

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

ในบทนี้ ได้กล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้นของซิงก์ออกไซด์ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ และได้สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง ซึ่งเกี่ยวกับซิงก์ออกไซด์และการเจือซิงก์ออกไซด์ตามลำดับดังนี้

2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับซิงก์ออกไซด์

ในหัวข้อนี้ ได้กล่าวถึงข้อมูลเบื้องต้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับสมบัติทั่วไป โครงสร้างผลึกของซิงก์ออกไซด์ ประโยชน์ของซิงก์ออกไซด์ และการนำซิงก์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ดังต่อไปนี้

2.1.1 สมบัติทั่วไปของซิงก์ออกไซด์ [15, 16, 17, 18, 19]

ชื่อ	ซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide) หรือ ซิงก์ (II) ออกไซด์ (zinc (II) oxide) หรือ ซิงก์ไวท์ (zinc white)	
สูตรโมเลกุล	ZnO	
น้ำหนักโมเลกุล	81.37 amu	
สถานะและลักษณะ	ของแข็งผงอสัณฐาน (amorphous) สีขาวหรือสีเหลืองอ่อนๆ ไม่มีกลิ่น	
ความหนาแน่น	5.606 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร	
จุดหลอมเหลว	1975 องศาเซลเซียส	
จุดเดือด	ระเหิดที่ 1800 องศาเซลเซียส	
ความถ่วงจำเพาะ	5.607 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส	
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพัทธ์	8.656	
ดัชนีหักเห	2.008, 2.029	
ความสามารถละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ (ละลายได้ในกรดอ่อน	ไม่ละลายในแอลกอฮอล์)
pH	6.95	
แถบช่องว่างพลังงาน	3.2 อิเล็กตรอนโวลต์	

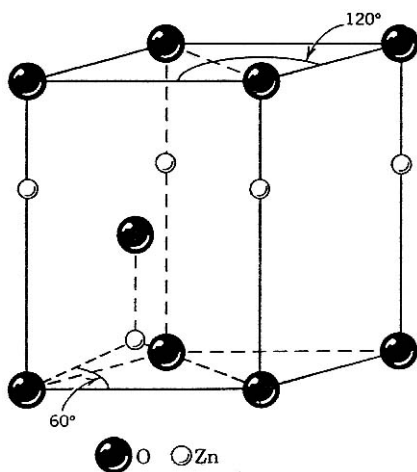
การดูดกลืนรังสี

รังสีที่อยู่ในย่านของรังสีอุลตราไวโอเลตแทบทั้งหมดซึ่งมีความยาวคลื่นต่ำกว่า 360 นาโนเมตร

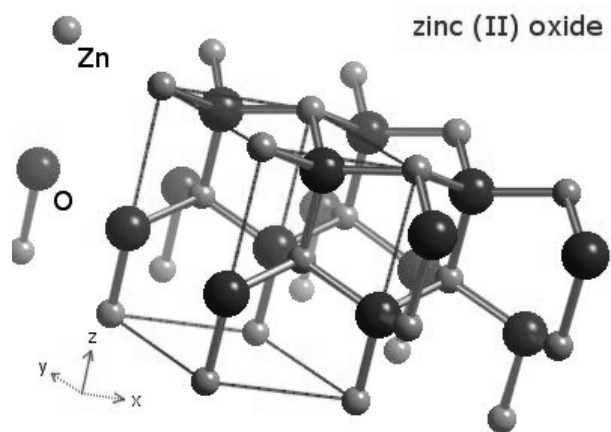
2.1.2 โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของซิงก์ออกไซด์ [15, 16, 20, 21]

ซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบเวิร์ตไซต์ (wurtzite) มีสมมาตรแบบ 6mm โครงสร้างนี้มีค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants) ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน เป็น $a = 0.32495$ นาโนเมตร $c = 0.52069$ นาโนเมตร และมีค่า $c/a = 1.602$ (มีค่าเป็น 1.633 สำหรับโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลที่สมบูรณ์แบบ) โครงสร้างเวิร์ตไซต์มีปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) เป็น MX โดย M แทนไอออนบวก คือ Zn^{2+} และ X แทนไอออนลบ คือ O^{2-} การจัดเรียงตัวกันของไอออนลบหรือ O^{2-} เป็นแบบ hexagonal close packing (HCP) โดยมีไอออนบวกครอบครองครึ่งหนึ่งของตำแหน่งเตตระฮีดรัล (tetrahedral sites) ทั้งไอออนบวกและไอออนลบต่างก็มีไอออนชนิดตรงข้ามล้อมรอบอยู่ 4 ไอออน ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างเวิร์ตไซต์ คือ ZnO, ZnS, AlN และ BeO เป็นต้น

ซิงก์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเวิร์ตไซต์ โดยมีผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล และเป็นสารประกอบที่สามารถพบเห็นได้ในธรรมชาติ แต่อนุภาคซิงก์ออกไซด์อาจมีรูปร่างเป็นทรงกลมรูปเข็ม (acicular) หรือเป็นก้อนกลมๆ (modular) ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับกระบวนการในการสังเคราะห์



(a)



(b)

รูป 2.1 (a) เซลล์หน่วยของโครงสร้างเวิร์ตไซต์ [16] และ

(b) เซลล์หน่วยอยู่ในโครงสร้างเวิร์ตไซต์ [22]

2.1.3 การนำซิงก์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ [17, 20, 23, 24, 25]

ซิงก์ออกไซด์เป็นสารที่มีประโยชน์หลายประการ มีอยู่มากในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษ จึงมีการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ใช้เป็นสารสี เป็นสารสีขาวในอุตสาหกรรมเซรามิก และใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น กระจก สี และ แก้ว
2. ใช้ในการทำเครื่องสำอาง
3. ใช้เป็นสารเสริมแรงในวัสดุจำพวกยาง ซึ่งอาจนำไปผลิตเป็นยางรองพื้น
4. ใช้เป็นสารยับยั้งการเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ เช่น เชื้อรา และเชื้อแบคทีเรีย
5. ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หรือเป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้า
6. ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซิงก์ฟอสเฟตเพื่อใช้ในการเคลือบเหล็กกล้า
7. ใช้ในเครื่องตรวจจับแก๊ส (gas sensors)
8. เนื่องจากซิงก์ออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้าง (ประมาณ 3.4 อิเล็กตรอนโวลต์) จึงโปร่งใสต่อสเปกตรัมโดยส่วนมากของแสงอาทิตย์ ดังนั้นฟิล์มบางซิงก์ออกไซด์จึงมีประโยชน์ในการนำไปใช้เคลือบแผงเซลล์แสงอาทิตย์ ขั้วไฟฟ้าออกไซด์แบบโปร่งใสที่นำไฟฟ้าได้ (transparent conductive oxide (TCO) electrodes) นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตตัวนำคลื่นแสง (optical wave guides) ตัวคุมแสง (light modulators) และเครื่องตรวจจับแสง (optical sensors)
9. เมื่อเจือซิงก์ออกไซด์ด้วยสารบางชนิดเพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติ เช่น อะลูมิเนียม ทองแดง และ เงิน จะสามารถนำไปใช้ในวัสดุออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำ การเจือจะทำให้แถบช่องว่างพลังงานเปลี่ยนไป ส่งผลให้สมบัติของวัสดุทางแสง (ในการการดูดกลืนรังสีอุลตราไวโอเลต) สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กเปลี่ยนไปได้ ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้ เช่น ซับสเตรตกึ่งฉนวน (semi-insulating substrates) ไดโอดเปล่งแสงอุลตราไวโอเลต (UV LEDs) ไดโอดเลเซอร์ (laser diodes) เครื่องตรวจจับแสง (photodetectors) และ วัสดุนำไฟฟ้า อนุภาคนาโน ซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยสารเหล่านี้จะไม่มีรูพรุน มีความแน่นตัว และไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน มีความเป็นเอกพันธ์ (homogeneous) และเป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single-phase crystal)

2.2 วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์

ในหัวข้อนี้ ได้กล่าวถึงวิธีการทางเคมีที่ใช้สังเคราะห์ผง เนื่องจากเป็นวิธีที่สังเคราะห์อนุภาคผงได้เล็กมากและมีความบริสุทธิ์สูง วิธีการทางเคมีนี้สามารถนำมาใช้สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ได้ ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์

2.2.1 วิธีการตกตะกอน (Precipitation method) [11, 26, 27, 28]

การตกตะกอน เป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกมาจากสารละลายอย่างช้าๆ โดยอาศัยปริมาณสารเคมีที่พอเหมาะ ที่เรียกว่าตัวตกตะกอน (precipitant) หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดัน เพื่อทำให้ความสามารถในการละลายของระบบลดลง จึงทำให้เกิดการตกตะกอนของระบบขึ้นได้

วิธีการตกตะกอน เป็นวิธีที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิกกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา (morphology) และการแจกแจงขนาดของอนุภาค (particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่วิธีการตกตะกอนก็มีข้อเสียคือ จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนเพื่อทำให้เกิดผงเซรามิกตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเผาแคลไซน์มักทำให้ตะกอนและผงเซรามิกเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate)

สิ่งที่ส่งผลกระทบต่อผลลัพธ์ของการตกตะกอนในสมมูลเคมี ได้แก่ ธรรมชาติของการตกตะกอน ความบริสุทธิ์ของสาร อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าพีเอช และอัตราส่วนในการผสม สามารถทำการตกตะกอนได้ทั้งกับสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ส่วนสารที่ตกตะกอนได้นี้จะมีความเหมาะสมหรือไม่เพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไขต่อไปนี้

1. สารนั้นต้องมีการละลายต่ำ (low solubility) เพื่อให้ตะกอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนไปในขณะที่ล้างตะกอน
2. สารที่ตกตะกอนได้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง
3. ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดพอเหมาะเพื่อที่จะสามารถกรองออกได้ง่าย
4. สารที่ตกตะกอนได้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขณะทำให้แห้งหรือขณะเผา และสารที่เตรียมได้ต้องมีส่วนประกอบที่แน่นอน

สำหรับการเตรียมสารนั้น ต้องใช้สารที่มีสมบัติของการแยกตัวเป็นไอออนและการรวมตัวเพื่อเกิดสารใหม่ นั่นคือสารตัวหนึ่งต้องเป็นให้อิเล็กตรอน และสารอีกตัวหนึ่งต้องเป็นตัวรับอิเล็กตรอน จากนั้นจึงนำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งแล้วนำไปเผาแคลไซน์ ซึ่งการทำดังกล่าวนี้ทำ

ให้ได้ผงละเอียดที่มีความสม่ำเสมอของเนื้อสาร แต่โดยทั่วไปแล้วสารที่ได้จากการเผาแคลไซน์ มักจะเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน ทำให้ความแม่นยำในการวัดขนาดของอนุภาคที่ได้น้อยลง

การทำให้สารที่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกันค้างข้างต้นแยกออกมาเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ นั้นทำได้ โดยการบด (milling) ซึ่งอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนขึ้นได้ หรือใช้การบดโดยออสซิลเลตริก (ultrasonic mixing) ซึ่งจะทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ

เทคนิคที่นิยมใช้ในการเตรียมผงเซรามิกโดยการตกตะกอนสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของเกลือ ด้วยการใส่สารช่วยตกตะกอน แล้วผ่านกระบวนการแคลไซน์เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบออกไซด์ เรียกว่า เทคนิคการตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถผสมสารให้เข้ากันในระดับอะตอมได้ โดยเริ่มจากการผสมสารละลายของโลหะที่ต้องการเตรียม หลังจากนั้นจึงเติมสารช่วยตกตะกอน เช่น ออกซาลิก กรดซิตริก หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบของโลหะเหล่านี้มีความสามารถในการละลายต่ำ และจะเรียกชื่อของแต่ละเทคนิคตามชนิดของสารช่วยตกตะกอนที่ใช้ เช่น เทคนิคออกซาลेट หรือ เทคนิคซิเตรต เป็นต้น

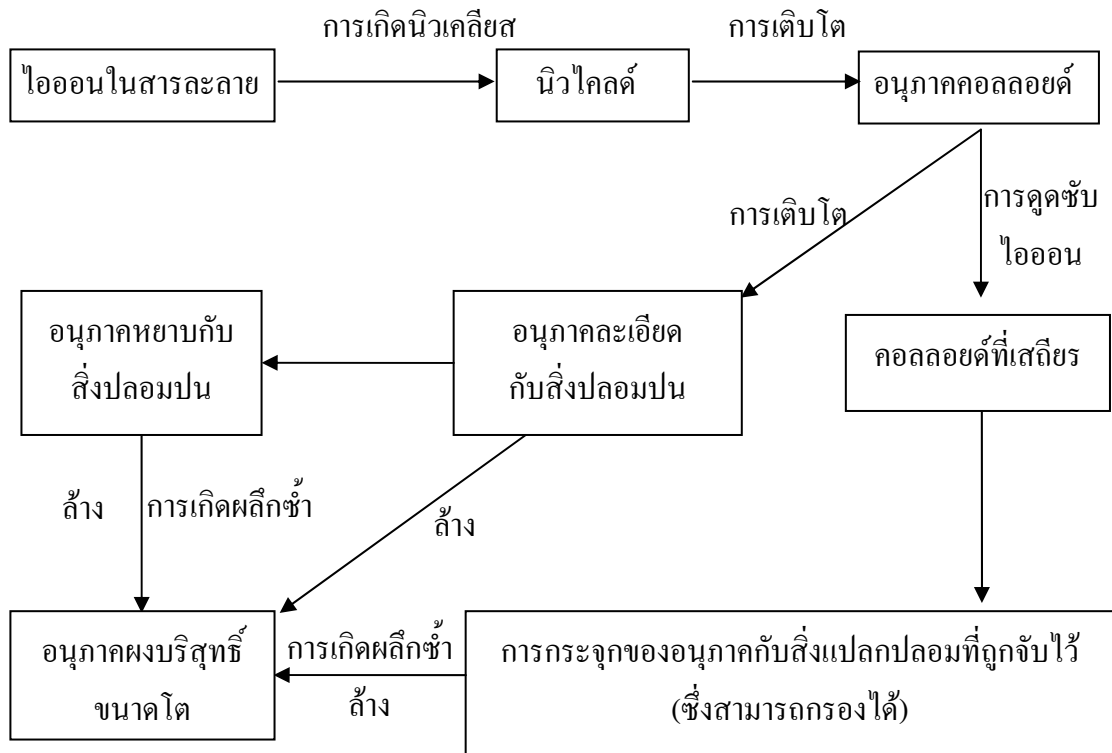
กลไกของการตกตะกอนคือ สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่ง (supersaturation) การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และ การเติบโตของผลึก (crystal growth) ดังนี้

1. สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่ง เป็นสิ่งที่ทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้นได้ โดยที่สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่งนี้เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลว จนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมากกว่าความเข้มข้นของสารนั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุล สารละลายนี้จะมีค่าการอิ่มตัวยวดยิ่งสัมพัทธ์มากขึ้นเมื่อค่าความเข้มข้นของทั้งสองปริมาณนี้แตกต่างกันมากขึ้น

2. การเกิดนิวเคลียส เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวยวดยิ่ง โดยเริ่มเกิดจากไอออนหรือโมเลกุลที่น้อยที่สุดรวมกันจนเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กที่สุดของวัฏภาคที่เป็นของตะกอนของแข็ง

3. การเจริญเติบโตของผลึก เกิดหลังจากขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส โดยไอออนต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนจะมาจับเกาะกันบนผิวของอนุภาคที่เล็กที่สุดจนมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้นิวเคลียสมีขนาดใหญ่ขึ้นกลายเป็นอนุภาคคอลลอยด์ แล้วจึงรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าแยกตัวออกจากสารละลาย

สามารถแสดงกระบวนการเตรียมผง และกลไกของการตกตะกอนได้ดังแผนภาพดังรูป 2.2



รูป 2.2 ไคอะแกรมแสดงลำดับของวิธีการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีการตกตะกอน

2.2.2 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) [11, 26]

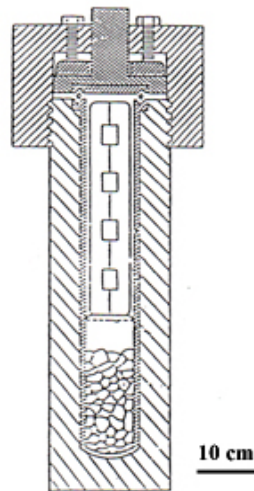
วิธีการนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดเนื่องจากเตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารเนื้อหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมีสารประกอบรูปอื่นๆ เจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆ ของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ ถ้าการลดขนาดนั้นใช้ลูกบด ก็ยิ่งทำให้ผงที่ได้ถูกปนเปื้อนมากขึ้น นอกจากนั้นการบดย่อยลดขนาดที่จำเป็นต้องนำมาใช้ก็ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

2.2.3 วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) [11, 28]

วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์ผงเซรามิก เนื่องจากผงที่ได้มีลักษณะโดดเด่นเป็นพิเศษคือ มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบทางเคมีและขนาดของอนุภาค (โดยทั่วไปจะมีขนาดประมาณ 10-12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นพวกอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว และเนื่องจากการสังเคราะห์สารจากวิธีไฮโดรเทอร์มอลนี้ ต้องทำที่สภาวะอุณหภูมิและความดันที่สูง จึงทำให้ผงเซรามิกที่ได้ปราศจากน้ำ (anhydrous powders)

การสังเคราะห์ผงเซรามิกด้วยวิธีนี้สามารถกระทำได้เพียงขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและความดันสูงปานกลางอยู่ในช่วงประมาณถึง 20 เมกะปาสคาล โดยไม่ต้องผ่านการแคลไซน์ และมีอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ต่ำเมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ผงวิธีอื่นๆ เพราะขนาดของอนุภาคผงที่ได้มีขนาดเล็กกว่า แต่การสังเคราะห์ผงโดยวิธีนี้จะต้องมีการควบคุมพีเอช อุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันในอโตเคลฟ (autoclave) ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความแข็งแรงทนทาน และสามารถทนอุณหภูมิได้สูงตามต้องการ โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อนึ่งอัดไอนี้ด้วยพลาสติก เช่น เทฟลอน อีกชั้นหนึ่งเพื่อลดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของผนังหม้อจากสารละลาย



รูป 2.3 ลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [11]

2.2.4 วิธีการทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying method) [11, 26]

การสังเคราะห์ผงเซรามิกด้วยวิธีการทำให้แห้งแบบละอองนี้ต้องอาศัยเครื่องทำละออง (atomizer) ช่วยทำให้สารละลายแตกกระจายเป็นละอองหยดเล็กๆ พร้อมกับฉีดผ่านเข้าไปในห้องอบที่ร้อนจัด เพื่อทำให้ของเหลวในหยดละอองระเหยตัวออกไปอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงกักเก็บผงอนุภาคที่ได้ซึ่งปกติจะเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค

ปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อผงเซรามิกที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้คือ รูปแบบของตัวทำละลาย ได้แก่ เครื่องทำละอองแบบจานหมุน เครื่องทำละอองแบบลมอัด เครื่องทำละอองแบบอัลตราโซนิค ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของลมร้อนกับลักษณะการเคลื่อนที่ของละอองในห้องอบแห้ง ซึ่งธรรมชาติของลมร้อนที่ปล่อยออกมาจะเป็นสิ่งกำหนดความเร็วในการระเหยของสารละลาย และความชื้นตกค้างในอนุภาคซึ่งจะส่งผลให้รูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีหลายรูปแบบ เช่น รูปทรงกลมที่มีข้างในกลวงเหมือนโดนัท หรือรูปทรงกลมตัน เป็นต้น

การเตรียมผงโดยวิธีนี้ ส่วนใหญ่จะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะช่วยให้พัฒนาอนุภาคผงให้เคลื่อนที่ ข้อดีของการใช้น้ำคือ มีความปลอดภัยสูง มีต้นทุนต่ำในการสังเคราะห์ ใช้งานได้สะดวก นอกจากนี้เกลือของโลหะยังสามารถละลายน้ำได้ดีอีกด้วย แต่ในการสังเคราะห์ผงบางชนิดที่ทำปฏิกิริยากับน้ำนั้น ต้องใช้แอลกอฮอล์มาเป็นตัวทำละลายแทนน้ำ

2.2.5 วิธีระเหยแห้ง (Evaporation method) [28]

การสังเคราะห์ผงโดยวิธีการนี้ต้องอาศัยการระเหยสารที่เป็นตัวทำละลาย หรือสารที่ไม่ต้องการให้ออกไป จนเหลือแต่ตะกอนของสารที่ต้องการเท่านั้น วิธีการนี้ทำได้โดยการนำสารละลายของโลหะต่างๆ ที่ต้องการมาผสมกัน ซึ่งคาดว่าส่วนผสมเหล่านี้น่าจะเกิดการผสมกันในระดับโมเลกุลเพราะสารทั้งหมดอยู่ในเฟสเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายผสมจนถึงอุณหภูมิที่พอเหมาะช่วงหนึ่ง จะสามารถกำจัดตัวทำละลายหรือสารที่ไม่ต้องการออกไปได้ เหลือไว้แต่เพียงตะกอนของสารที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุลเหมือนเดิม วิธีการสังเคราะห์ผงแบบนี้จึงน่าจะเป็นวิธีที่ให้ผลดีกว่าการสังเคราะห์ผงโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2.2.6 วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) [28, 29]

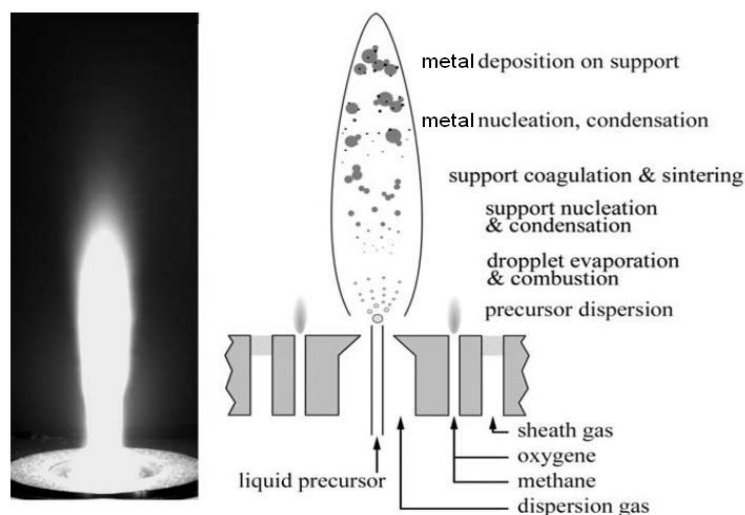
การสังเคราะห์ผงโดยวิธีโซล-เจลนี้ทำได้โดยใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายซึ่งผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดีและสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกุล โมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาวจึงสามารถเกิดขึ้นได้ หรือสามารถเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า โซล (sol) หลังจากนั้นเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น สารละลายจะมีความหนืดมากขึ้นจนกลายเป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่า เจล (gel) จากนั้นนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิทโดยการอบแห้ง แล้วบดให้เป็นผงละเอียดก่อนที่จะนำไปเผาแคลไซน์ต่อไป ณ อุณหภูมิที่เหมาะสม

ข้อดีของวิธีโซล-เจลคือ ผงที่ได้จากวิธีนี้จะมีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงมาก และเนื่องจากการรวมตัวกันทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันของสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ จึงทำให้เจลมีพื้นที่ผิวมาก มีผลทำให้การตกผลึกและการซินเตอร์ทำได้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก แต่ข้อเสียของวิธี

โซล-เจลนี้ก็คือ สารตั้งต้นที่นำมาใช้มักมีราคาสูง และวิธีการนี้ก็ค่อนข้างยุ่งยากกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งอยู่มาก

2.2.7 เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame spray pyrolysis (FSP))[12, 13, 14]

เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสเป็นวิธีสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโน โดยการเผาไหม้คอรอฟเลทขนาดเล็ก ซึ่งประกอบด้วยสารตั้งต้นและเชื้อเพลิงเหลว (fuel-droplet) ที่ถูกพ่นออกมาด้วยแก๊สดีสเปอร์ชัน (dispersion gas) (แก๊สออกซิเจน) ทางแอโนดาร์แกพ เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสสามารถใช้สารตั้งต้นและเชื้อเพลิงเหลวได้หลากหลาย นอกจากนี้ ยังสามารถเจือสารอื่นๆ ไปในอนุภาคได้อีกด้วย เมื่อคอรอฟเลทถูกพ่นและเผาไหม้จะสลายตัวกลายเป็นโมโนเมอร์ ซึ่งโมโนเมอร์นี้จะชนและจับตัวกัน (coagulate) เป็นอนุภาคทรงกลม จากนั้นอนุภาคทรงกลมนี้จะผ่านกระบวนการซินเตอร์ทำให้อนุภาคเชื่อมติดกัน (coalescence) เมื่อเวลาผ่านไปการรวมตัวของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นและยึดเหนี่ยวด้วยแรงแบบฟิสิกส์ (agglomerate) และสุดท้ายจะได้กลุ่มอนุภาคที่ยึดเหนี่ยวด้วยพันธะทางเคมี (aggregates) ซึ่งมีพื้นที่ผิวเฉพาะ (specific surface area (SSA)) สูง ในขั้นตอนต่อจากนี้อาจมีการก่อตัวของโลหะ (nucleation) ที่ต้องการเจือมาเกาะที่ผิวอนุภาคที่ทำการสังเคราะห์ นอกจากนี้ สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นสารประกอบออกไซด์ โดยมีแก๊สมิเทน และแก๊สออกซิเจน เป็นเปลวไฟซัพพอร์ต (supporting flame) ซึ่งกลไกการเกิดอนุภาคโดยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนี้แสดงดังรูป 2.4



รูป 2.4 กลไกการเกิดอนุภาคโดยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส [4]

ข้อได้เปรียบของเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสรวมถึงความสามารถในการละลายสารตั้งต้นเข้าไปในเชื้อเพลิง ความง่ายของการนำสารตั้งต้นเข้าไปในโซนของการเกิดปฏิกิริยาที่ร้อน (ในเปลวไฟ)

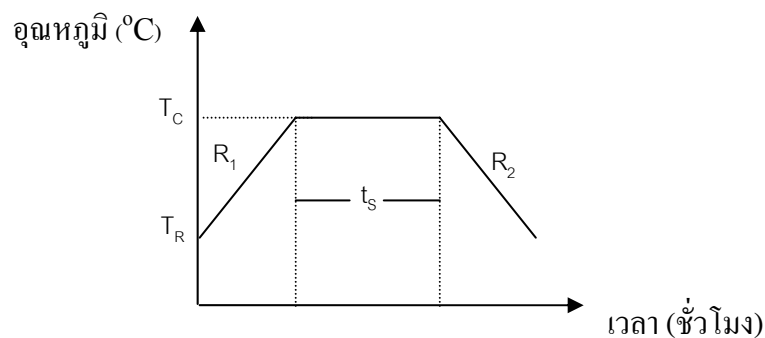
และความยืดหยุ่นในการใช้เจสเปรีที่มีความเร็วสูงทำให้เกิดแอโรซอลอย่างรวดเร็ว ที่สำคัญสุดของกระบวนการเฟลมสเปรีไฟโรลิซิส คือความสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนภายในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิสูงโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาค และขนาดของอนุภาคโลหะในกระบวนการแอนนิลลิงซึ่งจำเป็นในกระบวนการสเปรีไฟโรลิซิส ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสังเคราะห์ด้วยสารละลาย

2.3 กรรมวิธีทางความร้อน (Heat treatment) [26]

กระบวนการทางความร้อน (heat treatment) เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่สารในการเตรียมสารที่ต้องการทั้งในรูปผงละเอียดและเซรามิก สามารถแบ่งกระบวนการให้ความร้อนในการเตรียมเซรามิกออก ได้เป็น 2 กระบวนการใหญ่ ๆ คือ

2.3.1 การเผาแคลไซน์ (Calcination)

เป็นการเผาที่ต้องการให้สารเกิดเฟสหลักที่เราต้องการ โดยที่มีการเกาะยึดตัวกันของอนุภาคอย่างหลวม ๆ และเพื่อไล่องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป



รูป 2.5 แผนผังขั้นตอนการเผาแคลไซน์

เมื่อ T_C เป็นอุณหภูมิแคลไซน์

T_R เป็นอุณหภูมิห้องประมาณ 25-30 °C

t_s เป็นระยะเวลาที่ใช้ในการเผา

R_1 และ R_2 เป็นอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ ตามลำดับ

2.3.2 การเผาสารแบบซินเตอร์ (Sintering)

เป็นกระบวนการเผาสารที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้สารเกิดการแข็งตัวและคงรูปอยู่ได้โดยไม่หลอมเหลวหรือที่เรียกว่า เซรามิก ดังนั้นอุณหภูมิซินเตอร์ จึงน้อยกว่าจุดหลอมเหลวของสาร

2.4 สารกึ่งตัวนำโฟโตแคทาลิซิส (Semiconductor photocatalysis) [30]

ในหัวข้อนี้ ได้กล่าวถึงกลไกทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ(semiconductor (Sc)) ที่ใช้เป็นตัวโฟโตแคทาลิสต์ ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ รวมไปถึงผลของโลหะที่เคลือบอยู่ที่ผิวของสารกึ่งตัวนำต่อความสามารถโฟโตแคทาลิติก

2.4.1 สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำ (Electronic property of semiconductor)

ซิงก์ออกไซด์สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดมลภาวะได้หลายชนิดเนื่องจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ที่สามารถให้พาหะทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic carier) 2 ชนิด คือ อิเล็กตรอน (e^-) และ โฮล (h^+) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเหมาะสม ดังแสดงในสมการ 2.1

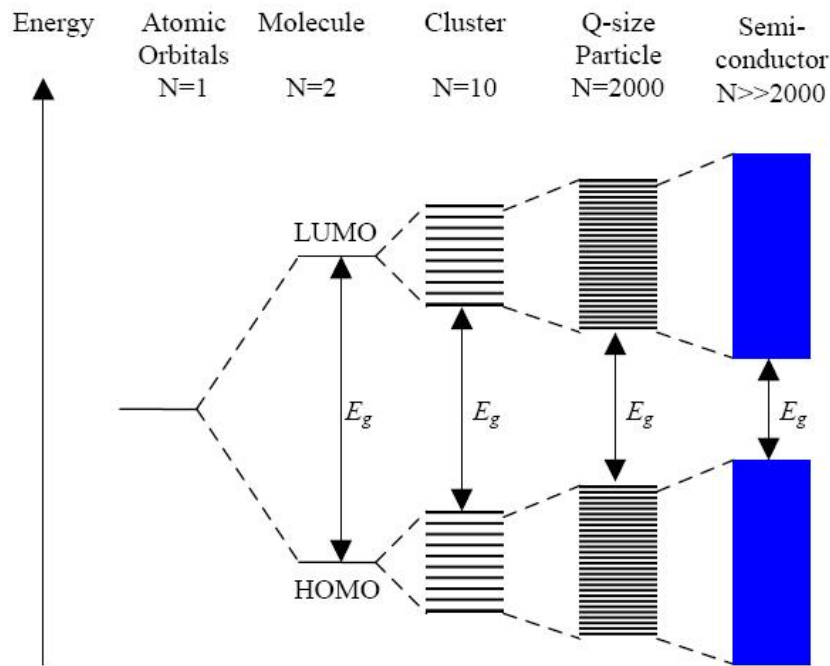


เมื่อ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Plank's constant) ν คือค่าความถี่ของแสง และ $h\nu$ คือค่าพลังงานโฟตอน เพื่อให้เกิดการกระตุ้นทางแสง (photoexcitation) ค่า $h\nu$ ต้องมีค่ามากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ซึ่ง แถบช่องว่างพลังงานถูกนิยามว่าเป็นบริเวณที่ไม่สามารถมีระดับชั้นพลังงานได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 เมื่อจำนวนอะตอม (N) มีค่าเพิ่มขึ้นค่า E_g จะมีค่าลดลงและระดับชั้นพลังงานจะอยู่ใกล้กันขึ้นและเมื่อจำนวนอะตอมมีค่ามากกว่า 2000 อะตอมมากๆ ระดับชั้นพลังงานจะอยู่ใกล้กันจนเป็นแถบพลังงาน (energy band)

แถบช่องว่างพลังงานของซิงก์ออกไซด์มีค่า 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งต้องใช้โฟตอนที่มีความยาวคลื่น 388 นาโนเมตรจึงจะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ ขึ้นไปยังแถบนำ ได้เป็นอิเล็กตรอนและโฮล โฟตอนที่มิพลังงานสอดคล้องกับแถบช่องว่างพลังงานนี้อยู่ในช่วงแสงอุลตราไวโอเลต

สารกึ่งตัวนำสามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภทคือ สารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) ซึ่งมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าแบบสารบริสุทธิ์ คือถูกกำหนดโดยอุณหภูมิและแถบช่องว่างพลังงานเท่านั้น และสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) ซึ่งการนำไฟฟ้าถูกกำหนดโดยสารเจือปน ถ้าเจือสารกึ่งตัวนำแล้วทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานเฟอร์มิ (fermi

level) ขึ้น ในแถบช่องว่างพลังงานใกล้กับแถบนำ เรียกสารเจือชนิดนี้ว่าเป็นโดเนอร์ (doner) หรือตัวให้ และอิเล็กตรอนที่มาจากสารเจือเรียกว่าเป็นอิเล็กตรอนโดเนอร์ เนื่องจากอิเล็กตรอนโดเนอร์ไม่ได้มาจากแถบวาเลนซ์ เมื่อมันถูกกระตุ้นจึงไม่เกิดโฮลขึ้นในแถบวาเลนซ์



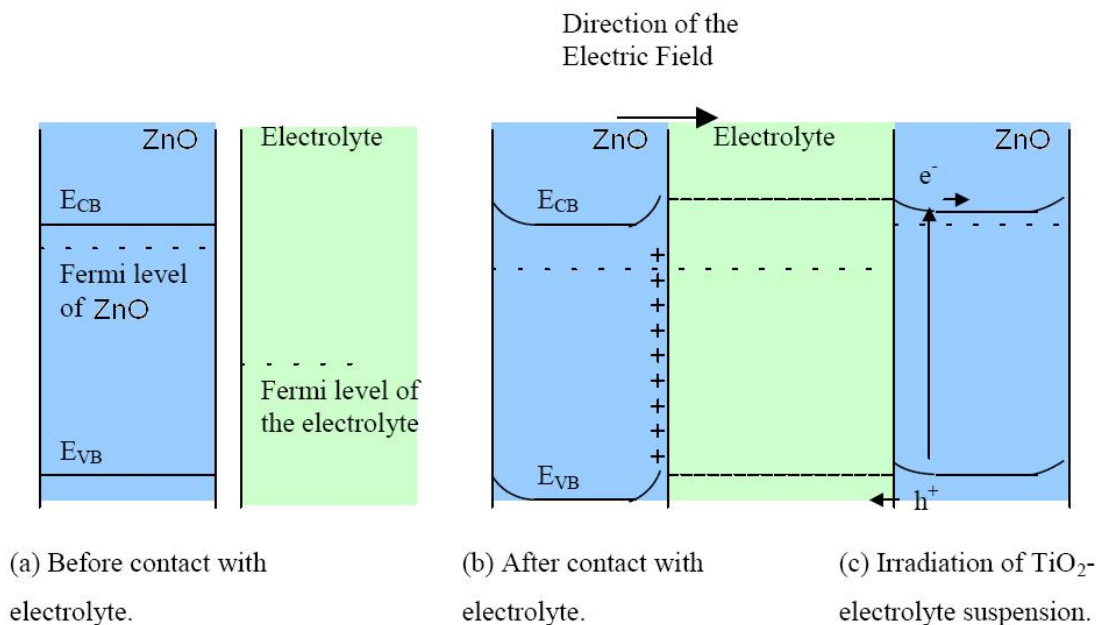
รูป 2.6 ผลของจำนวนอะตอม (N) ต่อโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ของสารกึ่งตัวนำ [30]

ที่อุณหภูมิห้อง พลังงานความร้อนจะมีเพียงพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนจำนวนมากออกจากระดับชั้นพลังงานของโดเนอร์อิเล็กตรอน รวมทั้งมีอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำเช่นเดียวกับที่พบในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ แต่มีจำนวนน้อยกว่าอิเล็กตรอนโดเนอร์มาก ดังนั้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะมากกว่าอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์มาก เรียกสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะข้างมากนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์แบบเอ็น (n-type extrinsic semiconductor) ตำแหน่งที่แน่นอนของพลังงานเฟอร์มิขึ้นอยู่กับการอุณหภูมิ และความเข้มข้นของโดเนอร์ สำหรับสารกึ่งตัวนำที่ถูกเจือแล้วทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานเฟอร์มิขึ้นในแถบช่องว่างพลังงานใกล้กับแถบวาเลนซ์ เรียกสารเจือชนิดนี้ว่าเป็นตัวรับ หรือแอกเซพเตอร์ (acceptor) เนื่องจากมันสามารถรับอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ทำให้เกิดโฮลขึ้นในแถบวาเลนซ์ โดยไม่มีอิเล็กตรอนเกิดขึ้นในแถบนำ สารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะมีโฮลเป็นพาหะข้างมาก เรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์แบบพี (p-type extrinsic semiconductor)

2.4.2 กลไกของสารกึ่งตัวนำโฟโตแคทาไลซิสซิงก์ออกไซด์

ซิงก์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) กลไกไฟฟ้าเคมีของซิงก์ออกไซด์เมื่ออยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แสดงดังรูป 2.7 พหุประจุอิเล็กตรอน (e^-) จากผิวของซิงก์ออกไซด์จะถ่ายเทไปยังอิเล็กโทรไลต์ เพื่อทำให้เกิดความสมดุลของระดับพลังงานเฟอร์มิ ของซิงก์ออกไซด์ และอิเล็กโทรไลต์ สิ่งนี้นำไปสู่การเกิดการโน้มเอียงของระดับพลังงาน (band-bending) และการก่อตัวของชั้นบางๆ บริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์ที่เรียกว่าชั้นดีพลีชัน (depletion layer) ที่บริเวณชั้นนี้จะมีสภาพเป็นบวก เนื่องจากพหุประจุอิเล็กตรอน (e^-) จะถูกถ่ายเทไปยังอิเล็กโทรไลต์ เป็นผลให้สนามไฟฟ้ามีทิศทางจากผิวของซิงก์ออกไซด์ไปยังอิเล็กโทรไลต์

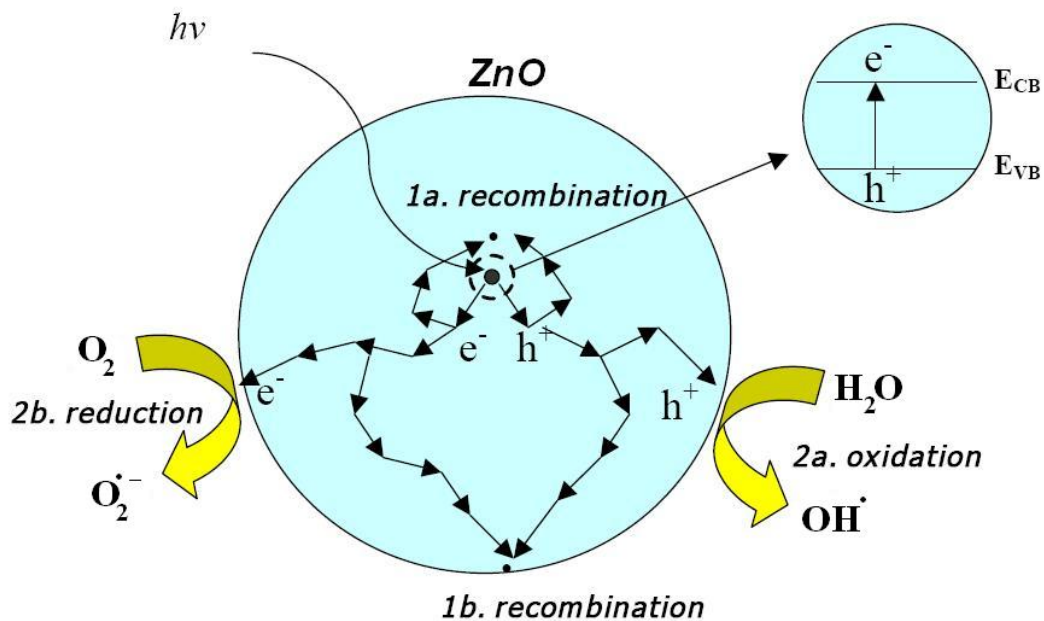
เมื่อซิงก์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความถี่อัลตราไวโอเลต อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (E_{VB}) จะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำ (E_{CB}) และผลที่ตามมาคือการแยกตัวของประจุ (โฮลและอิเล็กตรอน) ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นทำให้โฮลไปอยู่ที่บริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์ และอิเล็กตรอนเข้าไปสะสมอยู่ภายในอนุภาคซิงก์ออกไซด์ เป็นผลให้แถบพลังงานบริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์เบนราบขึ้น และระดับพลังงานเฟอร์มิแคบลงทำให้ง่ายแก่การเคลื่อนย้ายประจุของอิเล็กตรอนจากภายในอนุภาคซิงก์ออกไซด์ มายังบริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์



รูป 2.7 กลไกไฟฟ้าเคมีของอนุภาคซิงก์ออกไซด์เมื่อสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ ก่อนและหลังถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลต [30]

เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอิเล็กตรอน และโฮลที่เกิดขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง แสดงดังรูป 2.8 อิเล็กตรอนและโฮลสามารถเกิดการรวมตัวอีกครั้งหนึ่ง (e^-h^+ recombination) ภายใน

อนุภาค (ปฏิกิริยา 1a) และ/หรือเกิดบริเวณผิวของอนุภาค (ปฏิกิริยา 1b) เมื่ออิเล็กตรอน และโฮล เคลื่อนไปยังบริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์ได้ โฮลจะสามารถออกซิไดซ์อิเล็กตรอนโคเนอร์ได้ ซึ่งใน ที่นี้อาจเป็นน้ำ (ปฏิกิริยา 2a) หรือสารอินทรีย์เช่น เมทานอล หรือซูโครสก็ได้ ในขณะที่ อิเล็กตรอนสามารถรีดิวส์อิเล็กตรอนตัวรับ ซึ่งในที่นี้คือ ออกซิเจน (ปฏิกิริยา 2b) ผลลัพธ์จาก ปฏิกิริยารีดอกซ์ 2a และ 2b สามารถกำจัดสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ ที่เป็นมลภาวะได้ต่อไป ซึ่ง กระบวนการนี้เชื่อว่าเกิดขึ้นบริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์



รูป 2.8 แสดงเส้นทางที่เป็นไปได้ของประจุพาหะ (e^- และ h^+) ที่เกิดขึ้น เมื่อซิงก์ออกไซด์ถูก กระตุ้นด้วยแสง [30]

ปฏิกิริยาในรูป 2.8 สามารถสรุปได้ตามสมการ 2.2-2.7

เมื่อซิงก์ออกไซด์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงจะให้อิเล็กตรอน และโฮล ดังสมการที่ 2.2



ปฏิกิริยาของโฮลที่ทำกับโมเลกุลน้ำที่ดูดซับที่ผิว(surface water adsorbed molecules) (สมการ ที่ 2.3a) และที่ทำกับหมู่ไฮดรอกซิล (สมการที่ 2.3b) จะได้เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (hydroxyl radicals ($\text{OH}^\cdot$))



ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่โฮลทำโดยตรงกับเมทานอล และซูโครส (สมการที่ 2.4a และ 2.4b) หรือ
ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ $\text{OH}^\cdot$ ทำกับเมทานอล และซูโครส (สมการที่ 2.4c และ 2.4d)



ปฏิกิริยารีดักชันที่อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงทำกับออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่ผิว ($\text{O}_{2\text{ ads}}$) ได้เป็น
อนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (superoxide ion radicles ($\text{O}_2^{\cdot-}$)) แสดงดังสมการที่ 2.5



การรวมกันอีกครั้งหนึ่งของอิเล็กตรอน และโฮล ($\text{e}^- \text{--} \text{h}^+$ recombination) ได้เป็นพลังงานความร้อน
แสดงดังสมการที่ 2.6



จำนวนการรวมกันอีกครั้งหนึ่งของอิเล็กตรอนและโฮลมีค่าน้อยกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์
(สมการที่ 2.3 และ 2.4) มาก ดังนั้นเพื่อปรับปรุงกระบวนการโฟโตแคทาลิติกจำเป็นต้องเพิ่ม
ประสิทธิภาพของการถ่ายเทประจุ (charge transfer) ให้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับกระบวนการรวมตัวกัน
อีกครั้งหนึ่งของอิเล็กตรอนและโฮล สำหรับระบบที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อิเล็กตรอน
สคาเวนเจอร์ (electron scavenger) มีความสำคัญมาก ซึ่งตัวที่ใช้อิเล็กตรอนสคาเวนเจอร์โดยมาก
คือออกซิเจน ดังนั้นออกซิเจนสามารถรวมตัวกับอิเล็กตรอนสคาเวนเจอร์ได้เป็นอนุมูลซูเปอร์
ออกไซด์ (superoxide radicles ($\text{O}_2^{\cdot-}$)) ซึ่ง $\text{O}_2^{\cdot-}$ นี้สามารถถูกกรดเพื่อทำปฏิกิริยาได้เป็น $\text{HO}_2^\cdot$
และนำไปสู่การรวมตัวเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($\text{OH}^\cdot$) ได้ในที่สุด ซึ่งแสดงลำดับของปฏิกิริยาได้ตาม
สมการที่ 2.7-2.12

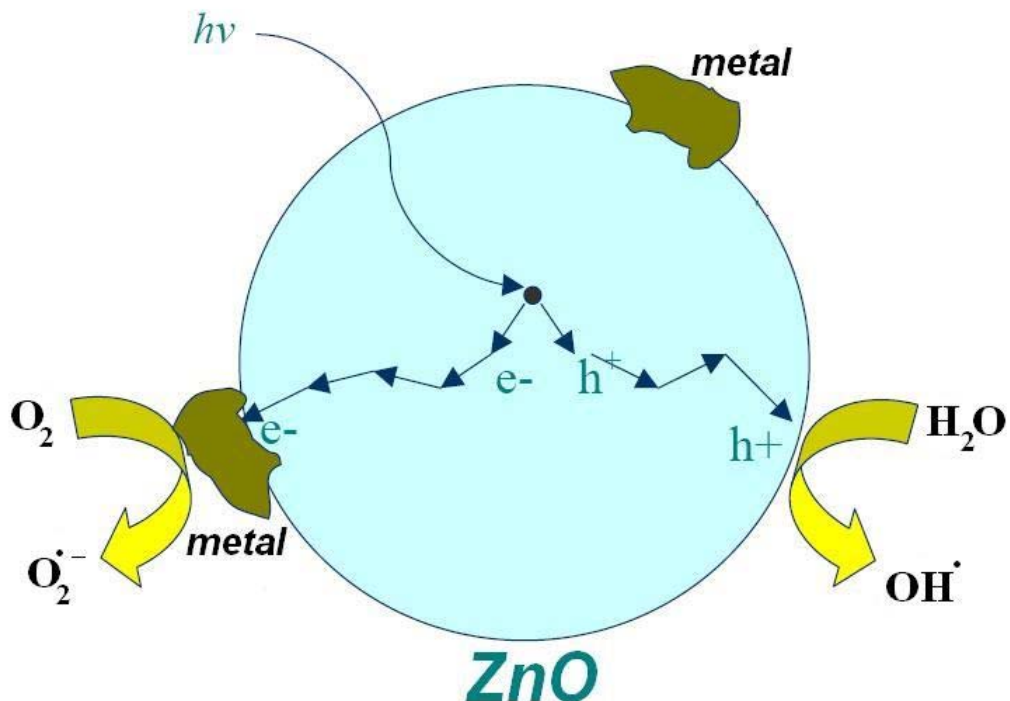




สารมลพิษจะสามารถถูกย่อยสลาย ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติกของสารกึ่งตัวนำได้หรือไม่ขึ้นอยู่กับศักย์รีดอกซ์ (redox potential) ของสารมลพิษนั้นเป็นปัจจัยสำคัญ โดยศักย์รีดักชัน (reduction potential) ของสารมลพิษต้องมีค่าอยู่ระหว่างค่าพลังงานของแถบนำ และแถบวาเลนซ์ของสารกึ่งตัวนำที่ใช้เป็นตัวโฟโตแคทาลิสต์ สารมลพิษจึงจะถูกออกซิไดส์ หรือถูกรีดิวส์ได้

2.4.3 ผลของโลหะต่อปฏิกิริยาโฟโตแคทาลิติก

เป็นที่ทราบกันดีว่าความสามารถโฟโตแคทาลิติกของสารกึ่งตัวนำ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ และพฤติกรรมการถ่ายเทประจุ (charge transfer behavior) ของสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นจึงมีการเจือผิวสารกึ่งตัวนำด้วยโลหะเพื่อปรับปรุงพฤติกรรมการถ่ายเทประจุ โดยจะทำให้เกิดแนวขวางกั้นแบบชอตต์กี (Schottky barrier) ที่รอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ โดยทั่วไปแล้ว แนวขวางกั้นแบบชอตต์กี สามารถดักจับโฟโตอินดิวิซ์อิเล็กตรอน (photoinduced electrons) ให้อยู่ระหว่างผิวของสารกึ่งตัวนำกับโลหะที่เคลือบอยู่ ไม่ให้เคลื่อนที่ไปรวมตัวกับโฮล ดังรูป 2.9 ทำให้อัตราการแยกของประจุ (charge separation rate) เพิ่มขึ้น ดังนั้นสารกึ่งตัวนำจึงเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในการย่อยสลายสารมลพิษเพิ่มขึ้น



รูป 2.9 อิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่ผิวรอยต่อระหว่าง ZnO และ โลหะที่เคลือบผิวทำให้การแยกของประจุ (charge separation) เพิ่มขึ้น [30]

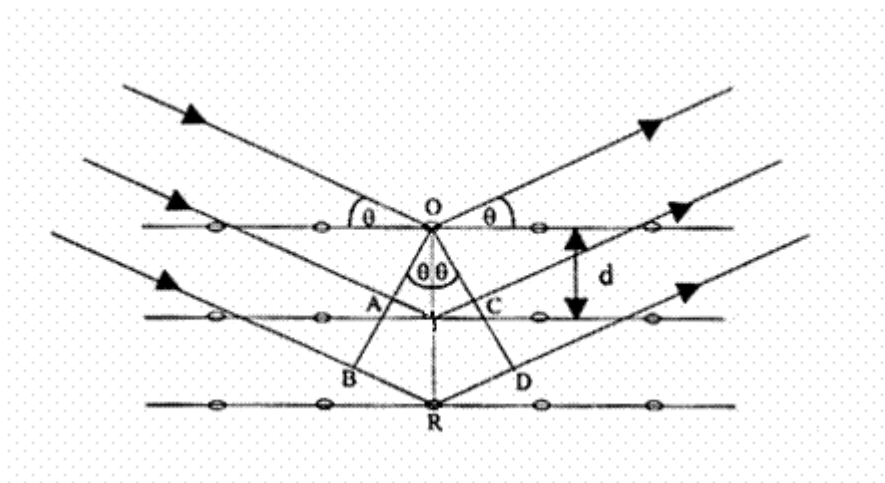
2.5 การหาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

2.5.1 การวิเคราะห์สารด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) [31, 32]

การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ ต้องอาศัยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ผงซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก (crystallography)

2.5.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูป 2.10



รูป 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [31]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection grating) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ในปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ (W. L. Bragg) ได้ย้ําลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R (ตามรูป 2.10) ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad (a)$$

เมื่อ n คือ ตัวเลขจำนวนเต็ม

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์

จากรูป 3.1 พบว่า

$$AP = PC = d\sin\theta \quad (b)$$

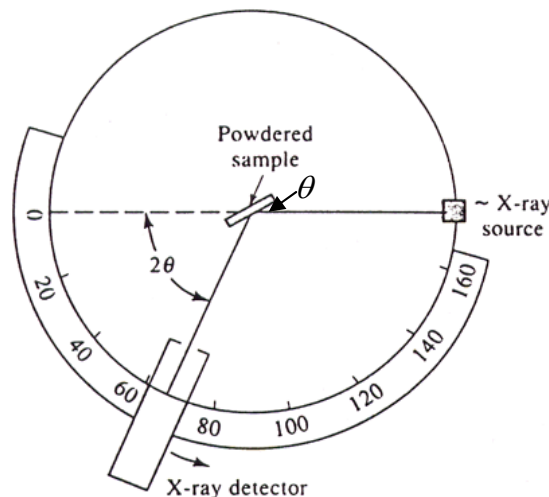
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก

ถ้ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนจากชุดระนาบเดียวกันมีเฟสตรงกัน (in phase) จะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ (2.13) ซึ่งได้จากสมการที่ (a) และ (b)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.13)$$

เมื่อ θ คือ มุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์



รูป 2.11 แผนภาพการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD [32]

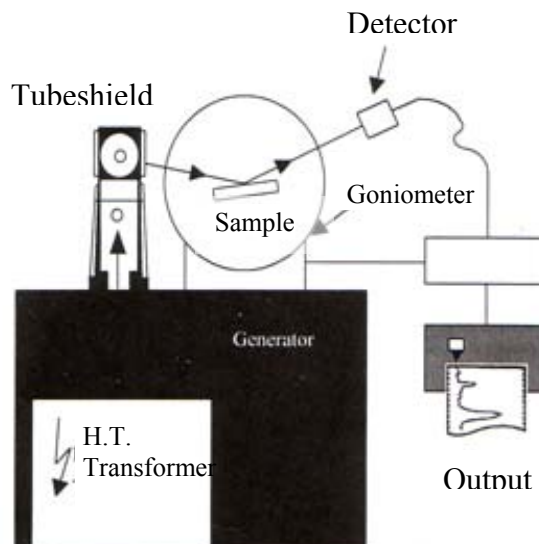
2.5.1.2 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

ได้มีการคิดค้นพัฒนาเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1948 จนมาถึงในปัจจุบัน ได้มีการนำคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมและประมวลผลเพื่อให้มีความรวดเร็วและถูกต้องแม่นยำยิ่งขึ้น

ตาราง 2.1 ส่วนประกอบหลักที่สำคัญของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [31]

อุปกรณ์	หน้าที่
เอกซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-ray generator) และ หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tube)	ผลิตรังสีเอกซ์
แผ่นกรองเบต้า (β -filter)	กรองรังสี K_{β} ออกจากรังสีเอกซ์
ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit)	ควบคุมพื้นที่ที่แสงจะตกกระทบตัวอย่าง และ ปรับความสามารถในการแยก และ ความเข้ม (intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
โซลเลอร์สลิต (soller slit)	ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
รีซีฟวิงสลิต (receiving slit)	ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของ รังสีให้เหมาะสม
สแคตเตอร์สลิต (scatter slit)	ลดพื้นหลัง (background)
โมนโครเมเตอร์ (monochromator)	ลดพื้นหลัง และกรอง K_{β}
หน่วยรับสัญญาณ	รับรังสีเอกซ์ที่หักเหมาและแปลงให้เป็น สัญญาณไฟฟ้าแล้วส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผล

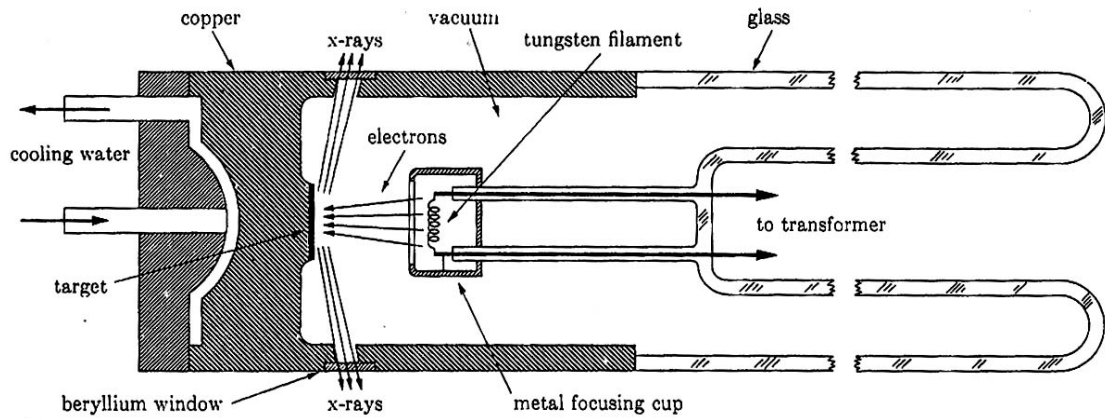
2.5.1.3 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์



รูป 2.12 หลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (Philips Analytical X Ray B.V. X-Ray Diffraction Course. The Netherlands) [31]

จากรูป 2.12 สามารถอธิบายหลักการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันได้ว่า หม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้ไส้ร้อนขึ้น อิเล็กตรอนไปจับกับหนาแน่นบริเวณไส้ ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านทางหน้าต่างที่ทำด้วยเบริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์มีหลายชนิด เรียกชื่อตามชนิดของขั้วโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น Mo, W, Cr, Cu, Co, Ag และ Fe ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปมักนิยมใช้ Cu ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง K_{α} และ K_{β} สำหรับการวิเคราะห์นี้มีความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic X-ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด K_{β} เพื่อให้เหลือเพียง K_{α} อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของหลอดรังสีเอกซ์ โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (mass absorption coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์ K_{α} จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบบนตัวอย่างซึ่งติดไว้กับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่าน

ไปยังรีซีฟิงสไลต์และเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณ เพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟร็กโตแกรม (diffractogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และค่าความเข้มของรังสี



รูป 2.13 ภาคตัดขวางของหลอดผลิตรังสีเอกซ์ [33]

2.5.2 การวิเคราะห์สารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) [26, 34, 35]

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของวัสดุโดยใช้ลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานที่มีความบางพอที่จะให้อิเล็กตรอนที่มากกระทบผ่านทะลุไปได้ 50-90 % และศึกษาลำอิเล็กตรอนที่เกิดจากการเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงานและผ่านออกมาทางด้านล่างของชิ้นงานลงไปเกิดภาพขยายใหญ่ขึ้นบน fluorescence screen สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น energy dispersive spectrometry (EDS) หรือ electron energy loss spectrometry (EELS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ นอกจากนี้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยังมีข้อดีหลายประการ ได้แก่

1. มีความแยกชัดสูงมาก
2. สามารถตรวจวัดและบันทึกปรากฏการณ์สืบเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบวัสดุ ได้แก่
 - ภาพ
 - การเลี้ยวเบน
 - สเปกโตรสโคปี
3. สามารถทดลองได้ทั้งในแบบสถิต (static) และพลวัต (dynamic)

แต่เทคนิคนี้ก็มีข้อจำกัดบางประการ ได้แก่

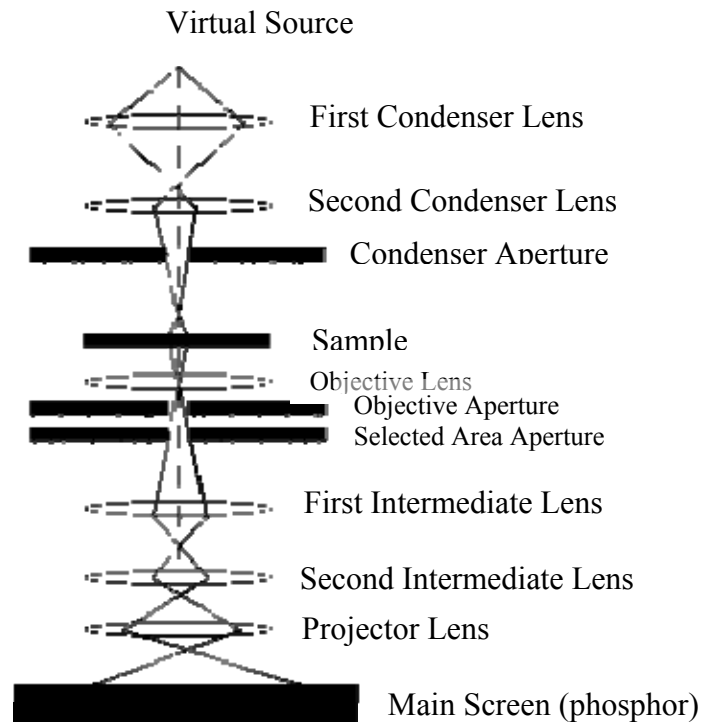
1. จำเป็นต้องศึกษาชิ้นงานในจำนวนที่มากพอเพื่อยืนยันสำคัญทางสถิติ (ปริมาตรวัสดุต่อหนึ่งภาพมีค่าน้อยมาก ประมาณ 0.4 ลูกบาศก์ไมครอน)
2. ต้องมีความคิดสร้างสรรค์ในการคิดค้นวิธีการเตรียมชิ้นงาน
3. ต้องมีการฝึกฝนการเตรียมชิ้นงานเป็นอย่างมาก เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่ดี

2.5.2.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ลักษณะการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หรือ TEM จะเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา เพียงแต่ใช้อิเล็กตรอนแทนแสงและเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lenses) การทำงานของเครื่องมือ เริ่มจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานและความเข้มสูงผ่านเลนส์รวมแสง กลายเป็นลำอิเล็กตรอนที่ขนานกัน เข้ากระทบกับตัวอย่าง การลดลงของความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา จะขึ้นกับความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิและความหนาของตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่ผ่านออกมาจะทำให้เกิดภาพฉาย (projection) แบบสองมิติขึ้น ซึ่งจะถูกขยายต่อไปด้วยออปติกส์อิเล็กตรอน (electron optics) ทำให้เกิดภาพที่เรียกว่า ภาพสนามสว่าง (bright field image) ส่วนภาพสนามมืด (dark field image) นั้นจะเกิดจากอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนซึ่งจะมีมุมต่างจากอิเล็กตรอนสำหรับ TEM และ SEM

สภาวะการทำงานของ TEM ส่วนใหญ่จะใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100-200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ความเป็นสุญญากาศ 10^{-6} บาร์ และความละเอียด 0.5 นาโนเมตร โดยมีกำลังขยายประมาณ 3×10^5 ถึง 10^6 เท่า

ลักษณะความเปรียบต่าง (contrast) ของภาพจาก TEM เกิดจากความเข้มของอิเล็กตรอนที่ผ่านออกมา โดยจะมีผลมาจากความเข้มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ความหนาของตัวอย่าง รวมถึงการเลี้ยวเบนและการเกิดแทรกสอดด้วย ตัวอย่างเช่น อนุภาคใน TEM จะแสดงความเปรียบต่างที่น้อยกว่าอนุภาคที่เหมือนกันทุกประการ ถ้ามันอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Bragg diffraction) ได้ดี เนื่องจาก อิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะไม่เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดภาพ การเอียงเพื่อปรับมุมของตัวอย่างจะทำให้เกิดความเปรียบต่างมากขึ้น แผนภาพแสดงส่วนประกอบของกล้อง TEM ที่อยู่ในทอสุญญากาศ แสดงดังรูป 2.14



รูป 2.14 แผนภาพของส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [26]

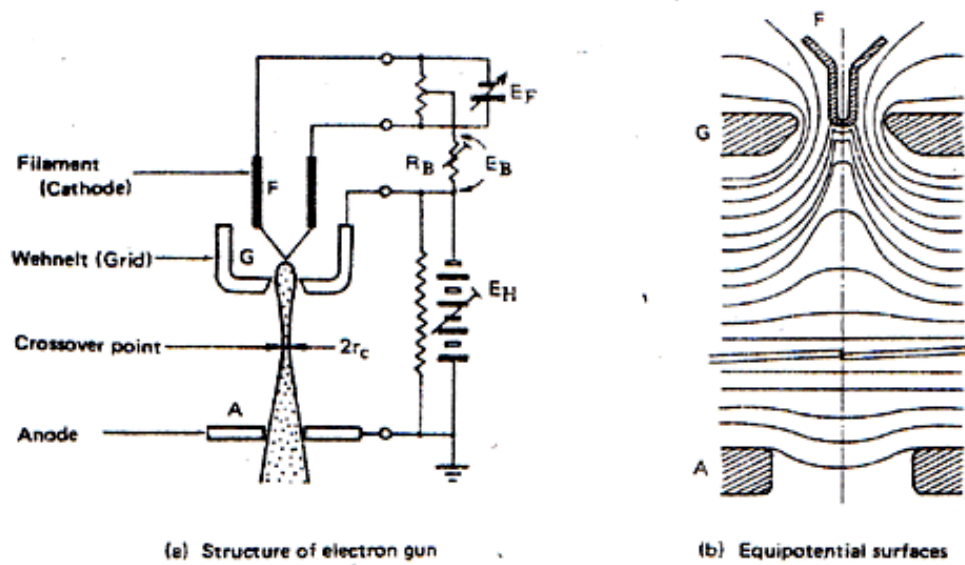
2.5.2.2 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมีส่วนประกอบที่สำคัญๆ อยู่ 3 ส่วน คือ

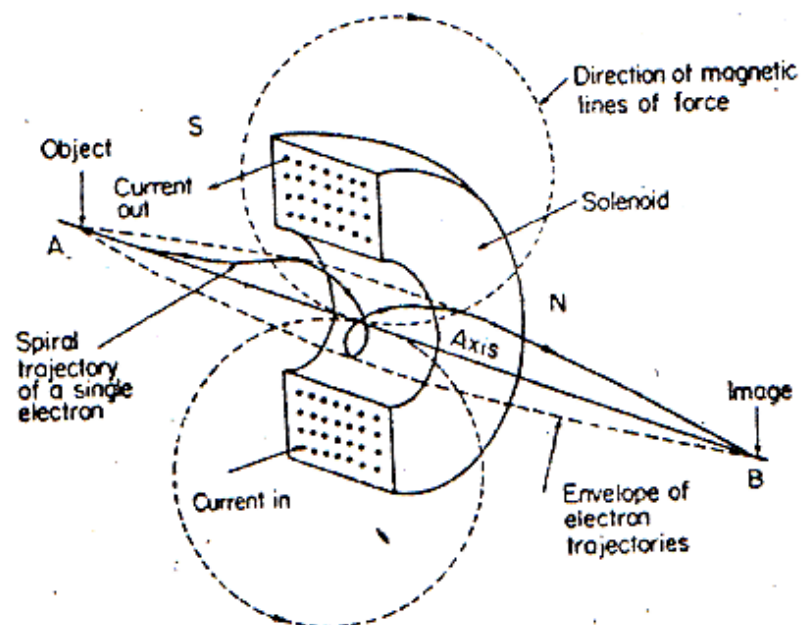
2.5.2.2.1 ระบบแสง ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน และ คอนเดนเซอร์เลนส์

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ คือ ฟิลาเมนต์ (filament, cathode) ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนทำจากลวดทังสเตนบริสุทธิ์ซึ่งอเป็นรูปตัว V เมื่อให้กระแสไฟฟ้าแก่ ฟิลาเมนต์มันจะร้อนแดงและปล่อยอิเล็กตรอนวงนอกสุดออกมาโดยรอบ ในขณะเดียวกันจากกั้นแคโทด และจากกั้นแอโนดต่างก็ได้รับกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดสนามไฟฟ้าลบและบวกตามลำดับ สนามไฟฟ้าลบจากจากกั้น แคโทด และจากกั้นแอโนดต่างก็ได้รับกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดสนามไฟฟ้าลบและบวกตามลำดับ สนามไฟฟ้าลบจากจากกั้น แคโทด และจากกั้นแอโนดต่างก็ได้รับกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดสนามไฟฟ้าลบและบวกตามลำดับ สนามไฟฟ้าลบจากจากกั้น แคโทด และจากกั้นแอโนดต่างก็ได้รับกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดสนามไฟฟ้าลบและบวกตามลำดับ

ทุกทิศทางให้มารวมกันเป็นจุดเดียว เรียกว่า cross over point ที่ 1 ส่วนสนามไฟฟ้าบวกจากแอโนด ก็จะดึงอิเล็กตรอนจากจุดรวมกันนั้นให้พุ่งลงมาเป็นลำอิเล็กตรอน โดยอาศัยความต่างศักย์ระหว่าง จากกั้นแคโทด หรือ ฟิลาเมนต์กับแอโนด ความต่างศักย์นี้ก็คือ accelerating high voltage ซึ่งมีหน่วยเป็นกิโลโวลต์ ถ้าให้ความต่างศักย์สูง อิเล็กตรอนจะถูกดึงให้วิ่งลงผ่านเลนส์และตัวอย่างเร็วมากขึ้น เหมาะกับตัวอย่างที่หนา แต่ให้ภาพที่มีความคมชัดต่ำกว่าในตัวอย่างที่บาง ดังรูป 2.15 และ 2.16



รูป 2.15 ไคอะแกรมแสดงการเกิดลำแสงอิเล็กตรอน [34]



รูป 2.16 ไคอะแกรมแสดงแนวโค้งของอิเล็กตรอนที่วิ่งเฉียดผ่านสนามแม่เหล็กที่มีความสม่ำเสมอ [34]

คอนเดนเซอร์เลนส์ (Condenser lens) เป็นเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีขดลวดไฟฟ้าพันรอบขั้วแม่เหล็กเมื่อให้กระแสไฟฟ้าผ่านขดลวดที่พันรอบก็จะเกิดสนามแม่เหล็กขึ้นรอบๆ เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งผ่านสนามแม่เหล็กนี้ด้วย ความเร็วที่มีอยู่ในตัวสนามแม่เหล็กจะดักอิเล็กตรอนให้วิ่งเป็นแนวตั้งฉากออกจากสนามแม่เหล็ก ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงวิ่งเฉียงเป็นเกลียว แต่ความเร็วของอิเล็กตรอนยังคงเดิม อิเล็กตรอนที่ผ่านคอนเดนเซอร์เลนส์จะเบนเข้าหากันอีกครั้งบนตัวอย่างพอดี แต่ถ้ากล้องมีคอนเดนเซอร์เลนส์ 2 ตัว คอนเดนเซอร์เลนส์ตัวแรกจะทำให้อิเล็กตรอนมารวมกันเป็น cross over point ที่ 2 หรือเรียกว่า spot size แล้วคอนเดนเซอร์เลนส์ตัวที่สองจะเบี่ยงเบนลำแสงอิเล็กตรอนที่ออกจาก cross over point ที่ 2 ให้มาพบกันบนตัวอย่างพอดี คอนเดนเซอร์เลนส์ สองตัวจะช่วยปรับความเข้มของลำแสงอิเล็กตรอนให้เหมาะสมขึ้น

บริเวณคอนเดนเซอร์เลนส์ จะมีช่องคอนเดนเซอร์เลนส์ ซึ่งมีช่องเปิดขนาดต่างๆ กัน ถ้าให้ลำแสงอิเล็กตรอนผ่านช่องที่มีขนาดเล็ก ลำแสงก็จะผ่านไปได้น้อย ทำให้ภาพที่มีกำลังขยายดีกว่าใช้ช่องเปิดใหญ่

2.5.2.2.2 ระบบภาพ ประกอบด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า 3 ตัว ฉากรับภาพ (fluorescent screen) และส่วนบันทึกภาพ (photographic chamber) ซึ่งเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า 3 ตัว ก็คือเลนส์ออฟเฟกทีฟ เลนส์อินเตอร์มีเดียต และเลนส์โปรเจกเตอร์

เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนผ่านคอนเดนเซอร์เลนส์มากระทบตัวอย่างอิเล็กตรอนจะชนนิวเคลียสของอะตอมของตัวอย่างแล้วสะท้อนกลับตัวอย่างดูดจับเอาไว้ หรือผ่านทะลุตัวอย่างบริเวณต่างๆ ของตัวอย่างมีความหนาแน่นทางฟิสิกส์ต่างกัน อิเล็กตรอนที่สามารถผ่านทะลุตัวอย่างบริเวณต่างๆ ย่อมแตกต่างกันไปด้วยจึงทำให้เกิดเป็นภาพขึ้นตามความแตกต่างของลำแสงอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านลงมาเข้าเลนส์ออฟเฟกทีฟซึ่งมีช่องออฟเฟกทีฟ ช่วยกำจัดแสงบางส่วนทำให้ภาพมีความเข้มตามที่ต้องการภาพจากเลนส์ออฟเฟกทีฟจะถูกขยายใหญ่ขึ้นโดยเลนส์อินเตอร์มีเดียต และเลนส์โปรเจกเตอร์ทำหน้าที่ฉายภาพที่ได้ไปสู่ฉากรับภาพหรือฟิล์ม

ฉากรับภาพเป็นฉากที่เคลือบด้วยสารเรืองแสงซึ่งที่นิยมใช้กันได้แก่ ซิงค์ซัลไฟด์ ผสมกับแคดเมียมซัลไฟด์ เป็นสารผสมสีเหลืองอ่อนและมีซิลเวอร์ หรือคอปเปอร์ ผสมด้วยเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง สารผสมเรืองแสงนี้จะเปลี่ยนคลื่นแสงอิเล็กตรอนที่มีช่วงคลื่นสั้น ไม่สามารถมองเห็นด้วยตาที่มากกระทบให้กลายเป็นคลื่นแสงที่มีช่วงคลื่นยาวที่สามารถเห็นได้ด้วยตา ทำให้สามารถมองเห็นภาพของตัวอย่างที่ลำแสงอิเล็กตรอนส่องผ่านมาได้

ส่วนบันทึกภาพ ประกอบด้วยกล้องเก็บฟิล์มที่ยังไม่ได้ถ่ายและกล้องเก็บฟิล์มที่ถ่ายภาพแล้ว เมื่อเวลาต้องการบันทึกภาพให้กดปุ่มเลื่อนฟิล์มมาอยู่ตรงตำแหน่งที่จะบันทึกภาพซึ่งอยู่ใต้

ฉากรับภาพ เมื่อปรับแสงให้ได้ภาพที่มีความสว่างและความเข้มตามที่ต้องการแล้วก็ยกฉากรับภาพขึ้น แสงก็จะตกลงบนฟิล์ม หลังจากนั้นฟิล์มจะเคลื่อนลงมาในกล่องเก็บฟิล์มที่ถ่ายแล้ว

2.5.2.2.3 ระบบสุญญากาศ (Vacuum system)

ภายในคอลัมน์ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจำเป็นต้องเป็นสุญญากาศ เพื่อ

- ไม่ให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากฟิลาเมนต์ชนกับโมเลกุลของอากาศ ซึ่งถ้าเกิดขึ้นจะทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนไม่คงที่และอิเล็กตรอนกระจายออกทุกทิศทุกทาง เป็นผลให้เกิด chromatic aberration มากขึ้นกำลังขยายลดลง และความเข้มของภาพลดลง
- หลีกเลี่ยงการเกิดประจุระหว่างแอโนดกับแคโทด ซึ่งจะทำให้เสียสภาพความต่างศักย์สูงระหว่างแอโนดกับแคโทด
- รักษาอายุการใช้งานของฟิลาเมนต์เพราะในขณะที่ฟิลาเมนต์ได้รับกระแสไฟฟ้าจะเกิดความร้อนสูงถ้ามีอากาศโดยเฉพาะก๊าซออกซิเจนอยู่มาก จะเกิดออกซิเดชันทำให้ฟิลาเมนต์ขาดทันที

สภาพสุญญากาศภายในคอลัมน์ของกล้องนั้นต้องมีค่าอย่างน้อยประมาณ 10^{-4} ทอร์ และอยู่ในระดับที่สม่ำเสมอตลอดเวลา ดังนั้นจึงต้องมีปั๊มสุญญากาศ 2 ชนิด ทำงานร่วมกันคือปั๊มออยล์โรตารี และปั๊มออยล์ดีฟิวชัน โดยปั๊มออยล์โรตารีจะสามารถทำให้เป็นสุญญากาศได้ถึง 10^{-3} ทอร์ และปั๊มออยล์ดีฟิวชันจะทำการดูดอากาศออกต่อจนได้สุญญากาศ 10^{-8} ทอร์ นอกจากนี้ส่วนประกอบสำคัญ 3 ระบบแล้ว ยังมีส่วนประกอบอื่นที่จำเป็นอีกหลายส่วน เช่น

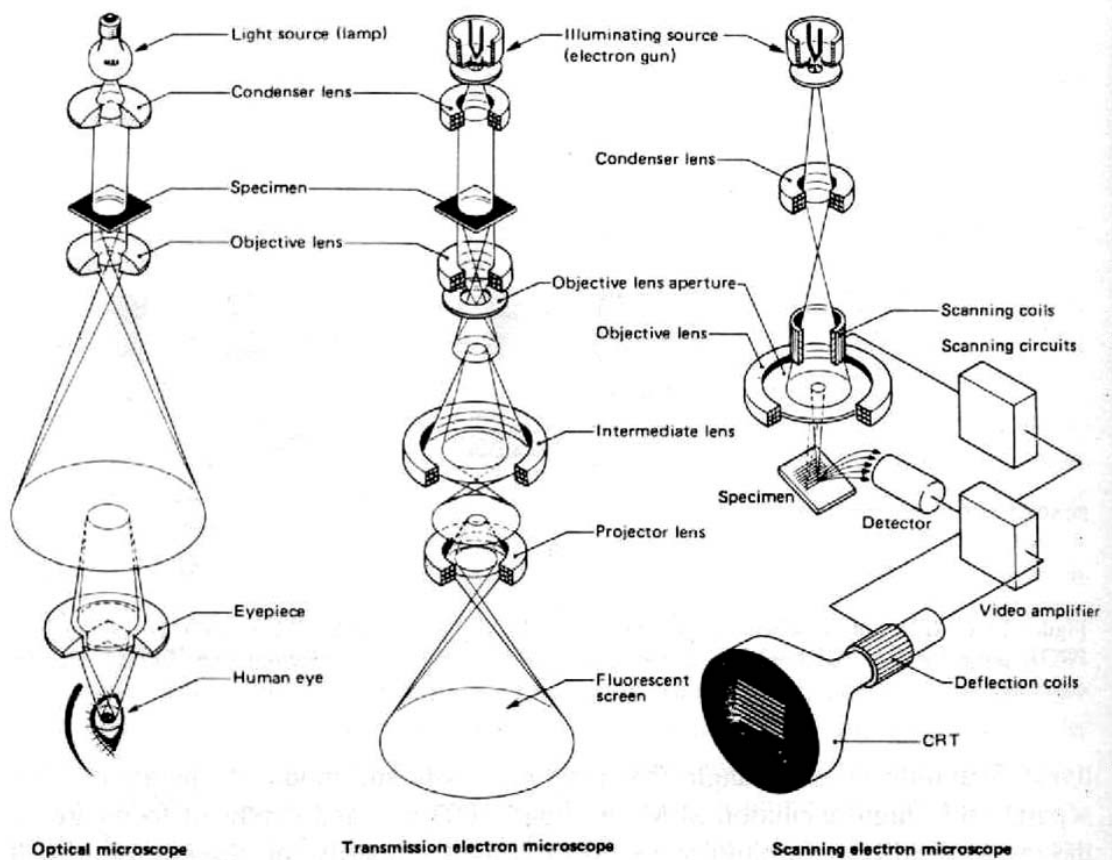
(ก) ส่วนระบายความร้อน โดยปกติจะใช้น้ำเย็นอุณหภูมิประมาณ 20-25 °C ผ่านไปรอบๆ บริเวณที่จะเกิดความร้อน ซึ่งมีด้วยกัน 2 ส่วนคือ

- เลนส์ออฟเฟกทีฟ จะเกิดความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนมากระทบตัวอย่าง
- ปั๊มดีฟิวชัน จำเป็นต้องใช้ความเย็นเพื่อให้ไอของน้ำมันซึ่งรวมตัวกับโมเลกุลของอากาศแล้ว รวมตัวกันเป็นหยดใหญ่ตกลงมาสู่ส่วนล่างของเครื่อง ซึ่งอากาศจะถูกแยกออกและถูกดูดออกสู่ภายนอกปั๊มโดยปั๊มออยล์โรตารีอีกทีหนึ่ง ถ้าน้ำเย็นหยดไหลหล่อเลี้ยงปั๊มไอน้ำมันจากปั๊มจะกระจายเข้าสู่คอลัมน์ของกล้อง ต้องใช้ช่างผู้ชำนาญมาล้างทำความสะอาด

(ข) ส่วนจ่ายกระแสไฟฟ้า ซึ่งจ่ายกระแสไฟฟ้าให้แก่ ฟิลาเมนต์, เลนส์, หน่วยควบคุม, ปั๊ม และความต่างศักย์สูงเพื่อเร่งการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากฟิลาเมนต์

(ค) ที่จับตัวอย่างที่วางตัวอย่างแล้วใส่เข้าไปในช่องตัวอย่าง

(ง) ระบบ ปิด-เปิด วาล์ว แบ่งกั้นการเป็นสุญญากาศของช่องต่างๆ ของกล้อง



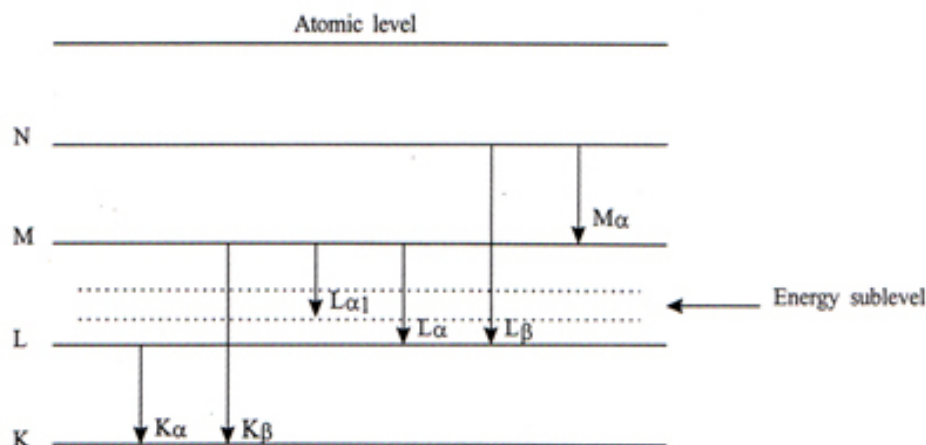
รูป 2.17 การเปรียบเทียบระหว่างกล้องจุลทรรศน์แสง กับกล้อง SEM และ TEM [35]

2.5.2.3 การวิเคราะห์ธาตุด้วยการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)

หลักการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์

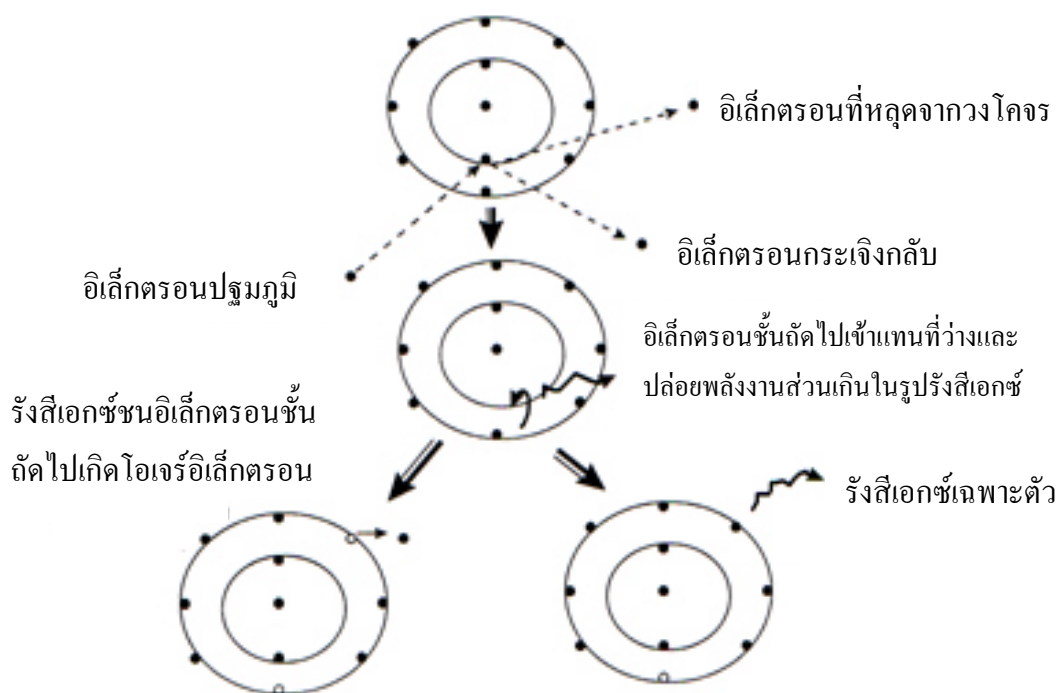
ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์สำหรับ TEM นิยมใช้ระบบการวิเคราะห์แบบ EDS เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ธาตุที่มีอยู่ได้ และใช้เวลาไม่นานเพียงไม่กี่นาทีซึ่งแตกต่างกับระบบการวิเคราะห์แบบ WDS ที่ใช้เวลาเป็นชั่วโมง โดยในแบบ EDS มีหลักการวิเคราะห์ คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมเช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกิน พลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้นประมาณ 10^{-15} วินาที โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่ พลังงานส่วนเกินนี้

จะมีพลังงานเท่ากับค่าความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เราเรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า รังสีเอกซ์เฉพาะตัว ดังรูป 2.18 และ 2.19



รูป 2.18 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้นโคจรต่างๆ [31]

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือ หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสมสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้าง 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ อย่างไรก็ตาม แม้ว่าหัววัด HPGe จะสามารถวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้างกว่า แต่ในการวิเคราะห์ธาตุเบาหัววัดชนิด Si(Li) ซึ่งสามารถวัดได้ในย่านพลังงานต่ำ 1 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ก็ยังมีความจำเป็นอยู่มาก ทั้งนี้หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัด จะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดี่ยวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์บนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ โดยโปรแกรมสำเร็จรูปที่มีอยู่ซึ่งมีความซับซ้อนแตกต่างกันไปในแต่ละกลุ่มผู้ผลิต



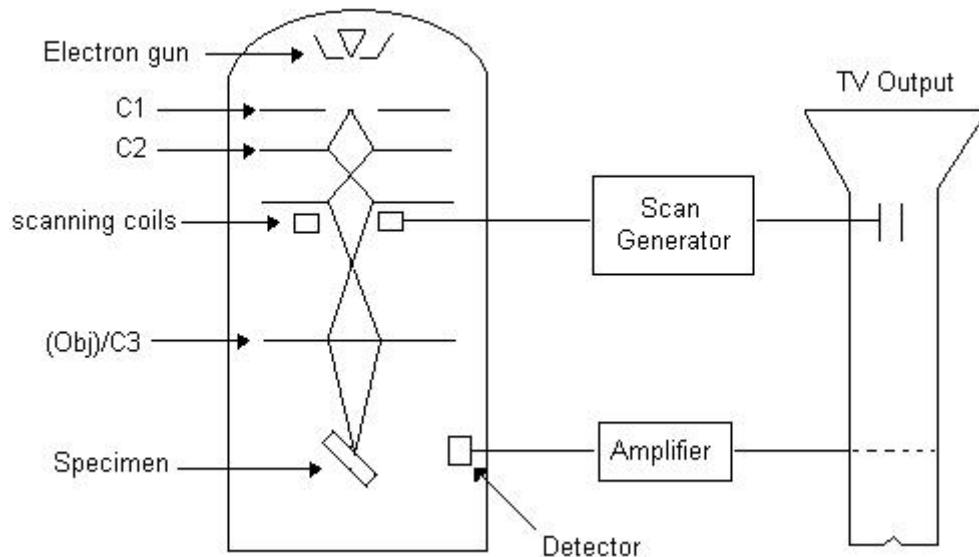
รูป 2.19 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน [27]

2.5.3 การวิเคราะห์โดยเทคนิคเอสทีอีเอ็ม (Scanning-transmission electron microscopy (STEM)) [35]

ในเทคนิคเอสทีอีเอ็ม (scanning-transmission electron micropy (STEM)) ภาพเกิดจากการกราดลำอิเล็กตรอนจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง โดยอาศัยขดลวดกราด (scanning coil) ทำนองเดียวกับในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สนามดัน (pre-field) ของเลนส์วัตถุจะทำหน้าที่เป็นเลนส์คอนเดนเซอร์เพิ่มเติมเพื่อสอบลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กประมาณ 1-5 nm ในโหมดนี้ขณะที่ขดลวดกราดลำอิเล็กตรอนไป ลำอิเล็กตรอนก็จะเลื่อนไปบนตำแหน่งชิ้นงาน ลำอิเล็กตรอนส่องผ่านหรือเลี้ยวเบนในแบบรูปการเลี้ยวเบนแบบลำสอบ (CBED) ที่เกิดขึ้นจะไม่มี การเปลี่ยนตำแหน่ง แต่จะมีความเข้มของอิเล็กตรอนในแต่ละวงกลมเปลี่ยนแปลงไปตามอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนตกกระทบกับชิ้นงาน ณ ตำแหน่งนั้นๆ

เลนส์อื่นๆได้เลนส์วัตถุมีความจำเป็นน้อยลง เพียงทำหน้าที่โฟกัสแบบรูปการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นใน back focal plane ลงบนระนาบของหัวตรวจวัดความเข้มอิเล็กตรอน ซึ่งอาจติดตั้งอยู่เหนือหรือใต้ระนาบของภาพสุดท้าย ลำอิเล็กตรอนที่กราดอยู่ในจอภาพแบบท่อรังสีคาโทด (cathode-ray tube, CRT) ก็จะทำงานสอดคล้องกับการกราดลำอิเล็กตรอนภายในกล้องด้วย และ

ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนในแต่ละจุดบนจอ CRT จะสอดคล้องกับความเข้มข้นของอิเล็กตรอนในลำอิเล็กตรอนที่ส่องผ่านจากชิ้นงานและตกกระทบหัวตรวจวัด (กรณีภาพโปรทไฟล์ด)



รูป 2.20 แผนภาพแสดงระบบของเทคนิคเอสทีอีเอ็ม [35]

อาจกล่าวได้ว่าโหมด TEM และ STEM เส้นทางรังสีจะเป็นส่วนกลับกัน ในโหมด STEM ความสามารถในการส่องผ่านและความแยกชัดจะดีกว่าในโหมด TEM ในกรณีชิ้นงานหนา และ เนื่องจากเลนส์ต่างๆหลังเลนส์วัตถุไม่ได้ทำงาน ดังนั้น ผลของ chromatic aberration จึงลดลงเนื่องจากลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กกว่าในโหมด TEM โหมด STEM จึงมีข้อเด่นกว่าในการศึกษาแบบรูปการเลี้ยวเบนและการวิเคราะห์เชิงเคมีในระดับจุลภาค

ทำนองเดียวกับ TEM อาจสร้างภาพโปรทไฟล์ดหรือคาร์คไฟล์ดก็ได้ใน STEM การสร้างภาพคาร์คไฟล์ดอาจทำได้โดยการเลื่อนตำแหน่งเชิงกลของช่องเปิดเหนือเลนส์กลางเพื่อเลือกเฉพาะลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนหรือโดยเอียงลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนได้ชิ้นงานเข้าสู่แกนออพติก

2.5.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารโดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface area analyzer) [31]

พื้นที่ผิวของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้อาศัยการวัดจากปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (adsorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของสารต่อไป

2.5.4.1 ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., BET) ได้ศึกษาการดูดซับ (adsorption) แก๊สในโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้นภายใต้อุณหภูมิและความดันที่มาตรฐาน (standard temperature and pressure, STP) พบว่าแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับ จะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สในโตรเจนส่วนที่เหลือ จะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET (BET equation)” ได้ดังนี้

$$P/V(P_0 - P) = [1/(V_m C)] + [(C - 1)/V_m C] \cdot (P/P_0) \quad (2.14)$$

โดยที่ P	คือ	ความดันของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)
P ₀	คือ	ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)
V	คือ	ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลูกบาศก์เมตร)
V _m	คือ	ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)
C	คือ	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของ BET สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ที่ได้จากสมการที่ (2.14) ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ (2.15) ดังนี้

$$SSA = N_A \cdot a_{\max} \cdot S_0 / W \quad (2.15)$$

โดยที่ SSA	คือ	พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)
N _A	คือ	เลขอาโวกาโดร (6.023 × 10 ²³)
a _{max}	คือ	จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล หรือเท่ากับ V _m /22414

S_0 คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-20})
(ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสารหรือตัวดูดซับ (กรัม)

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้ทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร สามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (multipoint method) แต่โดยทั่วไปจะใช้วิธีวัดหลายจุดเพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้น้ำความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (desorb) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ กัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุดหรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎีของ BET ตามสมการที่ (2.14) ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$Y = a + bX \quad (2.16)$$

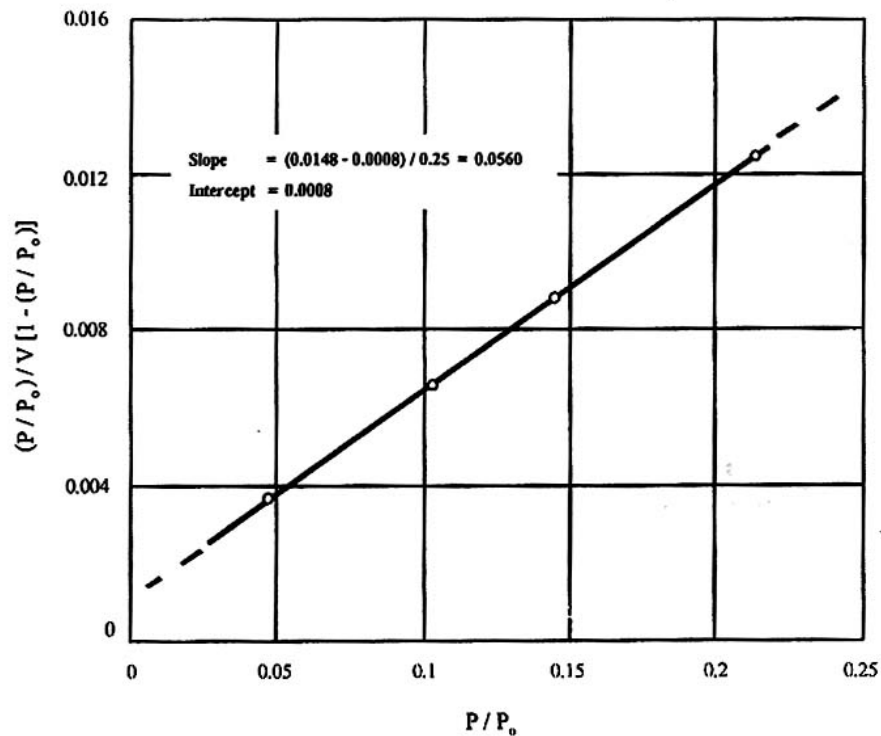
$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } Y &= P / V(P_0 - P) \\ X &= P/P_0 \\ a &= 1 / (V_m C) \\ b &= (C - 1) / (V_m C) \end{aligned}$$

ซึ่งมีจุดตัด (intercept) แกน Y เป็น $1 / (V_m C)$ และความชัน (slope) เป็น $(C-1)/(V_m C)$ และค่าความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนแต่ละค่าที่ใช้ในการวัดสามารถนำไปคำนวณเป็นค่า P/P_0 ได้ ในขณะที่ค่า V เป็นค่าที่ได้จากเครื่อง ดังนั้นเมื่อนำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่าง P/P_0 กับ $P/V(P_0-P)$ หรือ P/P_0 กับ $(P/P_0) / V [1 - (P/P_0)]$ ตามสมการที่ (2.16) จะได้กราฟเส้นตรงที่สามารถหาค่า V_m และค่า C ได้จากส่วนตัดแกน Y และความชัน แล้วจึงนำค่า V_m ที่ได้จากกราฟนี้ไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารโดยใช้สมการที่ (2.15)

เมื่อเครื่องได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างมาแล้ว ทำการคำนวณหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงก์ออกไซด์จาก

$$d_{BET} = (6 / \rho_A \times SSA) \quad (2.17)$$

เมื่อ d_{BET} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของซิงก์ออกไซด์, ρ_A คือค่าความหนาแน่นของสาร A มีหน่วยเป็น g/cm^3 และ SSA คือค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ [36]



รูป 2.21 กราฟที่ได้จากการคำนวณ โดยใช้สมการของ BET [31]

หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร ทำได้โดยอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (thermal conductivity cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

2.5.4.2 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว

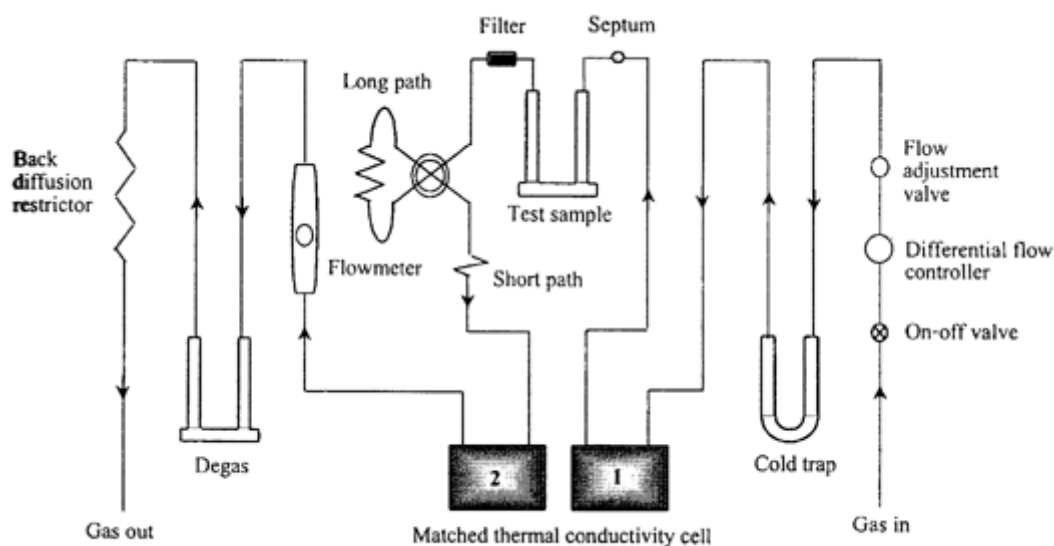
โดยทั่วไป ส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1. ตัวจ่ายแก๊ส (gas supplier) ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่างๆ ของเครื่อง
2. เครื่องควบคุมการไหล (flow controller) ของแก๊ส ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด ซึ่งคือ แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (carrier gas) ใน

อัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

3. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวาและด้านซ้าย

4. เซลล์นำความร้อน มี 2 ชุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างหัวเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายแก๊สออกมา แล้วจึงแปลงสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับและคายออกมา



รูป 2.22 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว [31]

จากรูป 2.22 แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมจะถูกผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมตามที่ต้องการโดยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แก๊สผสมที่ได้จะไหลผ่านโคลแทร็ป (cold trap) ที่หล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวเพื่อทำให้สิ่งปนเปื้อนหรือแก๊สอื่นๆ ที่ไม่ต้องการควบแน่นอยู่ในหลอดแก้วโคลแทร็ปนี้ ส่วนแก๊สที่ผ่านเข้าไปในระบบจะเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์เท่านั้น ซึ่งแก๊สผสมนี้จะถูกส่งผ่านไปยังหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) ผ่านหลอดใส่สารตัวอย่างและหัวเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) หลังจากนั้นจะผ่านเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (flowmeter) แล้วไหลออกสู่บรรยากาศภายนอก ณ อุณหภูมิห้อง โดยที่แก๊สไนโตรเจนจะยังไม่มีการดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีอุณหภูมิไม่ต่ำพอที่จะถูกดูดซับบนผิวของสารหรือมีน้อยมากจนทำให้ไม่สามารถวัดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อน

ระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองได้ ดังนั้นปริมาณการนำความร้อนของแก๊สในเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จึงเท่ากับเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) และถือว่าสัญญาณนี้เป็น “สถานะเส้นฐาน (base line)”

เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวหล่อห่อคูล์สารตัวอย่าง ซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (ประมาณ 77 เคลวิน หรือ -196 องศาเซลเซียส) แก๊สไนโตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนผิวของสารตัวอย่างโดยที่แก๊สฮีเลียมจะไม่มีการควบแน่น ทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ไหลผ่านมายังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) น้อยกว่าเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จนกระทั่งแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับครอบคลุมทั่วผิวของสารตัวอย่าง แล้วปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่เซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) จึงกลับสู่สถานะเส้นฐาน ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า “การดูดซับ”

หลังจากนั้นจะทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง โดยนำภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวออกจากห่อคูล์สารตัวอย่างเพื่อให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างสูงขึ้นและกลับสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็ว ในขณะที่เดียวกันแก๊สไนโตรเจนที่ควบแน่นและถูกดูดซับอยู่บนผิวของสารตัวอย่างก็จะกลับคืนสู่สถานะแก๊สอย่างรวดเร็วเช่นกัน ปริมาตรแก๊สไนโตรเจนส่วนนี้จะไหลผ่านไปยังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) ทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อเวลาผ่านไปสัญญาณนี้จะกลับสู่สถานะเส้นฐานดั้งเดิม ซึ่งเรียกว่าขั้นตอนนี้ว่า “การคาย” (desorption)

สัญญาณที่ได้จากขั้นตอนการคายนี้จะมีความคมชัดกว่าสัญญาณในขั้นตอนของการดูดซับ ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนการคายนี้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง

ข้อควรระวัง

1. ประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจะลดลงถ้าในสารตัวอย่างมีความชื้น ดังนั้นควรทำให้สารตัวอย่างแห้งก่อนนำมาวัด
2. สารบางชนิด เมื่อถูกความร้อนจะปล่อยไอที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ซึ่งไอรุดังกล่าวสามารถทำลายส่วนประกอบของเครื่องได้ ดังนั้นไม่ควรนำสารชนิดดังกล่าวมาวัด
3. ห้ามคว่ำหลอดใส่ตัวอย่างหลังจากเติมสารตัวอย่างลงในหลอดใส่ตัวอย่าง และติดตั้งหลอดใส่ตัวอย่างเข้ากับที่ยึดตัวอย่างแล้ว เพื่อป้องกันไม่ให้สารตัวอย่างไหลออกไปยังส่วนของที่ยึดตัวอย่างที่จะเชื่อมกับตัวเครื่อง ซึ่งถ้ามีสารตัวอย่างตกค้างอยู่ในบริเวณดังกล่าวจะทำให้เครื่องทำงานผิดพลาด นอกจากนี้ยังทำให้เกิดความผิดพลาดเกี่ยวกับ

น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ด้วย ในกรณีเช่นนี้ ควรทำความสะอาดหลอดใส่ตัวอย่าง และชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างใหม่ก่อนทำการวัดต่อไป

4. ห้ามเติมไนโตรเจนเหลวในขณะที่ทำการวัด เนื่องจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะมีผลต่ออัตราการไหลของแก๊ส

2.5.4.3 การเตรียมตัวอย่าง

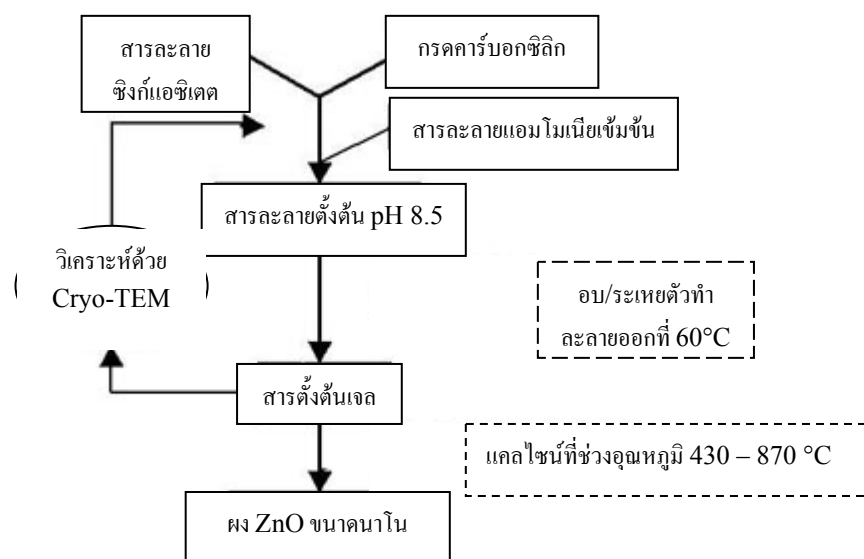
ก่อนที่จะวัดพื้นที่ผิวของสาร สิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึง คือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงต้องไล่แก๊ส (degassing) ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารนั้น นั่นคือ ต้องไม่ทำให้โครงสร้างผิวของสารเปลี่ยนไป

2.6 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันได้มีการเสนอวิธีการสังเคราะห์ และการหาลักษณะเฉพาะของซิงก์ออกไซด์ และอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ไว้หลายวิธี ซึ่งมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและการประยุกต์ใช้ดังสรุปไว้ต่อไปนี้

Rodriguez-Paez และคณะ [37] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์ โดยการควบคุมการตกตะกอน และกลไกการเกิดอนุภาค โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ทำการไทเทรตที่อุณหภูมิห้อง โดยวิธีโพเทนชิโอเมตริก และคอนดักโตเมตริก ด้วยสารละลาย NH_4OH พบว่าเกิดตะกอนที่ pH 7.7 และ pH 8.5 กรองตะกอน แล้วล้างตะกอนด้วยเอทานอล ในขั้นตอนนี้จะเกิดกระบวนการเมทริกซ์ตัวกลางอินทรีย์ (organic matrix-mediated) ขึ้น จากนั้นนำสารละลายไปเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 2 วัน จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 320 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้อนุภาคนาโนของ ZnO ที่บริสุทธิ์

Mondelaers และคณะ [38] ได้รายงานผลการศึกษาการสังเคราะห์ผงนาโน ZnO ด้วยกระบวนการแอซีเตด-ซิเตรต เจล โดยมีการใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และกรดซิตริกเป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีกระบวนการสังเคราะห์ ดังแสดงในแผนผังรูป 2.23



รูป 2.23 แผนผังการสังเคราะห์ ZnO ด้วยกระบวนการแอซีเตต-ซัลเฟตเจล [38]

จากการทดลอง Mondelaers และคณะ [38] ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดเจล การเกิดออกไซด์ระหว่างการสลายตัวด้วยความร้อน การเติบโตของอนุภาค ที่อุณหภูมิคงที่ ผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดอนุภาค ซึ่งทำการเผาแคลไซน์ ในช่วงอุณหภูมิ 390-870 °C และศึกษาถึงบรรยากาศที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ พบว่าอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้อยู่ในช่วง 430-870 °C นอกจากนี้บรรยากาศที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ที่แตกต่างกัน มีอิทธิพลต่อขนาดและลักษณะพื้นฐานของอนุภาคด้วย

Wang และ Gao [39] ได้ทำการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน ZnO โดยวิธีเทมเพลตอิสระ (template-free) โดยใช้ซิงก์ไนเตรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และแอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ทำการหยดสารละลาย $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ลงในสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ อย่างช้าๆ และคนสารละลายตลอดเวลาด้วยอัตราส่วนโมลเป็น 1:1.25 และ 1:2 จากนั้นกรองตะกอนและล้างตะกอนด้วยเอทานอล ทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง นำตะกอนแห้งไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 250-600 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน ZnO ที่ได้ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ฟลูออโรสโคปอินฟราเรด (FT-IR) และเทอร์โมกราวิเมตริก-ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส-แมสสเปกโตรเมตรี (TG-DTA-MS) พบว่าการสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะให้รูปร่างเป็นแบบนาโนรอด ในช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 250-400 °C ส่วนที่

อุณหภูมิสูงกว่า 500°C ขึ้นไป จะเกิดการเชื่อมติดกันขึ้น และสารตั้งต้นในกระบวนการนี้ คือ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x\text{CO}_3 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ซึ่งเมื่อให้ความร้อนโดยการเผาแคลไซน์แล้ว จะเกิดการสลายตัวแล้วให้ CO_2 , NH_3 , C_2H_4 และ H_2O ออกมา ที่อุณหภูมิ 253°C

Zhao และคณะ [40] ได้รายงานการศึกษาการสลายตัวโดยความร้อนของซิงก์แอซีเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) โดยใช้การวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (DTA) และเทอร์โมกราวิเมตรี (TGA) จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ของน้ำถูกไล่ออกไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C ส่วน $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ที่ปราศจากน้ำ (anhydrous) หลอมที่อุณหภูมิ $210\text{--}250^{\circ}\text{C}$ และจะสลายตัวกลายเป็น ZnO ที่อุณหภูมิประมาณ 400°C โดยมีกลไกการสลายตัวของ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ที่ปราศจากน้ำ เป็นการเกิดนิวเคลียสแบบสุ่ม (random nucleation) และมีรูปแบบกลไกตามสมการข้างล่างนี้

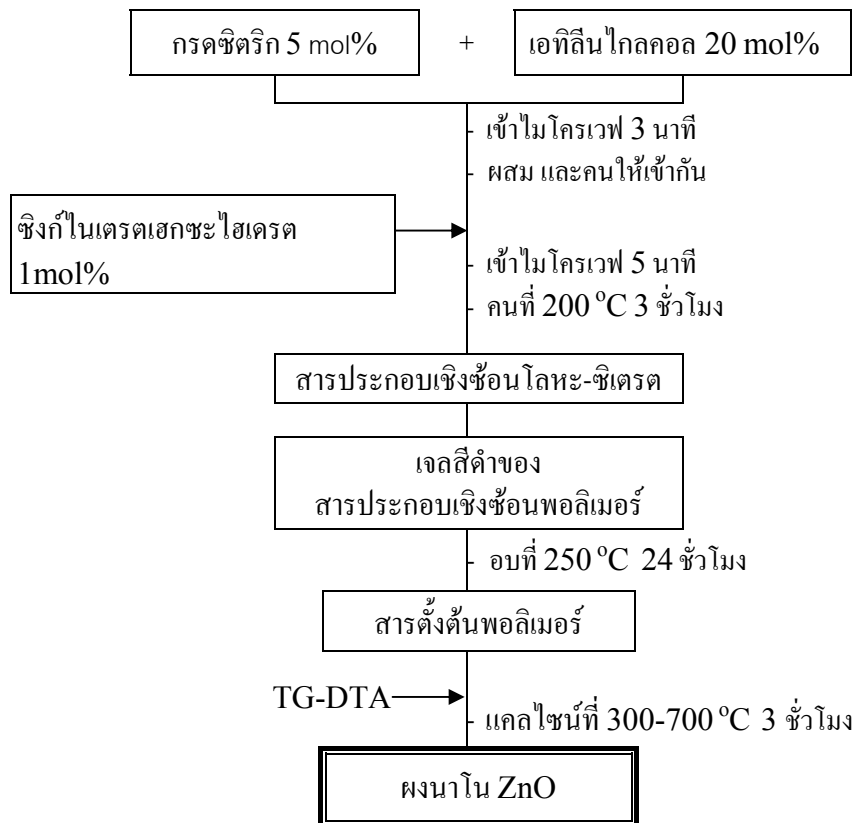
$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.8 \times 10^7 \exp(-103 \times 10^3 / RT) 3(1 - \alpha) - [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$$

โดยที่ α คือ เศษส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา(%)

t คือ เวลา (วินาที)

นอกจากนี้ Zhao และคณะ [40] ยังได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาค ZnO ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) โดยใช้สารละลาย $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งจะถูกทำให้เป็นละอองและสลายตัวด้วยความร้อนในหลอดทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 650°C พบว่าได้อนุภาค ZnO ที่มีบริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคประมาณ $20\text{--}30\text{ nm}$ สำหรับรูปร่างลักษณะ สัณฐาน และผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติของอนุภาค สามารถอธิบายโดยกลไกและรูปแบบของการเกิดนิวเคลียสแบบสุ่ม Okuguyama และ Lenggoro [41] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ด้วยกระบวนการสเปรย์ไพโรไลซิสในการสังเคราะห์แบบต่อเนื่อง โดยสามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ ให้กราฟการแจกแจงของอนุภาคที่แคบ มีความเป็นผลึกสูง และองค์ประกอบทางเคมีที่ดี ซึ่งกระบวนการดังกล่าวนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้กับอนุภาคนาโนชนิดอื่นๆ นอกเหนือจาก ZnO ได้ด้วย

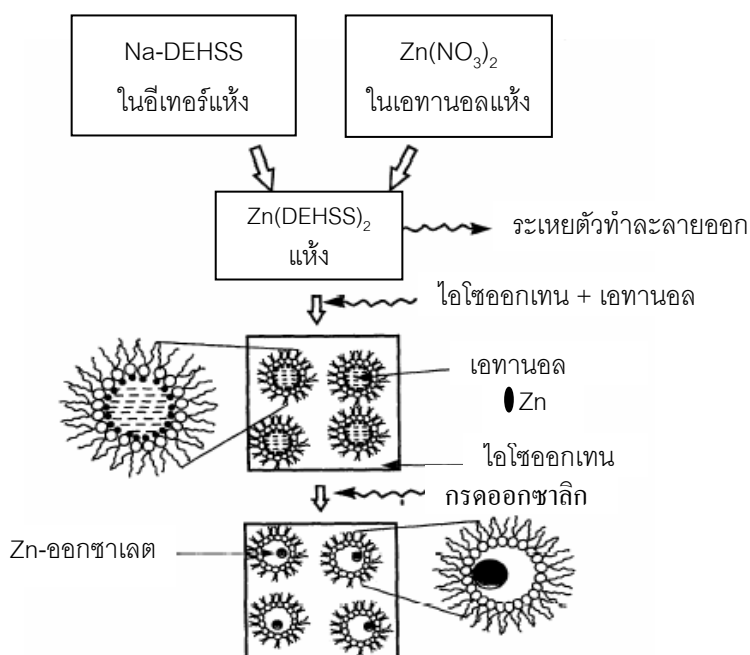
Kwon และคณะ [42] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ที่ใช้อุณหภูมิต่ำ ด้วยกระบวนการของสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเมอร์ (polymerized complex) ในระบบของสารอินทรีย์ ซึ่งในขั้นตอนเป็นไปตามแผนภาพรูป 2 ทำการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อน และกระบวนการเกิดผลึก โครงสร้างของผลึกของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคเทอร์มอลกราวิเมตริก-ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาลิซิส (TG-DTA) พูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR)



รูป 2.24 แผนภาพการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ด้วยกระบวนการของสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเมอร์ [42]

และการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าการเกิดเป็นผลึกของผง ZnO เกิดที่อุณหภูมิ 300 °C และการสังเคราะห์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 400°C นอกจากนี้ยังทำการหาฐานขนาดของอนุภาคที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว โดยใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และการคำนวณหาขนาดอนุภาคจากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's equation)

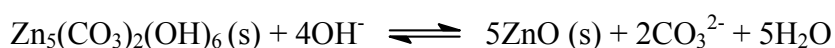
Singhal และคณะ [43] ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคซิงก์ออกไซด์ ในระบบไมโครอิมัลชัน ซึ่งประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวคือ $\text{Zn}(\text{DEHSS})_2$ (diethylhexyl sulfosuccinate) มีไอโซออกเทนเป็นเฟสตัวกลาง (continuous phase) และเอทานอล เป็นเฟสกระจาย (dispersed phase) เดิมกรดออกซาลิกเพื่อให้เกิดตะกอนของ Zn^{2+} ในรูปออกซาเลต ดังแผนภาพรูป 2.25

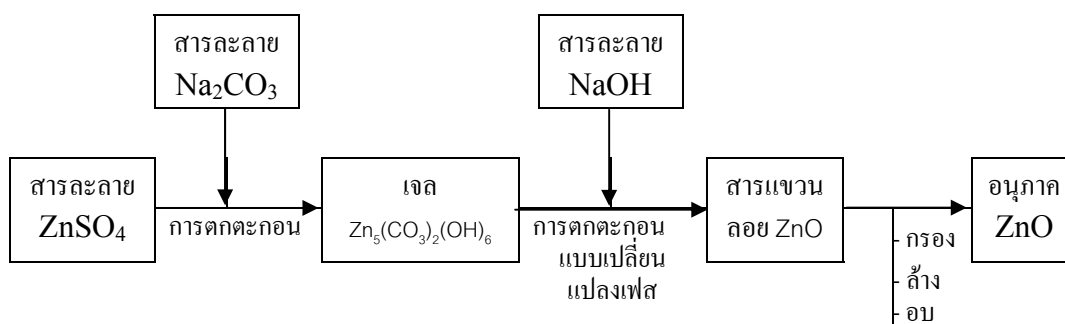


รูป 2.25 แผนภาพแสดงการตกตะกอนของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์โดยใช้ระบบไมโครอิมัลชันของ Zn-AOT/เอทานอล/ไอโซออกเทน [43]

Rataboul และคณะ [44] ได้ทำการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน ZnO จากสารเริ่มต้นที่เป็นออร์กาโนเมทัลลิก [Zn(C₆H₁₁)₂] หรือเรียกว่า Homoleptic amido zinc complexes ในขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Zn ขึ้นมาก่อน จากนั้นทำการสังเคราะห์ อนุภาคนาโน ZnO โดยทำการออกซิไดส์ อนุภาคนาโน Zn ด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังเยกเยสูง (HR-TEM) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และโฟโตอิเล็กตรอนรังสีเอกซ์สเปกโทรสโกปี (X-ray photo-electron spectroscopy, XPS) พบว่าอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้ประกอบด้วยเฟสของเฮกซะโกนอลที่บริสุทธิ์ อนุภาคเหล่านี้เป็นที่น่าสนใจที่ในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์

Zhang และ Li [45] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาค ZnO ด้วยกระบวนการตกตะกอนแบบเปลี่ยนแปลงเฟส (precipitation transformation) ดังแผนภาพในรูป 2.26 ซึ่งการศึกษาดังกล่าวเป็นการเปลี่ยนรูปของเฟส จาก Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ ที่อุณหภูมิต่ำไปเป็นอนุภาคของ ZnO โดยการเปลี่ยนแปลงเฟสขึ้นอยู่กับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในปฏิกิริยาและปริมาณของสารละลาย NaOH ดังสมการ





รูป 2.26 แผนภาพการสังเคราะห์อนุภาค ZnO ด้วยกระบวนการตกตะกอนแบบ
เปลี่ยนแปลงเฟส [45]

จากการตรวจสอบฐานฐานวิทยาของอนุภาค ZnO และติดตามการเติบโตของผลึก พบว่าผลึก ZnO เป็นผลึกมีขั้ว (polar crystal) ซึ่งเป็นผลึกเฮกซะโกนอล และมีการเติบโตของผลึกเดี่ยวเป็นแบบปิรามิดปริซึม (pyramid-prism) หรือ ปิรามิดปริซึมแบบยืดตัว (elongated pyramid-prism) มีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร

Yang และคณะ [46] ยังได้ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนของซิงก์แอซิเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ที่เคลือบด้วย β -cyclodextrin (β -CD) ในการศึกษาเพื่อเลือกใช้ซิงก์แอซิเตตเป็นสารตั้งต้น เพราะเป็นสารที่มีสมบัติเหมาะสม โดยมีค่าการละลายสูง และมีอุณหภูมิของการสลายตัวต่ำ โดยการผสม $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ กับ β -CD อัตราส่วนโมล 1:2 ลงในน้ำ และทำการคนสารละลายที่อุณหภูมิห้อง (25°C) เป็นเวลา 120 นาที จากนั้นระเหยน้ำออกที่อุณหภูมิประมาณ 40°C ของแข็งที่ได้ทำให้แห้งในสุญญากาศและบด นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการเผา $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่สภาวะต่างๆ เช่นเดียวกัน เพื่อใช้เปรียบเทียบ จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน ZnO ที่ได้ พบว่า β -CD ทำให้การจับเป็นก้อนของอนุภาคลดลง และได้ขนาดอนุภาคนาโนสม่ำเสมอ

Tani และคณะ [12] ได้ทำการสังเคราะห์ ZnO ด้วยเฟลมสเปร์ย์ไฟโรลิซิส โดยใช้ซิงก์อะคิเลต (zinc acrylate) เป็นสารตั้งต้น จากนั้นซิงก์อะคิเลตที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ซึ่งมีเมทานอล (94% โดยปริมาตร) และกรดอะซิติก (6% โดยปริมาตร) เป็นตัวทำละลาย ถูกฉีดผ่านเปลวไฟให้เผาไหม้และทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดซ์ที่ส่งผ่านออกมาจากหัวพ่น รอบๆ เปลวไฟที่มีการเผาไหม้จะมีเปลวไฟย่อย (flamelet) อีก 6 ชุดทำหน้าที่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา โดยละอองอนุภาคของ ZnO จะถูกดักเก็บที่กระดาดกรองด้านบนเปลวไฟ จากนั้นตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และ เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) พบว่าอนุภาค ZnO ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 10-20 นา

โนเมตร มีขนาดของอนุภาคสม่ำเสมอ และมีความเป็นผลึกสูง และพบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการจ่ายสารละลาย (feed rate) เพิ่มขึ้น

Height และคณะ [4] ใช้เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วยเงิน (Ag) โดยใช้ซิงก์แนปทานเตต (zinc naphthanate) และ ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate) เป็นสารตั้งต้นของ Zn และ Ag ตามลำดับ และใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายให้มีความเข้มข้นของ Zn ในสารละลายเป็น 0.3 โมลต่อลิตร และความเข้มข้นของ Ag อยู่ในช่วงระหว่าง 1 ถึง 5 at.% จากนั้นสารตั้งต้นจะถูกฉีดและเผาไหม้ได้เป็นละอองอนุภาคของ ZnO ที่เจือด้วย Ag และจะถูกดักเก็บที่กระดาษกรองด้านบนเปลวไฟ นอกจากนี้ Height และคณะ ได้สังเคราะห์ ZnO ที่เจือด้วย 1 ถึง 5 at.%Ag ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบเฟสเปียก (wet-phase synthesis) โดยทำการสังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีตกตะกอน จากนั้นนำ ZnO ที่สังเคราะห์ได้จำนวน 3 กรัม ผสมกับซิลเวอร์ไนเตรตปริมาณที่ต้องการเจือในน้ำกลั่นปริมาตร 15 มิลลิลิตรเพื่อทำเป็นเพส (paste) จากนั้นทำเพสให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C แล้วนำไปเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการหาลักษณะเฉพาะอนุภาค ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั้งสองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเครื่องวัดพื้นที่ผิวพบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสและสังเคราะห์แบบเฟสเปียกมีขนาดอยู่ช่วง 10-30 นาโนเมตร และ 80-120 นาโนเมตรตามลำดับ และมีกลุ่ม Ag ขนาด 5-25 นาโนเมตรเกาะอยู่รอบๆอนุภาค ZnO โดย ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสจะมีความเป็นผลึกเดี่ยวสูง และมีการกระจายตัวที่ดีกว่าการสังเคราะห์แบบเฟสเปียก จากนั้นทดสอบความสามารถโฟโตแคทาลิติกของอนุภาค ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั้งสองจากการสลายตัวของเมทิลีนบลู (methylene blue) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอุลตราไวโอเลต พบว่า ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสมีความสามารถโฟโตแคทาลิติกที่ดีกว่า ซึ่งช่วงที่แสดงความสามารถโฟโตแคทาลิติกที่ดีที่สุดคือช่วงที่เจือ Ag 1-3 at.% และความสามารถโฟโตแคทาลิติก จะลดลงเมื่อปริมาณการเจือ Ag เพิ่มขึ้น

Wang และคณะ [5] ได้สังเคราะห์อนุภาค ZnO ที่ขนาดต่างๆ (10, 50, 200 และ 1000 นาโนเมตร) โดยวิธีสลายตัวด้วยความร้อน และการตกตะกอน ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารที่เตรียมได้ด้วยวิธีทั้งสองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและเครื่องวัดพื้นที่ผิวพบว่า ZnO ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนมีรูปร่างส่วนใหญ่เป็นแบบเฮกซะโกนอล และแบบแท่ง ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 10 นาโนเมตร แต่ ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีสลายตัวด้วยความร้อนจะมีรูปร่างแบบเตตราพอด (tetrapod) และรูปร่างแบบไม่เป็นระเบียบซึ่งมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร และเมื่อนำ ZnO ทางการค้าที่มีขนาด 200 นาโนเมตรและมีรูปร่างแบบไม่เป็นระเบียบมาเผาซินเตอร์ (sinter) ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้

ZnO ที่มีรูปร่างไม่เป็นระเบียบเช่นเดิมแต่มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 1000 นาโนเมตร จากนั้นนำ ZnO ที่เตรียมได้ไปทดสอบความสามารถโฟโตแคทาลิติกในการสลายตัวของสีย้อมเมทิลออเรนจ์ (methyl orange) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอุลตราไวโอเลต พบว่า ZnO ที่มีขนาด 50 นาโนเมตรซึ่งเตรียมด้วยวิธีสลายตัวโดยความร้อนมีความสามารถโฟโตแคทาลิติกสูงที่สุด ในขณะที่ ZnO ที่ขนาดเล็กที่สุด 10 นาโนเมตรซึ่งเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนมีความสามารถโฟโตแคทาลิติกต่ำกว่า ZnO ขนาด 200 นาโนเมตร ซึ่งเตรียมด้วยวิธีสลายตัวโดยความร้อน แสดงให้เห็นว่าวิธีการสังเคราะห์อนุภาคมีผลต่อความสามารถโฟโตแคทาลิติกมากกว่าขนาด และรูปร่างของอนุภาค นอกจากนี้ค่า pH ยังมีผลต่อความสามารถโฟโตแคทาลิติก โดยค่า pH ที่อนุภาคนาโน ZnO แสดงความสามารถโฟโตแคทาลิติกสูงที่สุดในการทดลองนี้คือที่ค่าเท่ากับ 10

Wu และคณะ [6] ทำการศึกษาสมบัติโฟโตแคทาลิติกของอนุภาคนาโน ZnO แบบแท่ง (ZnO nanorod) ที่เจือด้วย Au และ ฟิล์ม ZnO โดยทั้งอนุภาคนาโน ZnO แบบแท่ง และฟิล์ม ZnO ถูกเคลือบบนซับสเตรทซิลิกา ด้วยวิธีตกสะสมไอเคมี (chemical vapor deposition) สำหรับการเจือ Au ใน ZnO นั้นใช้วิธีโฟโตรีดักชัน (photoreduction) โดย Au ในสารละลาย $\text{HAuCl}_4/\text{ethanol}$ จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอุลตราไวโอเลตได้เป็นอนุภาค Au ซึ่งจะไปเกาะที่ผิว ZnO ที่อยู่ในสารละลาย โดยขนาดและความหนาแน่นของ Au จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ HAuCl_4 และช่วงเวลาที่กระตุ้นด้วยแสงอุลตราไวโอเลต หลังจากทดสอบสมบัติโฟโตแคทาลิติกในการสลายตัวของสีย้อมเมทิลออเรนจ์พบว่า อนุภาคนาโน ZnO แบบแท่งที่ยังไม่ได้เจือ Au มีความสามารถในการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์สูงกว่าฟิล์ม ZnO อยู่ถึง 100 เท่า และเมื่อทำการเจือ ZnO แบบแท่งด้วย Au ที่มีขนาดเล็กกว่า 15 นาโนเมตร ความสามารถโฟโตแคทาลิติก เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะเมื่อเจือด้วย Au ที่มีขนาด 5 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเจือ Au ที่มีขนาดใหญ่กว่า 30 นาโนเมตร ความสามารถโฟโตแคทาลิติกของ ZnO แบบแท่งจะลดลงเนื่องจาก Au ที่เคลือบผิวอยู่จะไปกระเจิงแสงอุลตราไวโอเลตที่เข้ามา

Wang และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาผลของ Pd ที่ใช้เจือในนาโนเตตระพอดซิงก์ออกไซด์ เพื่อใช้เป็นเครื่องตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย พบว่า Pd เพิ่มการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย ในช่วง 30 ถึง 1000 ส่วนในล้านส่วน (ppm) และความเร็วในการตอบสนองอยู่ที่ 2 วินาทีในทุกความเข้มข้น (40 ถึง 1000 ส่วนในล้านส่วน) ของแก๊สแอมโมเนีย นอกจากนี้ Casanovas และคณะ [8] ยังได้ศึกษา สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ ในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน พบว่า อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยแพลเลเดียมที่ปริมาณร้อยละ 2.8 โดยน้ำหนัก จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์อย่างมาก และยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าซิลิกาที่เจือด้วยแพลเลเดียมที่ปริมาณเท่ากัน

Jing และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วยเงิน (Ag) และแพลเลเดียม (Pd) โดยวิธีโฟโตรีดักชัน จากการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ZnO ในทุกตัวอย่างมีลักษณะโครงสร้างแบบเวิร์ตไซต์ ติดอยู่ที่ระบบผลึกเฮกซะโกนอล และมีขนาดอนุภาค 13 นาโนเมตร หลังจากเจือด้วยโลหะทรานสิชันแล้วอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 25 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน ZnO ง่ายต่อการรวมตัวระหว่างปฏิกิริยาโฟโตรีดักชัน จากนั้นทำการศึกษาความสามารถโฟโตแคทาไลติกของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้ จากการสลายตัวของฟีนอลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงอุลตราไวโอเลตเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO นี้ พบว่าแพลเลเดียมสามารถเพิ่มความสามารถโฟโตแคทาไลติกของซิงก์ออกไซด์ได้ดีกว่าเงิน ที่ปริมาณเจือเดียวกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณเจือ 5% Pd โดยน้ำหนัก