

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของอนุภาคสังกะสีออกไซด์

ผลการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ ด้วยเงื่อนไขต่างๆ ได้แก่ 1) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 2) เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่าง และ 3) ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของสารละลายผสม สรุปได้ดังตารางที่ 4.1 และตารางที่ ก-1 ในภาคผนวก

ตารางที่ 4.1 แสดงเฟสโครงสร้างผลึก (crystalline phase) และสัณฐานวิทยาของสังกะสีออกไซด์และสารประกอบสังกะสี (Zn compound) รวมทั้งปริมาณผลผลิต (yield) ที่เตรียมได้ โดยแปรเปลี่ยนตามเงื่อนไขของความเข้มข้นสารตั้งต้น ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{NaOH}$: 0.01M-0.5M/0.02M-1.0M) เวลาที่ใช้สังเคราะห์ (10-60 min) และความเป็นกรด-ด่างของสารละลายผสม (pH9-pH12) จากตารางพบว่า อนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์รูปทรงกลมรี (spheroidal ZnO) สามารถสังเคราะห์ได้โดยอาศัยการแผ่คลื่นอัลตราซาวด์เข้าไปในสารละลายตั้งต้นที่ความเข้มข้น 0.1M:0.2M โดยใช้เวลาดังสังเคราะห์เพียง 30 นาที ที่ pH เท่ากับ 6.5 และให้ปริมาณผลผลิตสูงถึง 3.84 กรัม อีกทั้งยังสามารถเตรียมอนุภาคไมโครสังกะสีออกไซด์รูปทรงรี (ellipsoidal ZnO), รูปร่างคล้ายกระสวย (spindle-like ZnO), รูปร่างคล้ายดาว (star-like ZnO) และรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like ZnO) รวมทั้งรูปทรงหกหน้าและหลายหน้า (Octahedral and polyhedral ZnO) ได้อีกด้วย ซึ่งให้ปริมาณผลผลิตประมาณ 2 กรัม แต่เมื่อปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเป็น 0.01M:0.02M ผลผลิตที่ได้จะมีเฟสของโซเดียมออกไซด์ในไตรต์ ($\text{Na}_2(\text{O}_{0.75}\text{N}_{0.25})$) และเฟสของสังกะสีออกไซด์ซึ่งเป็นเฟสหลัก โดยอนุภาคมีสัณฐานเป็นรูปกลมรีมีขนาดในระดับนาโนเมตร แต่ให้ปริมาณผลผลิตต่ำเพียงแค่ 0.4 กรัม สำหรับปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้นเป็น 0.5M:1.0 M ผลผลิตที่ได้จะมีเฟสของซิงก์ไฮดรอกไซด์ไนเตรตไฮเดรต ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) และเฟสของสังกะสีออกไซด์ซึ่งเป็นเฟสหลักโดยอนุภาคมีสัณฐานเป็นรูปร่างขนาดในระดับนาโนเมตร แต่ให้ปริมาณผลผลิตสูงถึง 20 กรัม การที่สังเคราะห์ได้เฟสผสมนี้เนื่องจากผลของความหนืดของสารละลาย ทำให้การส่งผ่านความเข้มข้นของพลังงานของคลื่นอัลตราซาวด์ในสารละลายไม่สม่ำเสมอและกระจายไม่ทั่วถึง

ตารางที่ 4.1 เฟสโครงสร้างผลึก (crystal phase) และสัณฐานวิทยาของสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ภายใต้การปรับเปลี่ยนเงื่อนไข

Sample	Molar concentration (M)		Sonication time (min)	pH of solution		Crystal phase	Morphology
	Zn(NO ₃) ₂	NaOH		before	after		
A1	0.01	0.05	30	7.22	7.31	ZnO/Na ₂ (O _{0.75} N _{0.25})	Nanospheroid
A2	0.05	0.1	30	6.88	6.80	ZnO	Ellipsoid
A3	0.1	0.5	30	6.50	6.93	ZnO	Nanospheroid
A4	0.5	1.0	30	6.80	6.73	ZnO/Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	Nanorod
B1	0.05	0.1	10	6.87	7.23	ZnO	Ellipsoid
B2	0.05	0.1	20	6.5	6.85	ZnO	Ellipsoid
B3	0.05	0.1	40	6.88	6.94	ZnO	Ellipsoid
B4	0.05	0.1	60	6.94	6.87	ZnO	Ellipsoid
C1	0.05	0.1	30	9.00	7.98	ZnO	Spindle-like
C2	0.05	0.1	30	10.00	9.75	ZnO	Star-like
C3	0.05	0.1	30	11.00	11.11	ZnO	Flower-like
C3	0.05	0.1	30	12.00	12.35	ZnO	Octahedron/ Polyhedron

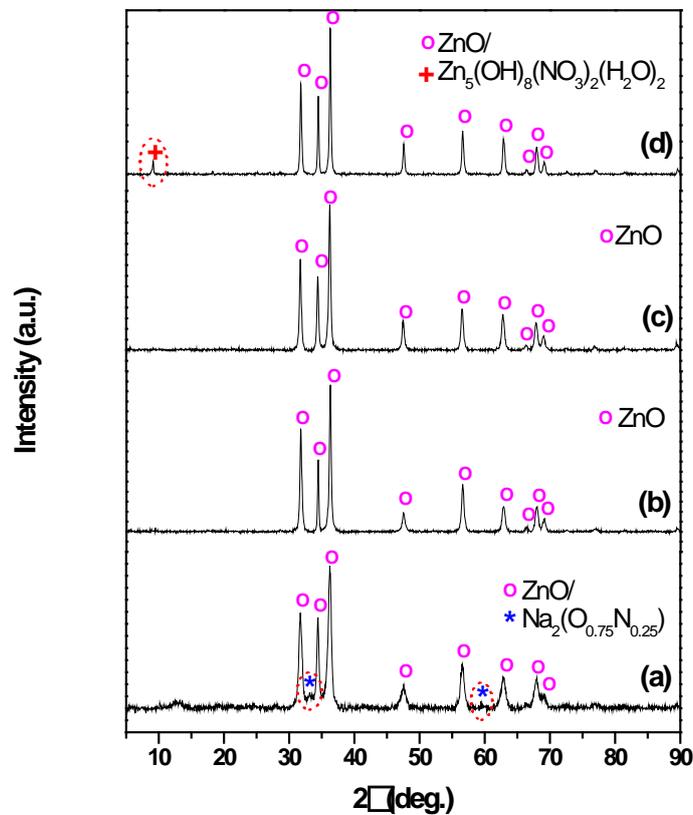
ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างภายใต้เงื่อนไขต่างๆ ดังต่อไปนี้

4.1.1 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Effect of precursor concentrations)

1) ผลการศึกษาเฟสโครงสร้างของอนุภาคสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์และเฟสผสมของสังกะสีออกไซด์ ด้วยเงื่อนไขความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในรูปที่ 4.1(a) และ 4.1(d) เป็นสเปกตรัมของสารตัวอย่าง A1 และ A3 ตามลำดับ โดยตัวอย่าง A1 เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นของซิงก์ไนเตรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนความเข้มข้นของ Zn(NO₃)₂:NaOH เท่ากับ 0.01M:0.02M ซึ่งมีเฟสของสังกะสีออกไซด์ (ZnO) (JCPDF No. 01-075-6445) กับโซเดียมออกไซด์ไนไตรต์ (Na₂(O_{0.75}N_{0.25})) (JCPDF No. 01-080-4549) และตัวอย่าง A3 เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นของซิงก์ไนเตรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนความเข้มข้น Zn(NO₃)₂:NaOH เท่ากับ 0.01M:0.02M ซึ่งมีเฟสของสังกะสีออกไซด์ (ZnO) (JCPDF No. 01-073-8765) กับซิงก์ไฮดรอกไซด์ไนเตรตไฮเดรต (Zn₅(OH)₈(NO₃)₂(H₂O)₂) (JCPDF No. 01-072-0627) เป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ ทำให้มีเฟสอื่นปรากฏเป็นพีคเล็กๆ แทรกอยู่ในสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสังกะสีออกไซด์ดังที่ทำการหมายระบุไว้ (*) และ (+) แต่สำหรับรูปที่ 4.1(b) และ 4.1(c) เป็นสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสังกะสีออกไซด์ (Zincite) ของตัวอย่าง A2 (JCPDF No. 01-078-3315) และตัวอย่าง A3 (JCPDF No. 01-078-2585) ปรากฏเพียงเฟสเดียวเท่านั้น ซึ่งจะเห็นชัดเจนว่าไม่ปรากฏพีคอื่นใดนอกเหนือจากพีคคุณลักษณะของสังกะสีออกไซด์ โดย

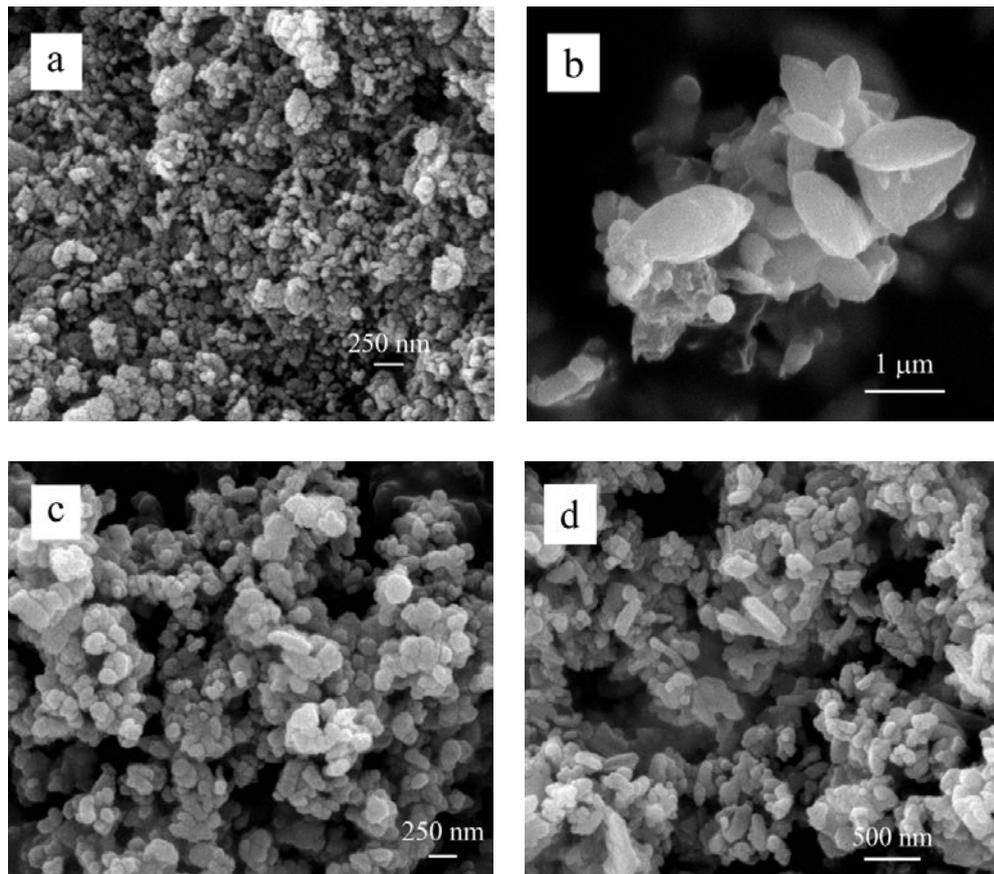
ตัวอย่าง A2 และ A3 เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้น $Zn(NO_3)_2:NaOH$ เท่ากับ 0.05M:0.1M และ 0.1M:0.2M ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) A1 (b) A2 (c) A3 และ (d) A4

2) ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคสารตัวอย่างด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

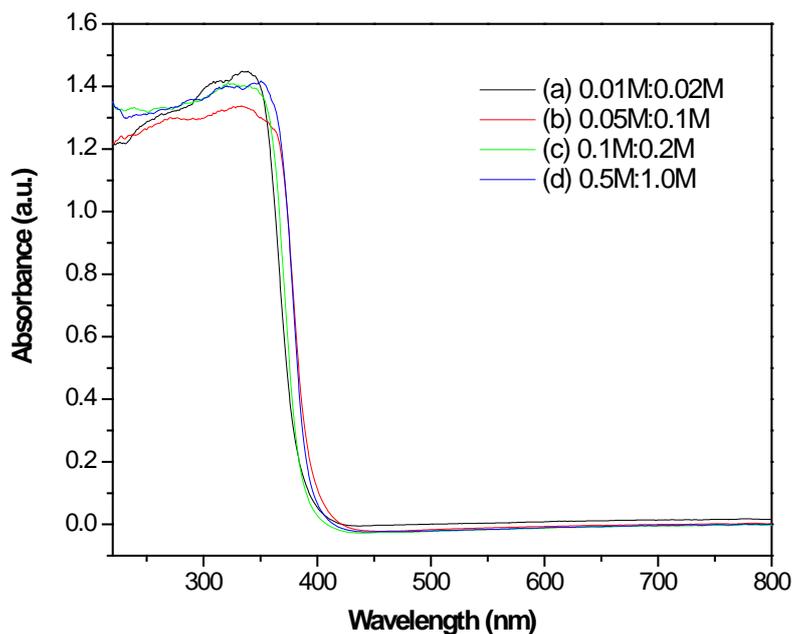
รูปที่ 4.2 แสดงภาพขยายสัณฐานด้วยเทคนิค SEM ของอนุภาคของสารตัวอย่าง A1 A2 A3 และ A4 ที่สังเคราะห์ได้จากสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2:NaOH$ เท่ากับ 0.01M:0.2M 0.05M:0.1M 0.1M:0.2M และ 0.5M:1.0M ตามลำดับ ในรูปที่ 4.2(a) อนุภาคของตัวอย่าง A1 มีสัณฐานเป็นรูปทรงกลมรี (spheroid) โดยอนุภาคมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร กล่าวคือมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50-110 nm ส่วนรูปที่ 4.2(b) อนุภาคของตัวอย่าง A2 มีสัณฐานเป็นรูปทรงรี (ellipsoid) มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมครอน อยู่ในช่วงระหว่าง 0.8-1.7 μm รูปที่ 4.2(c) อนุภาคของตัวอย่าง A3 มีสัณฐานเป็นรูปทรงกลมรี (spheroid) โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 60-230 nm และรูปที่ 4.2(d) อนุภาคของตัวอย่าง A4 มีสัณฐานเป็นแบบแท่งรูปร่างไม่สมบรูณ์ (irregular bar) โดยอนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2-0.5 μm



รูปที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง (a) A1 (b) A2 (c) A3 และ (d) A4

พิจารณาตัวอย่าง A1 และ A3 ซึ่งมีขนาดของอนุภาคน้อยกว่า 300 nm จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เมื่อนำผลการทดลองจากการศึกษาสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไปคำนวณหาขนาดของอนุภาคหรือขนาดผลึก (crystallite size) จากความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของพีคสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่มีความเข้มสูงที่สุด (FWHM) นั่นคือพีคที่ 3 ในรูปที่ 1 (a) และ 1 (c) โดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) พบว่าตัวอย่าง A1 และ A3 มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 105.5 nm และ 372.4 nm ตามลำดับ สาเหตุที่ตัวอย่าง A3 คำนวณขนาดอนุภาคได้มากกว่าการวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค SEM เนื่องจากผลจากความเคียดระดับจุลภาคและจะสังเกตเห็นว่าบางอนุภาคเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนจนมีขนาดใหญ่กว่า 300 nm แต่ขนาดอนุภาคที่คำนวณได้ถือว่าเป็นค่าที่ใกล้เคียงและอยู่ในอันดับแห่งความสำคัญ (order of magnitude) เดียวกัน

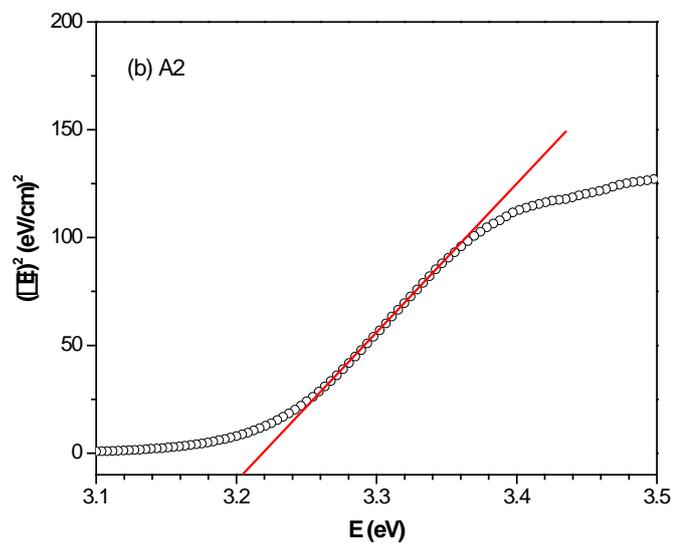
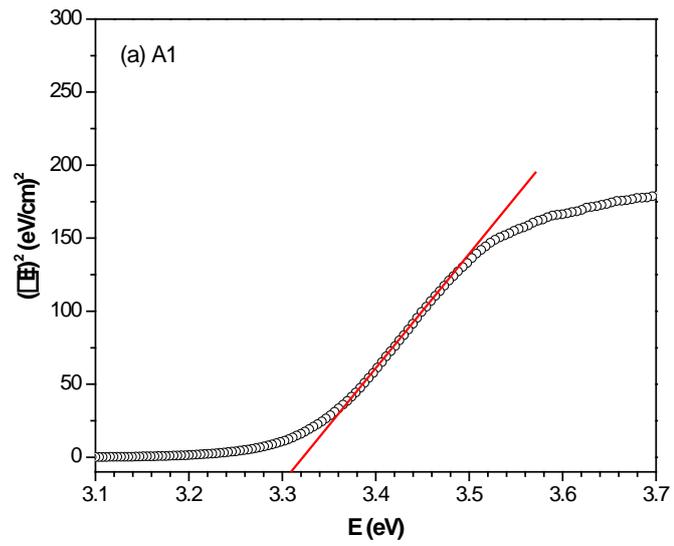
3) ผลการศึกษาการดูดกลืนรังสียูวี (UV absorption spectroscopy)

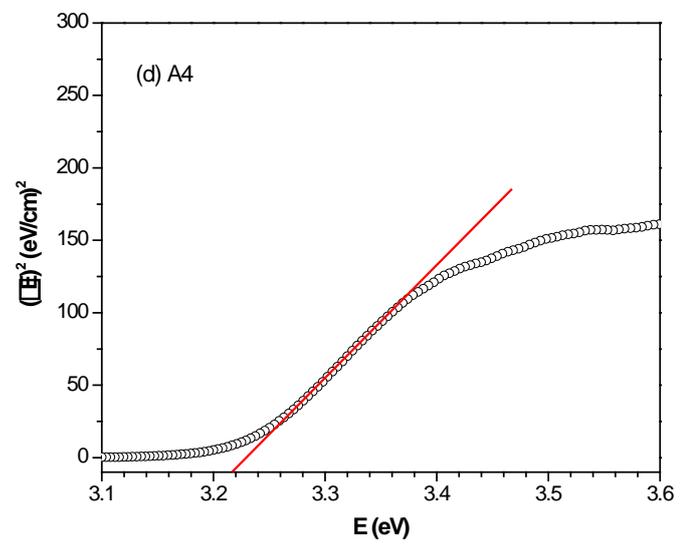
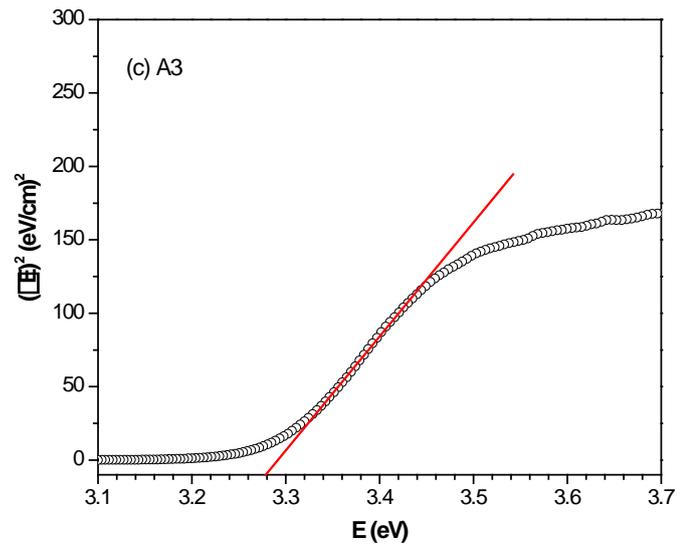


รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของตัวอย่าง (a) A1 (b) A2 (c) A3 และ (d) A4

รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีของตัวอย่าง A1 A2 A3 และ A4 พบว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงการดูดกลืนในย่านรังสียูวี (ความยาวคลื่นในช่วง 200-400 nm) แต่ไม่ดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm) จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของทั้ง 4 ตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง A1 ที่เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2:NaOH$ เท่ากับ 0.01M:0.2M แสดงสภาพการดูดกลืนสูงสุด แต่ตัวอย่าง A2 ที่เตรียมได้จากสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2:NaOH$ เท่ากับ 0.05M:0.1M แสดงสภาพการดูดกลืนต่ำสุด

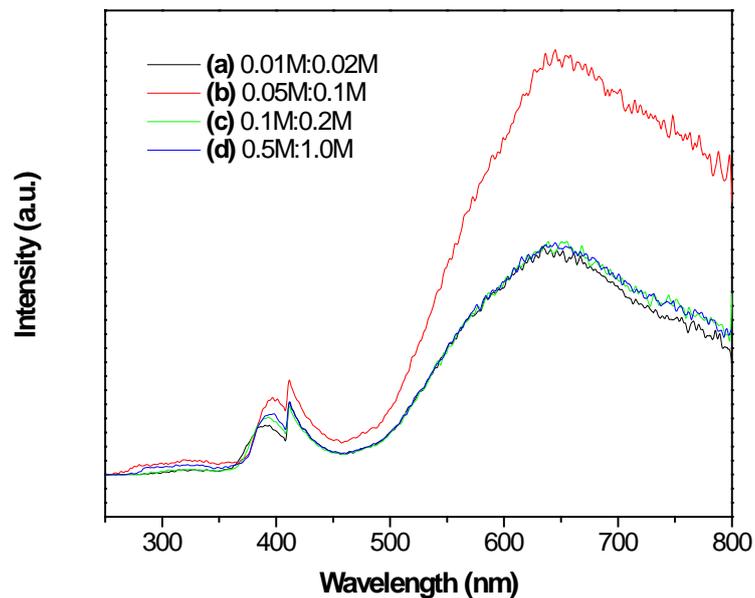
เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคของ ZnO ในรูปที่ 4.2 พบว่าสภาพการดูดกลืนรังสียูวีแปรผกผันกับขนาดของอนุภาค กล่าวคือ ยิ่งอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กมากๆ (ในระดับนาโนเมตร) การดูดกลืนรังสียูวีจะยิ่งสูงขึ้นตามไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากช่องว่างพลังงาน (band gap, E_g) ที่กว้างขึ้นนั่นเอง เมื่อพิจารณาจากการแปรค่ากราฟในรูปที่ 3 พบว่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ของตัวอย่าง A1, A2, A3 และ A4 มีค่าเท่ากับ 3.31 eV, 3.20 eV, 3.28 eV และ 3.22 eV ตามลำดับ การหาค่า E_g แสดงดังรูปที่ 4.4 (a)-(d)





รูปที่ 4.4 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนของตัวอย่าง (a) A1 (b) A2 (c) A3 และ (d) A4

4) ผลการศึกษาการเปล่งรังสีด้วยเทคนิคการเรืองแสง (Photoluminescence spectroscopy, PL)



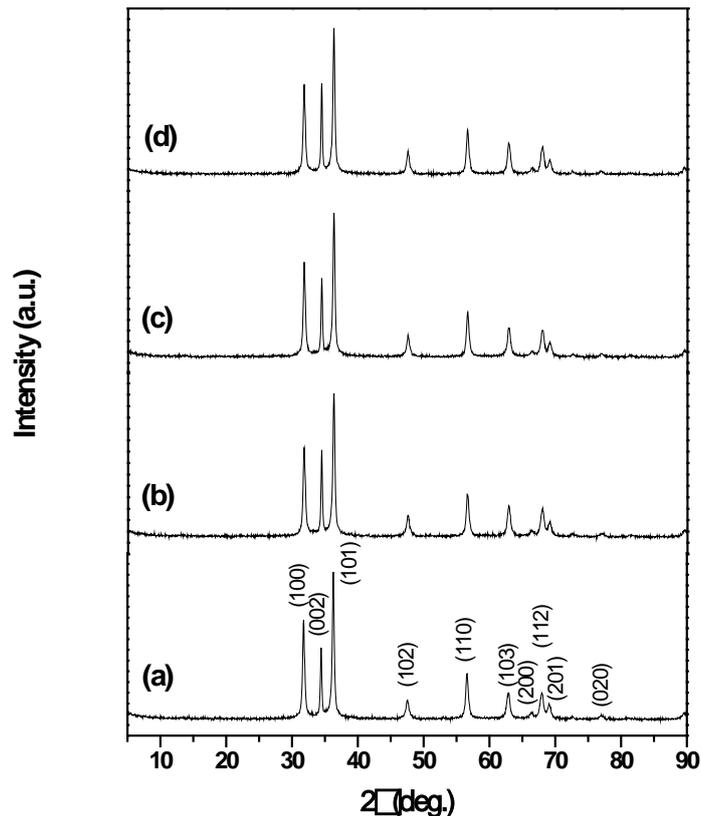
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการเรืองแสงของตัวอย่าง (a) A1 (b) A2 (c) A3 และ (d) A4

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมการเรืองแสงที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง A1 A2 A3 และ A4 ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาปรากฏเป็นพีคหลักๆ ในย่าน UV-B (320 nm) UV-A (390 nm) แสงสีม่วง (410 nm) และสีแดง (650 nm) การเปล่งรังสียูวีที่มียอดพีคอยู่ที่ตำแหน่ง 320 nm เป็นการเปล่งแสงบริเวณใกล้ขอบแบน (near band edge emission) และพีคที่ตำแหน่ง 390 nm การกลับมารวมกันใหม่ของ exciton อีสาระภายใต้ความเข้มแสงต่ำ เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมการเปล่งแสงในย่านยูวีพบว่าตัวอย่าง A2 มีความเข้มการเปล่งแสงสูงสุด ตามด้วยตัวอย่าง A4 A3 และตัวอย่าง A1 มีความเข้มการเปล่งแสงต่ำที่สุด ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างลำดับจากใหญ่ที่สุดไปเล็กที่สุด เนื่องจากอนุภาคขนาดใหญ่จะมีมลทินปนอยู่ในโครงสร้างผลึก (highly defective crystals) มากกว่าอนุภาคขนาดเล็กนั่นเอง สำหรับพีคแหลมที่ตำแหน่ง 410 nm เกิดจากการทรานสิชันของอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานระดับต่ำของมลทิน (shallow defect level) กลับไปยังชั้นระดับพลังงานของ valence band และพีคที่ใหญ่และกว้างในย่านแสงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่นในช่วง 500 nm-800 nm) เกิดจากการทรานสิชันของอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงานระดับสูงของมลทินถาวร (deep intrinsic defect level) กลับไปยังชั้นระดับพลังงานของ valence band รวมทั้งเกิดจากการมีอะตอมแทรกอยู่ Zn-interstitial (Zn_i) O-interstitial (O_i) และอะตอมว่าง Zn-vacancy (V_{Zn}) O-vacancy (V_O) และ extrinsic impurities ซึ่งจะสังเกตเห็นชัดเจนว่าพีคที่กว้างนี้มีความเข้มการเปล่งแสงสูงมาก เนื่องจากมีปริมาณอะตอมที่แทรกอยู่ (interstitial atoms) และอะตอมว่าง (vacancy) หนาแน่น

สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่าง A2 ปรากฏความเข้มการเปล่งแสงในย่านที่ตามมองเห็นที่โดดเด่นเนื่องจากรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ (bulk) ส่งผลให้มีชั้นพลังงานของมลทินระดับสูงใกล้ชั้น conduction band

4.1.2 เวลาที่ใช้สังเคราะห์ (Effect of sonication times)

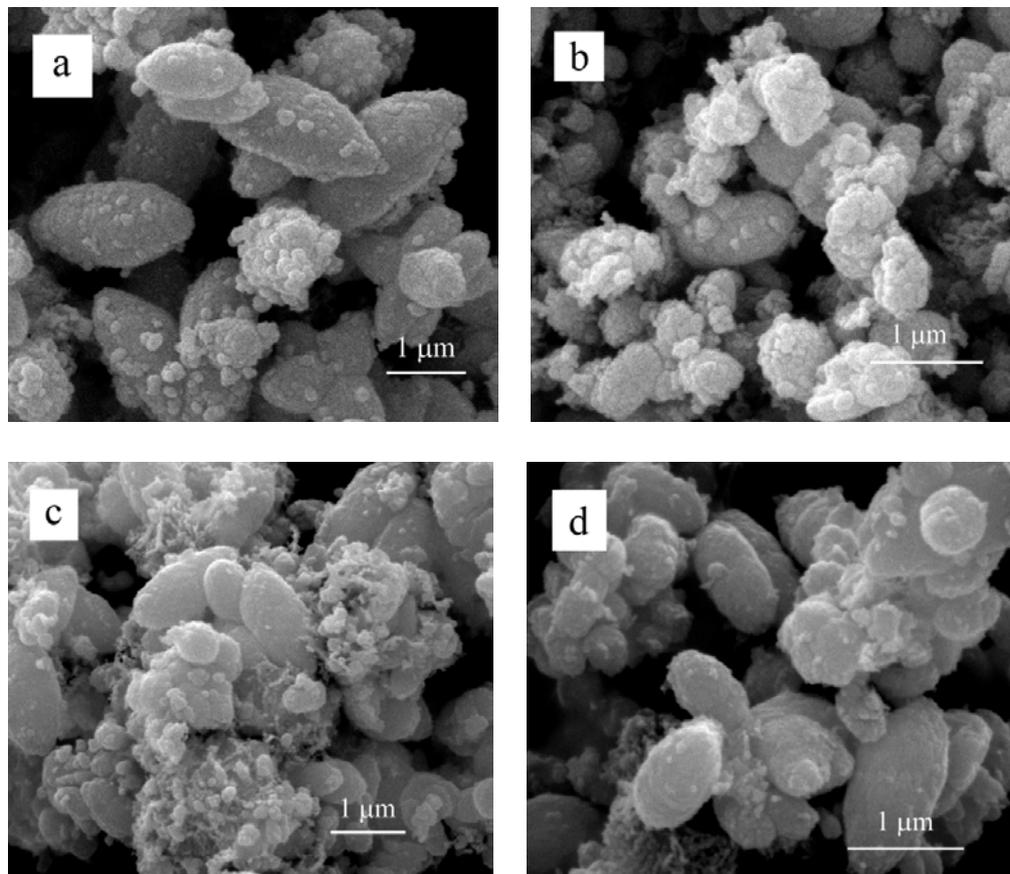
1) ผลการศึกษาเฟสโครงสร้างของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) B1 (b) B2 (c) B3 และ (d) B4

รูปที่ 4.6 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง B1 B2 B3 และ B4 ที่สังเคราะห์โดยอาศัยคลื่นอัลตราซาวด์ โดยการเตรียมสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{NaOH}$ เท่ากับ 0.05M:0.1M ด้วยเงื่อนไขของเวลาที่ใช้สังเคราะห์ในช่วง 10-60 นาที ที่ค่า pH 6.5-6.9 ในรูปที่ 4.6 (a)-(d) เป็นเฟสโครงสร้างแบบ wurtzite ของสังกะสีออกไซด์ (JCPDF No. 01-079-9878, JCPDF No. 01-079-5604, JCPDF No. 01-080-7099) ปรากฏเพียงเฟสเดียว ดังนั้นเฟสโครงสร้างจะไม่เปลี่ยนแปลงแม้ว่าจะแปรเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์มากขึ้นก็ตาม

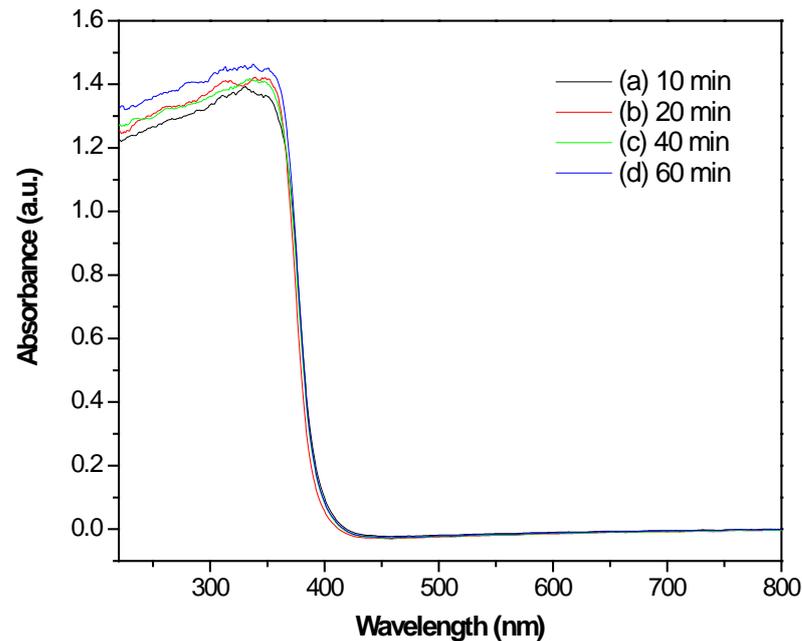
2) ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคตัวอย่างด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)



รูปที่ 4.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง (a) B1 (b) B2 (c) B3 และ (d) B4

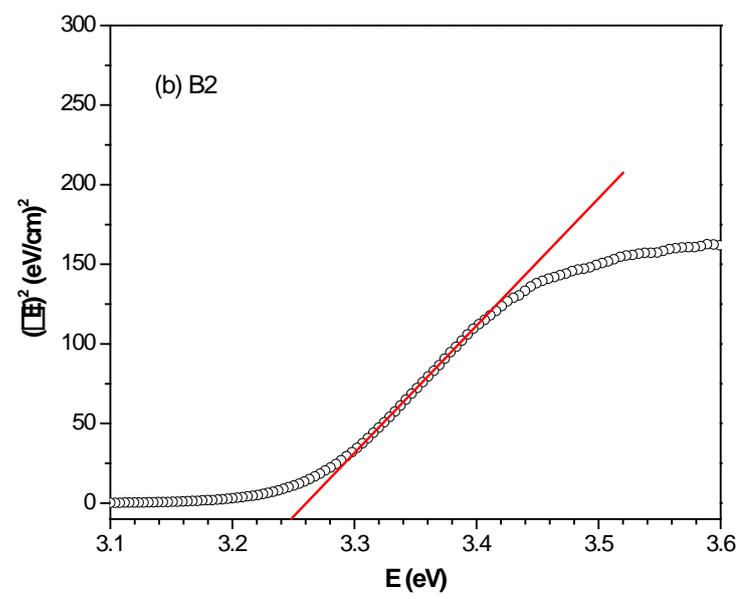
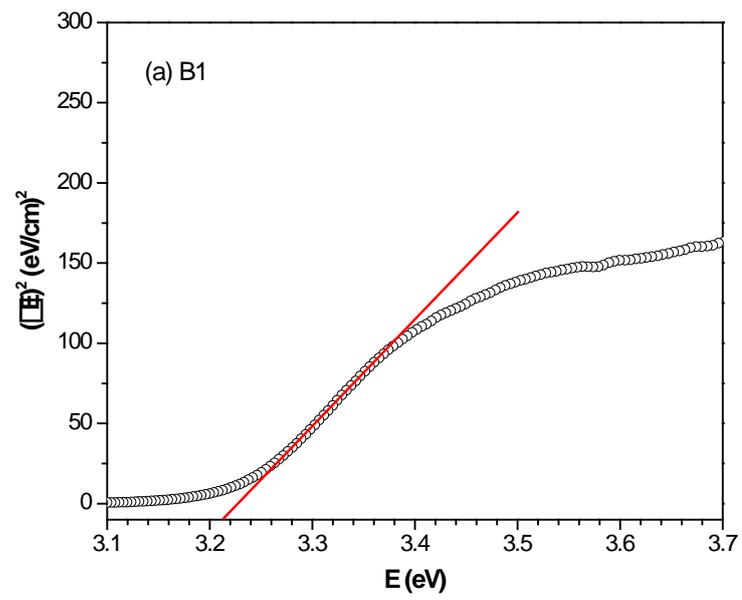
ในรูปที่ 4.7 ภาพขยายด้วยเทคนิค SEM แสดงสัณฐานของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ของตัวอย่าง B1 B2 B3 และ B4 มีสัณฐานเป็นรูปทรงรี (ellipsoid) ทุกตัวอย่าง โดยอนุภาคมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรและจะมีขนาดลดลงเมื่อเวลาที่ใช้สังเคราะห์นานขึ้น รูปที่ 4.7(a) อนุภาคของตัวอย่าง B1 มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5-2.5 μm ส่วนรูปที่ 4.7(b) อนุภาคของตัวอย่าง B2 อนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 0.7-1.1 μm รูปที่ 4.7(c) อนุภาคของตัวอย่าง B3 มีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 0.4-1.7 μm และรูปที่ 4.7(d) อนุภาคของตัวอย่าง B4 มีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 0.6-1.7 μm

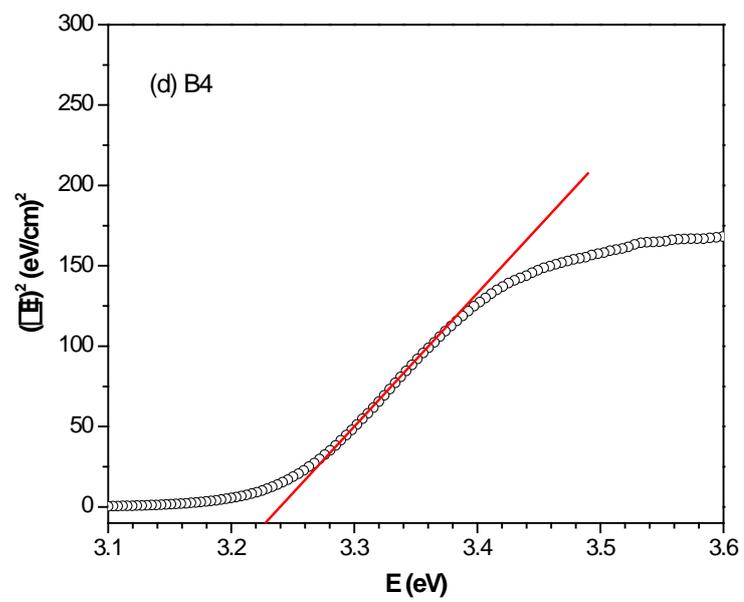
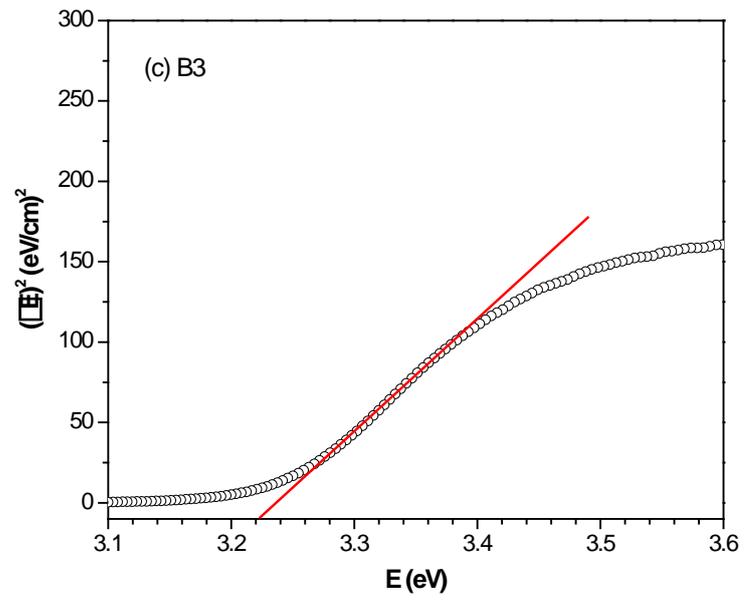
3) ผลการศึกษาการดูดกลืนรังสียูวี (UV absorption spectroscopy)



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของตัวอย่าง (a) B1 (b) B2 (c) B3 และ (d) B4

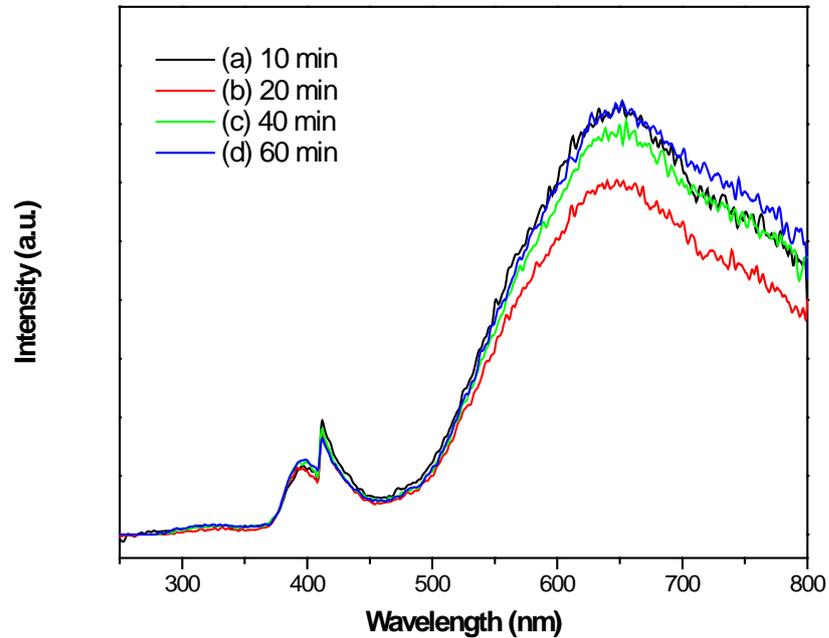
รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ตัวอย่าง B1 B2 B3 และ B4 ปรากฏว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงการดูดกลืนในย่านรังสียูวี (ความยาวคลื่นในช่วง 200-400 nm) แต่ไม่ดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm) จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของทั้ง 4 ตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง B4 ใช้เวลาสังเคราะห์ 60 นาที แสดงสภาพการดูดกลืนสูงสุด รองลงมาเป็นตัวอย่าง B3 และ B2 แต่ตัวอย่าง B1 ใช้เวลาสังเคราะห์สั้นที่สุดมีสภาพการดูดกลืนต่ำสุด ซึ่งมีความสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อใช้เวลาสังเคราะห์นานขึ้น สืบเนื่องจากการวิเคราะห์ช่องว่างพลังงานของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ของสังกะสีออกไซด์ในชุด B พบว่าช่องว่างพลังงานมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอย่างไม่เป็นนัยสำคัญ ซึ่งหาได้จากการแปรค่ากราฟในรูปที่ 4.8 ช่องว่างพลังงาน (E_g) ของตัวอย่าง B1, B2, B3 และ B4 มีค่าเท่ากับ 3.21 eV, 3.25 eV, 3.22 eV และ 3.23 eV ตามลำดับ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนแสดงดังรูปที่ 4.9





รูปที่ 4.9 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนของตัวอย่าง (a) B1 (b) B2 (c) B3 และ (d) B4

4) ผลการศึกษาการเปล่งรังสีด้วยเทคนิคการเรืองแสง (Photoluminescence spectroscopy, PL)

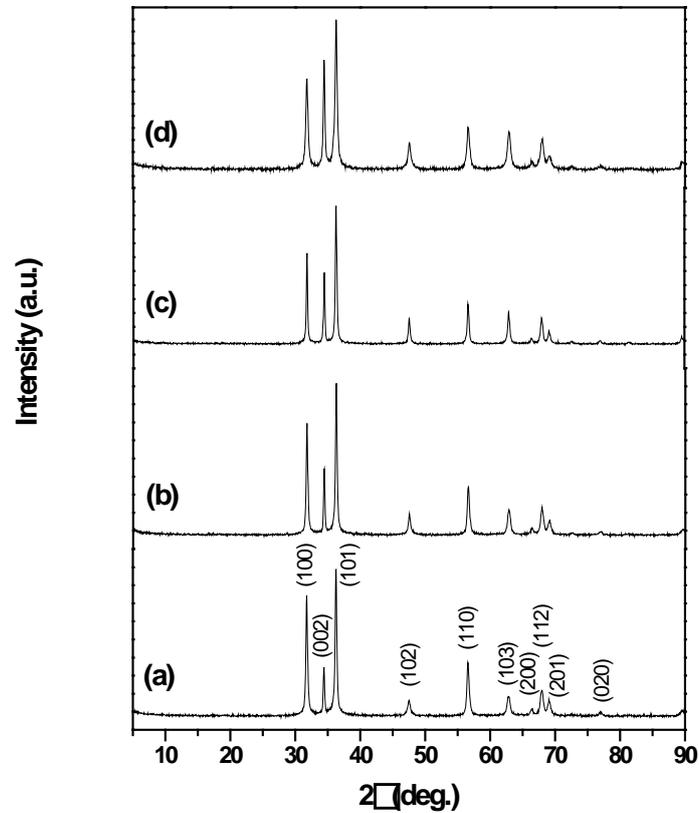


รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการเรืองแสงของตัวอย่าง (a) B1 (b) B2 (c) B3 และ (d) B4

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัมการเรืองแสงที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง B1 B2 B3 และ B4 ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาปรากฏเป็นสเปกตรัมลักษณะคล้ายกับที่ได้อภิปรายก่อนหน้า (รูปที่ 4.4) จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการเปล่งแสงในย่านยูวี พบว่าตัวอย่างชุด B มีความเข้มการเปล่งแสงในย่านยูวีใกล้เคียงกัน เนื่องมาจากการมีแถบพลังงาน (E_g) ที่ต่างกันเล็กน้อย (รูปที่ 4.9) ดังนั้นเวลาที่ใช้สังเคราะห์ตัวอย่างแทบจะไม่มีผลต่อสมบัติการเปล่งแสงในย่านรังสียูวี แต่เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพีคการเปล่งแสงในย่านที่ตามองเห็น (650 nm) จะสังเกตเห็นชัดเจนว่าตัวอย่าง B2 ที่สังเคราะห์นาน 20 นาที (รูปที่ 4.10(b)) มีความเข้มการเปล่งแสงต่ำที่สุด อาจเนื่องมาจากการมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่าตัวอย่างอื่นๆ จึงมีปริมาณอะตอมที่แทรกอยู่ (interstitial atoms) และอะตอมว่าง (vacancy) ในโครงตาข่ายหนาแน่นต่ำ

4.1.3 ความเป็นกรด-ด่าง (pH) สารละลาย (Effect of pH mixed solutions)

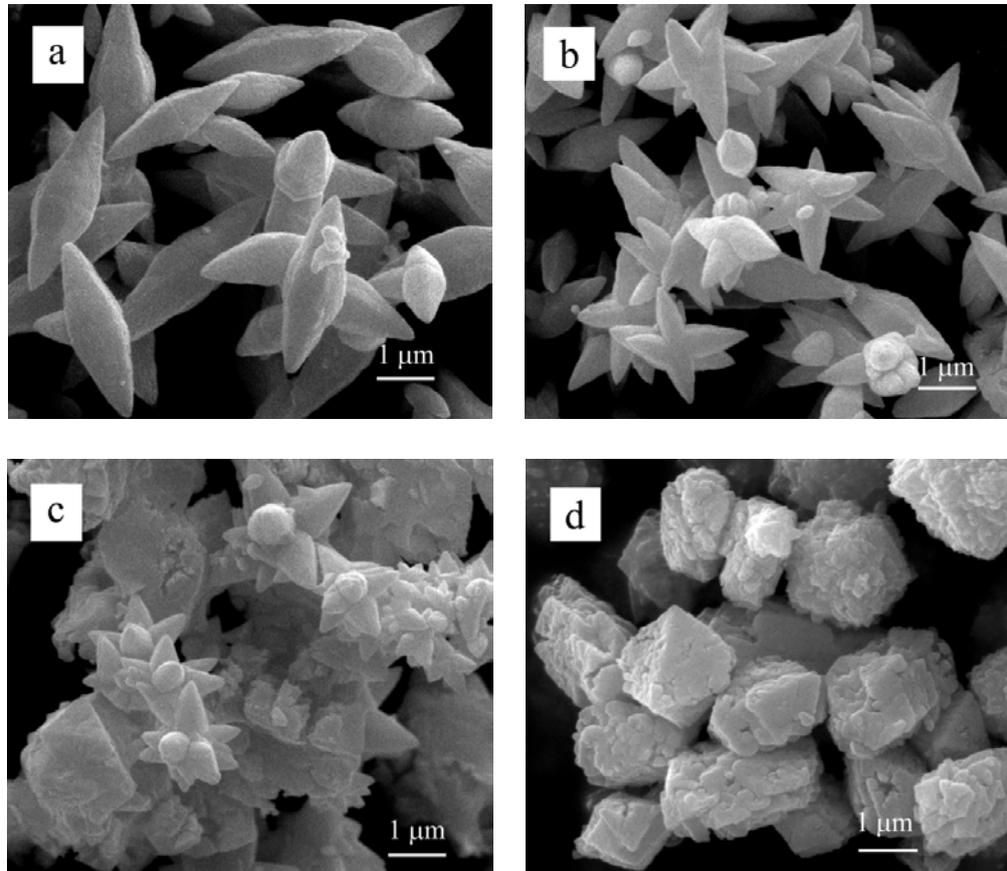
1) ผลการศึกษาเฟสโครงสร้างของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) C1 (b) C2 (c) C3 และ (d) C4

รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง C1 C2 C3 และ C4 ที่สังเคราะห์โดยอาศัยคลื่นอัลตราซาวด์เป็นเวลานาน 30 นาที โดยการเตรียมสารละลายตั้งต้นในอัตราส่วนความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{NaOH}$ เท่ากับ 0.05M:0.1M ด้วยเงื่อนไขของความเป็นกรด-ด่างของสารละลายตั้งต้น pH 9-12 ในรูปที่ 4.11 (a)-(d) เป็นเฟสโครงสร้างแบบ wurtzite ของสังกะสีออกไซด์ (JCPDF No. 01-079-9878, JCPDF No. 01-078-3323, JCPDF No. 01-078-4493) เพียงเฟสเดียว ดังนั้นเฟสโครงสร้างจะไม่เปลี่ยนแปลงที่อัตราส่วนความเข้มข้นและเวลาสังเคราะห์นี้ แม้ว่าจะแปรเปลี่ยนค่า pH ของสารละลายตั้งต้นก็ตาม

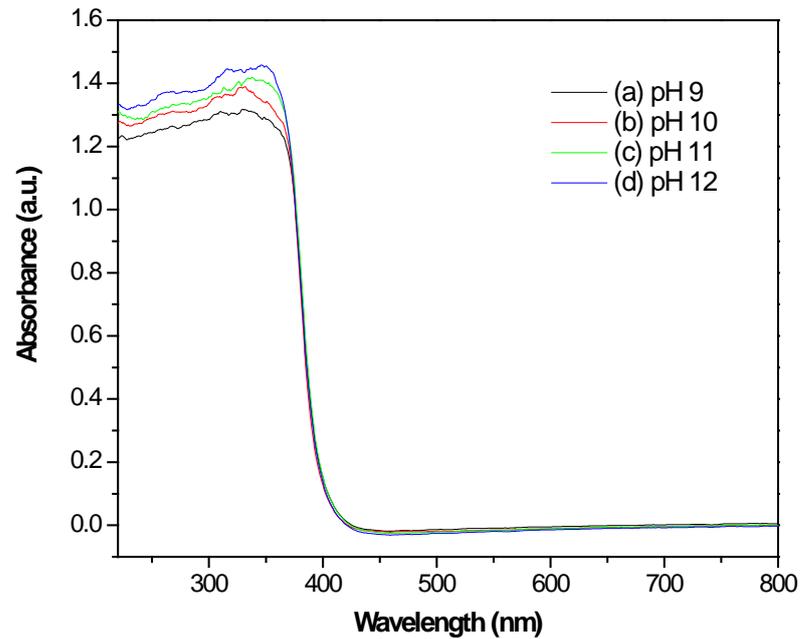
2) ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)



รูปที่ 4.12 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง (a) C1 (b) C2 (c) C3 และ (d) C4

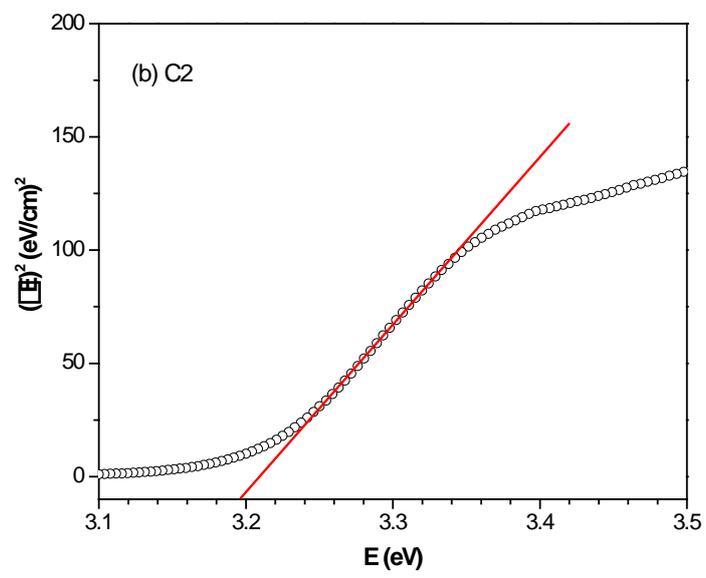
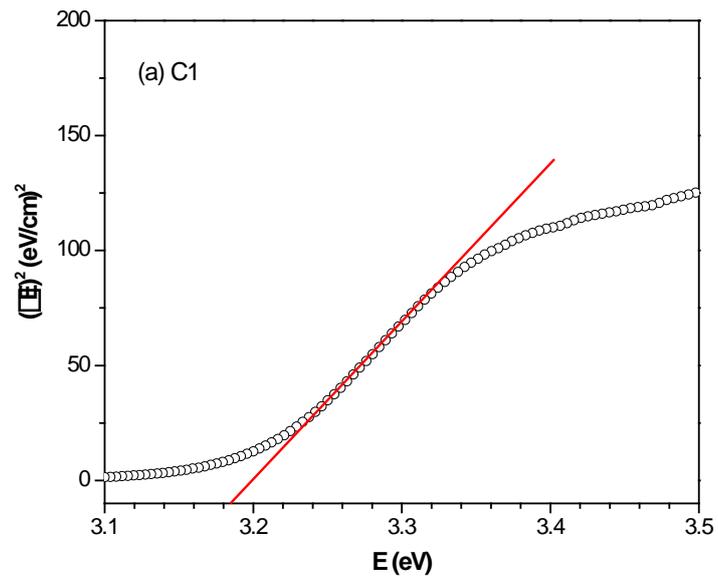
จากรูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานของอนุภาคที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง C1 C2 C3 และ C4 โดยเงื่อนไขค่า pH ต่างกัน พบว่าอนุภาคมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร เมื่อสารละลายตั้งต้นมีความเป็นด่างมากขึ้นหรือค่า pH สูงขึ้น ขนาดอนุภาคจะเล็กลงและสัณฐานแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในรูปที่ 4.12(a) อนุภาคของตัวอย่าง C1 มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 2.2-3.5 μm มีสัณฐานรูปกระสวย (spindle-shape ZnO) ส่วนรูปที่ 4.12(b) อนุภาคของตัวอย่าง C2 อนุภาคมีขนาดอยู่ในอยู่ในช่วงระหว่าง 1.8-2.8 μm มีสัณฐานรูปดาว (star-shape ZnO) สำหรับรูปที่ 4.12(c) อนุภาคของตัวอย่าง C3 มีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.7-2.6 μm มีสัณฐานรูปร่างคล้ายดอกไม้ (flower-like ZnO) และรูปที่ 4.12(d) อนุภาคของตัวอย่าง C4 มีขนาดอยู่ในช่วงระหว่าง 1.5-2.2 μm มีสัณฐานรูปทรงหลายหน้า (polyhedral ZnO) และบางอนุภาคฟอร์มเป็นอนุภาครูปทรงแปดหน้า (octahedral ZnO) ปรากฏให้เห็น

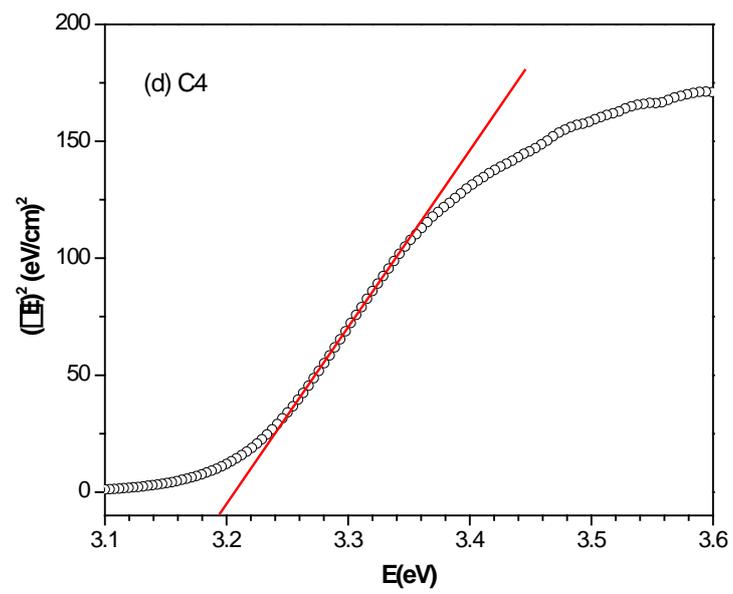
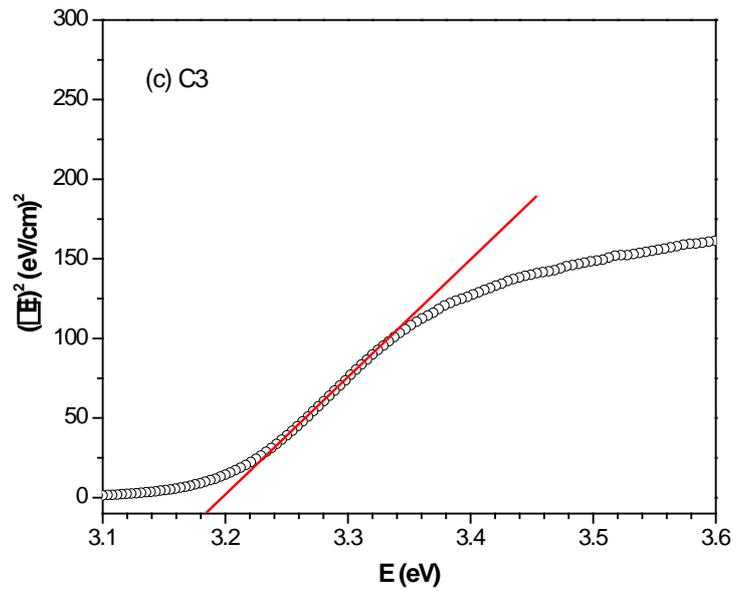
3) ผลการศึกษาการดูดกลืนรังสียูวี (UV absorption spectroscopy)



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของตัวอย่าง (a) C1 (b) C2 (c) C3 และ (d) C4

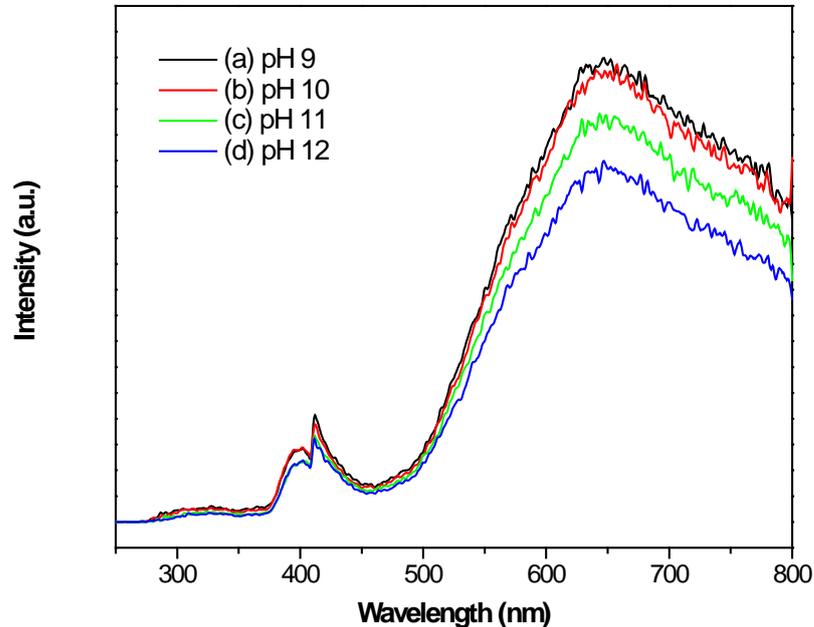
รูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ตัวอย่าง C1 C2 C3 และ C4 ที่เตรียมจากสารตั้งต้นค่า pH ต่างกัน จะเห็นว่าทุกตัวอย่างแสดงการดูดกลืนในย่านรังสียูวี (ความยาวคลื่นในช่วง 200-400 nm) แต่ไม่ดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm) ให้ผลคล้ายกับการวิเคราะห์หรือสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสังกะสีออกไซด์ที่ผ่านมา (รูปที่ 4.3 และ 4.7) จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนรังสียูวีของทั้ง 4 ตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง C4 ซึ่งถูกเตรียมที่ค่า pH 12 แสดงสภาพการดูดกลืนรังสียูวีสูงสุด ตัวอย่าง C3-C1 ถูกเตรียมที่ค่า pH 11-9 ตามลำดับ สภาพการดูดกลืนก็จะลดลงตามไปด้วย โดยตัวอย่าง C1 มีสภาพการดูดกลืนรังสียูวีต่ำที่สุด ซึ่งการลดลงของสภาพการดูดกลืนรังสียูวีนี้มีความสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค จากการวิเคราะห์ช่องว่างพลังงานของอนุภาคสังกะสีออกไซด์พบว่า ช่องว่างพลังงานมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ ซึ่งหาได้จากการแปรค่ากราฟในรูปที่ 4.13 ช่องว่างพลังงาน (E_g) ของตัวอย่าง C1 C2 C3 และ C4 มีค่าเท่ากับ 3.18 eV, 3.2 eV, 3.18 eV และ 3.19 eV ตามลำดับ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนแสดงดังรูปที่ 4.14(a)-(d)





รูปที่ 4.14 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนของตัวอย่าง (a) C1 (b) C2 (c) C3 และ (d) C4

4) ผลการศึกษาการเปล่งรังสีด้วยเทคนิคการเรืองแสง (Photoluminescence spectroscopy, PL)



รูปที่ 4.15 สเปกตรัมการเรืองแสงของตัวอย่าง (a) C1 (b) C2 (c) C3 และ (d) C4

รูปที่ 4.15 แสดงสเปกตรัมการเรืองแสงที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง C1 C2 C3 และ C4 ความเข้มแสงที่เปล่งออกมาปรากฏเป็นสเปกตรัมลักษณะคล้ายกับที่ได้อภิปรายก่อนหน้า (รูปที่ 4.4 และ 4.10) จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมการเปล่งแสงในย่านยูวี พบว่าตัวอย่าง C4 มีความเข้มการเปล่งแสงในย่านยูวีต่ำสุด อาจเกิดจากขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเล็กกว่าและมีสัดส่วนที่ให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ต่อปริมาตร (aspect ratio) สูงกว่า ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างด้วยค่า pH ของสารละลายตั้งต้นที่สูงถึง pH 12 จะมีผลต่อสมบัติการเปล่งแสงในย่านรังสียูวี ในทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบพีคการเปล่งแสงในย่านที่ตามองเห็น (650 nm) จะสังเกตเห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยค่า pH ที่สูงขึ้น จะมีความเข้มการเปล่งแสงลดลง อาจเนื่องมาจากสาเหตุของการมีขนาดของอนุภาคเล็กลงนั่นเอง จึงมีปริมาณอะตอมที่แทรกอยู่ (interstitial atoms) และอะตอมว่าง (vacancy) ในโครงตาข่ายหนาแน่นต่ำ

4.2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ต่อการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย

4.2.1 ผลการทดสอบหาค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งเชื้อได้ (Minimal Inhibitory Concentration: MIC)

ความเข้มข้นต่ำสุดของสารละลาย ZnO ที่ออกฤทธิ์ยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อ *E. coli*, *Ps. Aeruginasa*, *S. Typhimurium*, *K. pneumonia* และ *S. aureus* ได้เท่ากับ 125 µg/ml, 1,024 µg/ml, 1,024 µg/ml, 512 µg/ml และ 64 µg/ml ตามลำดับ (ตารางที่ 4.2) นอกจากนี้ผลการทดสอบในกลุ่มควบคุมหรือความเข้มข้นของ NaOH ในระดับความเข้มข้นที่เท่ากับที่ใช้ในการเจือจางอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าในระดับความเข้มข้นดังกล่าวไม่มีผลต่อการเจริญของแบคทีเรียที่นำมาใช้ทดสอบ

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบหาค่า MIC

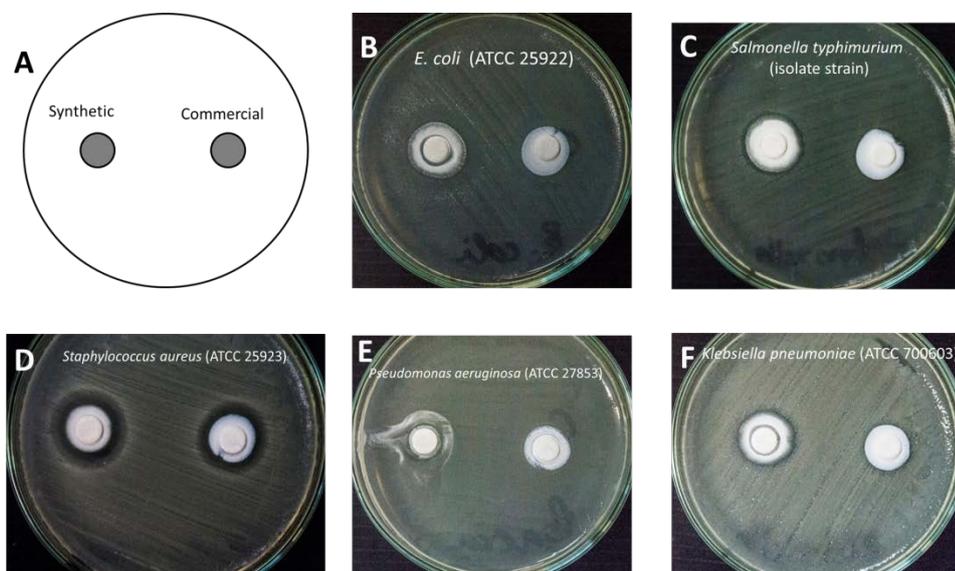
Sample	MIC (µg/ml)				
	<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	<i>Ps. aeruginosa</i> (ATCC 27853)	<i>S. Typhimurium</i> (isolated strain)	<i>K. pneumonia</i> (ATCC 700603)	<i>S. aureus</i> (ATCC 25923)
Synthetic ZnO nanoparticle	125	1,024	1,024	512	64

4.2.2 ผลการทดสอบหาความสามารถในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียโดยวิธี disc diffusion

สารแขวนลอยของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถยับยั้งการเจริญของเชื้อ *S. aureus* ได้ดีที่สุด รองลงมาคือเชื้อ *E. coli* ในขณะที่สารแขวนลอยของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ในระดับความเข้มข้นเท่ากันนี้ ไม่ให้ผล clear zone ต่อเชื้อ *S. Typhimurium*, *Ps. Aeruginasa* และ *K. pneumonia* แสดงว่าไม่สามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียดังกล่าวได้ นอกจากนี้ ผลการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการ และอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ (<100 nm) ในเชิงการค้าหรือเกรดพาณิชย์ พบว่าให้ผลการยับยั้งกับชนิดของแบคทีเรียที่สอดคล้องกัน อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ให้ผลการยับยั้งแบคทีเรียที่ดีกว่าโดยเปรียบเทียบจาก clear zone ที่เกิดขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.3 และ รูปที่ 4.16

ตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียโดยวิธี disc diffusion

Bacterial name	Clear Zone (mm)	
	Synthesized ZnO (60-230 nm)	Commercial ZnO (<100 nm)
<i>E. coli</i>	25	21
<i>S. aureus</i>	20	16
<i>S. Typhimurium</i>	-	-
<i>Ps. Aeruginosa</i>	-	-
<i>K. pneumonia</i>	-	-



รูปที่ 4.16 ผลการทดสอบการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียโดยวิธี disc diffusion :

- A. แผนผังการทดสอบเปรียบเทียบระหว่าง ZnO ที่สังเคราะห์ได้และ ZnO เกรดพาณิชย์
- B. *Escherichia coli*
- C. *Salmonella Typhimurium*
- D. *Staphylococcus aureus*
- E. *Pseudomonas aeruginosa*
- F. *Klebsiella pneumoniae*

เนื่องจากอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์มีสมบัติไม่ละลายในน้ำ การทำละลายจะต้องทำโดยใช้สารละลาย NaOH ในระดับความเข้มข้นสูง ในการศึกษาเพื่อหาค่า MIC ของนาโนสังกะสีออกไซด์อาจจะมีข้อจำกัด ซึ่งเป็นผลจากสารละลาย NaOH ที่ใช้สำหรับละลายนาโนสังกะสีออกไซด์ อย่างไรก็ตามผลการศึกษาในครั้งนี้ได้ทำการทดสอบโดยมีระบบควบคุมที่ใช้สารละลาย NaOH ในระดับความเข้มข้นและเจือจางเท่ากับความเข้มข้นที่ใช้ในการละลายอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ และผลการศึกษาจากการทดสอบโดยวิธี disc diffusion ให้ผลการทดสอบที่สอดคล้องกัน ทำให้เชื่อได้ว่าอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการศึกษาในครั้งนี้มีฤทธิ์ต่อเชื้อแบคทีเรียดังกล่าวจริง