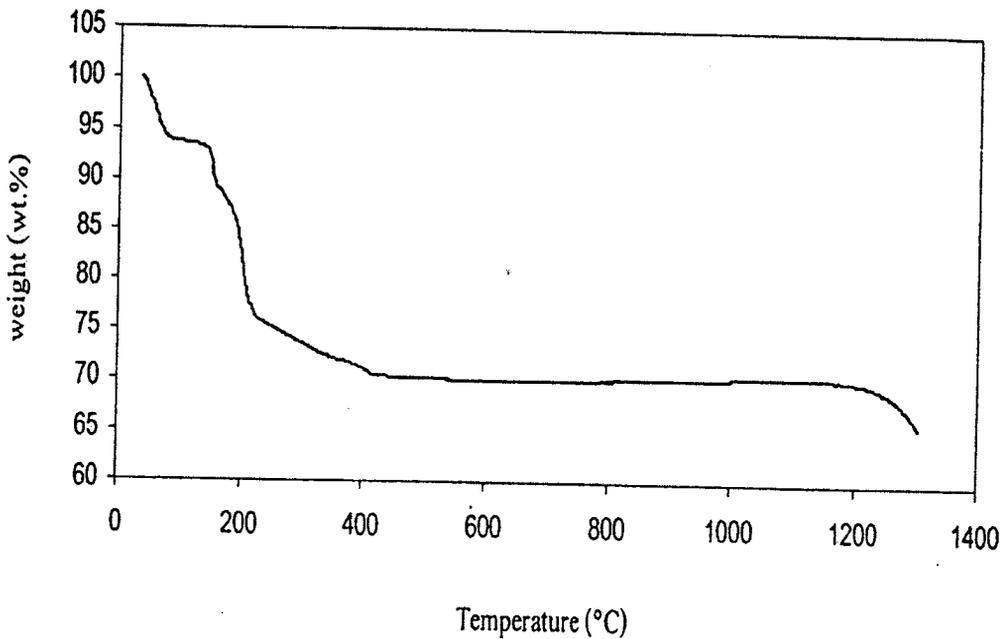


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์

เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH โดยใช้ CTAB เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนการสูญเสียน้ำหนักด้วยเทคนิค TGA เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาสารตัวอย่างได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟ TGA แสดงผลการวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่าง

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.1 พบว่าสารตัวอย่างมีการสูญเสียน้ำหนักในสามช่วงอุณหภูมิ คือ การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C ซึ่งเกิดจากการสูญเสียมอเลกุลของน้ำ และตัวทำละลายที่ดูดซับบนผิวอนุภาคของสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 100-180 °C ซึ่งเกิดจากการสูญเสียน้ำในผลึกและหมู่อะซิเตตที่ดูดซับบนผิวตัวอย่างและการสูญเสียน้ำหนักในช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 180-500 °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ CTAB ที่เหลือและยังคงดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง (Wang Y.D, et al. (2007))

จากผลการทดสอบพบว่าช่วงอุณหภูมิ 500-1000 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาได้สารอินทรีย์ต่างๆ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600 °C ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2 สมบัติทางโครงสร้าง (structural properties)

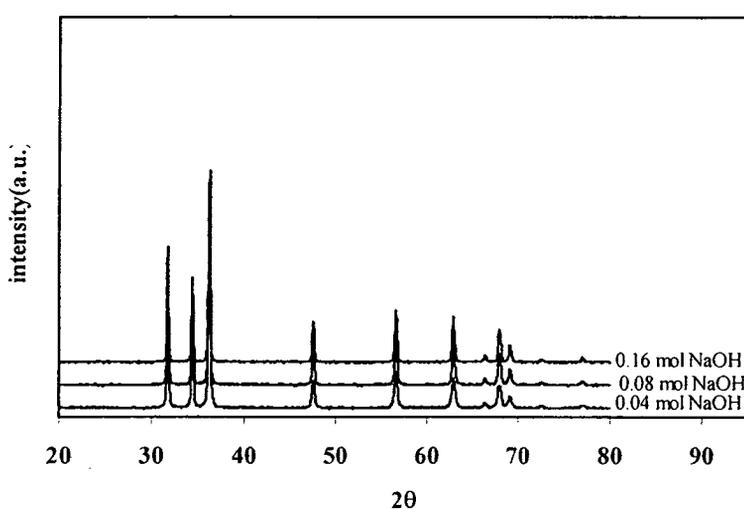
โครงสร้างและสัณฐานของวัสดุ เช่น โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค รูปร่างและการกระจายตัวของอนุภาค ส่งผลต่อสมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเคมีโดยตรง ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของตัวอย่างจึงมีความสำคัญ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวตกตะกอน คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน (HMTA) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และสารตั้งต้นหรือเกลือของซิงค์ ได้แก่ ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานของอนุภาค

4.2.1 กรณีใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

ตัวตกตะกอนเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาค ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวตกตะกอนและความเข้มข้นของตัวตกตะกอนที่ต่างกันดังนี้

1) อิทธิพลของปริมาณ NaOH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย NaOH ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของสารด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH ปริมาณต่างๆ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานตาม JCPDS หมายเลข 36-1451 แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอลที่มีความเป็นผลึกสูง

เมื่อนำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยโดยอาศัยความสัมพันธ์ของ Scherrer ดังสมการ (Suwanboon S, et al. (2008))

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)

k คือ ค่าคงที่ (1)

λ คือ ความยาวคลื่นของของรังสีตกกระทบ Cu K α (0.1546 nm)

β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (radians)

θ คือ มุมของแบรกก์ (องศา)

นอกจากนี้เมื่อคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) จากความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing) และดัชนีมิลเลอร์ (miller index) จากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

a คือ ค่าคงที่แลตทิซในแนวแกน a

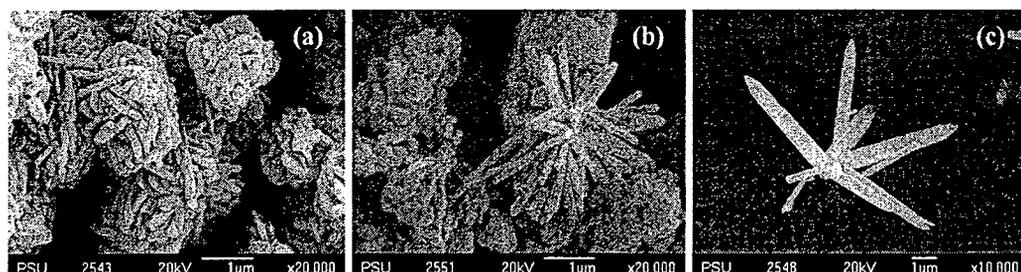
c คือ ค่าคงที่แลตทิซในแนวแกน c

ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้นต่างๆ

NaOH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	39	0.3254	0.5212	1.6017
0.08	42	0.3253	0.5211	1.6019
0.16	47	0.3254	0.5213	1.6020

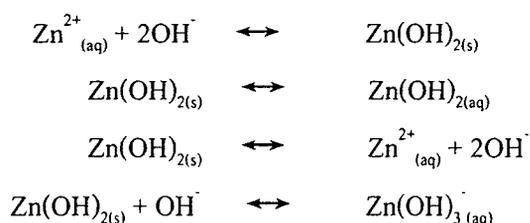
จากผลการทดลองสังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะโตขึ้นเมื่อปริมาณ NaOH สูงขึ้น นั่นคือเมื่อสารละลายมี pH สูงขึ้น ปริมาณไอออน Zn^{2+} ในสารละลายมีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจากการละลายของ $Zn(OH)_2$ และเมื่อไอออน Zn^{2+} ในสารละลายสามารถแพร่ไปยังผิวอนุภาค ZnO ได้เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดผลึกโตขึ้น (Lu C.H, et al. (2000)) และค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับ ZnO มาตรฐาน ($a = 0.3250$ nm, $c = 0.5207$ nm และ $c/a = 1.6022$)

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH ปริมาณ ที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล (b) 0.08 โมล และ (c) 0.16 โมล

เมื่อพิจารณาจากรูป SEM พบว่าอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก NaOH ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันจะให้ลักษณะอนุภาคที่มีรูปร่างแตกต่างกัน โดยอนุภาค ZnO จะเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนกลมไปเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแท่งเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณากลไกการเกิดอนุภาค ZnO จากปฏิกิริยาต่อไปนี้ (Degen A, et al. (2000))

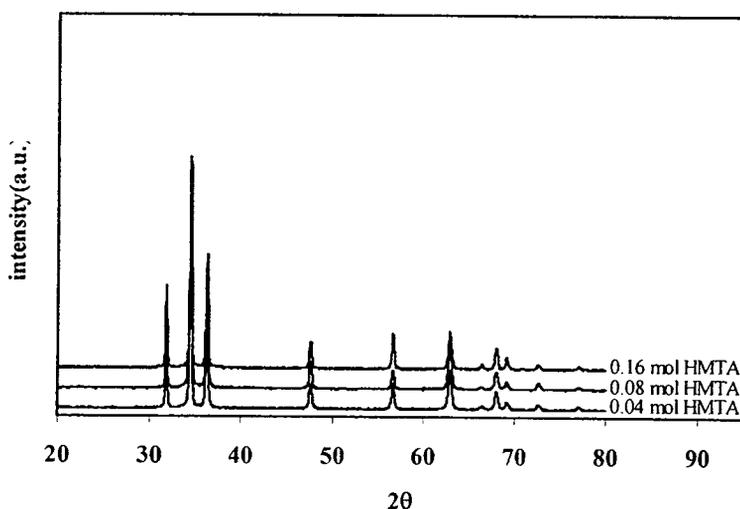




เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NaOH หรือปริมาณไอออน OH^- ต่ำ สปีชีส์ที่จะโตหรือนิวเคลียสจะอยู่ในรูปของสปีชีส์ Zn(OH)_2 แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NaOH สูงขึ้น สปีชีส์ที่จะโตหรือนิวเคลียสของ ZnO จะอยู่ในรูปของ Zn(OH)_4^{2-} ซึ่งสปีชีส์ดังกล่าวมีอัตราการโตตามระนาบต่างๆ แตกต่างกัน ดังนี้ $v_{(0001)} > v_{(\bar{1}01\bar{1})} > v_{(\bar{1}010)} > v_{(\bar{1}011)} > v_{(000\bar{1})}$ ดังนั้นอนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างเป็นแท่งเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้น (Zhang H, et al. (2004))

2) อิทธิพลของปริมาณ HMTA

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย HMTA ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก HMTA ปริมาณต่างๆ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอล

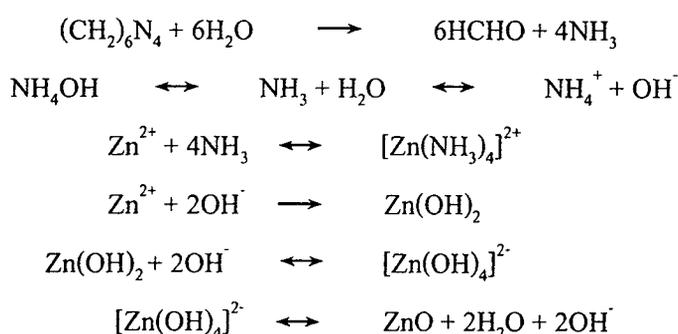
เมื่อนำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิสได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย HMTA ความเข้มข้นต่างๆ

HMTA (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	38	0.3249	0.5205	1.6020
0.08	37	0.3251	0.5208	1.6020
0.16	47	0.3251	0.5209	1.6023

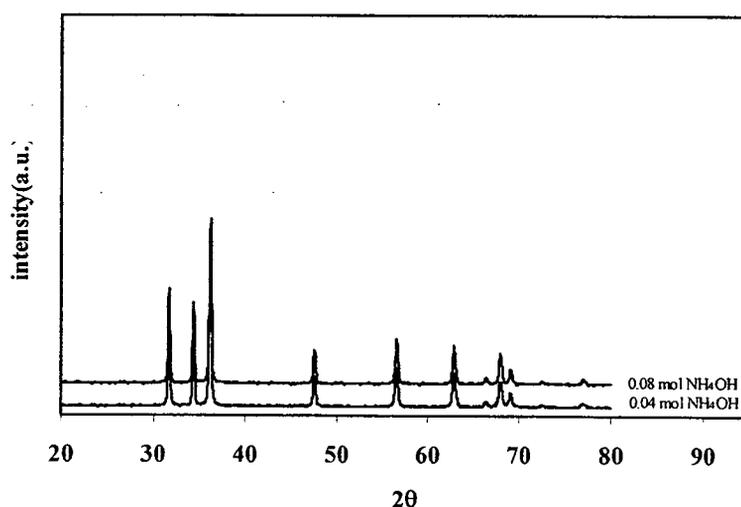
จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย HMTA เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มโตขึ้นเช่นเดียวกับเงื่อนไขที่ใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอนและค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกัน

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกดังต่อไปนี้ (Polsongkram D, et al. (2008))



3) อิทธิพลของปริมาณ NH_4OH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย 25% NH_4OH ปริมาณ 0.04 และ 0.08 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก 25% NH_4OH ปริมาณต่างๆ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอล เช่นเดียวกับสองกรณีแรก

ในการศึกษาครั้งนี้เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH จำนวน 0.16 โมล นั้นจะไม่ปรากฏตะกอนของ ZnO ในสารละลาย เนื่องจาก ZnO เป็นสารประกอบแอมโฟเทอริกซึ่งสามารถละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นเบสสูง ดังนั้นระบบจึงเกิดความเข้มข้นอิ่มตัวยิ่งยวดได้ยากทำให้นิวเคลียสของ ZnO ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ (Lu C.H, et al. (2000))

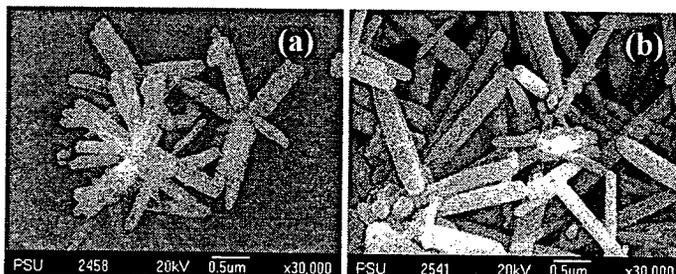
เมื่อนำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้นต่างๆ

NH_4OH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	39	0.3254	0.5212	1.6017
0.08	42	0.3254	0.5211	1.6014

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NH_4OH เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มโตขึ้นเช่นเดียวกับเงื่อนไขที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอนและค่าคงที่แลตทิจที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกัน

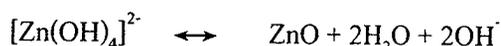
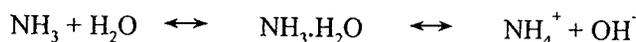
เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.6



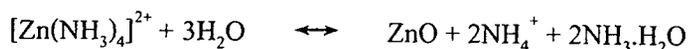
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $25\% \text{NH}_4\text{OH}$ ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล และ (b) 0.08 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้น พบว่า ZnO มีรูปร่างเป็นแท่งทั้งหมดเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอน แสดงว่าสปีชีส์ที่จะโตหรือนิวเคลียสของ ZnO อยู่ในรูปของ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ส่งผลให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีรูปร่างเป็นแท่ง

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนสามารถแสดงได้ดังนี้ (Zhai H.J, et al. (2008))



หรือ

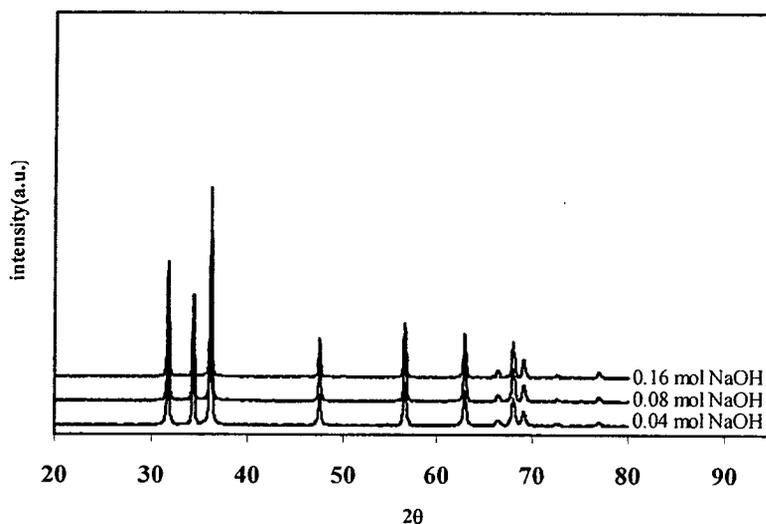


4.2.2 กรณีใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

หัวข้อต่อไปนี้จะศึกษาผลของสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เมื่อตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนและความเข้มข้นของตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันดังนี้

1) อิทธิพลของปริมาณ NaOH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย NaOH ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก NaOH ปริมาณต่างๆ

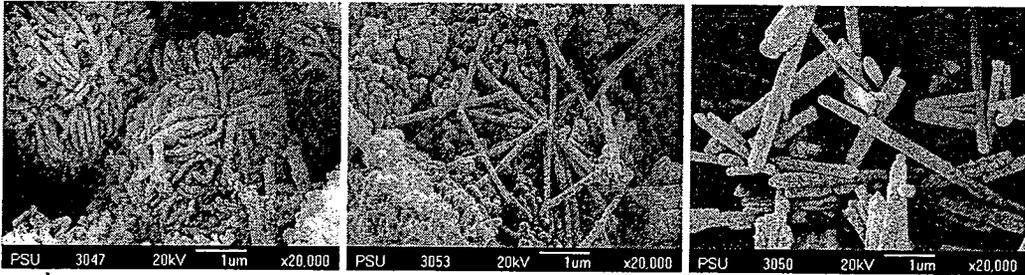
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ที่ศึกษาในหัวข้อก่อนหน้านี้ แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอลเช่นเดียวกันและเมื่อนำข้อมูลต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกได้ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซ ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้นต่างๆ

NaOH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	37	0.3253	0.5210	1.6012
0.08	42	0.3253	0.5211	1.6019
0.16	46	0.3253	0.5212	1.6022

จากผลการทดลองสังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยจะโตขึ้นเมื่อปริมาณ NaOH สูงขึ้น เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและค่าคงที่แลตติซที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกัน

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.8



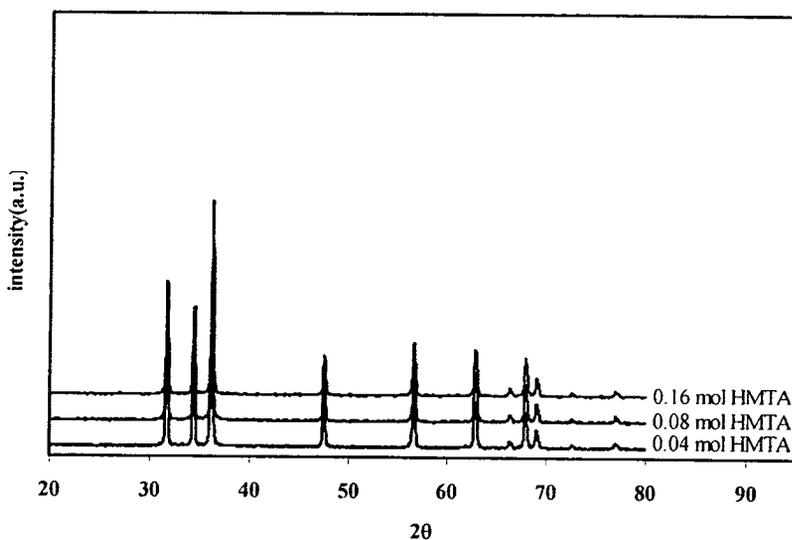
รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH

ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล (b) 0.08 โมล และ (c) 0.16 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างอนุภาค พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้นอนุภาคจะฟอร์มตัวเป็นรูปร่างเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

2) อิทธิพลของปริมาณ HMTA

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย HMTA ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก HMTA ปริมาณต่างๆ

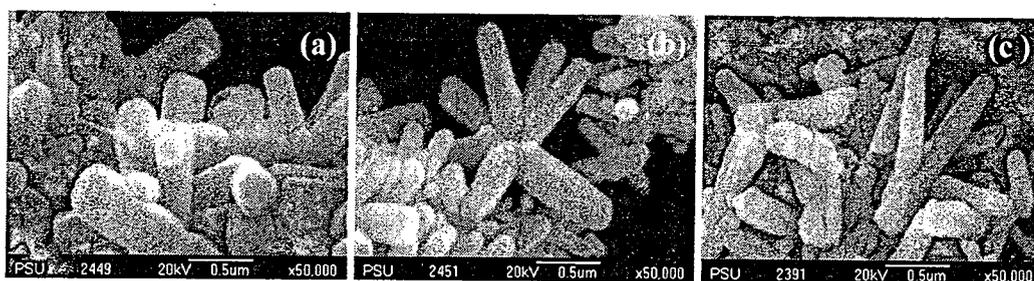
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามตัวอย่าง พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐาน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล และเมื่อนำข้อมูลต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกได้ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซ ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วย สารละลาย HMTA ความเข้มข้นต่างๆ

HMTA (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	47	0.3254	0.5201	1.5983
0.08	45	0.3253	0.5209	1.6013
0.16	42	0.3254	0.5211	1.6014

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยจากตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย HMTA เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มเล็กลงซึ่งแตกต่างจากเงื่อนไขที่ศึกษาก่อนหน้านี้ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กลงนี้อาจจะเกิดจากการละลายของนิวเคลียส ZnO เมื่อ ZnO ทำปฏิกิริยากับ OH⁻ ซึ่งกระบวนการละลายดังกล่าวจะเกิดขึ้นพร้อมกับการเกิด ZnO (Rani S, et al. (2008))

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.10



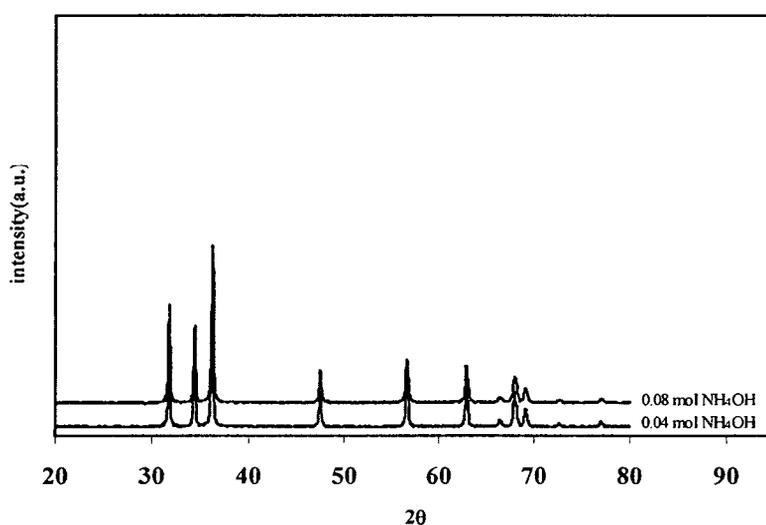
รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย HMTA ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล (b) 0.08 โมล และ (c) 0.16 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างอนุภาค ZnO ที่เตรียมได้ในกรณีนี้พบว่าอนุภาค ZnO มีลักษณะเป็นแท่งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นของ HMTA สูงขึ้น แสดงว่าอนุภาคที่จะโตหรือ

นิวเคลียสของ ZnO อยู่ในรูปของ $Zn(OH)_4^{2-}$ ส่งผลให้การโตในทิศทางของแกน c เกิดได้เร็วซึ่งสอดคล้องกับค่าอัตราส่วน c/a ที่เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ HMTA เพิ่มขึ้น

3) อิทธิพลของปริมาณ NH_4OH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย 25% NH_4OH ปริมาณ 0.04 และ 0.08 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก 25% NH_4OH ปริมาณต่าง ๆ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวอริตไซต์หรือเฮกซะโกนอล เช่นเดียวกับสองกรณีแรกและเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

ในการศึกษาครั้งนี้เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH จำนวน 0.16 โมล นั้นจะไม่ปรากฏตะกอนของ ZnO เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นที่ศึกษาก่อนหน้านี้

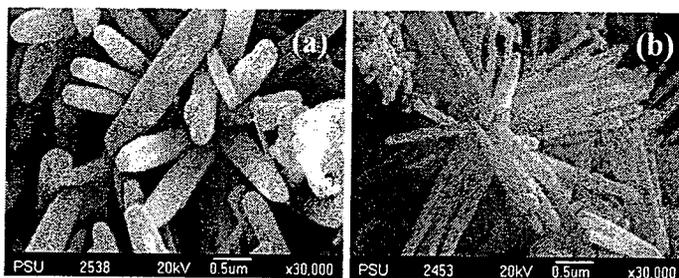
เมื่อนำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้นต่างๆ

NH_4OH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	42	0.3253	0.5211	1.6019
0.08	38	0.3252	0.5209	1.6018

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยจากตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NH_4OH เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มเล็กลงเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยที่เล็กลงนี้อาจจะเกิดจากการละลายของนิวเคลียส ZnO เมื่อ ZnO ทำปฏิกิริยากับ OH^- อย่างที่กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $25\% \text{NH}_4\text{OH}$ ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล และ (b) 0.08 โมล

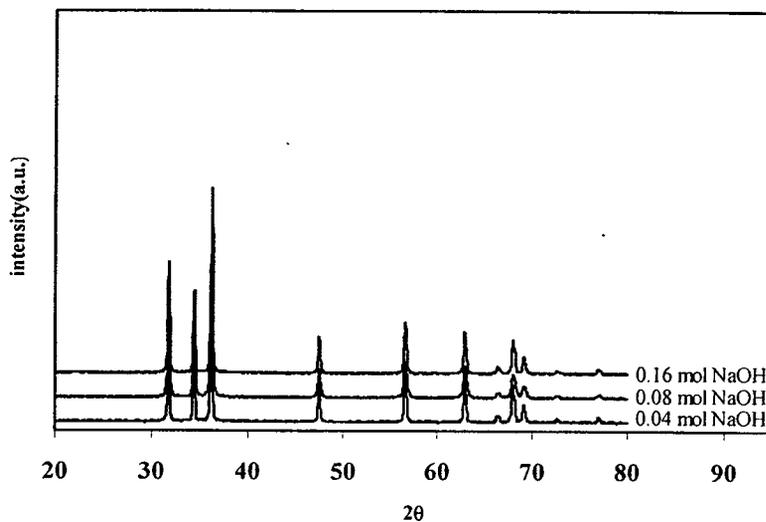
เมื่อพิจารณารูปร่างอนุภาค ZnO ที่เตรียมได้ในกรณีนี้พบว่าอนุภาค ZnO มีลักษณะเป็นแท่งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NH_4OH สูงขึ้น แสดงว่าสปีชีส์ที่จะโตหรือนิวเคลียสของ ZnO อยู่ในรูปของ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ส่งผลให้การโตในทิศทางของแกน *c* เกิดได้เร็ว

4.2.3 กรณีใช้ ZnCl_2 เป็นสารตั้งต้น

หัวข้อต่อไปนี้จะศึกษาผลของสารตั้งต้น ZnCl_2 เมื่อตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนและความเข้มข้นของตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันดังนี้

1) อิทธิพลของปริมาณ NaOH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย NaOH ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก NaOH ปริมาณต่างๆ

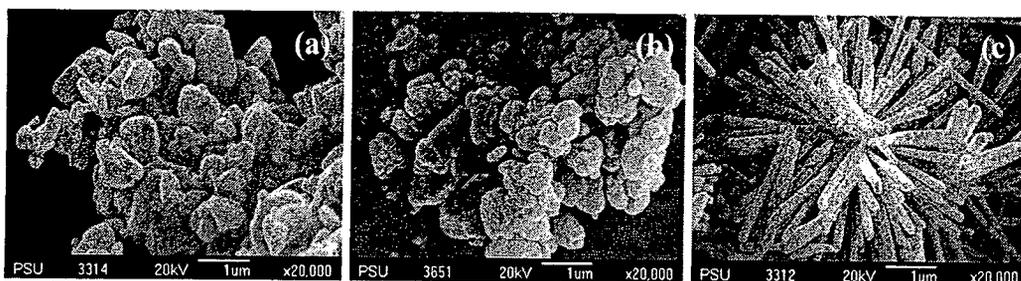
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ที่ศึกษาในหัวข้อก่อนหน้านี้ แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอลเช่นเดียวกันและเมื่อนำข้อมูลต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกได้ขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้นต่างๆ

NaOH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	42	0.3253	0.5211	1.6019
0.08	43	0.3253	0.5211	1.6019
0.16	45	0.3253	0.5211	1.6019

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยจากตารางที่ 4.7 พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.14

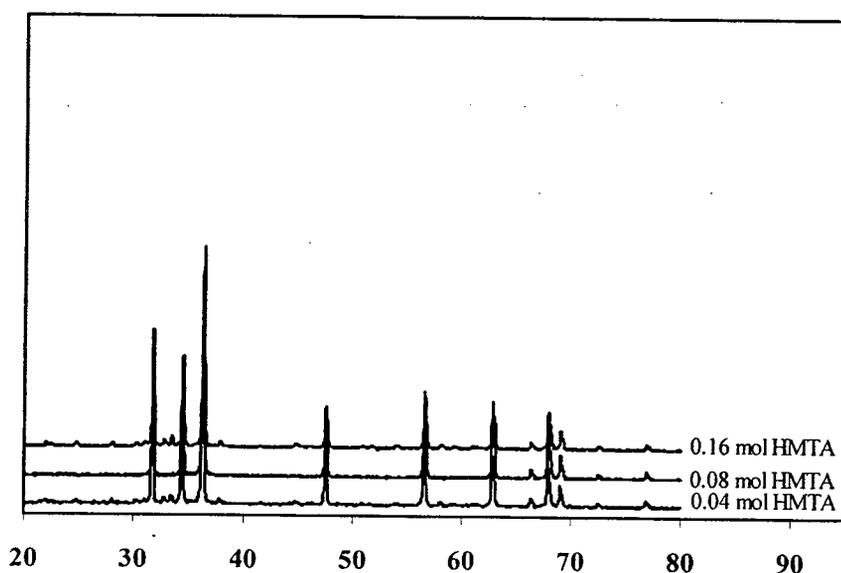


รูปที่ 4.14 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล (b) 0.08 โมล และ (c) 0.16 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างอนุภาค พบว่าเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้นอนุภาคจะฟอร์มตัวเป็นรูปแท่งเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

2) อิทธิพลของปริมาณ HMTA

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย HMTA ปริมาณ 0.04, 0.08 และ 0.16 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจาก HMTA ปริมาณต่างๆ

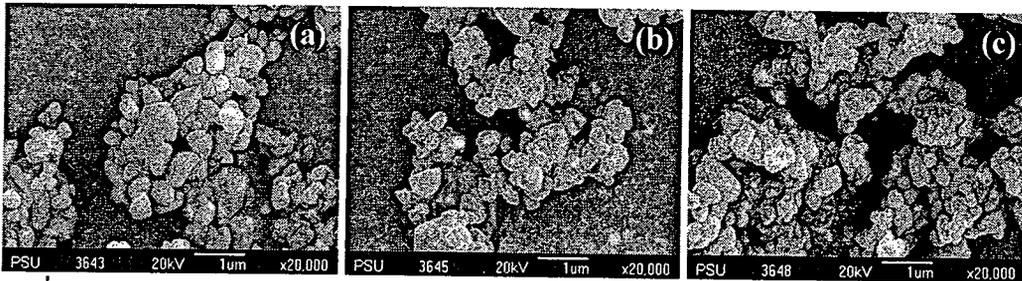
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสามตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนอล อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ ZnCl_2 เป็นสารตั้งต้นในกรณีนี้จะปรากฏเฟสของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ เกิดขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อนำ ZnCl_2 มาละลายน้ำจะเกิดการฟอร์มคอมพลอยด์ของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ทันที และเมื่อนำข้อมูลต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย HMTA ความเข้มข้นต่างๆ

HMTA (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	48	0.3256	0.5216	1.6020
0.08	51	0.3253	0.5211	1.6019
0.16	51	0.3253	0.5211	1.6019

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยจากตารางที่ 4.7 พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย HMTA เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 4.16

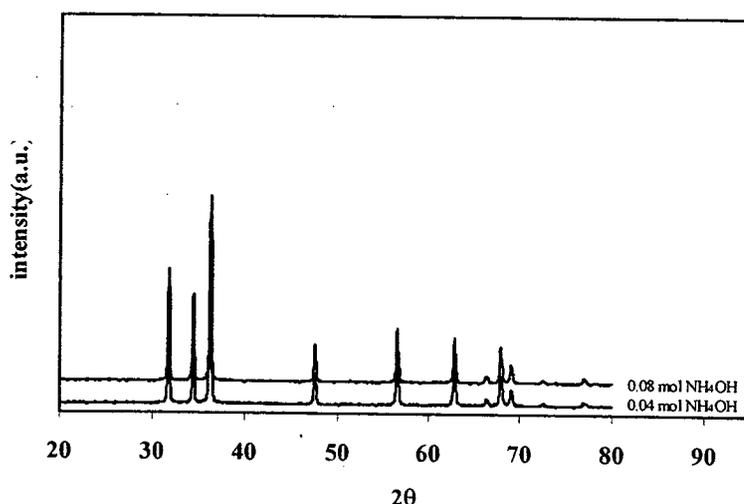


รูปที่ 4.16 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย HMTA ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล (b) 0.08 โมล และ (c) 0.16 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้น พบว่ารูปร่างของอนุภาคมีลักษณะคล้ายทรงกลมต่างๆ เจื่อนใจ เนื่องจากเมื่อนำ $ZnCl_2$ มาละลายน้ำจะเกิดคอลลอยด์ของ $Zn(OH)_2$ ขึ้น และเมื่อหยดคอลลอยด์ $Zn(OH)_2$ ลงในสารละลาย HMTA ทำให้อนุภาค $Zn(OH)_2$ ทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสเริ่มต้นและความเข้มข้นของ OH^- ในสารละลายไม่มากพอที่จะละลาย $Zn(OH)_2$ เพื่อเกิดเป็นสปีชีส์ $Zn(OH)_4^{2-}$ ดังนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างคล้ายทรงกลม

3) อิทธิพลของปริมาณ NH_4OH

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ตกตะกอนด้วย 25% NH_4OH ปริมาณ 0.04 และ 0.08 โมล จำนวน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างและความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย 25%NH₄OH ปริมาณต่างๆ

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ดไซต์หรือเฮกซะโกนอล เช่นเดียวกับสองกรณีแรกและเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O และ Zn(NO₃)₂·6H₂O เป็นสารตั้งต้น

ในการศึกษาครั้งนี้เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NH₄OH จำนวน 0.16 โมล นั้นจะไม่ปรากฏตะกอนของ ZnO เช่นเดียวกับกรณีใช้ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O และ Zn(NO₃)₂·6H₂O เป็นสารตั้งต้นที่ศึกษาก่อนหน้านี้

เมื่อนำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.9

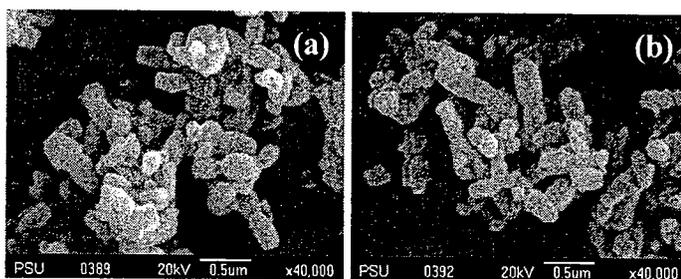
ตารางที่ 4.9 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NH₄OH ความเข้มข้นต่างๆ

NH ₄ OH (mole)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
0.04	42	0.3251	0.5209	1.6022
0.08	49	0.3253	0.5210	1.6016

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยจากตารางที่ 4.9 พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NH_4OH เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อทดสอบสารตัวอย่างด้วย SEM ได้ลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคดังแสดงในรูปที่

4.18



รูปที่ 4.18 แสดงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย $25\% \text{NH}_4\text{OH}$ ปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 0.04 โมล และ (b) 0.08 โมล

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้น พบว่ารูปร่างของอนุภาคมีลักษณะคล้ายทรงกลม และบางส่วนเป็นแท่งสั้นๆ ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะคอลลอยด์ของ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ สามารถละลายได้บางส่วนและสามารถฟอร์มสปีชีส์ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ได้ ดังนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างคล้ายทรงกลม และรูปแท่งเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน

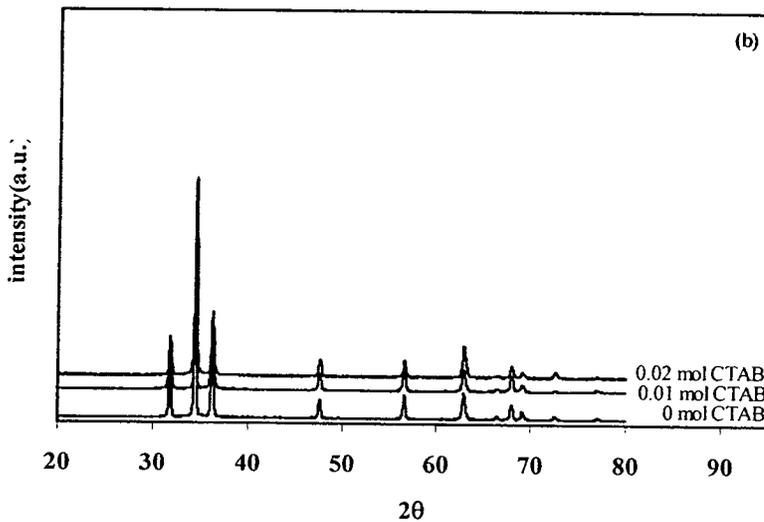
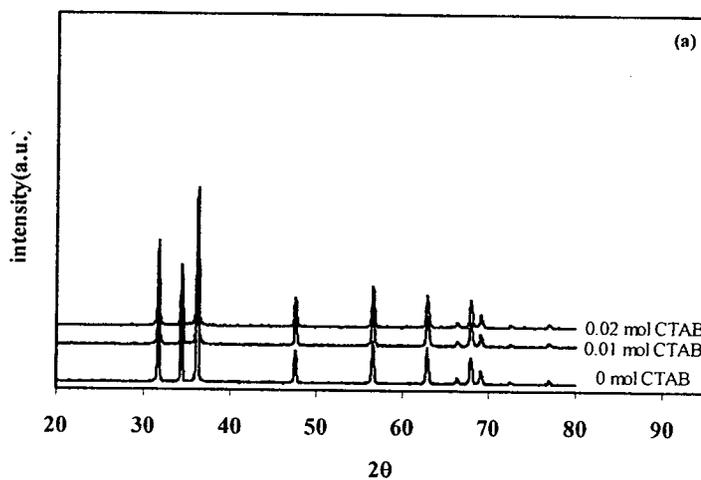
4.3 อิทธิพลของสารเคลือบต่อสมบัติทางโครงสร้าง

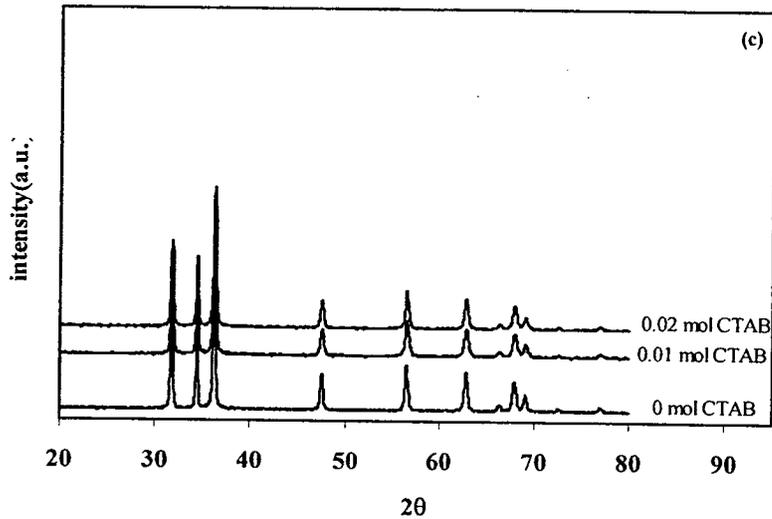
สารลดแรงตึงผิว (surfactant) หรือสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) หรือสารเคลือบ (capping agent) เป็นตัวแปรหนึ่งที่สามารถควบคุมขนาดอนุภาค ขนาดผลึก รูปร่างของอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลของ CTAB และ TOA ต่อการควบคุมลักษณะพื้นฐานของอนุภาค ZnO โดยทำการศึกษาบางเงื่อนไขเท่านั้น กล่าวคือ กรณีที่ใช้ NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล เนื่องจากลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ 1 มิติ และสำหรับกรณีที่ตกตะกอนด้วย NH_4OH เลือกศึกษาเงื่อนไขที่ใช้ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เนื่องจากเมื่อเตรียมตัวอย่างด้วย NH_4OH ที่มีความเข้มข้นสูงจะได้ตัวอย่างปริมาณน้อย เนื่องจากตะกอนที่เกิดขึ้นละลายกลับสู่สมดุลของสารละลายดังที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้

4.3.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของ CTAB

1) กรณีใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.19





รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเมื่อเตรียมจากเงื่อนไขที่มีการใช้ CTAB ในปริมาณที่ต่างกันและตกตะกอนด้วย (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างในรูปที่ 4.19 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ไม่มีการเติม CTAB ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานหมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างดังกล่าวจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันจากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB

ตัวตกตะกอน	CTAB (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0	46.81	0.3254	0.5213	1.6020
	0.01	42.85	0.3253	0.5209	1.6013
	0.02	41.26	0.3253	0.5211	1.6019
HMTA	0	49.48	0.3251	0.5209	1.6023
	0.01	47.17	0.3252	0.5209	1.6018
	0.02	45.41	0.3247	0.5203	1.6024
NH ₄ OH	0	39.04	0.3254	0.5212	1.6017
	0.01	36.88	0.3252	0.5209	1.6018
	0.02	36.45	0.3253	0.5211	1.6019

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่าชนิดของตัวตกตะกอนและความเข้มข้นของ CTAB มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมลักษณะสัญญาณของอนุภาค ZnO อย่างชัดเจน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อมีการปรับปรุงระบบด้วย CTAB สำหรับทุกตัวตกตะกอนที่ใช้ จากการศึกษาครั้งนี้สังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO จะเล็กลงอย่างชัดเจนเมื่อเติม CTAB จำนวน 0.01 โมล หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ CTAB เป็น 0.02 โมล ขนาดผลึกของอนุภาค ZnO จะลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดผลึกของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากระบบที่มีการเติม CTAB จำนวน 0.01 โมล

เมื่อคำนึงถึงกระบวนการเกิดผลึก ZnO พบว่า CTAB แสดงบทบาทสำคัญต่อการลดขนาดผลึกผ่านกลไกใดกลไกหนึ่งดังต่อไปนี้

กลไกแรกสามารถอธิบายได้ดังนี้ เนื่องจาก CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุบวก (cationic surfactant) ดังนั้นเมื่อ CTAB ละลายน้ำจะอยู่ในรูปของ CTA^+ ซึ่งไอออน CTA^+ สามารถดูดซับบนผิวของนิวเคลียส ZnO การดูดซับของ CTA^+ บนผิว ZnO ทำให้พลังงานที่ขอบเกรน (grain boundary energy) ลดลง ส่งผลให้พลังงานที่ผิว (surface energy) ลดลงด้วย (Zhang H, et. al. (2004)) การลดลงของพลังงานที่ผิวนี้จะทำให้แรงผลักดัน (driving force) สำหรับการโตของอนุภาคลดลง ดังนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าเมื่อปริมาณของ CTAB เพิ่มขึ้นจาก 0.01 โมล เป็น 0.02 โมล ขนาดผลึกของอนุภาค ZnO จะลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่าโมเลกุลของ CTAB สามารถดูดซับบนผิวอนุภาค ZnO

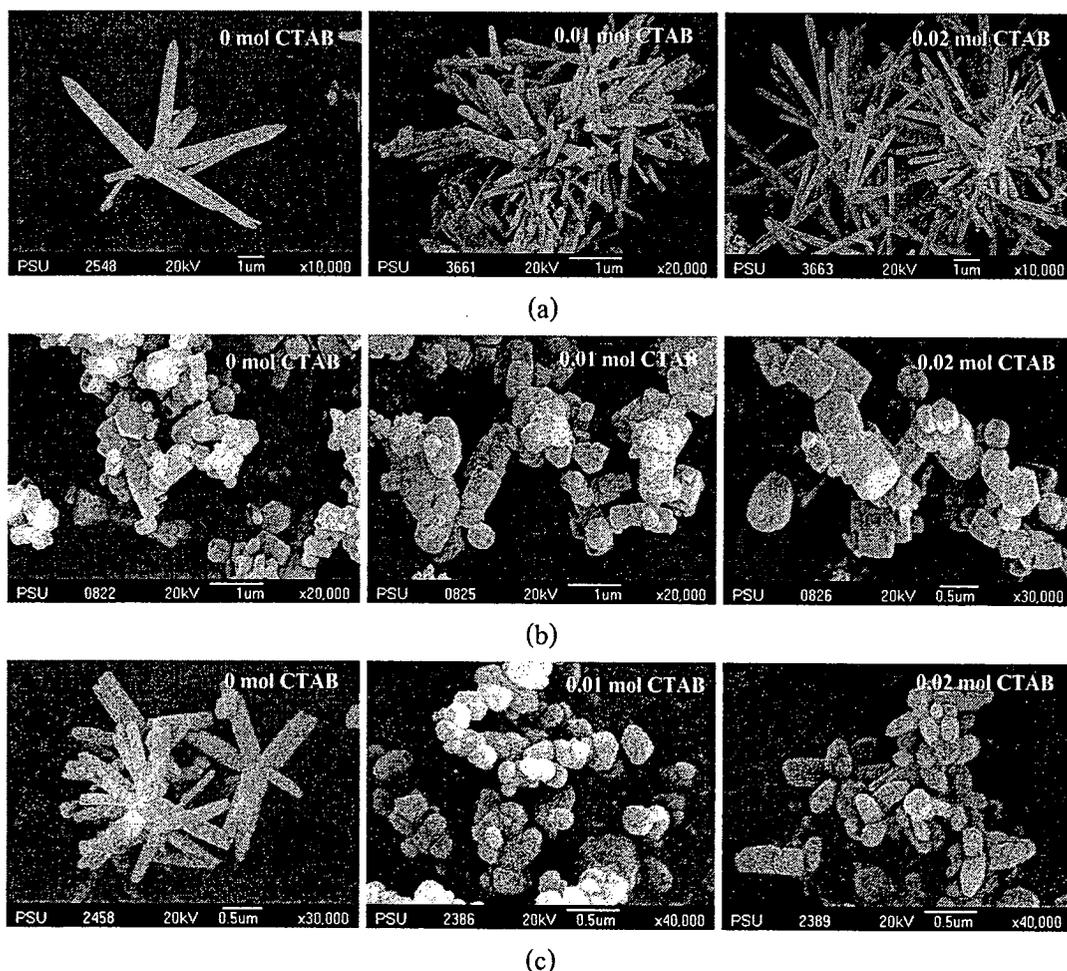
ได้เกือบสมบูรณ์เมื่อใช้ CTAB เพียง 0.01 โมล เท่านั้น ดังนั้นเมื่อปริมาณของ CTAB เพิ่มขึ้นเป็น 0.02 โมล จึงทำให้ขนาด ZnO ผลึกของอนุภาค ZnO ลดลงอีกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

กลไกที่สองสามารถอธิบายได้ดังนี้ การลดขนาดของผลึก ZnO เกิดจาก CTA^+ เกิดอันตรกิริยากับสปีชีส์ที่จะโตหรือ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ หรือเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) โดยการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง CTA^+ กับระนาบที่มีประจุลบของนิวเคลียส ZnO ทำให้การละลายออกของ ZnO ถูกยับยั้ง หรือการดูดซับของอนุโมลซิงค์ที่ละลายออกมาบนผิวของ ZnO ถูกยับยั้ง ส่งผลให้กระบวนการโตของผลึก ZnO ถูกยับยั้ง ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น (Ishikawa Y, et al. (2006))

จากผลการศึกษาในครั้งนี้แสดงให้เห็นว่าการลดลงของขนาดผลึกนอกจากจะขึ้นกับความเข้มข้นของ CTAB แล้วยังขึ้นกับชนิดของตัวตกตะกอนที่เลือกใช้อีกด้วย จากการศึกษาผลของตัวตกตะกอนในงานวิจัยนี้พบว่าขนาดผลึกมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนและขนาดผลึกโตที่สุดเมื่อใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอน ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยอัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียสที่แตกต่างกัน โดยเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอน ปฏิกิริยาระหว่างไอออน Zn^{2+} และ OH^- อาจเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเกิดอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับการใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน และอัตราการโตของนิวเคลียสเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนจะช้ากว่ากรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน ส่งผลให้ขนาดผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอน

นอกจากนี้ การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออน Zn^{2+} และ OH^- จะเกิดผ่านกลไกที่แตกต่างกัน ทำให้ขนาดผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดแตกต่างกันด้วย

เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

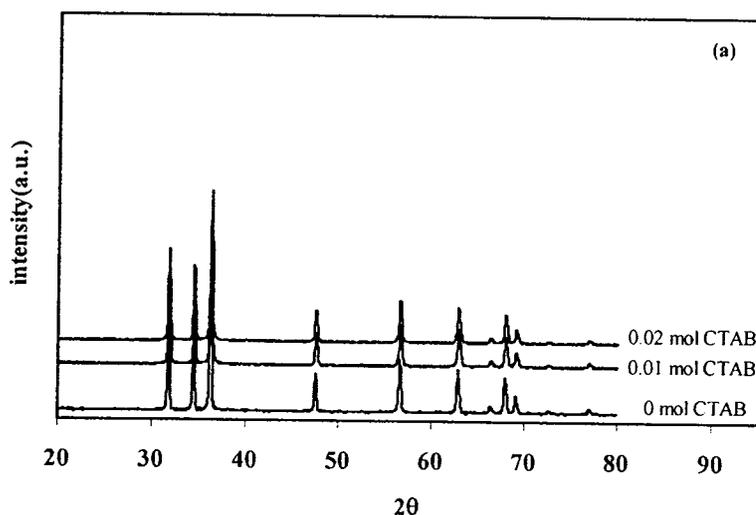
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.20 พบว่ารูปร่างของอนุภาค ZnO ที่เกิดจากการตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนต่างชนิดกันมีรูปร่างที่แตกต่างกัน โดยเมื่อใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน รูปร่างของอนุภาคมีลักษณะเป็นแท่ง และเมื่อเติม CTAB ในระบบที่ศึกษา รูปร่างของอนุภาค ZnO ยังคงมีลักษณะเป็นแท่ง แต่แท่งของอนุภาคที่เกิดจากระบบที่เติม CTAB มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง และความยาวของแท่งเพิ่มขึ้น และมีความสม่ำเสมอของแท่งมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากสภาวะที่มีความเป็นด่างสูงๆ สปีชีส์ที่จะโต (growth unit) ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ $Zn(OH)_4^{2-}$ ซึ่งไอออน $Zn(OH)_4^{2-}$ มีอัตราการโตตามระนาบต่างๆ แตกต่างกันดังนี้ $v_{(0001)} > v_{(10\bar{1}1)} > v_{(1010)} > v_{(1011)} > v_{(000\bar{1})}$ ดังนั้นเมื่อนิวเคลียสของ ZnO ที่เกิดขึ้นมีค่าเกินความเข้มข้นอิ่มตัวด้วยวอดยิ่งแล้วจะเกิดตะกอน ZnO ที่มีรูปร่างเป็นแท่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (a) เนื่องจากการโตตามแนวแกนซี (c-axis) เกิดได้เร็วที่สุด และเมื่อเติม CTAB ในระบบแล้ว CTA^+ จะเข้าคูดซับบนระนาบที่เป็นลบหรือระนาบด้านข้างของแท่งทำให้อนุภาคเกิดการโตในระนาบ (0001) ได้เร็วยิ่งขึ้น

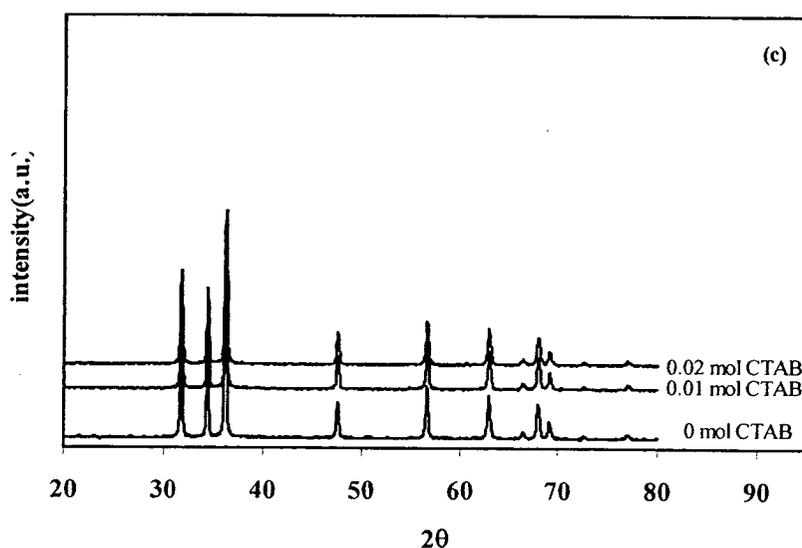
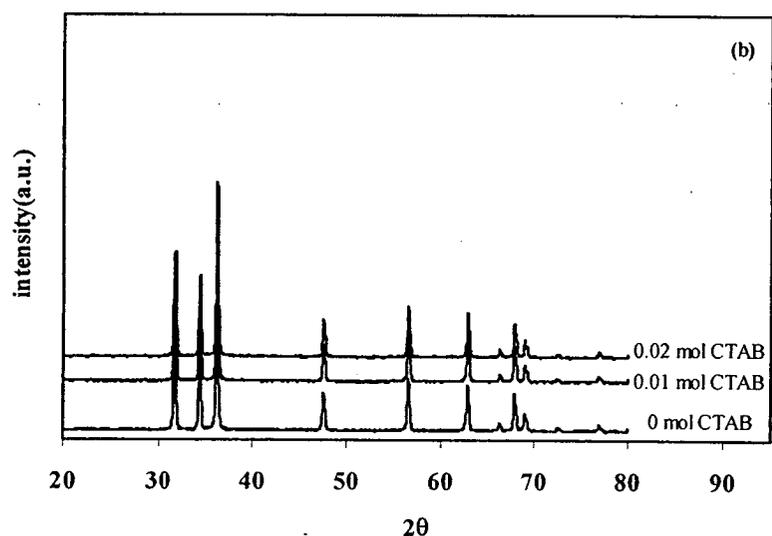
เมื่อใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอนนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นมีรูปร่างคล้ายแท่งหกเหลี่ยม (columnar hexagonal) แสดงว่าอัตราการโตตามระนาบ (0001) ของนิวเคลียส ZnO เกิดขึ้นช้ากว่าการเกิด ZnO เมื่อใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน และด้านอีกหกด้านในระบบ (10 $\bar{1}$ 0) โตได้เร็วกว่า ส่งผลให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม (Ahsanulhaq Q, et al. (2008)) ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (b)

เมื่อใช้สารละลาย NH₄OH เป็นตัวตกตะกอน พบว่ารูปร่างอนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแท่งเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน โดยการเกิดอนุภาครูปแท่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH แต่เมื่อเติม CTAB ในสารละลายรูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายดอกไม้ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าโมเลกุล CTAB เกิดการดูดซับบนผิวอนุภาค ZnO ได้ไม่สม่ำเสมอและการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเบี่ยงเบนจากศูนย์กลางของระนาบ ดังนั้นรูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้ (Li H, et al. (2007)) ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (c)

2) กรณีใช้ Zn(NO₃)₂·6H₂O เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น Zn(NO₃)₂·6H₂O ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH₄OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.21





รูปที่ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเมื่อเตรียมจากเงื่อนไขที่มีการใช้ CTAB ในปริมาณที่ต่างกันและตกตะกอนด้วย (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

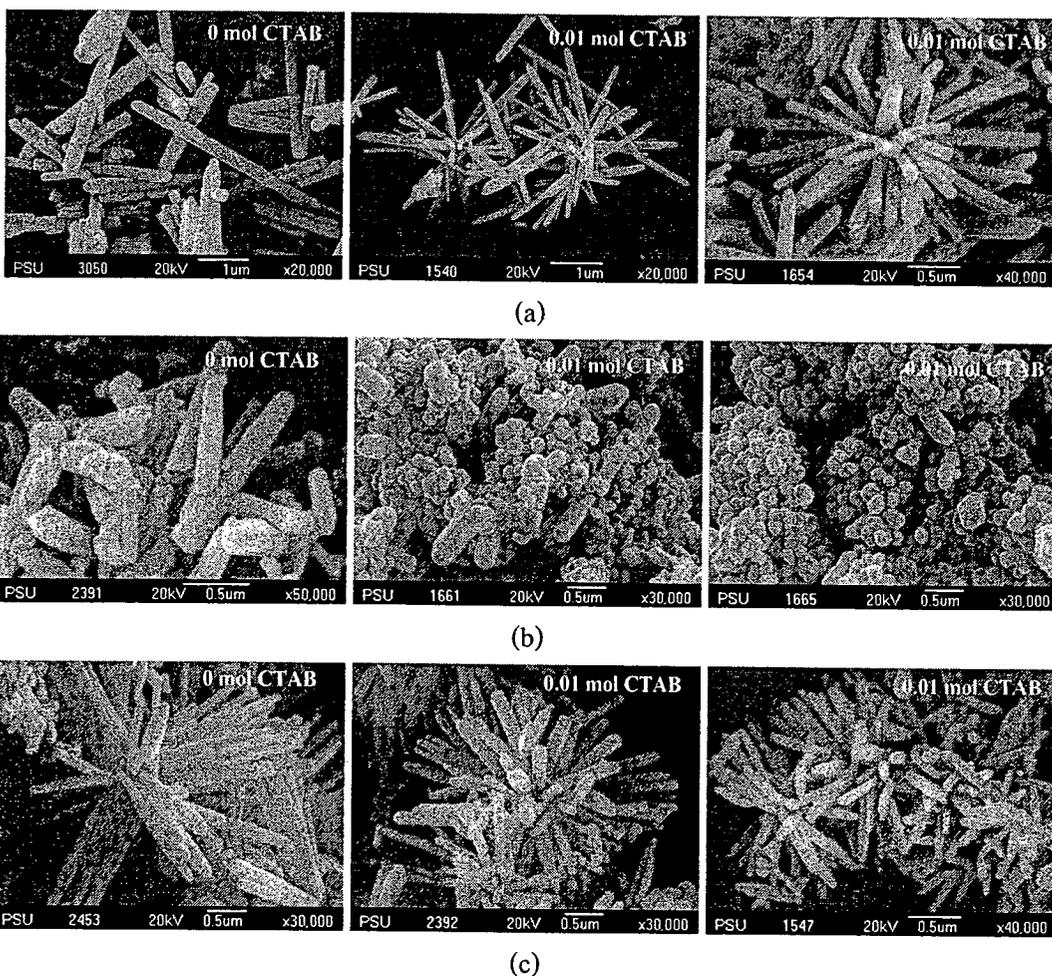
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างในรูปที่ 4.21 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ไม่มีการเติม CTAB ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานหมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างดังกล่าวจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันจากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB

ตัวตกตะกอน	CTAB (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0	46.41	0.3253	0.5212	1.6022
	0.01	43.46	0.3249	0.5203	1.6016
	0.02	41.34	0.3251	0.5206	1.6015
HMTA	0	43.77	0.3254	0.5211	1.6014
	0.01	42.61	0.3253	0.5211	1.6019
	0.02	41.48	0.3252	0.5210	1.6019
NH ₄ OH	0	42.20	0.3252	0.5209	1.6018
	0.01	41.48	0.3251	0.5209	1.6019
	0.02	39.91	0.3252	0.5210	0.1602

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่าชนิดของตัวตกตะกอนและความเข้มข้นของ CTAB มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมลักษณะสัณฐานของอนุภาค ZnO อย่างชัดเจน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อมีการปรับปรุงระบบด้วย CTAB สำหรับทุกตัวตกตะกอนที่ใช้ จากการศึกษาครั้งนี้สังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO จะเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ซึ่งกลไกการยับยั้งการโตของผลึกสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับเงื่อนไขที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

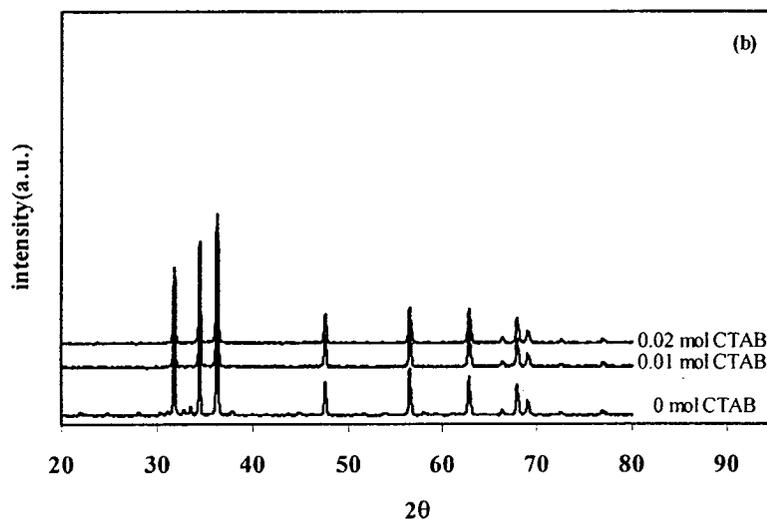
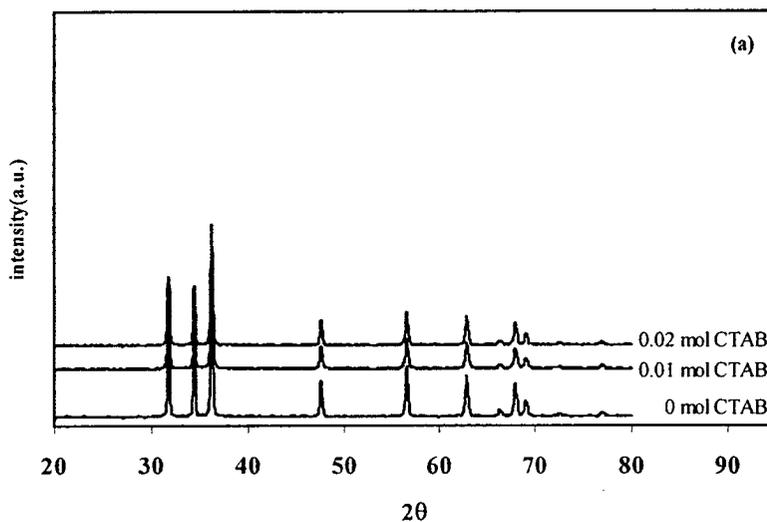
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.22 พบว่ารูปร่างของอนุภาค ZnO ที่เกิดจากการตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนต่างชนิดกันมีรูปร่างเป็นแบบรูปแท่งทั้งหมดเมื่อไม่มีการเติม CTAB ในระบบ แต่เมื่อเติม CTAB ในระบบที่มีการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น พบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นยังคงเป็นแบบรูปแท่ง ในกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ NH_4OH เป็นตัวตกตะกอน โดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งลดลงเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (a) และ (c) ซึ่งกลไกที่ส่งผลให้ขนาดอนุภาคลดลงนี้สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO ที่มีรูปร่างแบบแท่งเมื่อใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน

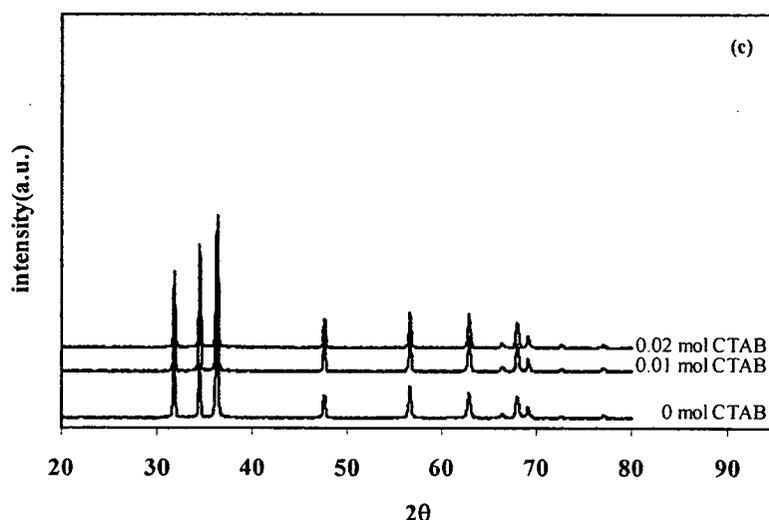
อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอนนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากรูปแบบแท่งเป็นอนุภาคที่มีรูปร่างทรงกลมเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ซึ่งในกรณีนี้รูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นจะแตกต่างกับอนุภาคที่เกิดจากการเตรียมด้วย $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ HMTA อย่างชัดเจน การเกิดอนุภาคที่แตกต่างกันนี้อาจจะเป็นผล

เนื่องมาจากการมีไอออนร่วม (counter ion) ที่ต่างกัน เมื่อพิจารณาขนาดของไอออนร่วม CH_3COO^- และ NO_3^- พบว่า ไอออนร่วม CH_3COO^- มีขนาดโมเลกุลโตกว่า NO_3^- ดังนั้นโอกาสที่ NO_3^- จะทำปฏิกิริยากับ CTA^+ จึงมีมากกว่า ส่งผลให้ความเป็นประจุของ CTA^+ ลดลง การดูดซับบนผิวอนุภาค ZnO จึงมีโอกาที่จะเกิดได้ทั่วทั้งผิว ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นทรงกลมเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น

3) กรณีใช้ ZnCl_2 เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น ZnCl_2 ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.23





รูปที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเมื่อเตรียมจากเงื่อนไขที่มีการใช้ CTAB ในปริมาณที่ต่างกันและตกตะกอนด้วย (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

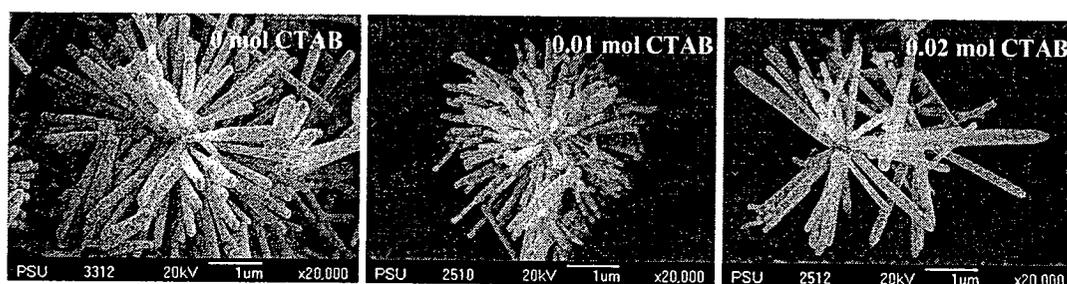
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างในรูปที่ 4.23 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ไม่มีการเติม CTAB ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานหมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างดังกล่าวจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น ZnCl_2 และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน จากเงื่อนไขที่มีการเติม CTAB

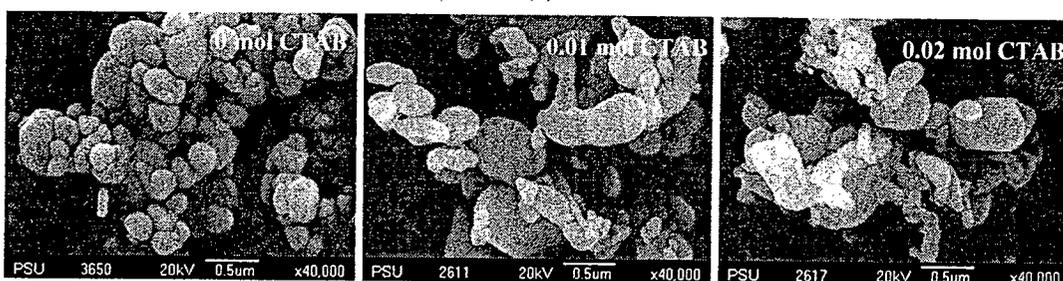
ตัวตกตะกอน	CTAB (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0	45.23	0.3253	0.5211	1.6019
	0.01	37.45	0.3253	0.5209	1.6013
	0.02	41.82	0.3253	0.5210	1.6016
HMTA	0	51.24	0.3253	0.5211	1.6019
	0.01	43.62	0.3252	0.5210	1.6021
	0.02	45.74	0.3252	0.5209	1.6018
NH_4OH	0	42.81	0.3251	0.5209	1.6022
	0.01	40.42	0.3252	0.5210	1.6021
	0.02	42.95	0.3253	0.5212	1.6022

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่าเมื่อเตรียมอนุภาคนาโน ZnO จากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ พบว่าขนาดผลึกของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้นเป็น 0.01 โมล ในทุกๆ ตัวตกตะกอนที่เลือกใช้ เนื่องจากความเข้มข้นของ CTAB เหมาะสม และสามารถดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ขนาดผลึกเล็กลง แต่เมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้นเป็น 0.02 โมล พบว่าขนาดผลึกของอนุภาค ZnO จะโตขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ CTAB เพียง 0.01 โมล เท่านั้น การโตของผลึกเกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้นอาจจะเป็นผลมาจาก CTAB สามารถดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้น้อยลงเนื่องจาก CTAB เกิดอันตรกิริยากันเอง ส่งผลให้พลังงานที่ผิวของอนุภาค ZnO เพิ่มขึ้นและแรงหนุนสำหรับการโตของอนุภาคลดลง ขนาดผลึกจึงโตขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้น

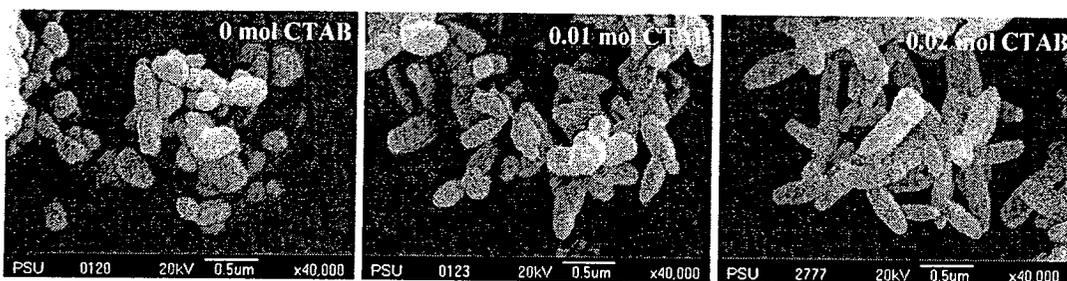
เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.24



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.24 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าขนาดอนุภาคมีแนวโน้มโตขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ CTAB เพิ่มขึ้นจาก 0.01 เป็น 0.02 โมล ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการศึกษาด้วย XRD

การเตรียมอนุภาค ZnO จากการใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้นนั้นเมื่อนำ $ZnCl_2$ มาละลายน้ำจะเกิดเป็นคอลลอยด์ซึ่งแตกต่างจากกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น นั่นคืออนุภาคคอลลอยด์ $Zn(OH)_2$ จะเกิดขึ้นก่อนการผสมกับตัวตกตะกอนต่างๆ ซึ่งกลไกที่แตกต่างจากกรณีอื่นๆ นี้จะทำให้รูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นแตกต่างกันด้วย

เมื่อหยดคอลลอยด์ที่เกิดจากการละลาย $ZnCl_2$ ในน้ำในสารละลาย NaOH ทำให้ $Zn(OH)_2$ เกิดการละลายและฟอร์มตัวเป็น $Zn(OH)_4^{2-}$ ที่มีความเร็วของการโตตามระนาบ (0001) สูงสุด ดังนั้นรูปร่างของอนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นจึงมีรูปร่างเป็นแท่ง (ดังแสดงในรูปที่ 4.24 (a)) เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH

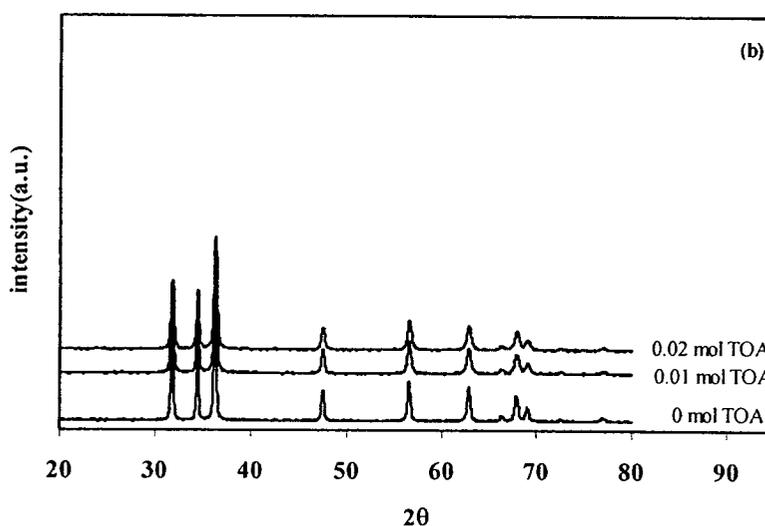
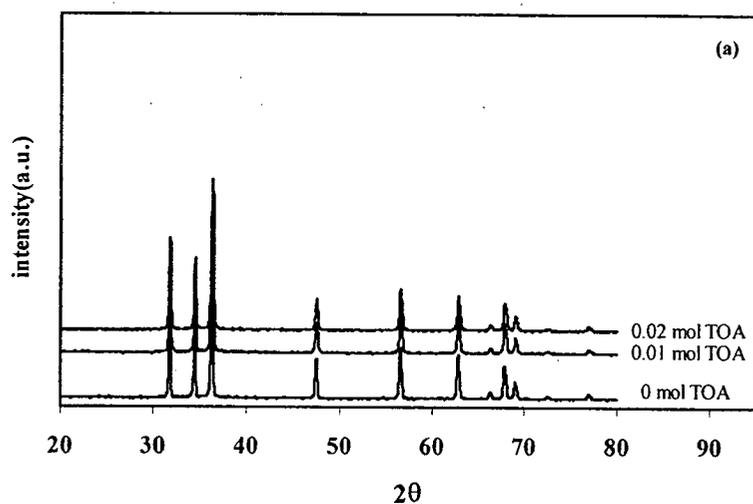
เมื่อใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอน ความเป็นเบสของสารละลายไม่สูงเท่ากับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน ทำให้สปีชีส์ที่จะโตยังคงอยู่ในรูปของ $Zn(OH)_2$ ดังนั้นนิวเคลียส ZnO ที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะคล้ายทรงกลมและเมื่อเติม CTAB ในระบบที่ศึกษานั้น โมเลกุลของ CTAB สามารถดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้ทั่วทั้งผิวทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นยังคงมีลักษณะเป็นทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 4.24 (b)

ส่วนกรณีที่ใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนนั้น $Zn(OH)_2$ บางส่วนอาจจะเกิดการละลายและฟอร์มเป็น $Zn(OH)_4^{2-}$ ทำให้นิวเคลียส ZnO ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นทรงรีและเมื่อเติม CTAB ในระบบที่ศึกษา CTA^+ จะเกิดการดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้ไม่สม่ำเสมอและการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเบี่ยงเบนจากศูนย์กลางของระนาบ ดังนั้นรูปร่างของอนุภาคที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้ ดังแสดงในรูปที่ 4.24 (c)

4.3.2 อิทธิพลของความเข้มข้นของ TOA

1) กรณีใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เมื่อตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม TOA จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเมื่อเตรียมจากเงื่อนไขที่มีการใช้ TOA ในปริมาณที่ต่างกันและตกตะกอนด้วย (a) NaOH และ (b) NH₄OH

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างในรูปที่ 4.25 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่มีการเติม TOA และใช้สารละลาย NaOH และ NH₄OH เป็นตัวตกตะกอนแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ไม่มีการเติม TOA ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานหมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างดังกล่าวจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล

กรณีการเตรียมอนุภาค ZnO ด้วยตัวตกตะกอน HMTA ในสถานะที่มีการเติม TOA พบว่าระบบจะเกิดเป็นเจลและเมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้มาเผาแคลไซน์เช่นเดียวกับตัวอย่างอื่นๆ สารตัวอย่างทั้งหมดเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ดังนั้นจึงไม่มีอนุภาค ZnO เกิดขึ้นในเงื่อนไขดังกล่าว

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.13

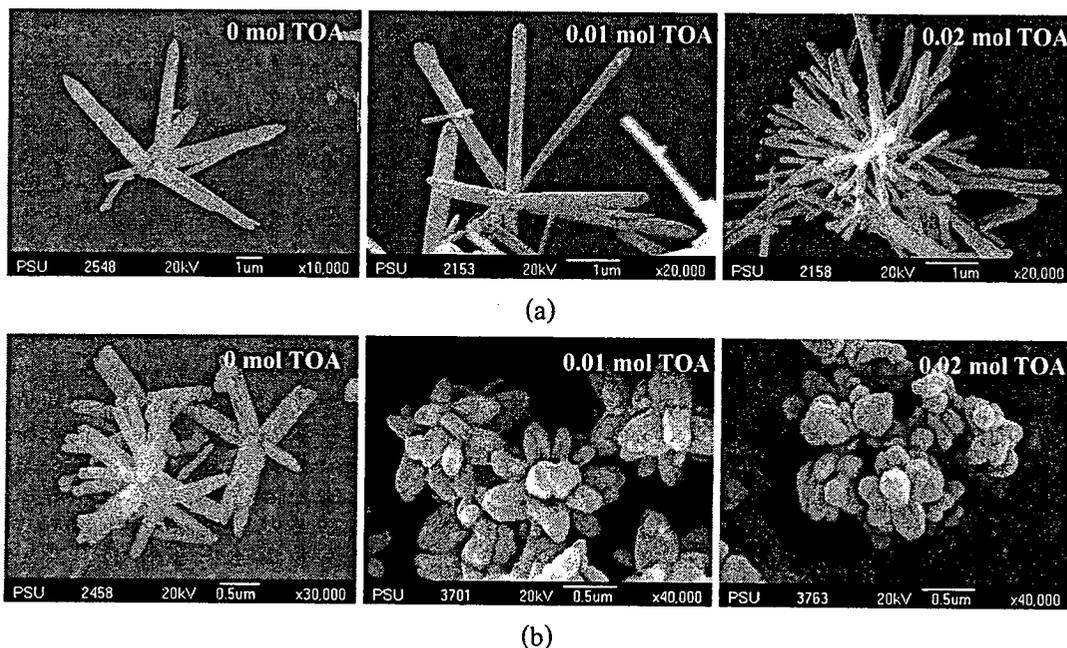
ตารางที่ 4.13 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน จากเงื่อนไขที่มีการเติม TOA

ตัวตกตะกอน	TOA (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0	46.81	0.3254	0.5213	1.6020
	0.01	44.34	0.3251	0.5209	1.6023
	0.02	44.35	0.3250	0.5207	1.6022
HMTA	0	49.48	0.3251	0.5209	1.6023
	0.01	-	-	-	-
	0.02	-	-	-	-
NH ₄ OH	0	39.04	0.3254	0.5212	1.6017
	0.01	33.94	0.3254	0.5213	1.6020
	0.02	31.59	0.3254	0.5212	1.6017

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่า TOA มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมลักษณะสัญญาณของอนุภาค ZnO โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อมีการปรับปรุงระบบด้วย TOA เช่นเดียวกับ CTAB โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้สารละลาย NH₄OH เป็นตัวตกตะกอน ขนาดผลึกที่เตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA จะเล็กกว่าระบบที่มีการเติม CTAB อย่างชัดเจน จากการศึกษาครั้งนี้สังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO จะเล็กลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก TOA มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่า CTAB ดังนั้นเมื่อปริมาณของ TOA เพิ่มขึ้นก็ยังคงสามารถดูดซับบนผิวอนุภาค ZnO ได้ทั้งหมด โดยไม่มีผลของกีดกัน (steric hindrance) เข้ามารบกวน ส่งผลให้ขนาดผลึกลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น

สำหรับการลดลงของขนาดผลึกเมื่อมีการเติม TOA เป็นสารแคปในระบบที่ศึกษาสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ CTAB เป็นสารแคปในหัวข้อก่อนหน้านี้

เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.26

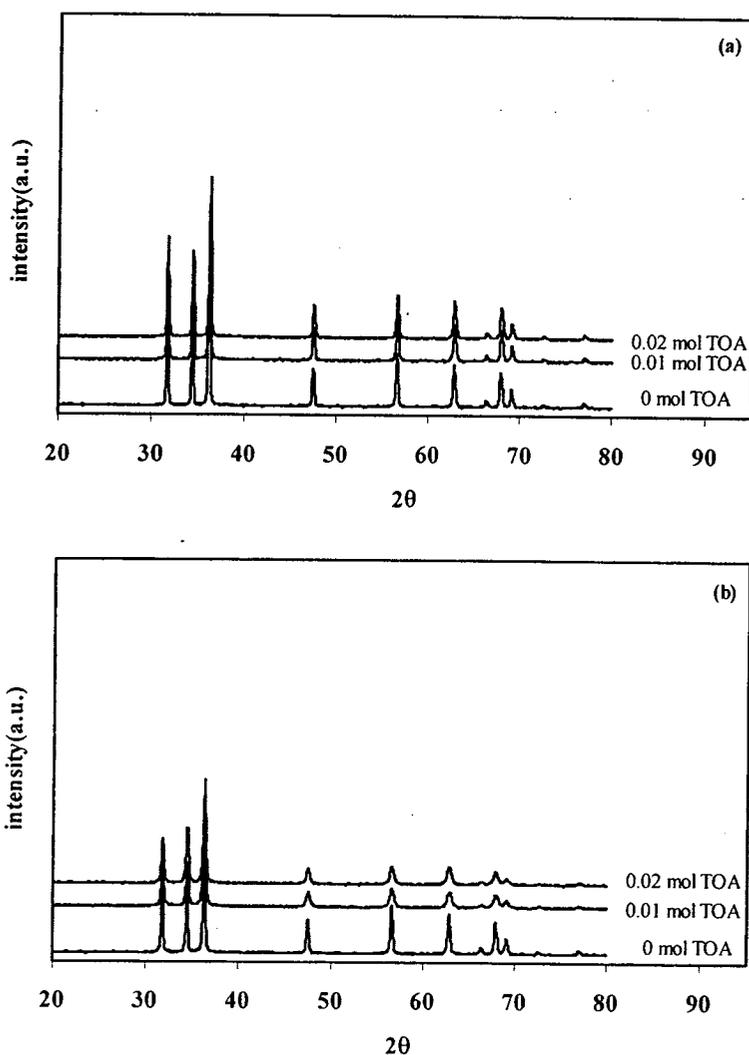


รูปที่ 4.26 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาค ZnO ซึ่งเตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA ดังแสดงในรูปที่ 4.26 พบว่า ระบบที่มีการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคที่เกิดขึ้นจะเป็นรูปร่างที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น และระบบที่มีการตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH อนุภาค ZnO รูปร่างเปลี่ยนเป็นอนุภาครูปร่างคล้ายกลีบดอกไม้ เช่นเดียวกับกรณีของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ CTAB เป็นสารแคป ดังนั้นกลไกการเกิดอนุภาคในลักษณะดังกล่าวสามารถอธิบายได้ทำนองเดียวกันกับหัวข้อที่ศึกษาก่อนหน้านี้

2) กรณีใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม TOA จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างเมื่อเตรียมจากเงื่อนไขที่มีการใช้ TOA ในปริมาณที่ต่างกันและตกตะกอนด้วย (a) NaOH และ (b) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างในรูปที่ 4.27 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่มีการเติม TOA และใช้สารละลาย NaOH และ NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เหมือนกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ไม่มีการเติม TOA ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานหมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างดังกล่าวจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล

กรณีการเตรียมอนุภาค ZnO ด้วยตัวตกตะกอน HMTA ในสภาวะที่มีการเติม TOA พบว่าระบบจะเกิดเป็นเจลเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นและเมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้มาเผาแคลไซน์ สารตัวอย่างทั้งหมดเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ดังนั้นจึงไม่ปรากฏอนุภาค ZnO ในเงื่อนไขดังกล่าว

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซ ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.14

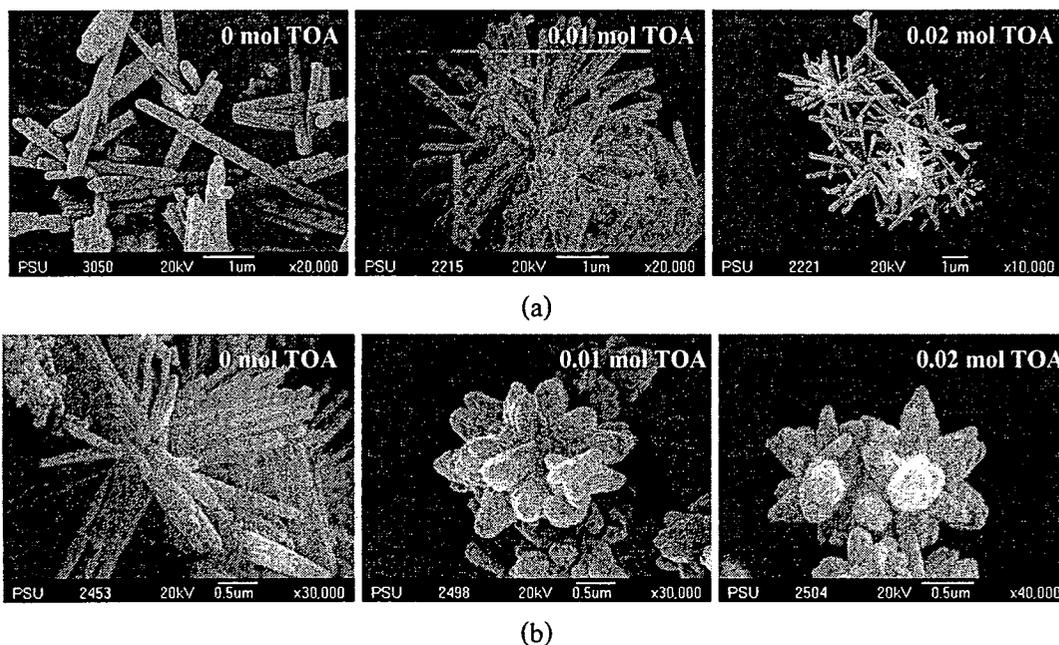
ตารางที่ 4.14 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน จากเงื่อนไขที่มีการเติม TOA

ตัวตกตะกอน	TOA (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			a	c	c/a
NaOH	0	46.41	0.3253	0.5212	1.6022
	0.01	45.23	0.3252	0.5210	1.6021
	0.02	43.25	0.3251	0.5208	1.6020
HMTA	0	43.77	0.3254	0.5211	1.6014
	0.01	-	-	-	-
	0.02	-	-	-	-
NH ₄ OH	0	42.20	0.3252	0.5209	1.6018
	0.01	28.25	0.3251	0.5208	1.6020
	0.02	27.87	0.3253	0.5212	1.6022

จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่า TOA มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมลักษณะสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อมีการปรับปรุงระบบด้วย TOA เช่นเดียวกับ CTAB โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้สารละลาย NH₄OH เป็นตัวตกตะกอน ขนาดผลึกที่เตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA จะเล็กกว่าระบบที่มีการเติม CTAB อย่างชัดเจน เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นในหัวข้อก่อนหน้านี้อีก จากการศึกษาครั้งนี้สังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO จะเล็กลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก TOA มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่า CTAB ดังนั้นเมื่อปริมาณของ TOA เพิ่มขึ้นก็ยังคงสามารถดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้ทั้งหมด โดยไม่มีผลของกีดกัน (steric hindrance) เข้ามารบกวน ส่งผลให้ขนาดผลึกลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น

สำหรับการลดลงของขนาดผลึกเมื่อมีการเติม TOA เป็นสารแคปในระบบที่ศึกษาสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ CTAB เป็นสารแคป

เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาค ZnO ซึ่งเตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA ดังแสดงในรูปที่ 4.28 พบว่า ระบบที่มีการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคที่เกิดขึ้นจะเป็นรูปร่างที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น และระบบที่มีการตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH อนุภาค ZnO รูปร่างเปลี่ยนเป็นอนุภาครูปร่างคล้ายกลีบดอกไม้ เช่นเดียวกับกรณีของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ CTAB เป็นสารเคลือบ ดังนั้นกลไกการเกิดอนุภาคในลักษณะดังกล่าวสามารถอธิบายได้ทำนองเดียวกันกับหัวข้อที่ศึกษาก่อนหน้านี้

3) กรณีใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ตกตะกอนด้วย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในเงื่อนไขที่มีการเติม TOA จำนวน 0.01 และ 0.02 โมล มาตรฐานวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.29

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.15

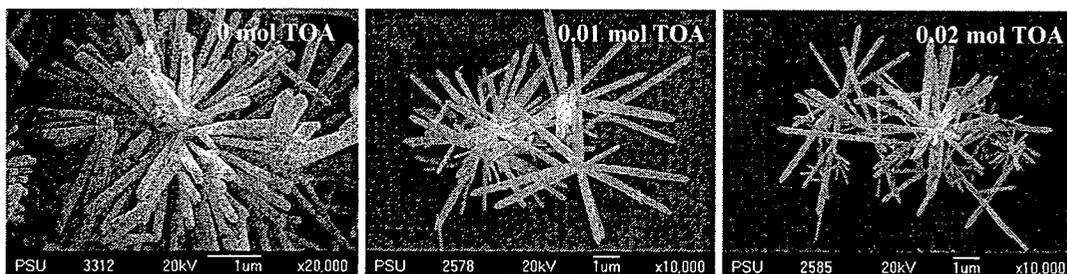
ตารางที่ 4.15 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น ZnCl₂ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน จากเงื่อนไขที่มีการเติม TOA

ตัวตกตะกอน	TOA (mole)	ขนาดผลึก เฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
			a	c	c/a
NaOH	0	45.23	0.3253	0.5211	1.6019
	0.01	42.96	0.3252	0.5210	1.6021
	0.02	41.43	0.3252	0.5210	1.6021
HMTA	0	51.24	0.3253	0.5211	1.6019
	0.01	-	-	-	-
	0.02	-	-	-	-
NH ₄ OH	0	42.81	0.3251	0.5209	1.6022
	0.01	50.41	0.3254	0.5212	1.6017
	0.02	45.54	0.3251	0.5209	1.6023

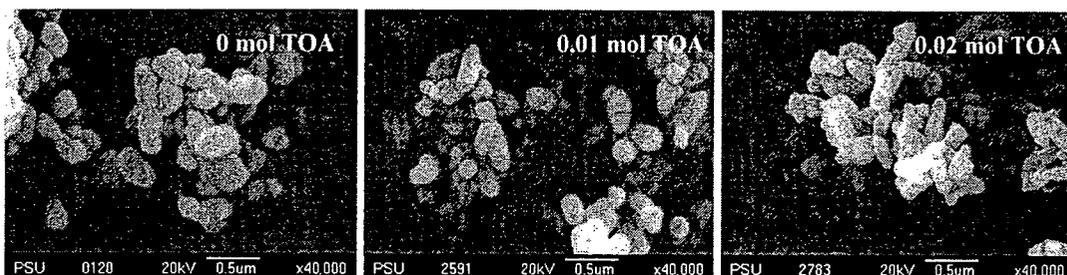
จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่า TOA มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมขนาดผลึกของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น ZnCl₂ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อมีการปรับปรุงระบบด้วย TOA เช่นเดียวกับ CTAB จากการศึกษาครั้งนี้ยังสังเกตได้ว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค ZnO จะเล็กลงอย่างต่อเนื่องเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O และ Zn(NO₃)₂·6H₂O เป็นสารตั้งต้น

อย่างไรก็ตาม กรณีที่ใช้สารละลาย NH₄OH เป็นตัวตกตะกอน พบว่าขนาดผลึกมีขนาดโตขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติม TOA ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากสารละลาย ZnCl₂ เกิดเป็นคอลลอยด์ของ Zn(OH)₂ ก่อนที่จะผสมกับสารละลาย NH₄OH และคอลลอยด์เหล่านี้ อาจเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดโตขึ้น ดังนั้นเมื่อหยดคอลลอยด์ลงในสารละลาย NH₄OH จึงทำให้เกิดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ หรืออาจจะเกิดจากอิทธิพลของไอออนร่วม Cl⁻ เข้าทำปฏิกิริยากับ TOA ส่งผลให้ TOA ไม่สามารถเข้าสู่อุณหภูมิของนิวเคลียส ZnO ได้ ส่งผลให้ขนาดผลึกมีขนาดโตขึ้น

เมื่อทดสอบสารตัวอย่าง ZnO ทั้งหมดด้วยเทคนิค SEM รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นเมื่อเตรียม ZnO จากเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.30



(a)



(b)

รูปที่ 4.30 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาค ZnO ซึ่งเตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA ดังแสดงในรูปที่ 4.30 (a) พบว่า ระบบที่มีการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH อนุภาคที่เกิดขึ้นจะเป็นรูปร่างที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ TOA เพิ่มขึ้น เนื่องจาก TOA สามารถดูดซับบนผิวนิวเคลียส ZnO ได้เพิ่มขึ้นอย่างที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้

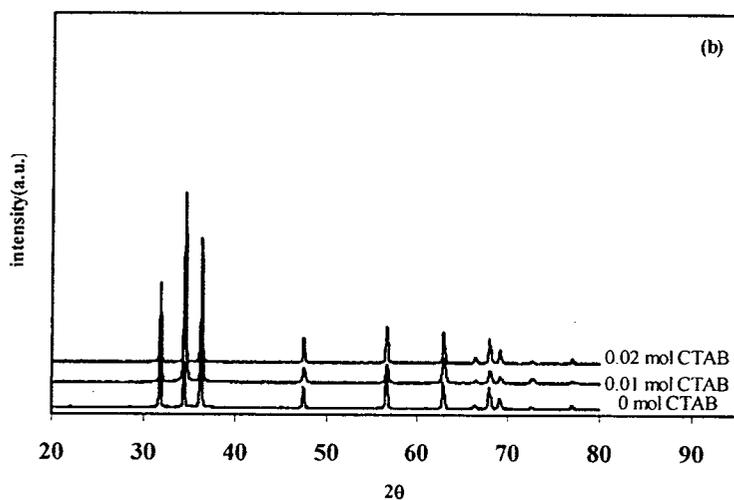
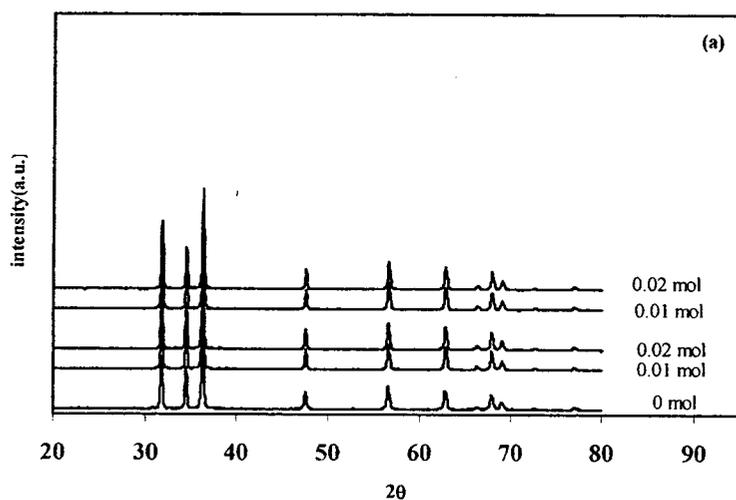
เมื่อพิจารณารูปร่างของอนุภาค ZnO ซึ่งเตรียมจากระบบที่มีการเติม TOA ดังแสดงในรูปที่ 4.30 (b) พบว่า ระบบที่ตกตะกอนด้วย NH_4OH ในระบบที่มีการเติม TOA นั้นลักษณะรูปร่างอนุภาคจะเหมือนกับรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมจากระบบที่ไม่มีเติม TOA และอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดใกล้เคียงกันในทุกๆ เงื่อนไข ดังอธิบายในส่วนของขนาดผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก่อนหน้านี้

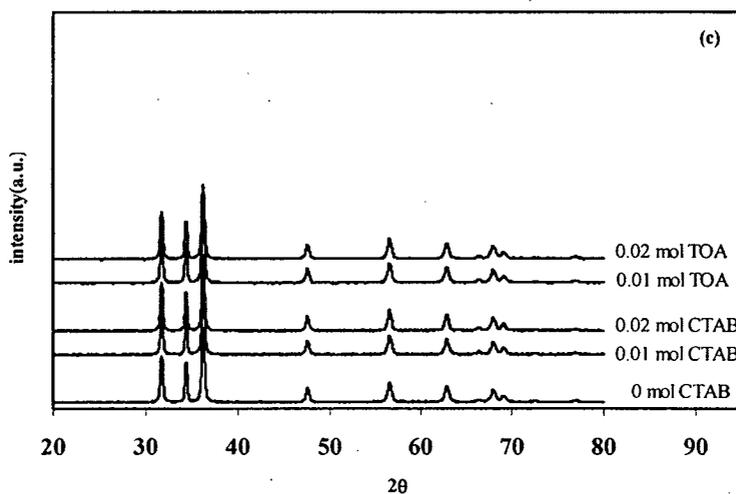
4.4. อิทธิพลของเวลาต่อสมบัติทางโครงสร้าง

เวลาสำหรับทำปฏิกิริยา (aging time) เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อการควบคุมขนาด ความสมบูรณ์ของผลึกและการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของอนุภาค ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของเวลาต่อการควบคุมลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 3 ชั่วโมง จากเงื่อนไขบางเงื่อนไข คือ กรณีที่ใช้ NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เมื่อใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล

4.4.1 กรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ซึ่งตกตะกอนด้วย NaOH, HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เมื่อใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคป ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.31





รูปที่ 4.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นและใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างจากรูปที่ 4.31 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขดังกล่าวมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซ ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
	CTAB	TOA		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0		46.81	0.3253	0.5212	1.6022
	0.01		42.85	0.3253	0.5211	1.6019
	0.02		41.26	0.3254	0.5211	1.6014
		0.01	44.46	0.3251	0.5208	1.6020
		0.02	43.11	0.3250	0.5207	1.6021
HMTA	0		49.81	0.3253	0.5212	1.6022
	0.01		47.17	0.5246	0.5200	1.6020
	0.02		45.41	0.3250	0.5207	1.6022
NH ₄ OH	0		40.65	0.3252	0.5210	1.6021
	0.01		40.65	0.3253	0.5210	1.6016
	0.02		37.53	0.3253	0.5211	1.6019
		0.01	35.43	0.3253	0.5212	1.6022
		0.02	33.28	0.3254	0.5211	1.6014

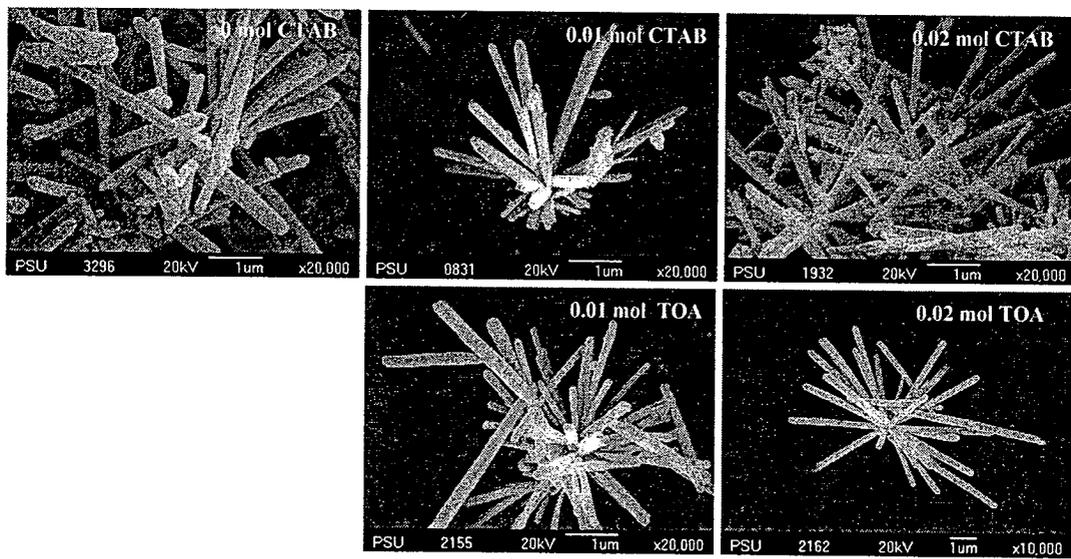
เมื่อพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZnO ที่เตรียมโดยการใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง พบว่าขนาดผลึกมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (เปรียบเทียบกับตารางที่ 4.11 และ 4.13) เมื่อใช้สารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล เป็นตัวตกตะกอน แต่เมื่อใช้สารละลาย NH₄OH ปริมาณ 0.04 โมล เป็นตัวตกตะกอน ขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มโตขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสมการแสดงการโตของผลึกหรือเกรนจะได้ว่า (Suwanboon S, et al. (2011))

$$r^2 - r_0^2 = kt$$

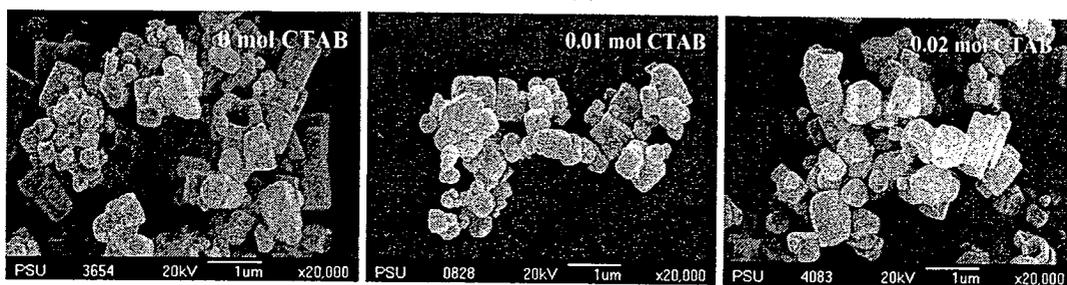
เมื่อ *r* คือ รัศมีของเกรนที่เวลา *t*, *r*₀ คือ รัศมีเกรนเริ่มต้น และ *k* คือ ค่าคงที่

ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากสมการแสดงการโตพบว่าเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ความแตกต่างระหว่างอนุภาคมากขึ้นหรือขนาดผลึกจะโตขึ้น

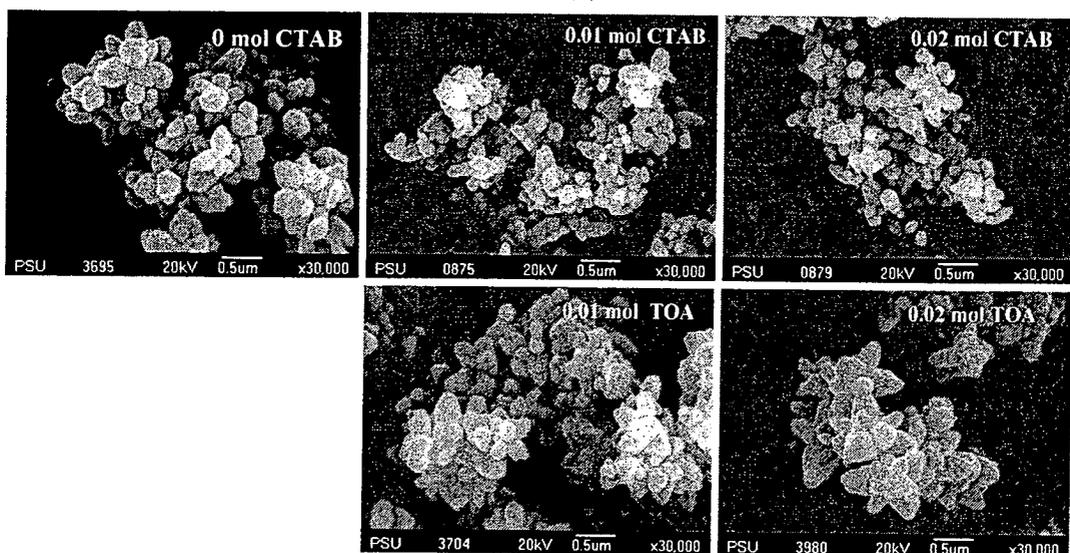
เมื่อทดสอบลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขต่างๆ ด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.32



(a)



(b)



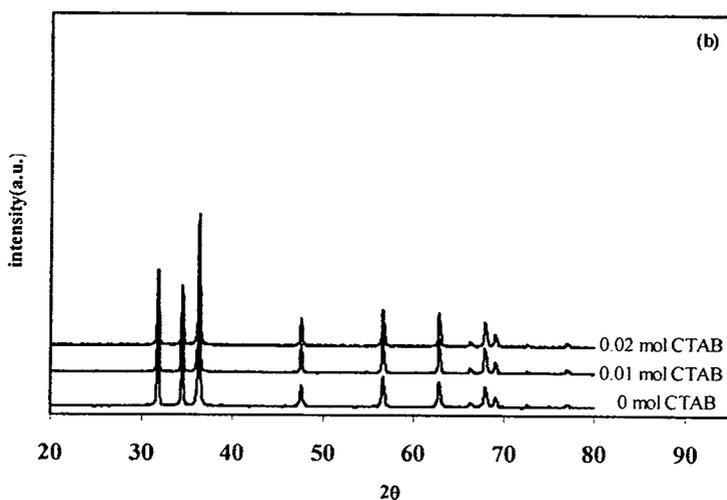
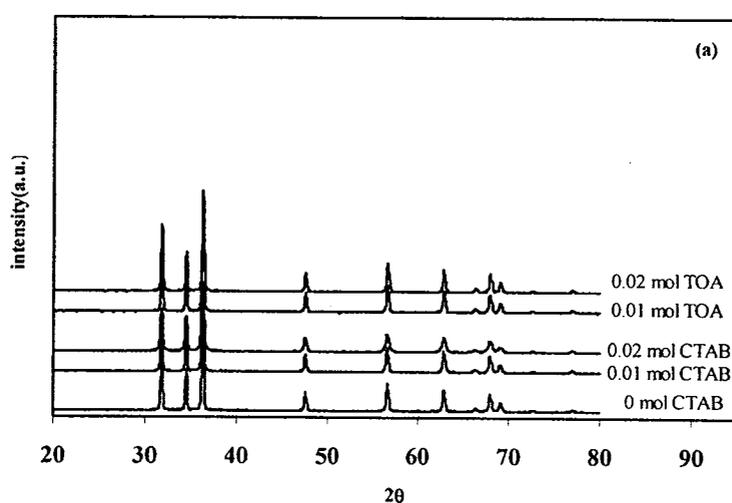
(c)

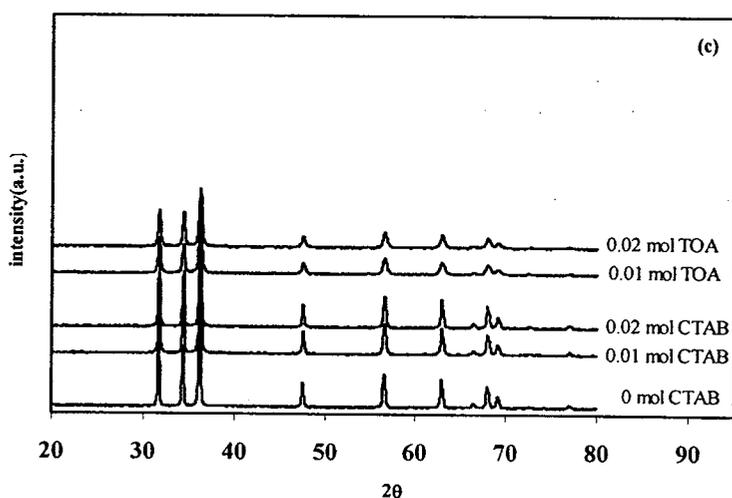
รูปที่ 4.32 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.32 พบว่าลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอน โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (เปรียบเทียบจากรูปที่ 4.20 และ 4.26)

4.4.2 กรณีที่ใช้ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ซึ่งตกตะกอนด้วย NaOH, HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เมื่อใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปป์ ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.33





รูปที่ 4.33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

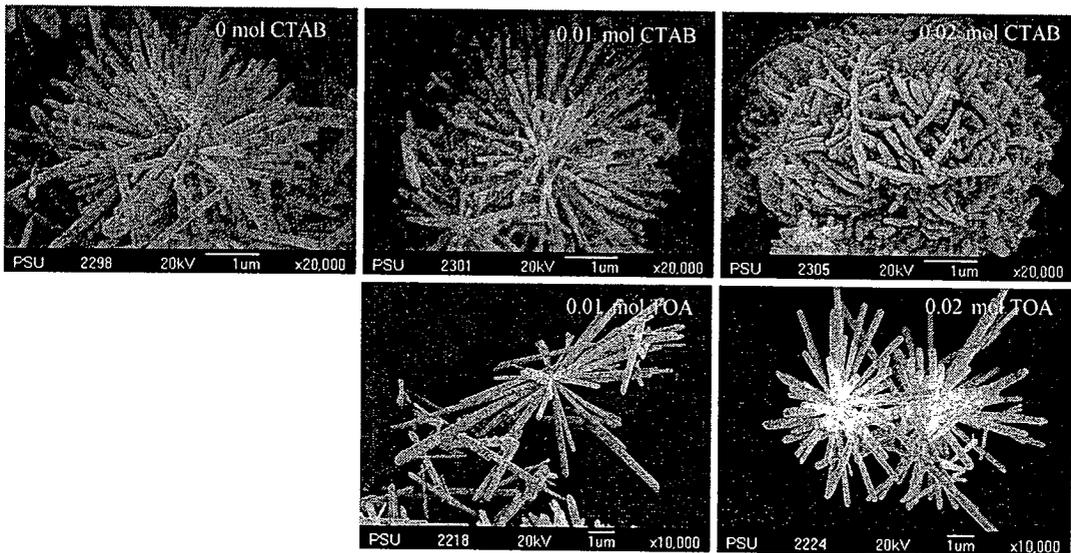
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างจากรูปที่ 4.33 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขดังกล่าวมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

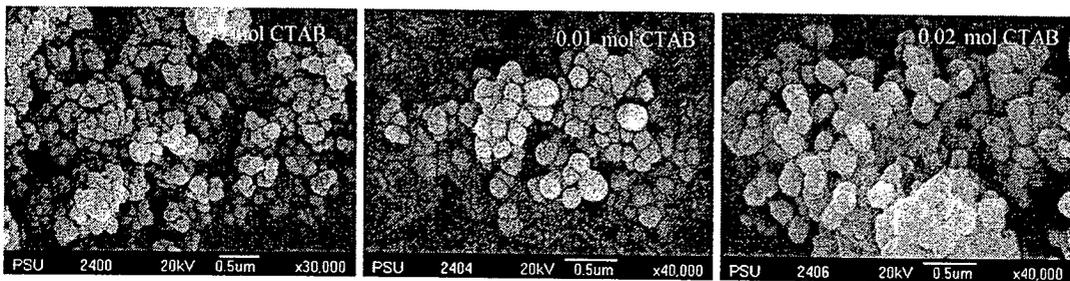
ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
	CTAB	TOA		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0		44.07	0.3247	0.5202	1.6021
	0.01		45.73	0.3251	0.5206	1.6014
	0.02		43.77	0.3252	0.5207	1.6012
		0.01	46.01	0.3248	0.5204	1.6022
		0.02	47.62	0.3249	0.5206	1.6023
HMTA	0		43.76	0.3252	0.5210	1.6021
	0.01		46.89	0.3254	0.5212	1.6017
	0.02		46.37	0.3253	0.5211	1.6019
NH ₄ OH	0		46.91	0.3252	0.5209	1.6018
	0.01		43.35	0.3249	0.5205	1.6020
	0.02		43.30	0.3251	0.5207	1.6017
		0.01	32.83	0.3252	0.5210	1.6021
		0.02	31.80	0.3252	0.5210	1.6021

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง พบว่าผง ZnO มีขนาดผลึกที่โตขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดผลึกของ ZnO ที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (เปรียบเทียบกับตารางที่ 4.11 และ 4.14) การโตขึ้นของขนาดผลึกในกรณีนี้สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้สารละลาย NH₄OH เป็นตัวตกตะกอน

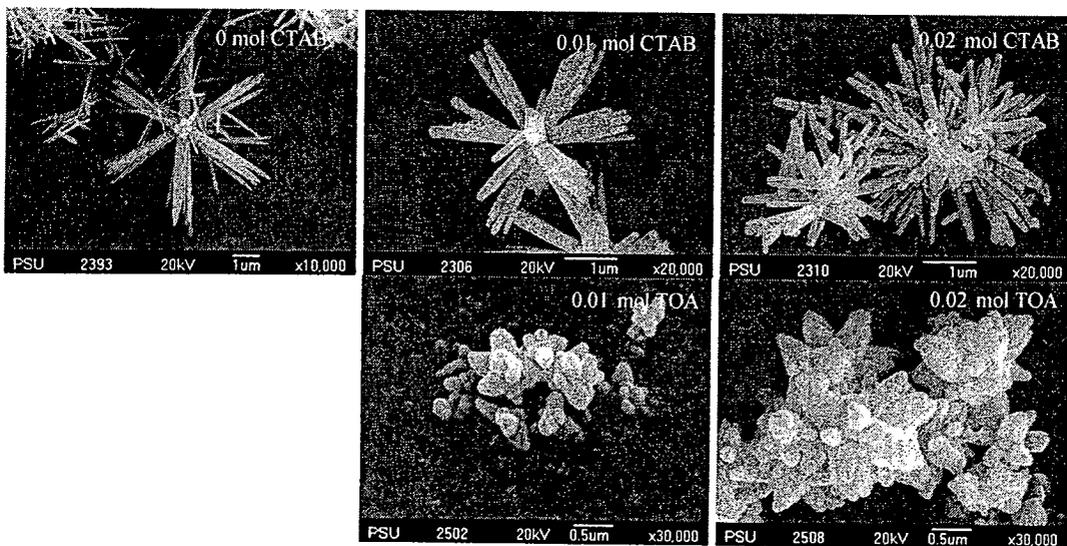
เมื่อทดสอบลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขต่างๆ ด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.34



(a)



(b)



(c)

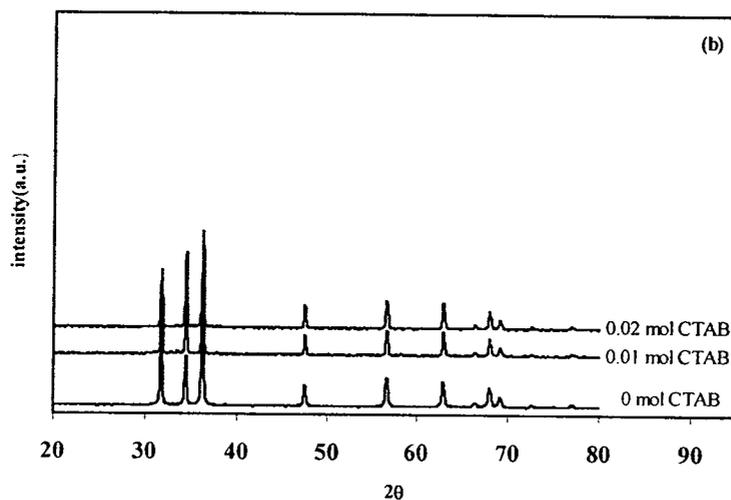
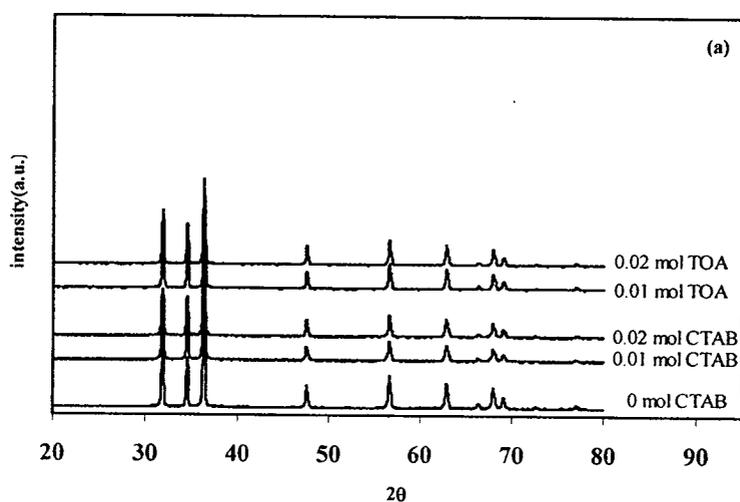
รูปที่ 4.34 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) HMTA และ (c) NH_4OH

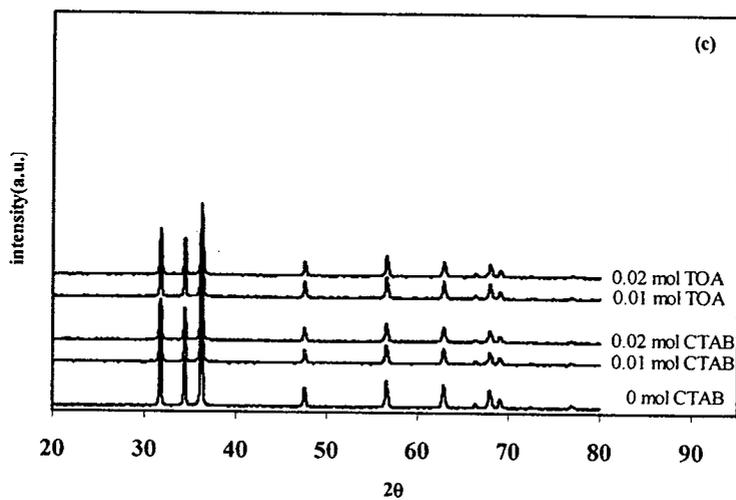
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.34 พบว่าลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงมีขนาดโตขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ ZnO ที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1

ชั่วโมง (เปรียบเทียบจากรูปที่ 4.22 และ 4.28) และมีรูปร่างที่เหมือนกัน ยกเว้นกรณีที่ตกตะกอนด้วย NaOH และใช้ CTAB ปริมาณ 0.02 โมล อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนทางกลม

4.4.3 กรณีที่ใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ซึ่งตกตะกอนด้วย NaOH, HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เมื่อใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคป ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล มาตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.35





รูปที่ 4.35 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้นและใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง เมื่อใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

(a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

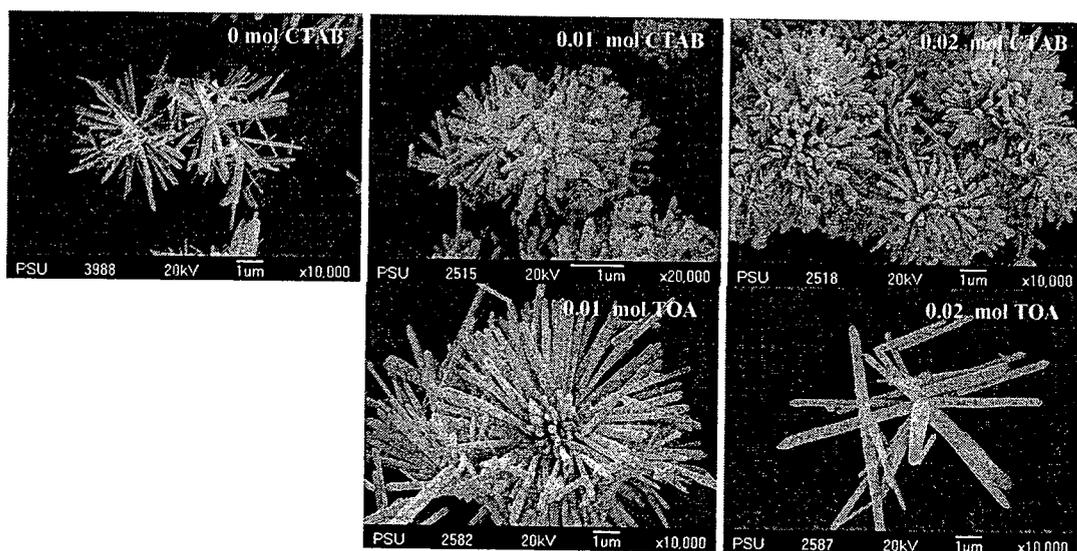
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างจากรูปที่ 4.35 พบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมจากเงื่อนไขดังกล่าวมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO มาตรฐานเมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 36-1451 ดังนั้นสารตัวอย่างจึงมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและเมื่อนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.18

ตารางที่ 4.18 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน

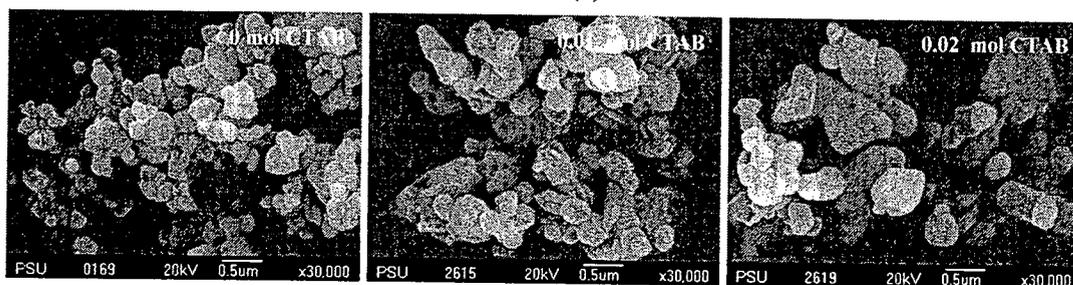
ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)		
	CTAB	TOA		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
NaOH	0		43.77	0.3247	0.5202	1.6021
	0.01		39.91	0.3252	0.5208	1.6015
	0.02		43.76	0.3253	0.5210	1.6016
		0.01	43.22	0.3251	0.5209	1.6022
		0.02	41.17	0.3252	0.5210	1.6021
HMTA	0		39.91	0.3252	0.5210	1.6021
	0.01		45.42	0.3251	0.5208	1.6020
	0.02		45.83	0.3252	0.5209	1.6018
NH_4OH	0		42.06	0.3252	0.5209	1.6018
	0.01		40.77	0.3253	0.5212	1.6021
	0.02		39.40	0.3253	0.5211	1.6019
		0.01	43.76	0.3253	0.5211	1.6019
		0.02	41.39	0.3251	0.5209	1.6023

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้นและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง พบว่าผง ZnO มีขนาดผลึกที่โตขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดผลึกของ ZnO ที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (เปรียบเทียบกับตารางที่ 4.11 และ 4.14) การโตขึ้นของขนาดผลึกในกรณีนี้สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้นและใช้สารละลาย NH_4OH เป็นตัวตกตะกอน

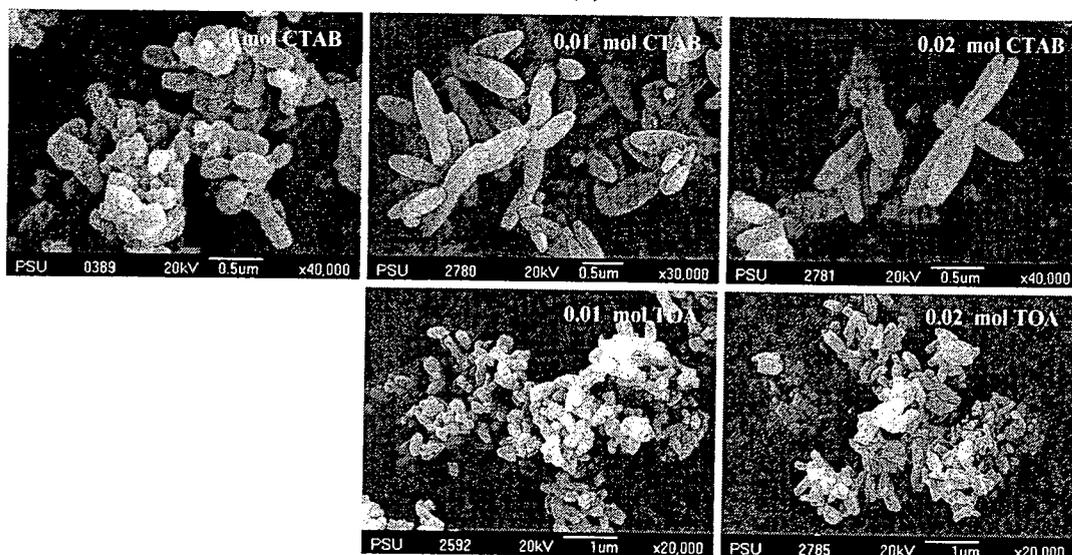
เมื่อทดสอบลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขต่างๆ ด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.36



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.36 แสดงลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารตั้งต้น $ZnCl_2$ และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH และ (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.36 พบว่าลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากการตกตะกอนโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงมีลักษณะที่ใกล้เคียงกับ ZnO ที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง (เปรียบเทียบจากรูปที่ 4.24 และ 4.29)

4.5 สมบัติทางแสง

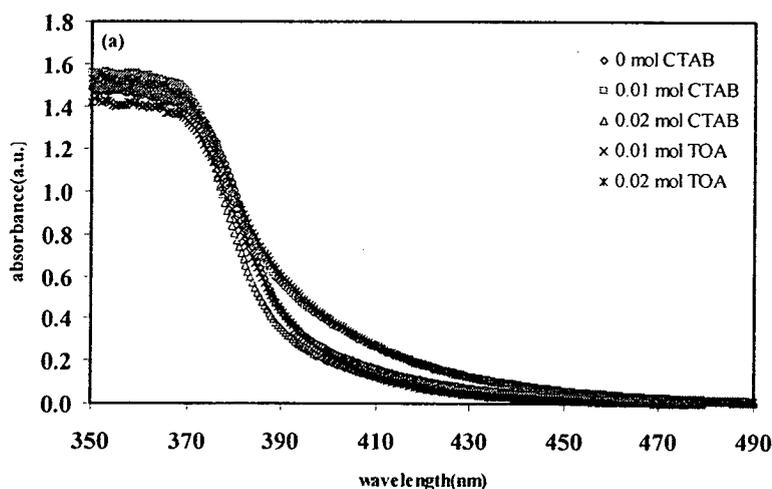
สมบัติทางแสง เช่น ความสามารถในการส่องผ่าน และการดูดกลืนแสง ช่องว่างพลังงานและการเปล่งแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดและรูปร่างของอนุภาค ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาพฤติกรรมของการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปและใช้สารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และสารละลาย NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล เป็นตัวตกตะกอน

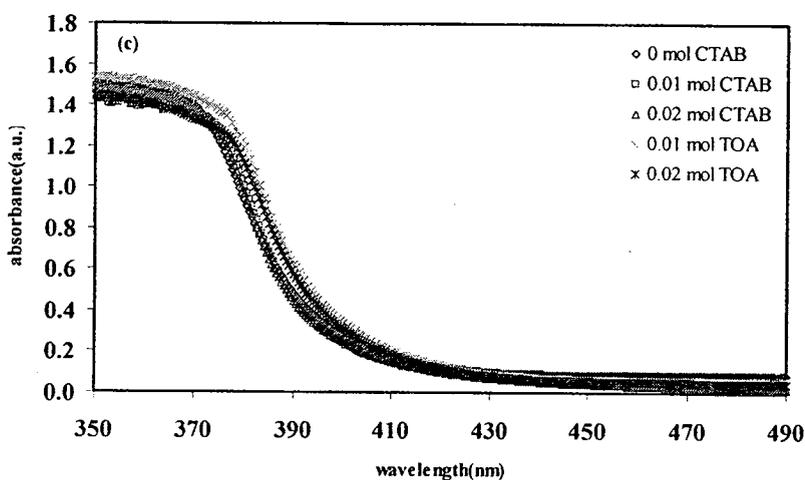
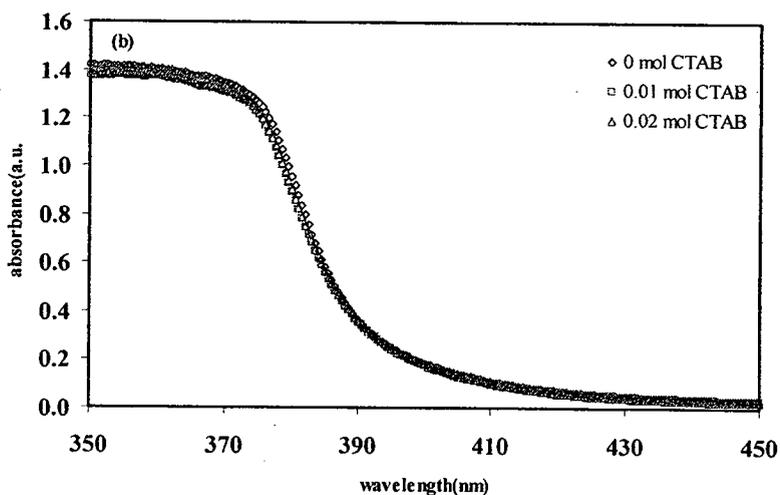
4.5.1 การดูดกลืนแสง

เนื่องจากการดูดกลืนแสงและการส่องผ่านแสงขึ้นกับขนาดและรูปร่างของอนุภาคโดยตรง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาพฤติกรรมของการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ZnO ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร

1) กรณีใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและสารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการดูดกลืนแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.37





รูปที่ 4.37 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแกลปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างจะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีการส่องผ่านแสงสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างส่วนใหญ่แสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงดังกล่าวสามารถนำมาหาค่าช่องว่างพลังงานได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอนดังนี้ (Suwanboon S, et al. (2011))

$$(\alpha E)^2 = D(E - E_g)$$

เมื่อ E คือ พลังงานของโฟตอน ($E = h\nu$ เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ และ ν คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ) D คือ ค่าคงที่ E_g คือ ช่องว่างพลังงาน และ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$\alpha = \frac{A}{d}$$

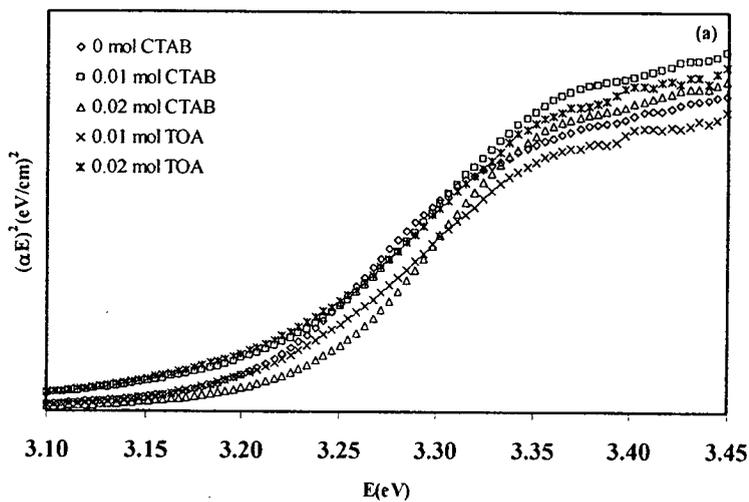
เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ และ d คือ ความหนาของเซลล์ที่ใช้บรรจุตัวอย่าง (0.4 เซนติเมตร) และพลังงานของโฟตอนสามารถหาได้จาก

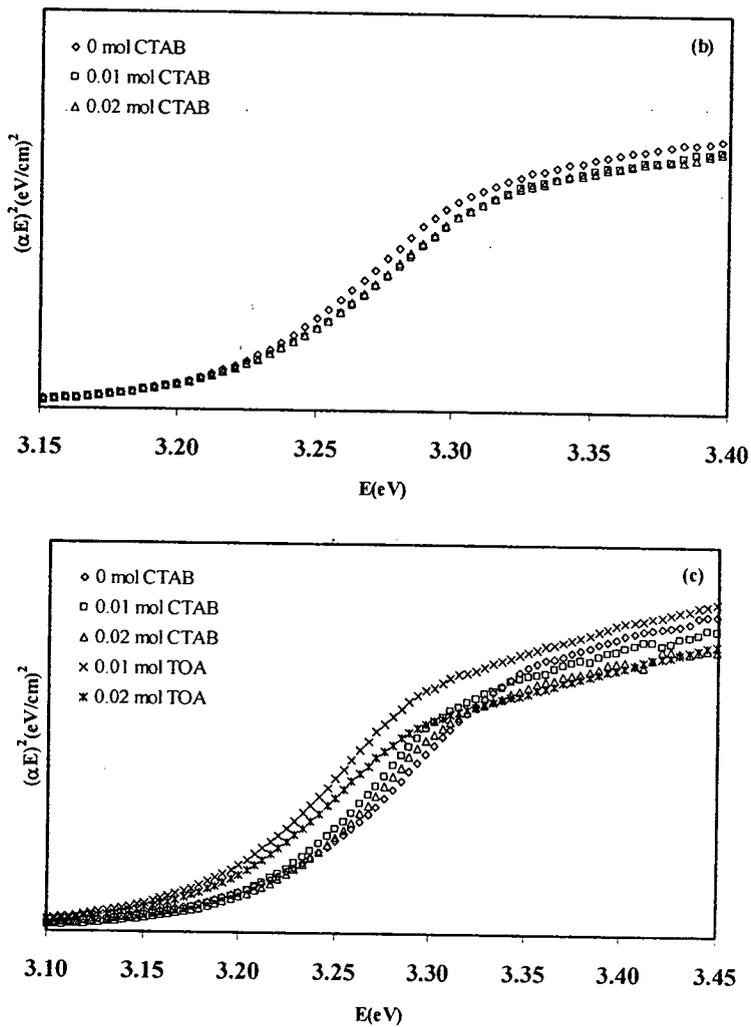
$$E = \frac{1,240}{\lambda(\text{nm})}$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นที่วัดการดูดกลืนแสงในหน่วยนาโนเมตร

ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่

4.38





รูปที่ 4.38 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

จากรูปที่ 4.38 ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาได้ด้วยการลากเส้นตรงผ่านแกนพลังงานของโฟตอนหรือแกนเอกซ์ (x -axis) และค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.19

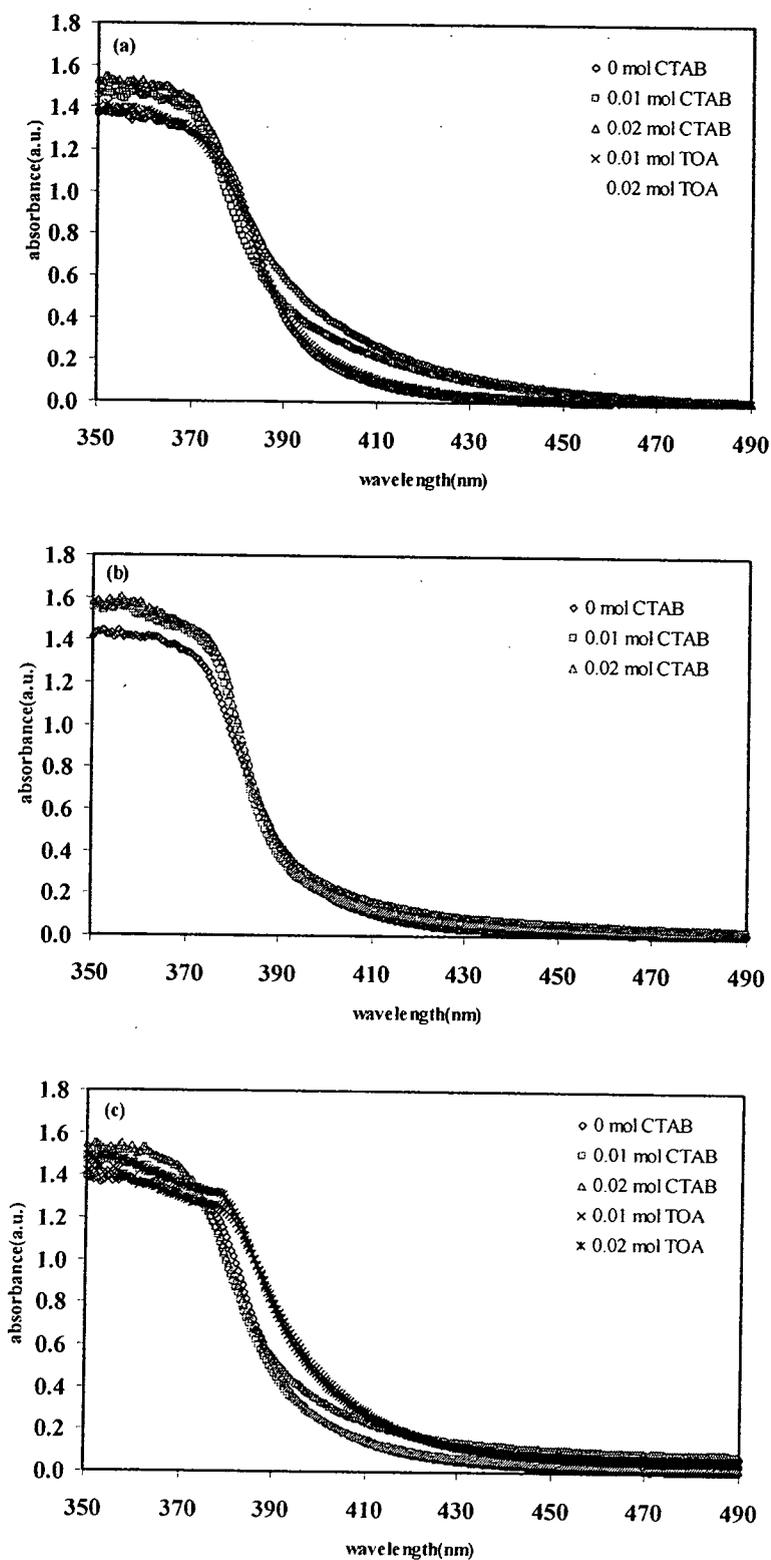
ตารางที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ

ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างพลังงาน (E_g , eV)
	CTAB	TOA		
NaOH	0		46.81	3.199
	0.01		42.85	3.201
	0.02		41.26	3.228
		0.01	44.34	3.197
		0.02	44.35	3.192
HMTA	0		49.48	3.213
	0.01		47.17	3.213
	0.02		45.41	3.213
NH ₄ OH	0		39.04	3.201
	0.01		36.88	3.203
	0.02		36.45	3.207
		0.01	33.94	3.177
		0.02	31.59	3.173

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างพลังงานกับขนาดผลึกพบว่ากรณีที่ใช้ CTAB เป็นสารแคปขนาดช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อขนาดผลึกเล็กลงหรือเมื่อปริมาณ CTAB เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยการหดรัดของแถบวาเลนซ์และแถบตัวนำ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานกว้างขึ้น แต่เมื่อใช้ TOA เป็นสารแคปพบว่าช่องว่างพลังงานมีขนาดแคบลงเมื่อปริมาณ TOA เพิ่มขึ้นหรือเมื่อขนาดผลึกเล็กลง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดตำหนิเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TOA เพิ่มขึ้นจึงทำให้ช่องว่างพลังงานแคบลง (Suwanboon S, et al. (2010))

2) กรณีใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

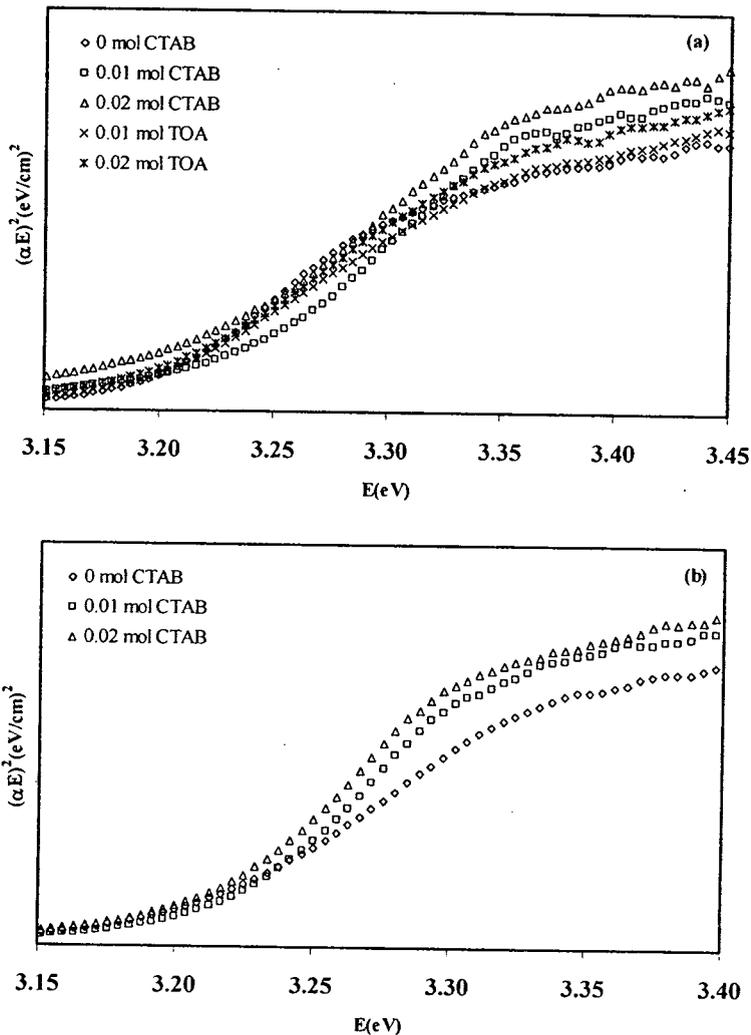
เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและสารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH₄OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการดูดกลืนแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.39

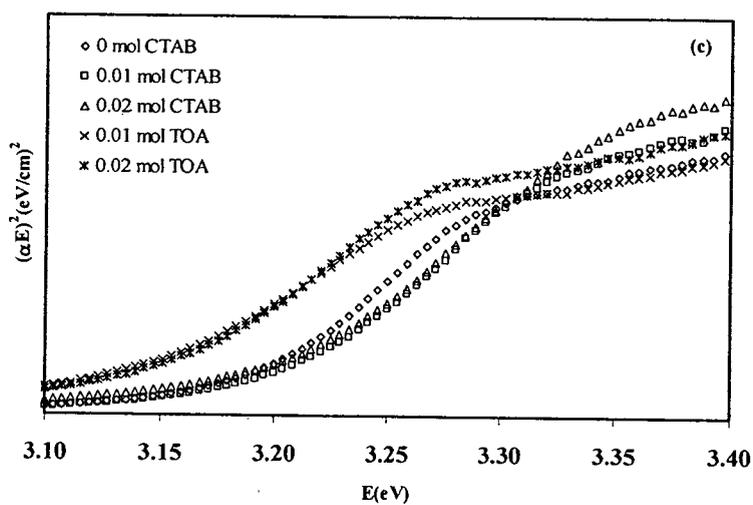


รูปที่ 4.39 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารเคลือบปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างจะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีการส่องผ่านแสงสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างส่วนใหญ่แสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงดังกล่าวสามารถนำมาหาค่าช่องว่างพลังงานได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.40





รูปที่ 4.40 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

จากรูปที่ 4.40 ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาได้ด้วยการลากเส้นตรงผ่านแกนพลังงานของโฟตอนหรือแกนเอกซ์ (x -axis) และค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.20

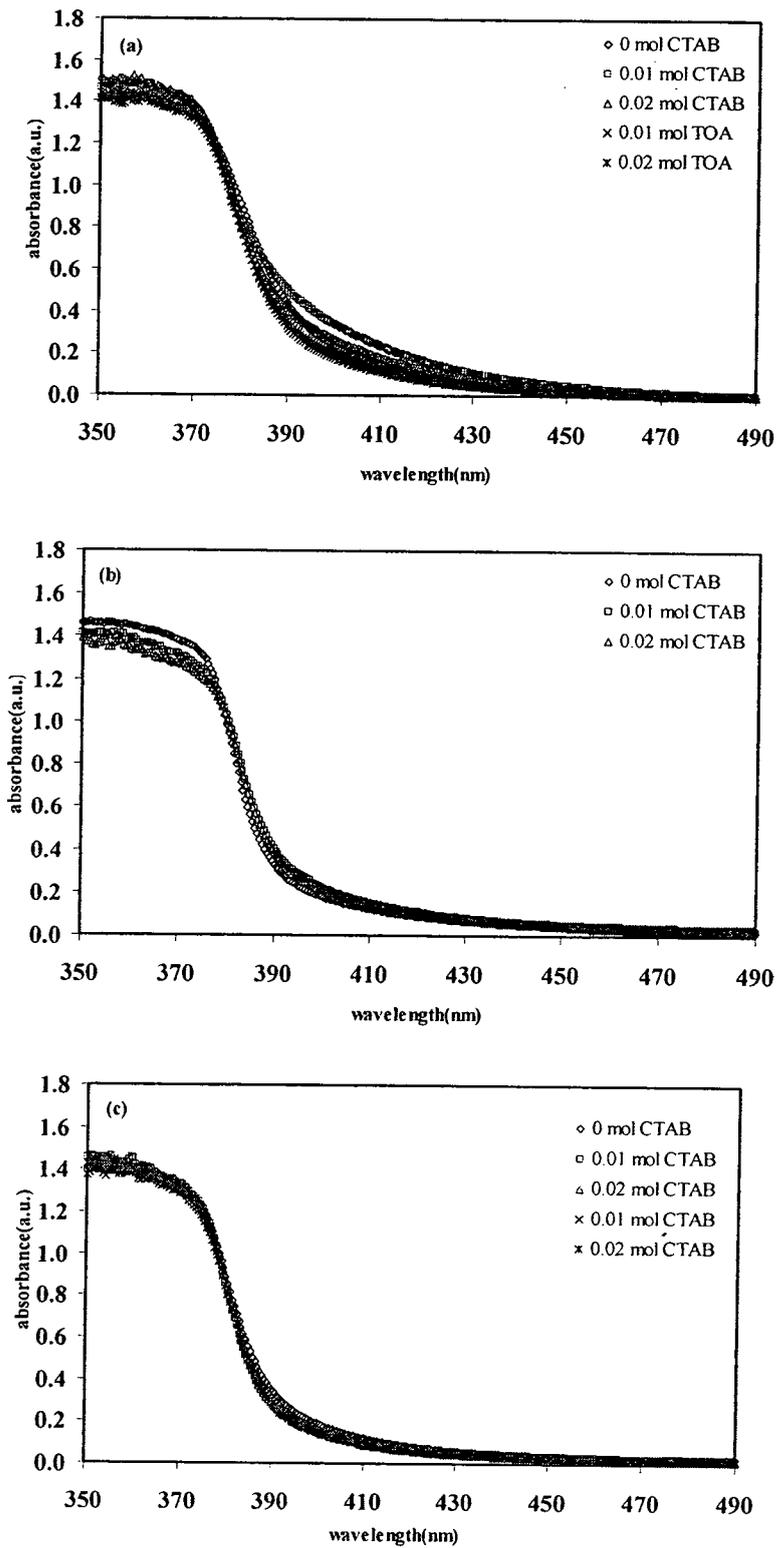
ตารางที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ

ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างพลังงาน (E_g , eV)
	CTAB	TOA		
NaOH	0		46.41	3.225
	0.01		43.46	3.221
	0.02		41.34	3.193
		0.01	45.23	3.186
		0.02	43.25	3.182
HMTA	0		43.77	3.212
	0.01		42.61	3.196
	0.02		41.48	3.191
NH_4OH	0		42.20	3.183
	0.01		41.48	3.194
	0.02		39.91	3.196
		0.01	28.25	3.132
		0.02	27.87	3.132

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานพบว่ากรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอนโดยใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปนั้นขนาดอนุภาคจะเล็กลงเพิ่มขึ้นแต่ช่องว่างพลังงานแคบลงเมื่อปริมาณสารแคป การลดลงของช่องว่างพลังงานนี้อาจจะเป็นผลมาจากการเกิดตำหนิมากขึ้นเมื่อปริมาณสารแคปเพิ่มขึ้น ในขณะที่อนุภาค ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย NH_4OH นั้นขนาดผลึกจะเล็กลงเมื่อปริมาณ CTAB และ TOA เพิ่มขึ้นและช่องว่างพลังงานกว้างขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายด้วยการหดตัวของแถบพลังงานทำนองเดียวกับกรณีก่อนหน้านี้

3) กรณีใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น

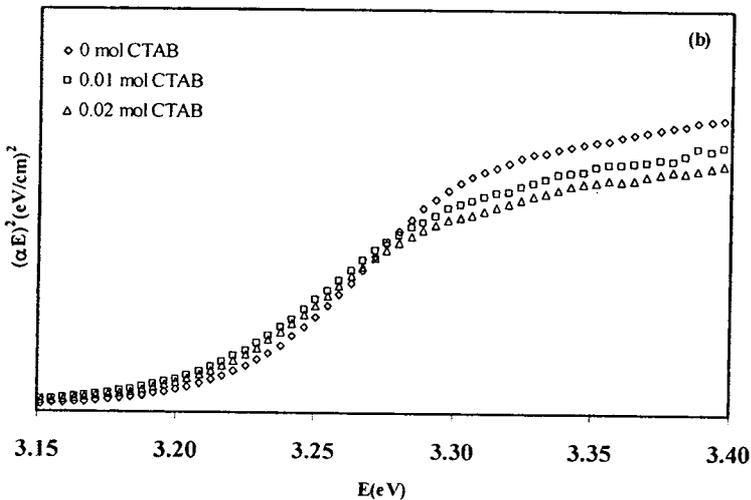
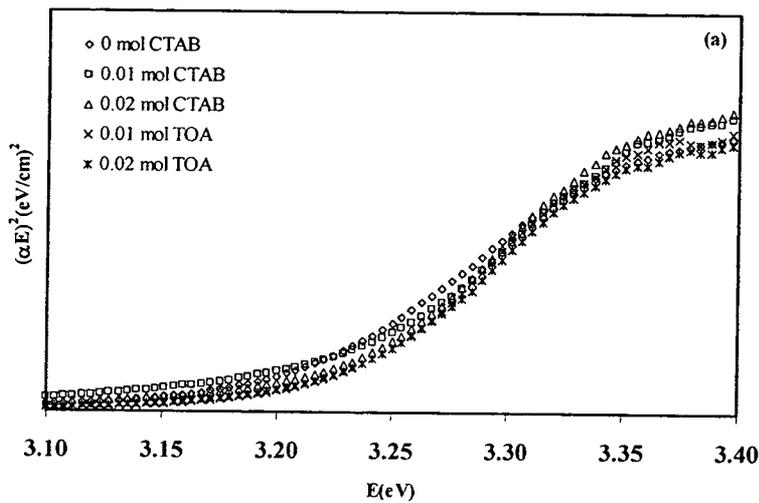
เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและสารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการดูดกลืนแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.41

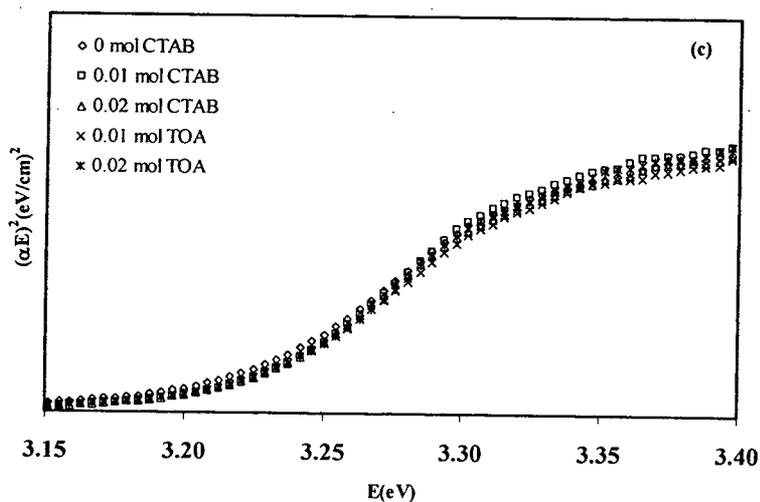


รูปที่ 4.41 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ ZnCl₂ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารเคลือบปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH₄OH

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างจะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีการส่องผ่านแสงสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างส่วนใหญ่แสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงดังกล่าวสามารถนำมาหาค่าช่องว่างพลังงานได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงานของโฟตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.42





รูปที่ 4.42 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

จากรูปที่ 4.42 ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาได้ด้วยการลากเส้นตรงผ่านแกนพลังงานของโฟตอนหรือแกนเอกซ์ (x-axis) และค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ

ตัวตกตะกอน	สารแคป (mol)		ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างพลังงาน (E_g , eV)
	CTAB	TOA		
NaOH	0		45.23	3.200
	0.01		37.45	3.214
	0.02		41.82	3.225
		0.01	42.96	3.222
		0.02	41.43	3.225
HMTA	0		51.24	3.215
	0.01		43.62	3.196
	0.02		45.24	3.190
NH_4OH	0		42.81	3.214
	0.01		40.42	3.220
	0.02		42.95	3.221
		0.01	50.41	3.219
		0.02	45.54	3.222

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานพบว่ากรณีการใช้สารละลาย NaOH และ NH_4OH เป็นตัวตกตะกอนและใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปนั้น ช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อขนาดผลึกเล็กลงเนื่องจากการหดรัดตัวของโครงสร้างของแถบการนำและแถบวาเลนซ์ แต่กรณีที่ใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอนช่องว่างพลังงานแคบลงเมื่อปริมาณ CTAB เพิ่มขึ้นหรือเมื่อขนาดผลึกเล็กลงซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากตำหนิที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึกของ ZnO

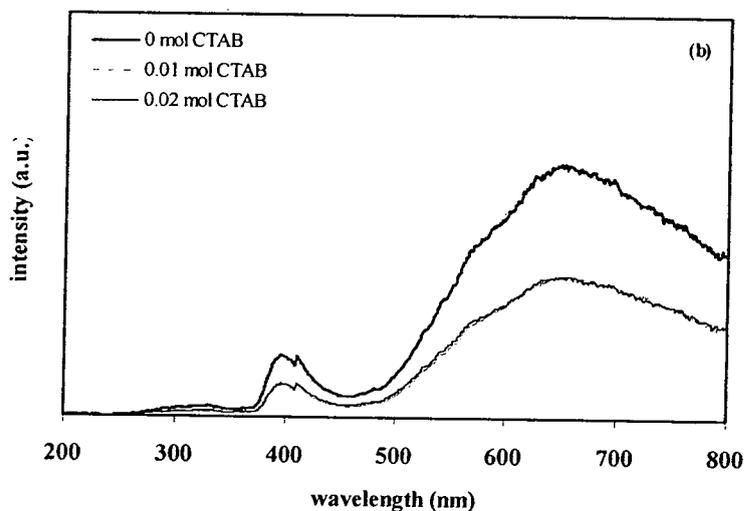
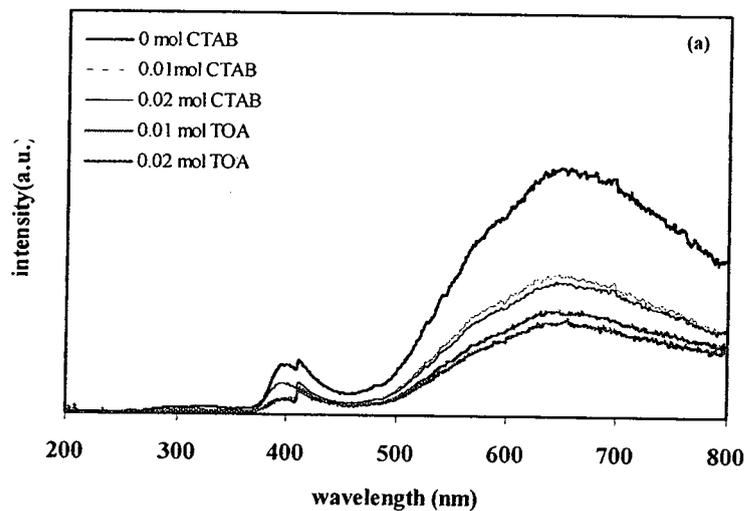
4.5.2 การเปล่งแสง

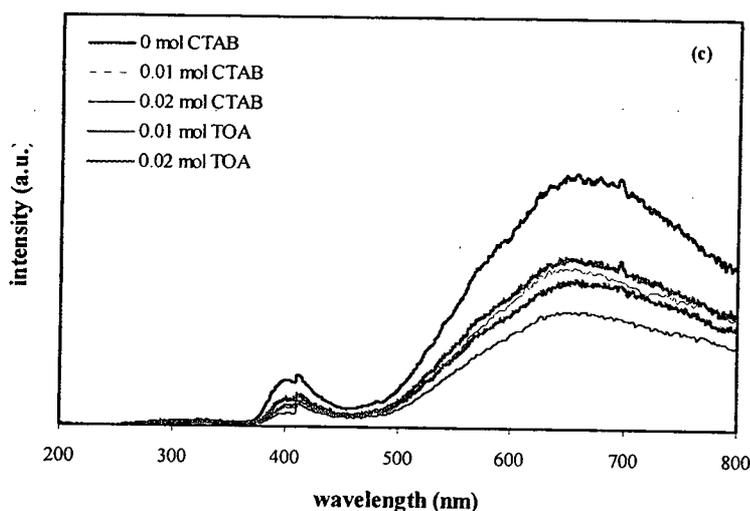
งานวิจัยนี้ศึกษาการเปล่งแสงของสารตัวอย่าง ZnO ในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร ดังนี้

1) กรณีใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและสารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการเปล่งแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่

4.43





รูปที่ 4.43 สเปกตรากการเปล่งแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

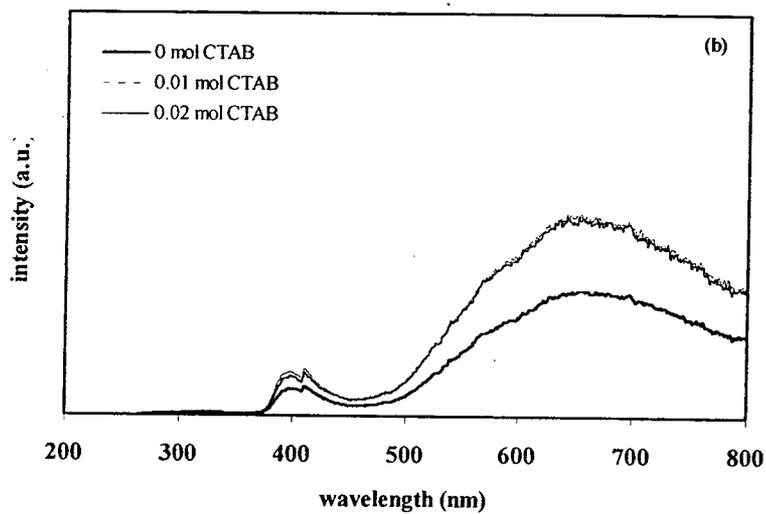
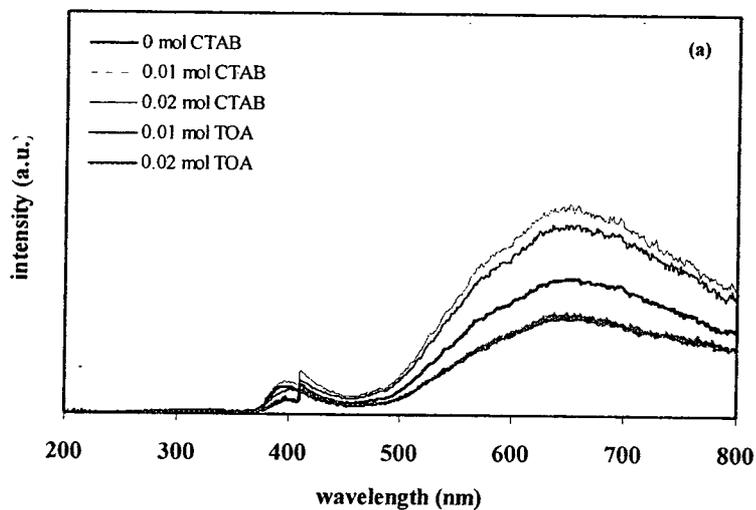
เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการเปล่งแสงของ ZnO จากระบบที่มีการใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปและตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน พบว่า แต่ละสเปกตรัมแสดงพีคการเปล่งแสง 2 พีค คือ พีคการเปล่งแสงยูวีที่ความยาวคลื่นประมาณ 390 นาโนเมตร ซึ่งพีคดังกล่าวเป็นพีคที่เกิดจากการรวมตัวกันใหม่ของเอกซิตอนอิสระ (exciton recombination) ผ่านกระบวนการชนกันของเอกซิตอนกับเอกซิตอน (exciton-exciton collision process) ส่วนพีคที่สองจะปรากฏในช่วงวิสิเบิลซึ่งพีคดังกล่าวจะเป็นพีคที่กว้างที่เกิดจากการรวมตัวกันของพีคย่อยหลายพีค โดยพีคที่เกิดขึ้นในช่วงวิสิเบิลเกิดจากตำหนิที่เกิดขึ้นภายใน โครงสร้าง เช่น ช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) เป็นต้น (Samaele N, et al. (2010))

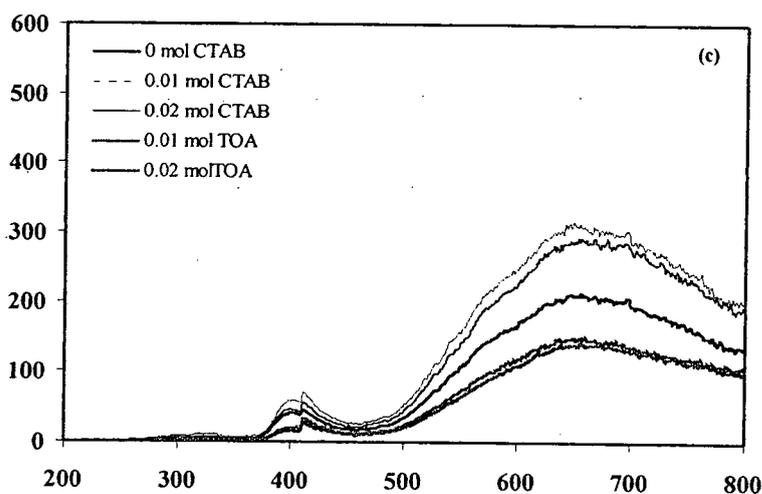
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลของสารแคปพบว่าความเข้มของพีคในช่วงวิสิเบิลจะลดลงเมื่อเติมสารแคปในระบบ นั่นคือ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่มีการเติมสารแคปความเข้มข้นมากกว่าจะมีความเข้มของพีคการเปล่งแสงน้อยกว่าหรือมีปริมาณตำหนิใน โครงสร้างน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่าช่องว่างพลังงานที่คำนวณได้ โดยค่าช่องว่างพลังงานของ ZnO นอกจากจะขึ้นกับขนาดอนุภาคหรือขนาดผลึกแล้วยังขึ้นกับความเข้มข้นของตำหนิอีกด้วย โดย ZnO ที่มีปริมาณตำหนิที่เกิดขึ้นในโครงสร้างน้อยกว่าจะให้ค่าช่องว่างพลังงานที่กว้างกว่า

2) กรณีใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและ

สารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการเปล่งแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.44





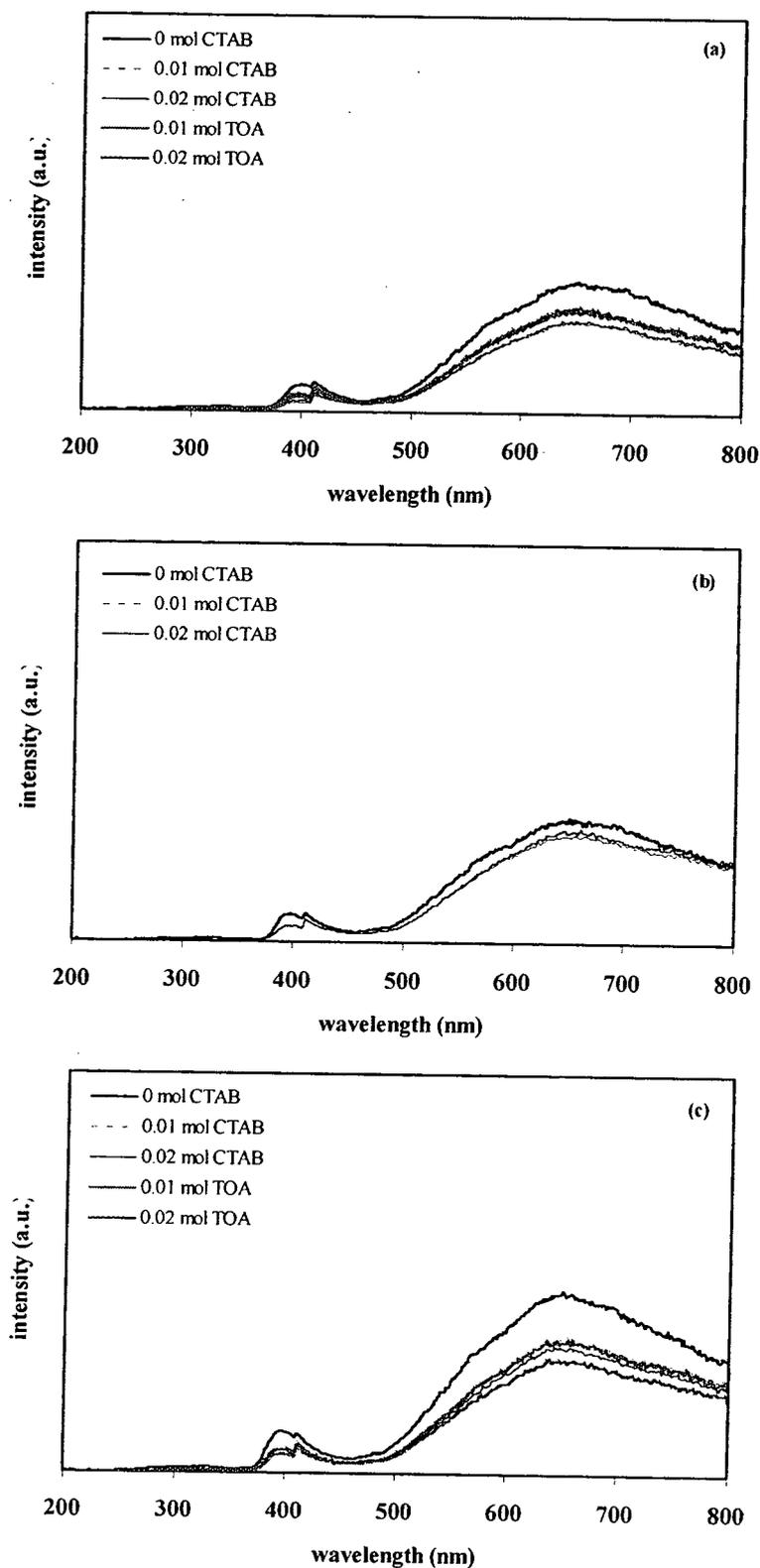
รูปที่ 4.44 สเปกตรากการเปล่งแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการเปล่งแสงของ ZnO จากระบบที่มีการใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปและตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน พบว่า แต่ละสเปกตรัมแสดงพีคการเปล่งแสง 2 พีค เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลของสารแคป พบว่าเมื่อใช้สารแคปที่แตกต่างกันจะให้ผลที่แตกต่างกัน กล่าวคือ เมื่อใช้ TOA เป็นสารแคปความเข้มของพีคในช่วงวิสิเบิลลดลงเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น นั่นคือ ZnO มีปริมาณตำหนิในโครงสร้างลดลงเมื่อเติม TOA แต่เมื่อใช้ CTAB เป็นสารแคปพบว่าความเข้มของพีคในช่วงวิสิเบิลสูงขึ้นเมื่อเทียบกับพีคของ ZnO ที่ไม่มีการเติมสารแคป นั่นคือ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่มีการใช้ CTAB เป็นสารแคปจะมีปริมาณตำหนิภายในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น

3) กรณีใช้ $ZnCl_2$ เป็นสารตั้งต้น

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากเงื่อนไขที่ใช้ $ZnCl_2$ ปริมาณ 0.02 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นสารตั้งต้น ใช้ CTAB และ TOA ปริมาณ 0, 0.01 และ 0.02 โมล เป็นสารแคปและสารละลาย NaOH และ HMTA ปริมาณ 0.16 โมล และ NH_4OH ปริมาณ 0.04 โมล ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นตัวตกตะกอน มาศึกษาการเปล่งแสงได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.45



รูปที่ 4.45 สเปกตรากการเปล่งแสงของตัวอย่าง ZnO ที่เตรียมจากการใช้ ZnCl_2 เป็นสารตั้งต้น และใช้สารแคปปริมาณต่างๆ และตัวตกตะกอนชนิดต่างๆ (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) NH_4OH

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการเปล่งแสงของ ZnO จากระบบที่มีการใช้ CTAB และ TOA เป็นสารแคปและตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน พบว่า แต่ละสเปกตรัมแสดงพีคการเปล่งแสง 2 พีค เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ และ $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลของสารแคป พบว่า ZnO ที่เตรียมจากระบบที่มีการเติมสารแคปแสดงความเข้มของพีคในช่วงวิสิเบิลน้อยกว่าความเข้มของพีคที่เกิดจาก ZnO ที่ไม่มีการเติมสารแคป นั่นคือ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่มีการเติมสารแคปจะมีปริมาณตำหนิภายในโครงสร้างน้อยกว่า

4.6 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic activity)

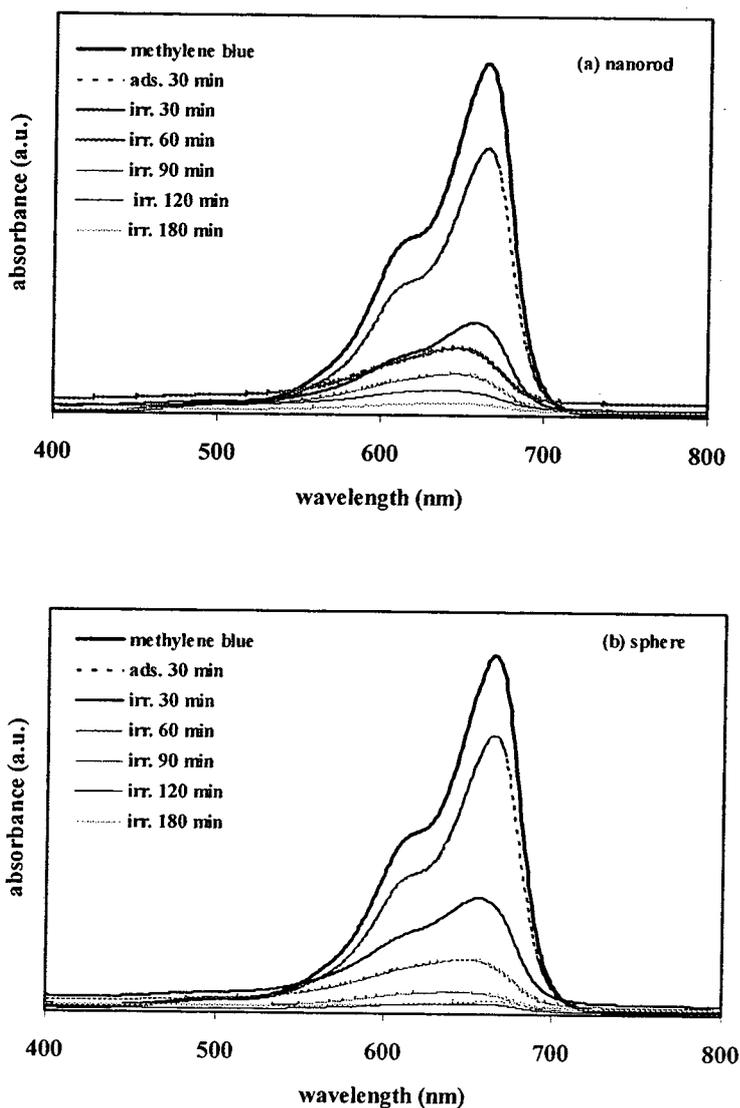
การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดและรูปร่างของอนุภาค ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของขนาดอนุภาคและรูปร่างของอนุภาคที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการสลายสีข้อมเมทิลีนบลูภายใต้เงื่อนไขที่มีการฉายแสงยูวี

4.6.1 ผลของรูปร่างอนุภาค

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคแบบแท่ง (rod) และทรงกลม (sphere) ซึ่งมีข้อมูลเฉพาะตัวดังแสดงในตารางที่ 4.22 มาทดสอบการสลายสีข้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงเทียบกับเวลาได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.46

ตารางที่ 4.22 สมบัติเฉพาะตัวของตัวอย่าง ZnO ที่นำมาทดสอบ

รูปร่าง	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ช่องว่างพลังงาน (E_g) (eV)	%D.E.
แท่ง	41.34	3.18	96.79
ทรงกลม	41.48	3.20	97.21



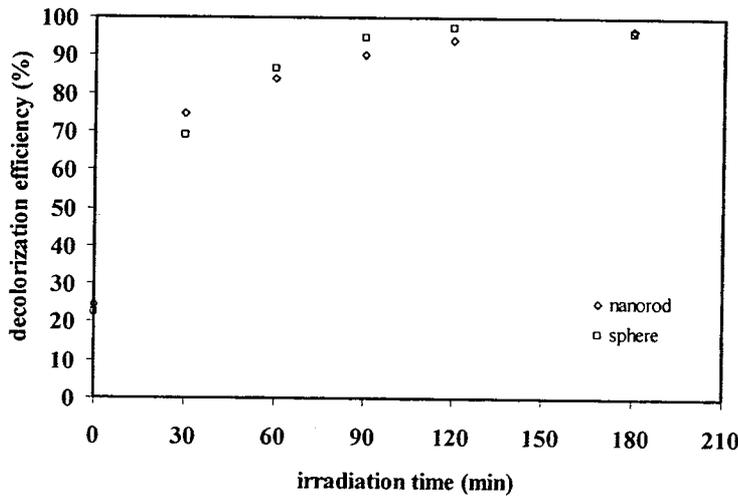
รูปที่ 4.46 การดูดกลืนแสงเทียบกับเวลาของ ZnO ที่มีรูปร่างต่างๆ (a) รูปแท่ง และ (b) ทรงกลม

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ผ่านการฉายแสงที่เวลาต่างๆ พบว่าความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงมีค่าประมาณ 665 นาโนเมตร และความเข้มของการดูดกลืนแสงจะลดลงเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกออกของพันธะ π (breaking of conjugated π -system) ของโมเลกุลเมทิลีนบลู (Chiu WS, et al. (2010)) ทำให้สารละลายสีย้อมเมทิลีนบลูจางลง แสดงว่าหมู่ auxochromic เกิดการสลายตัว

เมื่อนำข้อมูลการดูดกลืนแสงที่เวลาต่างๆ มาหาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม (decolorization efficiency, D.E.) หรือประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาค่อยแสงจากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

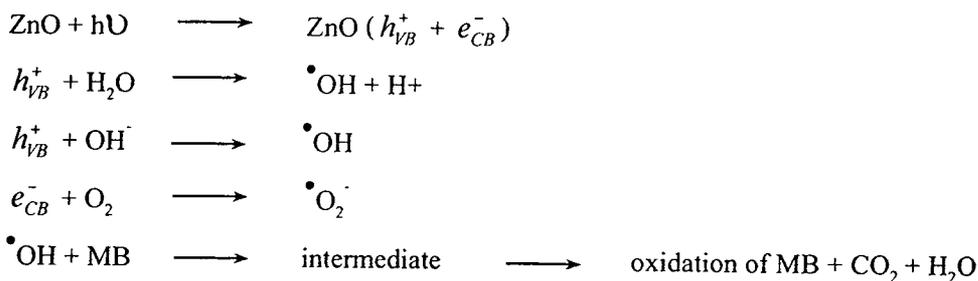
$$\%D.E. = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

เมื่อ C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลู และ C คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูที่เวลาใดๆ ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.47



รูปที่ 4.47 ประสิทธิภาพของการสลายสีของอนุภาค ZnO ที่มีรูปร่างแบบต่างๆ

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.47 พบว่าประสิทธิภาพของการสลายสีจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาฉายแสงยูวีและประสิทธิภาพในการสลายสีของ ZnO ทั้งรูปร่างแบบแท่งและทรงกลมมีค่าสูงกว่า 90% เมื่อใช้เวลาฉายแสงมากกว่า 90 นาที โดยทั่วไปเมื่อฉายแสงยูวีซึ่งมีพลังงานสูงกว่าช่องว่างพลังงานของ ZnO ผู้สารแขวนลอยของเมทิลีนบลูกับ ZnO จะทำให้อิเล็กตรอน (e^-) ในแถบวาเลนซ์ (valence band) ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำ (conduction band) ที่ว่าง ส่งผลให้เกิดช่องว่าง (hole, h^+) ขึ้นในแถบวาเลนซ์ เมื่อ photoelectron ถูกจับด้วยออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอิเล็กตรอนจะทำให้เกิด superoxide radical anion (O_2^-) ขึ้น ในขณะที่ช่องว่าง (h^+) จะถูกจับด้วยเมทิลีนบลูซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเพื่อทำให้เกิดการสลายสีของเมทิลีนบลู (Wang Y, et al. (2008))



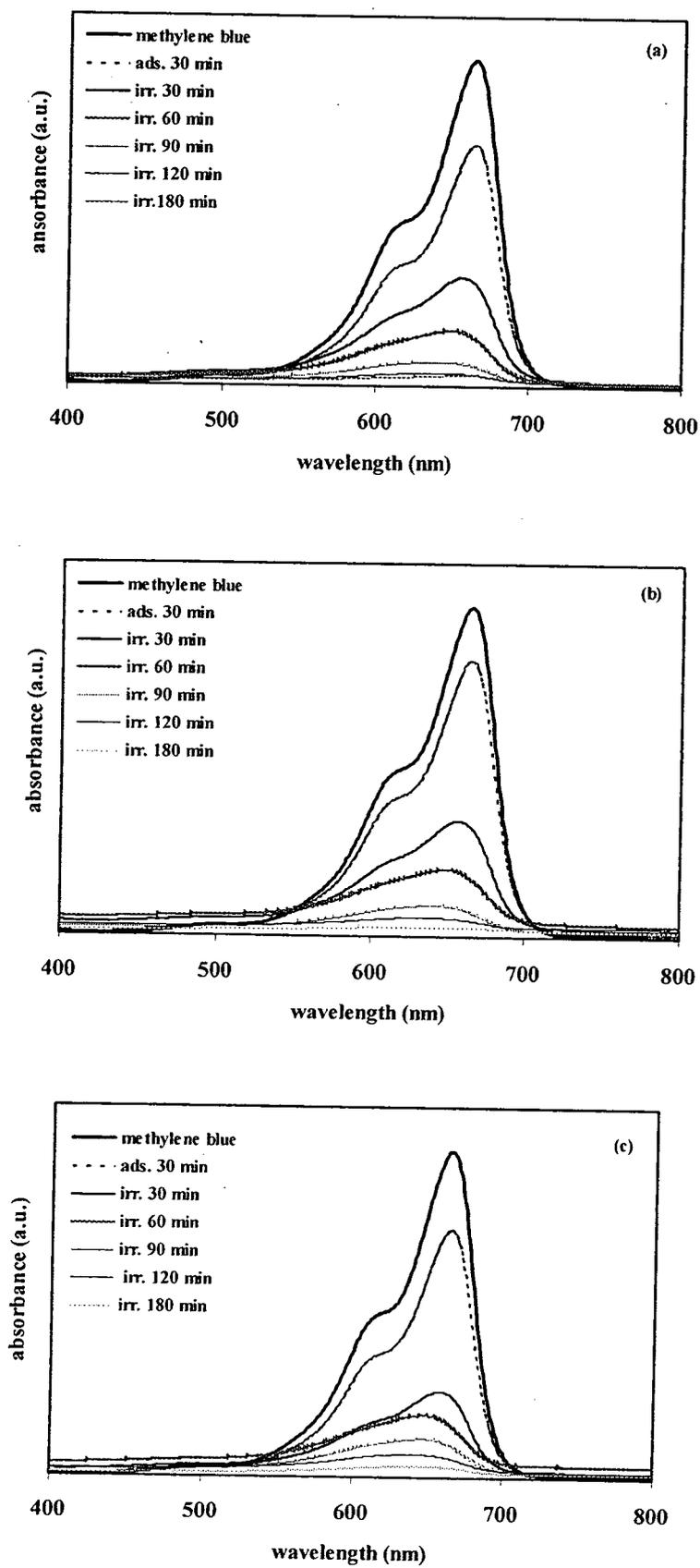
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการสลายสีข้อมพบว่า ZnO ที่มีรูปร่างแบบทรงกลมมีประสิทธิภาพในการสลายสีข้อมสูงกว่า ZnO รูปแท่งเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจาก ZnO ที่มีรูปร่างแบบทรงกลมมีค่าช่องว่างพลังงานสูงกว่าแบบแท่ง ทำให้อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง (photoinduced electron) มีช่วงเวลาที่อยู่ในแถบการนำนานกว่าก่อนที่จะกลับมารวมตัวกับช่องว่างในแถบวาเลนซ์ ดังนั้นประสิทธิภาพในการสลายสีข้อมเมทิลีนบลูจึงสูงกว่า

4.6.2 ผลของขนาดอนุภาค

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO ซึ่งมีรูปร่างอนุภาคแบบแท่ง (rod) และมีขนาดผลึกที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.23 มาทดสอบการสลายสีข้อมเมทิลีนบลูด้วยแสงเทียบกับเวลาได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.47

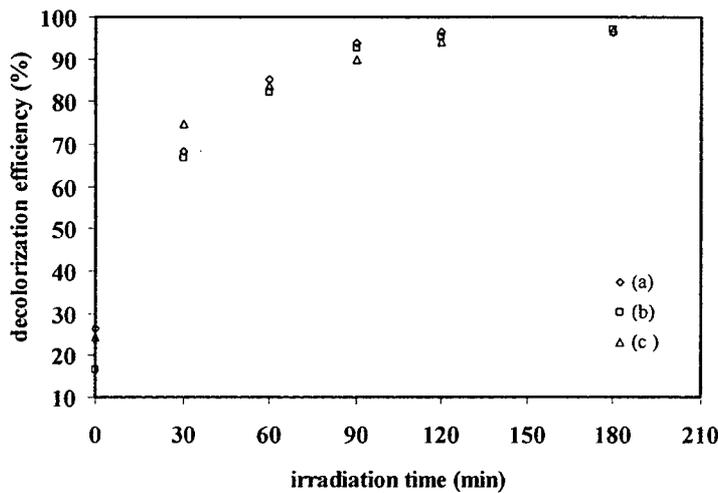
ตารางที่ 4.23 สมบัติเฉพาะตัวของตัวอย่าง ZnO ที่นำมาทดสอบ

รูปร่าง	ขนาดผลึก (นาโนเมตร)	ช่องว่างพลังงาน (E_g) (eV)	%D.E.
แท่ง	46.41	3.24	96.53
แท่ง	43.46	3.21	97.10
แท่ง	41.34	3.18	96.79



รูปที่ 4.48 การดูดกลืนแสงเทียบกับเวลาของ ZnO ที่มีขนาดต่างๆ (a) 46.41 nm, (b) 43.46 nm และ (c) 41.34 nm

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อมเมทิลีนบลูที่ผ่านการฉายแสงที่เวลาต่างๆ พบว่าความยาวคลื่นสูงสุดของการดูดกลืนแสงมีค่าประมาณ 665 นาโนเมตร และความเข้มของการดูดกลืนแสงจะลดลงเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับกรณีก่อนหน้านี้ และเมื่อนำข้อมูลการดูดกลืนแสงที่เวลาต่างๆ มาหาประสิทธิภาพการสลายสีย้อมได้ผลการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.48



รูปที่ 4.49 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมของอนุภาค ZnO ที่มีรูปร่างแบบต่างๆ (a) 46.41 nm, (b) 43.46 nm และ (c) 41.34 nm

เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมพบว่า ZnO ทั้งหมดแสดงประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าขนาดผลึกของ ZnO ทั้งหมดไม่แตกต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตาม ZnO ที่มีขนาดเล็กกว่ามีแนวโน้มที่จะให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมที่สูงกว่าเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้น