรอน ซึ่งจะกล่าวถึงใน หัวข้อของผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมเปรียบเทียบที่สัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อ คอบเปอร์ 99 ต่อ 1 เปอร์เซ็นต์ กราฟสีแดงเส้นบน และสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอบเปอร์หนึ่ง ต่อหนึ่ง กราฟสีดำเส้นล่าง พบว่ามีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซีของซิงค์ออกไซด์และ คอบเปอร์ออกไซด์รวมกัน โดยพีคที่ตำแหน่ง 2**e** 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 ซึ่งบ่งบอกว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วมมี โครงสร้างผลึกแบบ zincite ซึ่งมีโครงสร้างลักษณะผลึกเป็น hexagonal ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [111-120]



ภาพที่ 4.36 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ที่เงื่อนไขสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอบเปอร์ หนึ่งต่อหนึ่ง กราฟสีดำเส้นล่าง เกิดพีคที่ตำแหน่ง 2**e** ประมาณ 35.7° 38.9° 49.2° 58.5° และ 62° ซึ่งเป็นพีคของระนาบคอบเปอร์ออกไซด์ -111 111 -202 202 และ -113 ตามลำดับ ซึ่ง สอดคล้องกับลักษณะรูปแบบอนุภาคที่ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จากรูปแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นคอปเปอร์และซิงค์ต่างกันจะพบว่าทำให้สัดส่วนของซิงค์ออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้ในของผสมต่างกันตามสัดส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยพิจารณา จากสัดส่วนความสูงพีคของผลึกทั้งสอง ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เช่นกัน โดยอนุภาคผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล และ คอปเปอร์นาโนไวร์ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าการเกิดซิงค์ออกไซด์ ซึ่งพิจารณาจากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และภาพถ่ายที่เงื่อนไขของสารตั้งต้นซิงค์ต่อ คอปเปอร์หนึ่งต่อหนึ่ง จะพบว่าจะมีเฉพาะคอปเปอร์ออกไซด์ในสารตัวอย่าง



ภาพที่ 4.37 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอก^ซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์ และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง โดยดูจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์พบว่าวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้จะ มีสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์และคอบเปอร์ออกไซด์แปรผันมีแนวโน้มเป็นไปตามความเข้มข้นของ สัดส่วนซิงค์และคอบเปอร์ในสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์มากขึ้น โดยพิจารณากราฟแสดงรูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากบนลงล่างจะพบว่ามีพีคของซิงค์ออกไซด์เป็นหลักและจะพบว่ามีความสูงของ พีคซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อมีสัดส่วนของสารตั้งต้นซิงค์ต่อคอบเปอร์ลดลงตามลำดับ โดยความเข้มข้น ของซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้นจากบนลงล่างคือ 99.9 : 0.1, 99 : 1, 90 : 10, และ 1 : 1 ตามลำดับ พีค ที่ตำแหน่ง 2**e** ประมาณ 31.9° 34.5° 36.5° 47.7° 56.7° 63° 66.5° 68° และ 69.2° เป็นของ ระนาบของผลึกซิงค์ออกไซด์ 100 002 101 102 110 103 200 112 และ 201ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยทั้งสองเทคนิคเป็นแบบ hexagonal zincite เหมือนกัน พีคที่ตำแหน่ง 2**e** ประมาณ 35.7° 38.9° 49.2° 58.5° และ 62° ซึ่งเป็นพีค ของระนาบคอบเปอร์ออกไซด์ -111 111 -202 202 และ -113 ตามลำดับ ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ที่แตกต่างจากลักษณะของคอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค การตกตะกอน โดยจากลักษณะรูปแบบความสูงพีคที่ได้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์มี ลักษณะโตในทุกระนาบผลึกใกล้เคียงกัน และมีขนาดผลึกเล็ก เนื่องจากพีคที่ได้มีลักษณะกว้าง ซึ่ง ขนาดและรูปร่างอนุภาครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ให้ผลสอดคล้องกับผลของภาพถ่ายด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยอนุภาคที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงทรงกลม และมีขนาดเล็ก



ภาพที่ 4.38 แสดงลักษณะโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และคอปเปอร์ออกไซด์



ภาพที่ 4.39 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม20 เท่ากับ 31 ถึง 40 องศา



ภาพที่ 4.40 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม2**0** เท่ากับ 45 ถึง 50 องศา



ภาพที่ 4.41 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วย เทคนิคการตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม2**0** เท่ากับ 55 ถึง 62

ภาพที่ 4.42 กราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการ ตกตะกอนร่วมที่สัดส่วนของสารตั้งต้นต่างๆ ในช่วงมุม2**0** เท่ากับ 62 ถึง 70 องศา

เมื่อทำการขยายเปรียบเทียบพีคในช่วงองศาต่างๆ จะพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไข คอปเปอร์หนึ่งเปอร์เซนต์พีคของระนาบของซิงค์ออกไซด์เลื่อนไปในทิศของมุมมากขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิด การเข้ามาแทนที่ของคอปเปอร์แทนซิงค์ในผลึก โดยที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นคอปเปอร์มากขึ้น พีคระนาบของซิงค์ออกไซด์กลับมาตำแหน่งเดิม ซึ่งเกิดจากการที่คอปเปอร์ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นจึง เกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ออกไซด์แยกออกมา ผลการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้พบว่าสามารถที่จะทำให้ได้ ของผสมที่มีสัดส่วนของทั้งซิงค์และคอปเปอร์ได้ตามต้องการซึ่งเป็นจุดเด่นอีกจุดหนึ่ง [121-123]

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างละเอียดของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยได้ทำการวิเคราะห์การดูดกลืนที่ระดับ พลังงานขอบ K ของซิงค์ และพลังงานบริเวณขอบ K ของคอปเปอร์ ซึ่งจะแสดงผลการวิเคราะห์ด้วย การดูดกลืนรังสีเอกซ์ออกเป็นสองส่วนคือ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (X-ray absorption near edge structure spectroscopy, XANES) K ของซิงค์ และการดูดกลืน รังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานบริเวณขอบ (XANES) K ของคอปเปอร์

การดูดกลืนรังสีเอกซ์ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนพลังงานขอบ (XANES) K ของซิงค์

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

จากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ XANES ในช่วงพลังงานขอบ K ของซิงค์ ที่สังเคราะห์ ด้วยเทคนิคโซลิดสเตทรีแอคชัน ที่เงื่อนไขต่างๆ พบว่าโครงสร้าง local structure ของซิงค์ออกไซด์ที่ ได้มีลักษณะเหมือนซิงค์ออกไซด์มาตรฐานทุกสภาวะการสังเคราะห์ โดยมีลักษณะเป็น hexagonal ZnO cluster [124-136] โดยเมื่อทำการขยายกราฟในช่วงสัญญาณของพลังงานตำแหน่งขอบการ ดูดกลืนขอบ K จาก 9656 ถึง 9675 eV พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานและความเข้มข้นของ การดูดกลืนเล็กน้อย ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการมีคอปเปอร์เจือปนอยู่ในระบบและทำให้เกิดออกซิเจน เวเคนซีในระบบ (Oxygen vacancy assisted multiferroic property) ซึ่งมีค่าแตกต่างกันในแต่ ละเงื่อนไขของการสังเคราะห์

ภาพที่ 4.45 กราฟสเปคตรัมของ Zn K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

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

ภาพที่ 4.46 กราฟการแปลง first order derivative สเปคตรัมการดูดกลืนของ Zn Kedge

จากระดับพลังงานขอบ K ของซิงค์ ของสารที่สังเคราะห์ทุกเงื่อนไขพบว่ามีค่าเท่ากันหมด และมีเค่าเท่ากันกับสารมาตรฐานซิงค์ออกไซด์ ที่ 9661 eV ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้าง local structure และมีค่าออกซิเดชันสเตทที่เหมือนกันหมด โดยมีค่าเท่ากับ 2+ ซึ่งจะเห็นได้ชัดเมื่อทำการ แปลงเป็นกราฟค่า first order derivative ซึ่งจะแสดงในตำแน่งการเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่ยอดพีค พีค หลักที่ประมาณ 9669 eV และไหล่พีคที่ 9664 eV ตามกราฟอนุพันธ์อันดับหนึ่งที่ตำแหน่ง 9667 และ 9661 eV เป็นการทรานซิชันของ Zn^{2+} dipole allowed 1*s*-4*p***π** ตามแนวแกน c-axis และ การทรานซิชันของ 1*s*-4*p***σ** in-plane ตามลำดับ [26-28]

ภาพที่ 4.47 กราฟแสดงสเปกตรัมของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่ สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐานที่ k-weights เท่ากับ 3

ภาพที่ 4.48 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

ภาพที่ 4.49 แสดงกราฟของสัญญาณ EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของความเข้มข้น คอปเปอร์ที่สัดส่วนต่างๆ

ภาพที่ 4.50 EXAFS Zn K-edge เปรียบเทียบผลของการแคลไซน์ที่สัดส่วนความเข้มข้น คอปเปอร์ต่อซิงค์ตั้งต้นหนึ่งต่อหนึ่ง

จากรูปแบบการดูดกลืนหลังขอบการดูดกลืน K-edge และรูปแบบ oscillation ของการกระเจิง ที่ทำการนอมัลไลซ์แล้วพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงรูปแบบเมื่อมีปริมาณของ คอปเปอร์ตั้งต้นเปลี่ยนไปรวมทั้งมีการลดลงของสัญญาณในช่วง long-range order ซึ่งเป็น หลักฐานแสดงให้เห็นว่าเกิดการเจือแบบแทนที่ของอะตอมคอปเปอร์ในตำแหน่งของอะตอม ซิงค์ในแลททิช

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 ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่ สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ที่สัดส่วนต่างๆ กันที่อุณหภูมิการแคล ไซน์ 400 องศาเซลเซียส เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน

จากกราฟกราฟแสดงการแปลงสัญญาณการดูดกลื่นรังสีเอกซ์ให้อยู่ในปริภูมิ เรียวสเปส ของ ้อะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ที่สัดส่วนต่างๆ กันที่ อุณหภูมิการแคลไซน์ 400 องศาสเซลเซียส และ เทียบกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน พบว่า ลักษณะ ้ความเป็นผลึกและระยะระหว่างอะตอมกลางของสารที่สังเคราะห์ได้ที่สภาวะต่างๆ มีลักษณะตรงกัน กับซิงค์ออกไซด์มาตรฐาน โดยเมื่อพิจารณากราฟแสดงสเปกตรัมของสัญญาณ EXAFS จะพบว่าเป็น เฟสเดียวกัน โดยมีระยะ NN ของ Zn-O ประมาณ 1.9 Å และมีระยะห่างของ Zn ประมาณ 3.4 Å แต่จากลักษณะระยะระหว่างอะตอมและโครงสร้างผลึกของของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ ้ออกไซด์ที่ทำการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 ต่อ 1 มีความเป็นผลึกที่สูงกว่าชัดเจน และมีการจัดเรียงระยะระหว่างอะตอมใหม่ โดยที่ระยะหลัก เช่น ที่ NN ระยะของ Zn – O มีค่า มากกว่าซิงค์ออกไซด์ และมีค่าระยะห่างของ NNN น้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ เล็กน้อย ซึ่งเป็นการยืนยัน ้ได้ว่ามีคอปเปอร์เข้าไปอยู่ในระบบผลึกของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบน ้รังสีเอกซ์ ไม่สามารถระบุได้เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็กและมีขนาดผลึกที่เล็กรวมทั้งมีขนาด d spacing ที่ต่างกันไม่มาก เมื่อพิจารณาร่วมกับเฟสของสเปกตรัมสัญญาณ EXAFS แสดงให้เห็นว่ายังมี รูปแบบของผลึกซิงค์ออกไซด์โดยที่มีคอปเปอร์เข้ามาแทนที่ซิงค์ จากผลที่ได้เมื่อพิจารณาร่วมกับ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็นว่าวัสดุของผสมที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคนี้มี การผสมของเฟสในระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้สามารถเกิดการเชื่อมเฟสหรือเกิดรอยต่อเฟสได้ง่ายเมื่อ ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเพียง 400 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4.55 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณ EXAFS ของอะตอมซิงค์ในสารตัวอย่างที่ สังเคราะห์ขึ้นที่เงื่อนไขความเข้มเข้นของซิงค์และคอปเปอร์ 1 ต่อ 1 (a) และ 100 ต่อ 1 (b) โดยเปรียบเทียบผลชองการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

2 O.1	1.97240
2 0.2	1.99306
1 Zn.1	3.20770
1 Zn.1	3.20773
1 Zn.1	3.20773

ภาพที่ 4.56 แสดงลักษณะโครงสร้างมาตรฐานของผลึกซิงค์ออกไซด์แบบ zincite และระยะ ระหว่างอะตอมกลางซิงค์กับอะตอมไกล้เคียง

เมื่อแสดงการแปลงสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ให้อยู่ในปริฏมิเรียวสเปส ของอะตอมซิงค์ ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นที่เงื่อนไขความเข้มเข้นของซิงค์และคอปเปอร์ตั้งต้น 1 ต่อ 1 เปรียบเทียบผลเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาสเซลเซียส กราฟสีน้ำเงินคือ ซิงค์ออกไซด์ มาตรฐาน สีแดงคือสารตัวอย่างที่แคลไซน์ และสีเขียวคือสารตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการแคลไซน์ พบว่า เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาสเซลเซียส ยังทำให้เกิดการจัดเรียงผลึกของอะตอมมีค่า ความเป็นผลึกไกล้เคียงกับซิงค์ออกไซด์มาตรฐานมากขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงจำนวนอะตอมรอบข้าง และพบว่าข้อมูลที่ได้แสดงพืคที่ไหล่ของพีคอะตอมออกซิเจนข้างเคียงอะตอมแรก ที่ระยะสั้นกว่า ้ชัดเจนขึ้น ซึ่งอะตอมของซิงค์จะมีพันธะโคออดิเนทกับออกซิเจนรอบข้างสี่อะตอม โดยมีระยะเท่ากับ 1.95 และ 1.98 A ซึ่งมีค่าไกล้เคียงกันมาก (และไกล้เคียงกับ CuO ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.95 และ 1.96 A ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้พีคการแปลงฟูเรียของอะตอมข้างเคียงอะตอมแรกมีลักษณะและค่าไกล้เคียงกัน ดังแสดงกราฟการแปลงฟูเรียของคอปเปอร์แคเอจในหัวข้อถัดไป) ค่า NN หรือระยะอะตอมซิงค์ถัดไป เกิดจากซิงค์ 12 อะตอม ซึ่งมีระยะของซิงค์ 6 อะตอมคือ 3.21 และอีกหกอะตอมเท่ากับ 3.25 Å ซึ่ง เป็นของพีคที่มียอดอยู่ที่ประมาณ 2.8 ถึง 2.9 Å สำหรับความเป็นผลึกที่น้อยกว่าของอนุภาคที่เงื่อนไข ้อื่น เป็นผลมาจากความเป็นอสัญฐานที่ชั้นของผิวอนุภาค ซึ่งเมื่อมีสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อมวลสูงจึง ้แสดงความเป็นอสัญฐานออกมาได้สูง ดังแสดงในสัดส่วนความสูงของพีคเทียบกันซิงค์ออกไซด์ มาตรฐาน โดยที่อนุภาคของผสมนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่สัดส่วนสารตั้งต้นอื่น พบว่ามีการเปลี่ยแปลง เพียงเล็กน้อย โดยได้แสดงรายละเอียดของกราฟที่ได้ รวมทั้งแสดงกราฟของเรียวพาทในแต่ละ ตัวอย่างในภาคผนวก

ผลการศึกษา Cu K-edge XAS

จากกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ใสช่วง XANES ของคอปเปอร์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 8979 eV ซึ่งสามารถหาค่าได้ชัดเจนจากยอดพีคที่ทำการแปลงอนุพันธ์อันดับหนึ่งแล้ว โดยจากกราฟได้ทำการ แสดงกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ Cu K-edge XAS ของตัวอย่าง คอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน และ ของคอปเปอร์โลหะ (เลขออกซิเดชัน 0) และจากกราฟที่พลอทรวมกันแสดงระดับพลังงาน K-egde จากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น 1s ไปชั้น 4d และ 4p transition ซึ่งพลว่ามีค่า เท่ากันทั้งหมด (แสดงที่พีคที่สองในกราฟแปลงอนุพันธ์อันดับแรก) แสดงให้เห็นว่าเลขออกซิเดชันของ คอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ ได้ทุกตัวอย่างมีค่าเท่ากับเลขออกซิเดชันของคอปเปอร์ออกไซด์ มาตรฐาน คือมีค่าเท่ากับ 2+ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มี รูปแบบเป็นของ CuO [122,137-145] และผลของ Zn K-edge ซึ่งพบว่าเกิดการเจือแบบแทนที่กัน

ภาพที่ 4.57 กราฟสเปคตรัมของ Cu K-edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

ภาพที่ 4.58 แสดงแผลภาพแสดงการจัดเรียงระดับพลังงานของคอปเปอร์ออกไซด์โคเวเลนซ์ ซึ่งมีการแยกระดับพลังงานตามโครงสร้างของลิแกนด์ ตามผลของ crystal field หรือตาม ทฤษฎี ลิแกนฟิล์ด

ภาพที่ 4.59 กราฟสเปคตรัมของ Cu K edge XAS ที่ผ่านการทำ Normalization แล้ว

พรีเอจของคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐานและคอปเปอร์ในสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด จากการ เปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น 1s ไปชั้น 3d (พีคแรกในกราฟแปลงอนุพันธ์อันดับแรก) จากหลักฐานของคอปเปอร์พรีเอจ พลังงานเอจ ทำให้ทราบแน่ชัดได้ว่า เกิดการแทนที่ของคอปเปอร์ เฉพาะที่เป็นสองบวกเท่านั้น และไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างระบบ ZnO wurtzite structure และไม่พบสัญญาณของการเกิดเฟสเจือปนอื่น เช่น Cu และ Cu₂O

ภาพที่ 4.60 กราฟการแปลง first order derivative สเปคตรัมการดูดกลืนของ Cu K-

edge XAS

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

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

มาตรฐาน

ภาพที่ 4.63 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ Cu K-edge EXAFS ของ อะตอมคอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น เทียบกับคอปเปอร์อกไซด์มาตรฐาน

จากกราฟการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS Cu K-edge ของของผสม คอปเปอร์ออกไซด์รวมทุกสภาวะที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับโลหะคอปเปอร์ พบว่าระยะระหว่าง อะตอมกลางกับออกซิเจนมีค่าไกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 1.9 Å และแตกต่างจากระยะ Cu-Cu

ของโลหะคอปเปอร์ โดยค่าระยะห่างโดยทั่วไประหว่างอะตอมกลางคอปเปอร์กับออกซิเจนข้างเคียงมี ้ค่าเท่ากับ 1.95 และ 1.96 Å ไกล้เคียงกับซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาที่ได้เกิดเป็น และสอดคล้องกับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ คอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งพบรปแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์และไม่พบรูปแบบของโลหะคอปเปอร์ สำหรับระยะ NN จะมีความซับซ้อนมากกว่าซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากมีระยะระหว่างอะตอมหลายแบบที่อยู่ไกล้เคียงกัน ช่วงจาก 2.1 Å ถึง 3.8 Å คือ ระยะ Cu-O ของออกซิเจนสองอะตอม 2.78 Å ระยะของ Cu-Cu ของ คอปเปอร์รอบข้างสี่อะตอมที่ 2.90 Å และเปอร์รอบข้างอีกสี่อะตอมมีค่า 3.08 Å และเปอร์รอบข้าง อีกสองอะตอมมีค่า 3.17 A ซึ่งมีค่าไกล้เคียงกันจึงทำให้พีค NN ที่ได้มีลักษณะซ้อนทับกัน และ ซ้อนทับกับความยาวของ Zn-Cu เนื่องจากการที่ซิงค์และคอปเปอร์มีเลขอะตอมไกล้เคียงกันขนาด อะตอมไกล้เคียงกัน ความเป็นอสัญฐานที่สูงเนื่องจากมีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคที่เล็กมากทำให้ เกิดพีคของสัญญานจากระยะไกล้เคียงที่ซับซ้อนขึ้น จึงทำให้เป็นการยากที่จะระบุระยะของ Zn-Cu เพื่อบอกถึงการเข้าไปแทนที่ซิงค์ในผลึกได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่โครงสร้างผลึกที่ระยะห่าง จากอะตอมกลางกับออกซิเจนแสดงให้เห็นว่ามีระยะที่เปลี่ยนไปเล็กน้อยในเงื่อนไขของการสังเคราะห์ ความเข้มข้นซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้นหนึ่งต่อหนึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ โครงสร้างผลึกที่ระยะไกลที่ระยะมากกว่า 4.5 Å พบว่ามีรยะยะที่ไกล้เคียงกัน และที่ระยะมากกว่า 6 ้ A มีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งทั้งหมดเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงรอบอะตอมกลาง ้ของซิงค์ เป็นการยืนยันการเกิดการแทนที่ซิงค์ในผลึกของคอปเปอร์ และมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น

ภาพที่ 4.64 กราฟแสดงการแปลงฟูเรียร์สัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ EXAFS ของอะตอมกลาง คอปเปอร์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น

พิจารณาที่สัดส่วนของคอปเปอร์ตั้งต้นต่อซิงค์และผลของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศา เซลเซียส พบว่าแนวโน้มความเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์จะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของคอปเปอร์ ตั้งต้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากขนาดผลึกซึ่งจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีคอปเปอร์ตั้งต้นเพิ่มขึ้น สอดคล้อง กับผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระยะห่างระหว่างอะตอมกลางกับอะตอมรอบข้าง และมีความ เป็นผลึกเพิ่มขึ้นในแต่ละสัดส่วนความเข้มข้นของคอปเปอร์ตั้งต้น

สมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียทั้งสองชนิดของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และนา โนคอปเปอร์ออกไซด์

ทำการเปรียบเทียบสมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของวัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์และ นาโนคอปเปอร์ออกไซด์โดยเปรียบเทียบผลของสัดส่วนของซิงค์และคอปเปอร์ในวัสดุของผสมที่ได้ จากการสังเคราะห์แต่ละเทคนิค และทำการเปรียบเทียบตามลักษณะอนุภาค เพื่อแสดงความสัมพันธ์ ของทั้งสองปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยเชื้อแบคที่เรียที่ใช้ทดสอบได้แก่ *Stephylococcus aureus (S. aureus)* เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมบวก และ *Escherichia coli* (*E. coli*) เป็นตัวแทนเชื้อก่อโรคแกรมลบ โดยทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อทั้งสอง จากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ clear zone เนื่องจากอนุภาคของผสมที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่ แตกต่างกันหลายด้าน ผลการยับยั้งเชื้อทั้งสองจึงได้แบ่งตามปัจจัยต่างๆ คือ ลักษณะอนุภาค รูปร่าง ผลึก และสัดส่วนของซิงค์และคอปเปอร์

	CuO	Zn:Cu 90:10	Zn:Cu 90:10
E. coli	1.73	0	0
S. aureus	1.2 2	1.21	0

ภาพที่ 4.65 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะรูปร่างของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากเทคนิคการตกตะกอนร่วม

เปรียบเทียบผลตามลักษณะรูปร่างอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ ต่อผลการยับยั้งเชื้อจากมากไป น้อยลักษณะที่เส้นคอปเปอร์นาโนไวร์เกาะกันหลวมๆ มีลักษระอนุภาคเริ่มแรก (primary particle) เป็นเส้นนาโนไวร์ที่ชัดเจน จะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้มาก เมื่ออนุภาคเกาะมีลักษณะเกาะกันแน่น มากขึ้นจนห่อหุ่มเป็นทรงกลมจะมีฤทธิ์ยับยั้งเขื้อได้น้อยลง จนกระทั่งมีลักษณะเป็นคล้ายทรงกลม หลอมรวมติดกันไม่พบว่ามีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองที่ปริมาณสารเท่ากัน อย่างไรก็ตาม สัดส่วนของซิงค์ ออกไซด์และลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่แวดล้อมอยู่มีความแตกต่างกัน

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

ภาพที่ 4.66 แสดงเปรียบเทียบผลของสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของซิงค์และคอบเปอร์ตั้งต้นและขนาดของ clear zone ซึ่งที่สัดส่วนคอปเปอร์มากจะมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้มากกว่า

	CuO	ZnO-CuO 90 : 10	ZnO-CuO 99 : 1		
E. coli	0	0	0		
S. aureus	1.21	0	0		

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

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

ภาพที่ 4.68 แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จาก

เทคนิคการตกตะกอนร่วม

แสดงขนาดของ clear zone ตามลักษณะอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากเทคนิคการ ตกตะกอนร่วม พบว่าซิงค์ในซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะ 2 มิติ หรือเป็นแผ่นจะมีสมบัติในการยับยั้งเชื้อ ได้มากกว่าทั้ง *E. coli* และ *S. aureus* แต่ออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ *E. coli* ได้มากและชัดเจนกว่า เมื่อ ผลึกซิงค์ออกไซด์โตขึ้นในระนาบ 001 ซึ่งทำให้มีลักษณะเป็นแผ่น Hexagonal จะมีฤทธิ์ยังยั้งเชื้อได้ น้อยลง และเมื่อแผ่นหนาขึ้นจะไม่แสดงสมบัติยับยั้งเชื้อที่ปริมาณสารเท่ากัน อย่างไรก็ตามปริมาณ และรูปร่างอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ในแต่ละตัวอย่างไม่เท่ากัน และขวาสุดแสดงลักษณะของเข็ม นาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีส่วนผสมของคอปเปอร์ออกไซด์ไม่แสดงสมบัติยับยั้งเชื้อทั่งสอง

ตารางที่ 4.10 ภาพถ่ายแสดงเปรียบเทียบผลรัสมีการยับยั้งเชื้อตามรูปร่างอนุภาค และ สัดส่วนซิงค์ต่อคอปเปอร์ตั้งต้น

		E. coli	S. aureus	
CuO		1.73	1.22	ad, 26
CuO	S		1.21	E. coli Estatos
CuO			1.74	E.coli Edirag
CuO-		1.28		E.coli 26/7)33 5.404005 3411
ZnO	1 and			40 4.1 KD 12
CuO-		1.39	1.00	E. O'li 22/3/39 Saureus 26/16
ZnO				12.4 Mg 19.4 Ug 2
CuO-				Electi selalag Saures sell
ZnO				2-3 - 5-3 X0 1@

CuO- ZnO				LEADER BALLING		
CuO- ZnO		น้อย มาก	1.25	E. 01/1 22/1/133 Saureus Adilas 15.0 19.0 19.0 19.0		
ZnO		น้อย มาก	1.34	E. orl; estimation of the second seco		
ZnO				E. coli 20/1/29 18.4 10.8 10.1 10.8		
ZnO เกรดการค้า เกรดอัลตร้าไฟน์ เกรดนาโน และ CuO เกรดการค้า ไม่ยับยั้งที่ปริมาณเดียวกัน						

แสดงขนาดของรัศมีการยับยั้งเชื้อตามลักษณะรูปร่างของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จาก เทคนิคการตกตะกอนร่วม ความสามารถยับยั้งเชื้อ *S. aureus* ได้ดีจากบนลงล่างโดยเมื่อพิจารณา เปรียบเทียบรูปร่างอนุภาคสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของอนุภาค โดยผลของการยับยั้งมากจากบนลงล่าง สอดคล้องกับลักษณะผิวของอนุภาค CuO ที่มีลักษณะเปิดปลายเส้น CuO นาโนไวร์ออกมาที่ผิว อนุภาคจากมากไปน้อย

ตารางที่ 4.11 ผลรัสมีการยับยั้งเชื้อของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค โซลิดเสตทรีแอคชัน

 ลักษณะโซน
 CuO
 CuO
 90:10
 99:1
 99:1
 99:1

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

 ลักษณะ
 อนุภาค
 มีมาย
 Image: Section of the sectio

ตารางที่ 4.12 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ *E. coli* จากมากไปน้อย ของอนุภาคที่ สังเคราะห์ได้ทั้งหมด

ตารางที่ 4.13 เรียงลำดับของ clear zone ของเชื้อ *S. aureus* จากมากไปน้อย ของ อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมด

ลักษณะ		5. qu	5.90	00. N	s, oureus		S AUTEUS BARTIS	Learners day
โซน	-0			** <u>0</u>		11 D.	11 W	
Zn : Cu	100 : 100	100 : 100	100 : 100	99 : 1	90 : 10	99 : 1	90 : 10	90 : 10
	CuO	CuO	CuO					
ลักษณะ		20						
อนุภาค		600		Cital.				

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล

การสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย เทคนิคสเปรย์ไพโรไลซีส ผลที่ได้พบว่าเงื่อนไขที่ทำให้เกิดการสเปรย์ที่เหมาะสมมีอัตราการไหลของ ก๊าซสูงมากซึ่งทำให้อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านรีแอคเตอร์ในเวลารวดเร็วและไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ สมบูรณ์ โดยเมื่อปรับสภาวะอุณหภูมิถึง 1,300 องศาเซลเซียส จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้บางส่วน ซึ่ง ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ได้ในปริมาณเล็กน้อย การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จึงยังไม่เหมาะสมที่ จะนำไปใช้ในการสังเคราะห์ในเชิงปริมาณ

การสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย เทคนิคการตกตะกอนร่วม โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยของการเติมไอออนจากเกลืออินออแกนิค และสภาพขั้วของตัวทำละลายโดยใช้เอทานอลร่วมกับน้ำที่ความเข้มข้นต่างกัน ผลที่ได้พบว่า สามารถ ทำการสังเคราะห์วัสดุของผสมอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ได้ด้วยเทคนิค การตกตะกอนร่วม ของผสมที่ได้มีลักษณะการกระจายของอนุภาคทั้งสองที่ผสมกันอย่างสม่ำเสมอ โดยคอปเปอร์จะสามารถเกิดปฏิกิริยาตกตะกอนเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ จึงทำให้ ไอออนคอปเปอร์เกิดปฏิกิริยาก่อนและจากภาพถ่ายพบว่ามีสัดส่วนของอนุภาคคอปเปอร์ออกไซด์ มากกว่าซิงค์ออกไซด์ ลักษณะของอนุภาคที่ได้สามารถสังเคราะห์ได้หลายแบบเช่น ซิงค์ออกไซด์ เฮกซะโกนอลนาโนเพลท นาโนดิส ซึ่งค์ออกไซด์รอด คอปเปอร์ออกไซด์นาโนไวร์ เป็นต้น สามารถ ้ควบคุมลักษณระรูปร่างของอนุภาคได้ด้วยการความคุมชนิด ความเข้มข้น ของไอออนต่างๆ ที่มีใน ระบบ สมบัติการยับยั้งเชื้อโรค พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้สามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสอง ชนิดได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์เกรดการค้าในอุตสาหกรรม รวมทั้งซิงค์ออกไซด์เกรดนาโนในอุตสาหกรรม โดยที่อนุภาคซิงค์ออกไซด์รูปร่างเป็นแผ่นจะมีความสามารถยับยั้งเชื้อ S. aureus ได้มากกว่าลักษณะ แท่ง อนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์และอนุภาคคอปเปอร์นาโนไวร์ที่มีการเกาะกลุ่มในลักษณะหลวมๆจะ ้ออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองได้ดีที่สุด และออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อทั้งสองชนิดได้ดีกว่าซิงค์ออกไซด์ สัดส่วน ซิงค์ต่อคอปเปอร์ที่สัดส่วนที่มีคอปเปอร์ออกไซด์มากจะสามารถยับยั้งเชื้อได้มากกว่า โดยที่ขึ้นอยู่กับ ลักษณะของอนุภาคซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีรูปร่างอนุภาคที่สามารถยับยั้งเชื้อได้ดีด้วย การสังเคราะห์วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยา ที่สถานะของแข็งที่ปรับปรุงขึ้นในงานวิจัยนี้ พบว่าสามารถทำการควบคุมสัดส่วนของซิงค์ออกไซด์ต่อ ้คอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีกว่าเทคนิคทางสารละลายหรือเทคนิคการตกตะกอนร่วม อนุภาคที่ได้มี

ลักษณะการผสมเฟสที่ดีกว่า โดยพบว่าผลจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่ามีการ ผสมของทั้งสองเฟสในระดับนาโนเมตร อนุภาคที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วงต่ำกว่า 50 นาโนแมตร และมี ความสม่ำเสมอสูง นอกจากนั้นแล้วยังพบว่ามีการเจือของคอปเปอร์ในซิงค์ออกไซด์โดยการเข้าไป แทนที่ซิงค์ในผลึก ผลการศึกษาการยังยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* พบว่าเมื่อสัดส่วนของ คอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะสามารถยับยั้งเชื้อได้มากขึ้น โดยที่สัดส่วนคอปเปอร์ 10 เปอร์เซ็นต์ จะสามารถออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อได้ดีที่สุด

วัสดุของผสมนาโนซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้เป็นเทคนิค ที่สามารถพัฒนาได้ง่ายไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ สามารถผลิตในเชิงปริมาณได้ง่าย รวมทั้งสามารถ ออกฤทธิ์ยับยั้งเชื้อ E. coli และ S. aureus ได้สูงกว่าซิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์เกรดต่างๆ ในท้องตลาด จึงมีความเหมาะสมต่อการนำไปเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตวัสดุยับยั้งเชื้อก่อโรค

ข้อเสนอแนะ

 เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ผลของที่เกิดจากปัจจัยในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จึงทำให้ เกิดผลการสังเคราะห์ใหม่ที่แตกต่างกันจำนวนมากที่มีผลต่อคุณสมบัติต่างๆที่แตกต่างกันไป จึงควร ทำการศึกษาแต่ละปัจจัยให้ละเอียดเพิ่มเติมต่อไป รวมทั้งคุณสมบัติในการนำไปประยุกต์ใช้งานใน ด้านอื่นที่เหมาะสม

 ควรทำการศึกษาปัจจัยที่สำคัญอื่นๆที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ทั้งสองเทคนิคต่อไป เนื่องจากลักษณะการเกิดปฏิกิริยามีผลโดยตรงกับปัจจัยทางอุณหพลศาสตร์ด้วยเช่นกัน

3. เนื่องจากกลไกการยับยั้งเชื้อของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ และของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ ออกไซด์มีสองแบบ คือ การยับยั้งเชื้อโดยตรงโดยการที่เชื้อสัมผัสกับอนุภาค และการยับยั้งเชื้อโดย การเกิดกลไกทางการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้นเวเลนซ์ไปยังชั้นนำไฟฟ้า ทำ ให้เกิดเป็นคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์ ซึ่งคู่อิเล็กตรอนโฮลแพร์สามารถทำลายผนังเซลล์ของจุลินทรีย์ได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (Reactive Oxygen Species, ROS) เช่น •OH, •O²⁻, และ H₂O₂ เป็นต้น ที่มีความว่องไวและสามารถทำลายเชื้อได้ ซึ่งสามารถแพร่ ออกไปจากวัสดุซิงค์ออกไซด์หรือของผสมซิงค์ออกไซด์คอปเปอร์ออกไซด์สู่เชื้อได้ง่าย ทั้งในอากาศ และในน้ำ โดยการทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* ในงานวิจัยนี้ เป็น การทดสอบเบื้องต้นด้วยการวัดค่าเคลียร์โซน ซึ่งเป็นการยับยั้งเชื้อด้วยกลไกที่สารสัมผัสกับเชื้อเพียง กลไกเดียว ในการออกฤทธิ์ในสภาพแวดล้อมจริงอาจจะเกิดทั้งสองกลไก ซึ่งจะทำให้มีประสิทธิภาพ เสริมกัน จึงควรทำการศึกษาประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อด้วยเทคนิคอื่นๆเพิ่มเติมอีกต่อไป ในกรณี

ของผสมการเร่งปฏิกิริยาทางแสงอาจจะเกิดได้ง่ายขึ้นเนื่องจากสามารถเกิดการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตา มองเห็นหรือช่วงวิสิเบิล รวมทั้งเกิดกลไกอื่นๆที่ช่วยในการแยกประจุยับยั้งการเกิดการรวมตัวของคู่ อิเล็กตรอนโฮลแพร์ได้ ซึ่งช่วยให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

4. ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ E. coli และ S. aureus ของอนุภาคของ ผสมชิงค์ออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ มีหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างผลึก ระนาบผลึกที่ผิวที่สามารถ เกิดปฏิกิริยาได้ดี เฟสของสารที่ผิวอนุภาค โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิคที่พื้นผิวอนุภาค รูปร่างลักษณะ อนุภาค โครงสร้างทางจุลภาค ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค ลักษณะการผสมเฟส สัดส่วนของอนุภาค แต่ละชนิดที่เกิดขึ้น เป็นต้น และอนุภาคที่สามารถสังเคราะห์ได้มีหลายลักษณะตามปัจจัยต่างๆ จึง ควรทำการศึกษาความสัมพันธ์ของปัจจัยต่างๆ ให้ครบถ้วนเพิ่มเติม

5. เนื่องจากความไวในการเกิดปฏิกิริยาของคอปเปอร์ไอออนและซิงค์ไอออนในสารละลาย ไปเป็นคอปเปอร์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ไม่เท่ากัน จึงควรทำการศึกษายืนยันเชิงปริมาณ องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคอื่นที่มีความละเอียดมากขึ้นเพิ่มเติม เช่น Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) และ Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) เป็นต้น

 ควรทำการวิเคราะห์เฟสและสัญฐานของอนุภาคที่ละเอียดเพื่อศึกษาลักษณะการผสมเฟส รอยต่อของพื้นที่ผิวระหว่างเฟสโดยละเอียดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเพิ่มเติม ต่อไป 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 ธันวาคม2556. 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). Metallicbased 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 lasergenerated 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(3hydroxybutyrate-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 thermophile, *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., Soleimanian-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., Soleimanian-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 Milogevid, 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 UVlight absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustionspray 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 nanocrystalline metal oxides (Co₃O₄, 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). Morphologycontrolled 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). Nanostructured 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 Karuppiah, 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 G "unter, 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). Insitu 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). Microwaveactivated 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., & Epple, 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., Ka "hler, K., Muhler, M., Gru "nert, W. (2009). Dynamical Changes in the Cu–ZnOx 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 situHERFD 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 sandgrown 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.