

การศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ฟิล์ม निकเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE USING
Ni/ZnO COMPOSITE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ฟิล์ม นิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต
โดย	น.ส.จิราวรรณ ศรีใส
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ฉันทกร เมืองนาโพธิ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.ฉันทกร เมืองนาโพธิ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชลิตา คล้ายโสม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.คมสันต์ สุทธิสินทอง)

จิราวรรณ ศรีใส : การศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต. (STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE USING Ni/ZnO COMPOSITE) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปารวี วาศน์อำนาจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ธัญกร เมืองนาโพธิ์

น้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมเป็นปัญหามลพิษทางน้ำที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยน้ำเสียส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายเองตามธรรมชาติได้ยาก กระบวนการบำบัดน้ำเสียโดยใช้แสงในการย่อยสลายจึงเป็นกระบวนการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพและควรศึกษา การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงที่เป็นการใช้พลังงานแสงอาทิตย์ กระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮล เพื่อให้ได้อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$) ซึ่งจะย่อยสลายสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำเสีย ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีข้อจำกัดในการดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้แคในช่วงยูวีและเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ง่าย ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการย่อยสลายลดลง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการสังเคราะห์คอมโพสิตอนุภาคนาโนโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำรง เพื่อเพิ่มการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นสายตา และลดการเกิดการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล โดยการสังเคราะห์อนุภาคนิกเกิลทั้งในรูปแบบอนุภาคนาโนและแบบนาโนเซน จากนั้นนำมาผสมกับซิงค์ออกไซด์โซล-เจล และขึ้นรูปเป็นฟิล์มคอมโพสิตของอนุภาคนาโนนิกเกิลและซิงค์ออกไซด์ (NiNPs/ZnO composite film) และฟิล์มคอมโพสิตนิกเกิลนาโนเซนและซิงค์ออกไซด์ (NiNCs/ZnO composite film) จากนั้นศึกษาผลของโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และปริมาณของนิกเกิลทั้งสองรูปแบบในฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ต่อการย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้หลอดซินออนและฮาโลเจน และเปรียบเทียบกับฟิล์มซิงค์ออกไซด์ จากผลทดลอง พบว่าการคอมโพสิตนิกเกิลในฟิล์มซิงค์ออกไซด์ทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายกับอัตราการย่อยสลายเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มซิงค์ออกไซด์อย่างเดียว ทั้งภายใต้หลอดซินออนและหลอดฮาโลเจน โดย 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงที่สุดเท่ากับ 92.92 ± 1.08 % ภายใต้หลอดฮาโลเจน เนื่องจากสัณฐานวิทยาของ NiNPs เกิดเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ได้ดีกว่า ทำให้การดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270040021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Jirawan Srisai : STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYLENE BLUE USING Ni/ZnO COMPOSITE. Advisor: Asst. Prof. Dr. Paravee Vas-Umnuay Co-advisor: Dr. Tanyakorn Muangnapoh

Wastewater from industry is the one of biggest pollution problems, which is toxic and harmful. It mainly contains non-degradable dyes. One of the interesting processes is the photocatalytic degradation. In this process, a photocatalyst uses light to generate e^- and h^+ , producing hydroxyl (OH^\bullet) that can degrade dye molecules. However, one of the disadvantages of photocatalyst is the easy recombination of e^-h^+ pairs, and most of them can only absorb light in the UV region. In this work, a synthesis of nickel (Ni) nanoparticles incorporated into ZnO film as a composite photocatalyst was studied to increase the optical absorption and prevent the recombination of e^-h^+ pairs. Ni particles were synthesized into two different morphologies: nanoparticles (NiNPs) and nanochains (NiNCs). Then, Ni particles were mixed in the ZnO sol-gel solution and deposited as composite films: NiNPs/ZnO, and NiNCs/ZnO. Furthermore, the effects of morphology of Ni and Ni content in ZnO films were investigated on the performance of photocatalytic degradation of methylene blue under xenon lamp and halogen lamp. It was found that the degradation efficiency and the degradation rate constant were increased after composited with Ni under both lamps. The 3% NiNPs/ZnO film showed the highest degradation efficiency, which were $92.92 \pm 1.08\%$. Due to the morphology of NiNPs exhibiting better surface plasmon resonance, thus enhancing light absorption and resulting in increased degradation efficiency.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร.ปารวี วาศน์อำนวย และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ธันยกร เมืองนาโพธิ์ ที่ได้ชี้แนะแนวทางในการศึกษาอย่างละเอียดและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ตลอดจนแก้ไขให้รายงานฉบับนี้สมบูรณ์ ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ดร.ศราวุธ ริมดุสิต ดร.ชลิตา คล้ายโสม และดร.คมสันต์ สุทธิสินทอง ที่ให้เกียรติเข้าร่วมเป็นประธานและคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์พร้อมทั้งให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณดร.พิศิษฐ์ คำหน่อแก้ว ดร.ธันยกร เมืองนาโพธิ์ และพี่ๆทีมวิจัยจากทีมวิจัยนวัตกรรมเคลือบนาโน กลุ่มวิจัยวัสดุผสมและการเคลือบนาโน ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และมิตรภาพที่ดี ให้การอำนวยความสะดวกเรื่องวัสดุ อุปกรณ์และสถานที่ปฏิบัติงานวิจัย และสนับสนุนการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์

ขอขอบคุณสมาชิกแลกเปลี่ยน Center of Excellence in Particle and Material Processing Technology คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่มอบมิตรภาพ กำลังใจ และความช่วยเหลือกันมาโดยตลอด สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ และคุณเพื่อนทั้งหลายของข้าพเจ้าที่คอยให้การสนับสนุนและกำลังใจจนสามารถดำเนินการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จสมบูรณ์



จิราวรรณ ศรีใส

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst).....	5
2.1.1 สเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์.....	6
2.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic).....	6
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์	8
2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์	9
2.4.1 การเจือโลหะ	10
2.4.2 คอมโพสิท (Composite)	12
2.5 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์.....	16

2.5.1 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	16
2.6 อนุภาคนาโนนิกเกิล	18
2.6.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชัน	18
2.7 ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอนบนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR).....	21
2.8 การเคลือบฟิล์ม (Coating).....	23
2.8.1 การเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating).....	23
2.8.2 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating).....	24
2.8.3 การเคลือบแบบสเปรย์ (Spray coating).....	25
2.9 แหล่งกำเนิดแสง	25
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	27
3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชัน.....	27
3.1.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิล	27
3.1.2 วิธีดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นสายโซ่.....	27
3.1.3 วิธีดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นท่อนลูกบาศก์.....	28
3.2 การสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	28
3.2.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์	28
3.2.2 วิธีดำเนินการสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล.....	28
3.3 การขึ้นฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง.....	29
3.3.1 วิธีการเตรียมสารละลายอนุภาคนาโนนิกเกิลในซิงค์ออกไซด์	29
3.3.2 วิธีการเตรียมซับสเตรท.....	29
3.3.3 การขึ้นฟิล์มโฟโตคาตาไลสต์.....	29
3.4 เครื่องมือในการวิเคราะห์ผล.....	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	31

4.1	โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวภายนอกของอนุภาคนิกเกิลที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน..	31
4.2	โครงสร้าง ลักษณะพื้นผิวภายนอกและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film).....	32
4.2.1	การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ระบุองค์ประกอบธาตุและการกระจายตัวของ ZnO film, NiNCs/ZnO composite film และ NiNPs/ZnO composite film (Distribution).....	33
4.2.2	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO film, NiNPs/ZnO composite film และ NiNCs/ZnO composite film.....	37
4.2.3	สมบัติการดูดกลืนแสงของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film.....	37
4.4	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film).....	38
4.4.1	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซินอน	38
4.4.2	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน	41
4.5	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNPs/ZnO composite film และ NiNCs/ZnO composite film ที่ความปริมาณของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก.....	44
4.5.1	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNPs/ZnO composite film ที่ความปริมาณของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก	44
4.5.2	การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNCs/ZnO composite film ที่ความปริมาณของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก	48
บทที่ 5	สรุปผลและอภิปราย	51
5.1	สรุปผล.....	51
5.2	ข้อเสนอแนะ	51
ภาคผนวก ก	52
ภาคผนวก ข	58

ภาคผนวก ค.....	60
บรรณานุกรม.....	62
ประวัติผู้เขียน.....	69



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งคือออกไซด์ โดยมีชนิดโดแพนต์ หลอดไฟ สารสีย้อม และขอบเขตการทดลองที่แตกต่างกัน พร้อมแสดงค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายของสารสีย้อม.....	12
ตารางที่ 2 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2.....	52
ตารางที่ 3 ตารางแสดงความยาว ค่าเฉลี่ยความยาวและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2.....	54
ตารางที่ 4 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่สังเคราะห์ในอีกสภาวะนี้.....	55
ตารางที่ 5 ตารางแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซีนอน.....	58
ตารางที่ 6 ตารางแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน.....	59
ตารางที่ 7 ตารางแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซีนอน.....	60
ตารางที่ 8 ตารางแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน.....	61

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1 (ก) แสดงกราฟการดูดแสง (ข) แสดงกราฟการแผ่รังสี ของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ (a) และซิงค์ออกไซด์นาโนไฟเบอร์ (b) [13].....	8
รูปที่ 2 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (a) รีอซอลท์ (b) ซิงค์เบลนด์ (c) เวอร์ตไซด์ [5].....	9
รูปที่ 3 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 30,000 ของ (a) 3 wt% Ni-SiO ₂ /TiO ₂ และ (b) 6 wt% Ni-SiO ₂ /TiO ₂ [24].....	14
รูปที่ 4 ภาพ TEM ของ (a) 3 wt% Ni-SiO ₂ /TiO ₂ และ (b) 6 wt% Ni-SiO ₂ /TiO ₂ [24].....	14
รูปที่ 5 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของ ในช่วงความยาวคลื่นที่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร [24].....	15
รูปที่ 6 แสดงวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล [29]	17
รูปที่ 7 แสดงภาพ SEM ของเส้นลวดนาโนที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (a) 70 °C (b) 110 °C (c) 150 °C และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (d) ความยาว (e) ความกว้าง (f) สัดส่วนความยาวต่อความกว้าง [32].....	19
รูปที่ 8 แสดงภาพ SEM ของเส้นลวดนาโนที่ทำการสังเคราะห์ที่เวลา (a) 1 นาที (b) 10 นาที (c) 30 นาที และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (d) ความยาว (e) ความกว้าง (f) สัดส่วนความยาวต่อความกว้าง [32].....	20
รูปที่ 9 แสดง (a) ภาพ SEM (b) ภาพ TEM ของนิกเกิลนาโนเซน [33].....	20
รูปที่ 10 ภาพแสดงปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์แบบเฉพาะที่ [37].....	22
รูปที่ 11 กลไกการที่เกิดขึ้นเมื่อคอมโพสิตอนุภาคนาโนโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (a) การเพิ่มระยะทางการเดินทางของโฟตอน, (b) เพิ่มอัตราการเกิดอิเล็กตรอนและโฮล และ (c) การส่งผ่านอิเล็กตรอนร้อนจากอนุภาคนาโนโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ [42].....	23
รูปที่ 12 การเคลือบแบบจุ่ม [46]	24
รูปที่ 13 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง [47].....	24
รูปที่ 14 การเคลือบแบบสเปรย์ [47]	25
รูปที่ 15 แสดงสเปกตรัมของ 1) Xenon lamp, 2) Low pressure UV lamp, 3) Medium pressure UV lamp และ 4) Microbial DNA [49].....	26

รูปที่ 16 แสดงสเปกตรัมของ Halogen lamp [50].....	26
รูปที่ 17 แสดงสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ [51].....	26
รูปที่ 18 แสดงภาพ SEM ของ (ก) อนุภาคนิกเกิลสังเคราะห์โดยปฏิกิริยารีดักชัน มีอัตราส่วนเชิง โม ลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2 ที่กำลังขยาย 5,000 และ (ข) อนุภาคนิกเกิลสังเคราะห์โดยปฏิกิริยารีดักชันในอีกสภาวะหนึ่ง ที่กำลังขยาย 10,000	32
รูปที่ 19 ภาพ SEM ของ ZnO film ที่กำลังขยาย (ก) 1,000 และ (ข) 2,000	33
รูปที่ 20 ภาพ SEM ของ NiNPs/ZnO composite film ที่กำลังขยาย 2,000 ที่ปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1% (ข) 3% และ (ค) 5%.....	34
รูปที่ 21 ภาพ SEM ของ NiNCs/ZnO composite film ที่กำลังขยาย 2,000 ที่ปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1% (ข) 3% และ (ค) 5%.....	34
รูปที่ 22 ภาพ SEM-EDS ของ NiNPs/ZnO	35
รูปที่ 23 ภาพ SEM-EDS ของ NiNCs/ZnO	35
รูปที่ 24 ภาพ SEM-EDS แบบตัดขวาง (Cross-section) ของ NiNPs/ZnO	36
รูปที่ 25 ภาพ SEM-EDS แบบตัดขวาง (Cross-section) ของ NiNCs/ZnO	36
รูปที่ 26 โครงสร้างผลึกของ (ก) ZnO, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film.....	37
รูปที่ 27 แสดง (ก) ค่าการดูดกลืนแสง และ (ข) กราฟความสัมพันธ์แบบฟังก์ของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film	38
รูปที่ 28 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย (ก) ZnO film, (ข) NiNPs/ZnO composite film, (ค) NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอนเป็นเวลา 1,260 นาที	39
รูปที่ 29 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอนเป็นเวลา 5 และ 21 ชั่วโมง.....	40
รูปที่ 30 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอน เป็นเวลา 1,260 นาที	41

- รูปที่ 31 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 43
- รูปที่ 32 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเฉลี่ยโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 43
- รูปที่ 33 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเฉลี่ยโดย (ก) ZnO film, (ข) NiNPs/ZnO composite film, (ค) NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที..... 44
- รูปที่ 34 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 46
- รูปที่ 35 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 47
- รูปที่ 36 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที..... 47
- รูปที่ 37 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 49
- รูปที่ 38 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที 50
- รูปที่ 39 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที..... 50

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันมีการเจริญเติบโตและการขยายตัวของภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมสิ่งทอ เนื่องจากความต้องการของผู้บริโภคที่เพิ่มขึ้น เช่น เสื้อผ้าตามกระแส รองเท้า กระเป๋า และอื่น ๆ เป็นผลให้น้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอที่มีการปนเปื้อนของสีย้อมเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญในการเกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมทางน้ำหรือมลพิษทางน้ำ (Water Pollution) ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ การเพาะปลูก การประมง ทัศนียภาพ และเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์อีกด้วย

กระบวนการในการบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อมจากอุตสาหกรรมสิ่งทอสามารถแบ่งออกเป็น 3 แบบ ได้แก่ กระบวนการทางชีวภาพ กระบวนการทางกายภาพ-เคมี และกระบวนการทางเคมี กระบวนการทางชีวภาพนั้นใช้ระยะเวลาในการบำบัดและย่อยสลาย อีกทั้งจำเป็นต้องใช้พื้นที่ขนาดใหญ่ในการบำบัดน้ำเสียอีกด้วย ส่วนกระบวนการทางกายภาพ-เคมี จากกระบวนการทำให้เกิดกากตะกอนเคมี ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นในการกำจัดกากตะกอนเหล่านี้ต่อไป [1] ส่วนกระบวนการทางเคมีที่นิยมในการบำบัดน้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอคือ กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic Process) ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เมื่อได้รับพลังงานแสงอาทิตย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และ ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) กับสารสีย้อมที่เป็นสารอินทรีย์ในน้ำเสีย [2]

งานวิจัยส่วนใหญ่มีการศึกษาวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ภายใต้แสงอาทิตย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ ทำให้อิเล็กตรอน (Electron) ที่แถบวาเลนซ์ (Valance band) ขึ้นไปยังแถบนำกระแส (Conduction Band) ผ่านแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) เกิดที่ว่างขึ้นบนแถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล (Hole) อิเล็กตรอนและโฮลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันกับน้ำและออกซิเจน (Oxygen) เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals, $\cdot\text{OH}$) ซึ่งอนุมูลอิสระไฮดรอกซิลนั้นจะทำการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจนกลายเป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO_2) และกรดอนินทรีย์ (Mineral acids) [3] ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมใช้ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ไอร์ออน(III) ออกไซด์ (Iron(III) oxide, Fe_2O_3) เซอร์โคเนีย หรือ เซอร์โคเนียไดออกไซด์ (Zirconia, ZrO_2) วาเนเดียมออกไซด์(V) ออกไซด์ (Vanadium(V) oxide, V_2O_5) ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Niobium pentoxide, Nb_2O_5) และทังสเตนไดออกไซด์ (Tungsten trioxide, WO_3) [2]

อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมนำมาศึกษาและวิจัยคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้าง 3 แบบ ได้แก่ อะนาเทส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูไคท์ (Brookite) โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมากที่สุด เนื่องจากมีแถบช่องว่างพลังงานกว้างขนาด 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) มากกว่าอีก 2 โครงสร้าง [4] ส่วนซิงค์ออกไซด์นั้นมีโครงสร้าง 3 แบบเช่นเดียวกัน ได้แก่

ร็อกซอลท์ (Rocksalt) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และเวอร์ตไซต์ (Wurtzite) โดยทั่วไปซิงค์ออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ [5] ซึ่งมีค่ามากกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์จึงสามารถดูดซึม (Absorption) พลังงานแสงอาทิตย์ และมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ อีกทั้งปัญหาหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นคือการรีคอมบิเนชัน (Recombination) ของอิเล็กตรอนและโฮล การรีคอมบิเนชันคือการรวมตัวกันของอิเล็กตรอนและโฮล อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ที่ข้ามผ่านแถบช่องว่างพลังงานจะตกลงมารวมตัวกับโฮล ทำให้ประสิทธิภาพของการย่อยสลายสารอินทรีย์ลดลง โดยไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานน้อยกว่านั้นจะเกิดการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลเร็วกว่าซิงค์ออกไซด์ ทำให้มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสารอินทรีย์น้อยกว่า แต่ถึงแม้ว่าซิงค์ออกไซด์จะเกิดการรีคอมบิเนชันน้อยกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ การรีคอมบิเนชันก็ยังคงเป็นปัญหาหลักที่เกิดขึ้นในซิงค์ออกไซด์

การคอมโพสิต (Composited photocatalyst) เป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ และการแก้ปัญหาการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล โลหะที่ทำการคอมโพสิตสามารถเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR) ทำให้มีคุณสมบัติในการกระเจิงแสง (Scattering) และการดูดกลืนแสง (Absorption) โดยการคอมโพสิตโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงด้วยคุณสมบัติในการกระเจิงแสง เพิ่มอัตราการเกิดอิเล็กตรอนและโฮล รวมถึงถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งเป็นการยับยั้งการเกิดการรีคอมบิเนชัน

งานวิจัย Yanhua Liu และคณะวิจัย [6] ได้ศึกษาการย่อยสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange, MO) ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) และแสงอาทิตย์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมไดออกไซด์ที่คอมโพสิตด้วยนิกเกิล พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่คอมโพสิตด้วยนิกเกิลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงเพิ่มขึ้นทั้งภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตและแสงอาทิตย์ เมื่อเทียบกับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ได้คอมโพสิต เนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่เกิดขึ้นของนิกเกิล ส่งผลให้อัตราการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลเพิ่มมากขึ้น รวมถึงการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้คณะวิจัยยังได้ศึกษาปริมาณของนิกเกิลที่คอมโพสิตที่ 3%, 6%, 9% และ 12% โดยโมล พบว่าที่ 6% เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพและอัตราการย่อยสลายสารละลายเมทิลออเรนจ์มากที่สุด เนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของนิกเกิล โดยการเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์นั้นมีความสัมพันธ์กับขนาดและรูปร่างของโลหะ ดังนั้นการรวมตัวกันของนิกเกิลเป็นกลุ่มก้อนเมื่อปริมาณของนิกเกิลเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้การเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ลดลง

ในงานวิจัยนี้จึงได้เสนอการคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีลักษณะ รูปร่าง และปริมาณของนาโนพอลิเมอร์ที่คอมโพสิตต่างกันในช่วงของฟิล์ม โดยสารอินทรีย์ที่ใช้ในการศึกษาคือ เมทิลีนบลู (Methylene blue) โดยการสังเคราะห์ซึ่งคอลลอยด์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel) [7] และทำการคอมโพสิตหรือผสมกับนาโนพอลิเมอร์จากการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ [8] จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเทคนิคสเปรย์ (Spray coating) โดยศึกษาโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่งคอลลอยด์คอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีรูปร่างต่างกันและปริมาณของนาโนพอลิเมอร์ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพและอัตราการย่อยสลายของเมทิลีนบลู

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบผลของการคอมโพสิตอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ในฟิล์มซึ่งคอลลอยด์กับฟิล์มซึ่งคอลลอยด์ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ในกระบวนการย่อยสลายเมทิลีนบลู โดยศึกษาผลของปริมาณและรูปร่างของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนพอลิเมอร์ ด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ของไฮดรอกซิลที่อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮดรอกซิลต่อพอลิเมอร์คลอไรด์เท่ากับ 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20 ศึกษาโครงสร้าง รูปร่าง และขนาด ของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) ตามลำดับ
2. สังเคราะห์ซึ่งคอลลอยด์ ด้วยวิธีโซล-เจล จากนั้นศึกษาโครงสร้าง รูปร่าง และขนาด จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ตามลำดับ
3. เตรียมสารละลายซึ่งคอลลอยด์โซล-เจลที่มีปริมาณอนุภาคนาโนพอลิเมอร์เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ต่อซิงค์ จากนั้นทำการเคลือบสารละลายลงบนกระจกใสด้วยเทคนิคสเปรย์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 10 นาที แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ฟิล์มที่ได้นั้นจะทำการศึกษาโครงสร้าง รูปร่างและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) ตามลำดับ

4. เปรียบเทียบผลการย่อยสลายเมทิลีนบลูของซิงค์ออกไซด์ฟิล์มและซิงค์ออกไซด์ฟิล์มคอมโพสิตด้วยอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีรูปร่างและขนาดต่างกันที่มีปริมาณของอนุภาคนาโนนิกเกิลต่อซิงค์เท่ากับ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนนิกเกิลต่อซิงค์ โดยทำการวิเคราะห์ผลจากการดูดกลืนแสงทุกๆ 15 นาทีด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) ภายใต้หลอดไฟซินอนและฮาโลเจน
5. เปรียบเทียบผลการย่อยสลายเมทิลีนบลูของซิงค์ออกไซด์ฟิล์มคอมโพสิตด้วยอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีรูปร่างและขนาดต่างกันที่มีปริมาณของอนุภาคนาโนนิกเกิลต่อซิงค์เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของอนุภาคนาโนนิกเกิลต่อซิงค์ โดยทำการวิเคราะห์ผลจากการดูดกลืนแสงทุกๆ 15 นาทีด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน



บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง หรือ โฟโตแคตตาลิสต์ ประกอบด้วยคำว่า โฟโต และ แคตตาลิสต์ ซึ่ง โฟโต หมายถึงการที่มีแสงมาเกี่ยวข้องด้วย ส่วนแคตตาลิสต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น หรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [9] เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ให้ต่ำลง โดยแบ่งออกตามสถานะการใช้งานเป็น 2 ชนิด ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกันกับตัวทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและตัวเร่งมีสถานะต่างกัน ส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของแข็งในการเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของแก๊ส หรือของเหลว

ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ใช้จะเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) โดยสามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยไฟฟ้า พลังงานจากแสงอาทิตย์ หรือความร้อนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ที่อยู่ระหว่างแถบพลังงานต่ำหรือแถบวาเลนซ์ (Valance band) และแถบพลังงานสูงหรือแถบนำกระแส (Conduction band) อิเล็กตรอน (Electron) ในแถบวาเลนซ์จะขึ้นไปยังแถบนำกระแส ทำหน้าที่เป็นพาหะนำไฟฟ้าทำให้เกิดที่ว่างบนแถบวาเลนซ์ขึ้น เรียกว่า หลุมหรือโฮล (Hole) ซึ่งโฮลมีประจุตรงข้ามกับอิเล็กตรอน ทำให้สารกึ่งตัวนำมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำ (Conductor) และฉนวน (Insulator) โดยตัวนำนั้นนำไฟฟ้าได้ดีหรือมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำมาก เนื่องจากมีการซ้อนทับกันของแถบวาเลนซ์และแถบนำกระแส ส่วนฉนวนมีแถบช่องว่างพลังงานที่กว้างมาก แม้จะมีการกระตุ้นก็ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้

สารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนโฮล คือสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor) ส่วนสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เท่ากับโฮลนั้น เรียกว่าสารกึ่งตัวนำที่มีสารเจือ (Extrinsic semiconductor) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ทำการเจือ (Dope) ถ้าอะตอมของสารที่เจือมีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่าจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมโครงสร้างผลึก ทำให้ในโครงสร้างผลึกมีจำนวนอิเล็กตรอนเกิน เรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ในทางตรงกันข้ามที่จำนวนอิเล็กตรอนของสารเจือน้อยกว่าจำนวนอิเล็กตรอนของอะตอมโครงสร้างผลึก ทำให้ในโครงสร้างผลึกมีจำนวนโฮลเกิน เรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor)

สารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงาน 2 ถึง 4 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยทั่วไปมีค่ามากกว่า 3 อิเล็กตรอนโวลต์ ถึงแม้สารกึ่งตัวนำมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง แต่การดูดกลืนแสง (Absorption) นั้นถูกจำกัดอยู่แค่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งมีแค่ 5% ของสเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์ที่ตกลงมาถึงพื้นโลก [10] ซึ่งเป็นการลดโอกาสการดูดกลืนแสง

ของสารกึ่งตัวนำในด้านการใช้งานการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จึงมีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำให้สามารถดูดกลืนแสงให้ครอบคลุมช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น

2.1.1 สเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์

สเปกตรัมพลังงานแสงอาทิตย์ประกอบไปด้วย 1. รังสีคลื่นสั้น (Shortwave radiation) มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 380 นาโนเมตร ได้แก่ รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet, UV) รังสีเอ็กซ์ (X-ray) รังสีแกมมา (Gamma rays) รังสีในช่วงนี้มีประมาณร้อยละ 9 ของทั้งหมด 2. รังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา (Visible light, VIS) ที่มนุษย์สามารถมองเห็นได้ด้วยสายตา มีความยาวคลื่นในช่วง 380 – 700 นาโนเมตร เป็นแสงสีขาว เมื่อผ่านปริซึมสามารถแยกได้ 7 สี โดยเริ่มจากสีม่วง คราม น้ำเงิน เขียว เหลือง แสด และแดง เรียงลำดับตามความยาวคลื่นจากน้อยไปมาก รังสีในช่วงนี้มีประมาณร้อยละ 45 ของทั้งหมด 3. รังสีคลื่นยาว (Longwave radiation) มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 700 นาโนเมตรขึ้นไป ได้แก่ รังสีอินฟราเรด (Infrared rays, IR) ไมโครเวฟ (Microwave radar) และคลื่นวิทยุ (Radio wave) รังสีในช่วงนี้มีประมาณร้อยละ 46 ของทั้งหมด ซึ่งรังสีอินฟราเรด หรือรังสีที่แตงนั้นสามารถแบ่งช่วงความยาวคลื่นได้เป็น 3 ช่วง คือ รังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นใกล้ (Near Infrared, NIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 700 – 1500 นาโนเมตร รังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นกลาง (Middle Infrared, MIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 1500 - 5600 นาโนเมตร และรังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นไกล (Far Infrared, FIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 5600 นาโนเมตรขึ้นไป

2.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalytic)

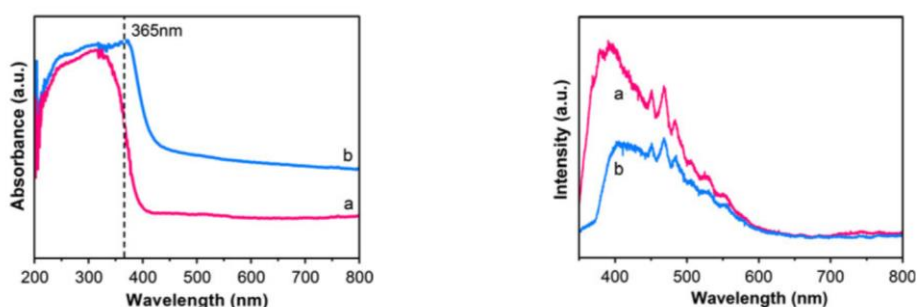
ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดูดกลืนหรือดูดซับพลังงานจากดวงอาทิตย์ในคุณสมบัติอนุภาคที่เรียกว่า โฟตอน (Photon) ที่มีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างพลังงาน กระตุ้นให้อิเล็กตรอนขึ้นไปยังแถบนำกระแส เกิดโฮลขึ้นที่แถบวาเลนซ์ ดังสมการที่ 1 โฮลในแถบวาเลนซ์ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับน้ำและไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion, OH^-) เกิดไฮโดรเจนไอออน (Hydrogen ion, H^+) กับอนุมูลอิสระไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals, OH^\cdot) ในสมการที่ 2 และ 3 อิเล็กตรอนที่แถบนำกระแสเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน เกิดอนุมูลอิสระซูเปอร์ออกไซด์ (Superoxide radicals, O_2^\cdot) แล้วอนุมูลอิสระซูเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนไอออน เกิดอนุมูลอิสระไฮโดรเปอร์ออกซิล (Hydroperoxyl radical, HO_2^\cdot) และทำปฏิกิริยาต่อไปจนได้อนุมูลอิสระไฮดรอกซิล ดังสมการที่ 4 ถึง 7 อนุมูลอิสระไฮดรอกซิลทำการย่อยสลายสารสีย้อมอินทรีย์เป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และกรดอินทรีย์ ดังสมการที่ 8 ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาอาจมีการเกิดรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล อิเล็กตรอนเกิดการสูญเสียพลังงาน ลงมารวมตัวกับโฮลที่แถบวาเลนซ์ทำให้เกิดพลังงานในรูปแบบความร้อนเกิดขึ้น ดังสมการที่ 4 [11]



ในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีการศึกษา ได้แก่ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ไอร์ออน(III) ออกไซด์ (Iron(III) oxide, Fe_2O_3) เซอร์โคเนีย หรือ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconia, ZrO_2) วาเนเดียมออกไซด์(V) ออกไซด์ (Vanadium(V) oxide, V_2O_5) ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Niobium pentoxide, Nb_2O_5) และทังสเตนไดออกไซด์ (Tungsten trioxide, WO_3) อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมนำมาศึกษาและวิจัยคือ ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ โดยไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้าง 3 แบบ ได้แก่ อะนาทาส (Anatase) รูไทล์ (Rutile) และบรูไคท์ (Brookite) ที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.21, 3.00 และ 3.13 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต [12]

Pingfan Du และคณะวิจัย [13] ศึกษาประสิทธิภาพการย่อยสลายโรดามีน บี (Rhodamine B, RhB) ด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์และซิงค์ออกไซด์นาโนไฟเบอร์ (Nanofibers, NFs) โดยอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) พบว่าการย่อยสลายโรดามีน บี ของซิงค์ออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถดูได้จากรูปที่ 1 (ก) ที่การดูดกลืนแสงของซิงค์ออกไซด์สูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 400 นาโนเมตร ทั้งซิงค์ออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์มีการดูดกลืนแสงที่สูงทั้งคู่ แต่จะเห็นได้ชัดว่าในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร ซิงค์ออกไซด์มีการดูดกลืนแสงที่สูงกว่า ส่วนรูปที่ 1 (ข) แสดงการแผ่รังสี หรือการคายแสง ด้วยหลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Principles of Photoluminescence) เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลรวมตัวกันจะทำให้เกิดความร้อนเกิดขึ้น ซึ่งก็คือการเกิดการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและ

โพล โดยไทเทเนียมไดออกไซด์มีการแผ่รังสีสูงกว่าซิงค์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมมีการเกิด การรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโพล ทำให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายนั้นน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์

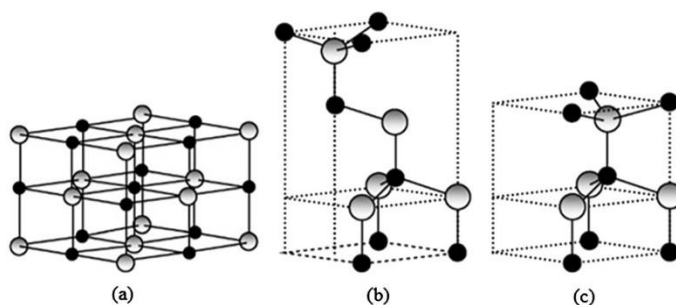


รูปที่ 1 (ก) แสดงกราฟการดูดแสง (ข) แสดงกราฟการแผ่รังสี

ของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ (a) และซิงค์ออกไซด์นาโนไฟเบอร์ (b) [13]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดแสงซิงค์ออกไซด์

การวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาดูดแสงในปัจจุบันนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดแสงซิงค์ออกไซด์ เป็นที่ยอมรับในด้านการจัดการทางสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นในแง่ของการบำบัดน้ำเสียและการกำจัด แบคทีเรีย เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเฉพาะ เช่น ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะช่องว่างพลังงานเป็น แบบตรง (Direct band gap) และมีช่องว่างพลังงานที่กว้างในช่วงคลื่นสั้น ในรังสีอัลตราไวโอเล็ต [5] ทางด้านวัสดุศาสตร์ ซิงค์ออกไซด์ถูกจัดว่าเป็นสารกึ่งตัวนำในกลุ่ม II-VI ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ พลังงานพันธะ 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ (meV) เสถียรภาพทางความร้อนและ เชนิกสูงที่อุณหภูมิห้อง [14] ซิงค์ออกไซด์เป็นของแข็งที่เป็นผลึก (Crystalline solids) มีลักษณะ ทางกายภาพเป็นผงสีขาว ไม่มีกลิ่น มีรสขม และไม่ละลายในน้ำ มีโครงสร้าง 3 แบบ ได้แก่ ร็อคซอลท์ (Rocksalt) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และเวอร์ตไซต์ (Wurtzite) ตามการจำแนกระบบผลึกจาก ความแตกต่างของแนวแกนของแลตทิซ (Lattices) ร็อคซอลท์และซิงค์เบลนด์เป็นลูกบาศก์ (Cubic) ส่วนเวอร์ตไซต์เป็นเฮกซะโกนัล (Hexagonal) โดยทั่วไปซิงค์ออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ ดังรูปที่ 1 ซิงค์ออกไซด์มีการใช้งานที่หลากหลาย เช่น Photocurrent generation, H₂ Production, Antibacterial treatment, Gas sensing, Photocatalytic degradation, O₂ Evolution, Light-induced cell death และ CO₂ Reduction



รูปที่ 2 โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ (a) ร็อคซอลท์ (b) ซิงค์เบลนด์ (c) เวอร์ตไซต์ [5]

Nandini Roy และ Santanu Chakraborty [15] ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาค (Microscopic structure) และคุณสมบัติทางแสง (Optical properties) ของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างลักษณะเป็นแท่งนาโน (Nanorod) ที่มีขนาดสม่ำเสมอ จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis) โดยทำการวิเคราะห์ XRD และ SEM ยืนยันว่าซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ และจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) พบว่าซิงค์ออกไซด์มีการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่ 373 นาโนเมตร ซึ่งสัมพันธ์กับค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ในการทดสอบประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงอาทิตย์นั้น มีประสิทธิภาพ 65% ของความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทิลีนบลูในเวลา 50 นาที

2.4 การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์

การรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลเป็นปัญหาหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสารกึ่งตัวนำ ทำให้สูญเสียพลังงานและเป็นการยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายลดลง การเจือโลหะและคอมโพสิตสามารถแก้ปัญหาการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลได้ ด้วยการเพิ่มการแยกประจุ (Charge separation) ระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล การแยกประจุในที่นี้ คือการแยกประจุด้วยแสง (Photoinduced charge separation) เป็นกระบวนการที่อิเล็กตรอน ในระดับพลังงาน (Energy level) ที่ต่ำกว่าในอะตอมหรือโมเลกุล ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปยังชั้นพลังงานที่สูงกว่าด้วยการดูดกลืนแสงหรือโฟตอน แล้วหลุดออกจากอะตอมหรือโมเลกุล ไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) ที่อยู่ใกล้เคียงกัน รวมทั้งการช่วยจับหรือกักเก็บอิเล็กตรอนของโลหะ ส่งผลให้เกิดการรีคอมบิเนชันลดลง อีกทั้งยังช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น [10] และเพิ่มพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย

2.4.1 การเจือโลหะ

การเจือโลหะแบ่งออกตามชนิดของโคแพนต์ ได้แก่ โคแพนต์ที่มีประจุลบ โคแพนต์ที่มีประจุบวก โคแพนต์แร่หายาก และ โคโคแพนต์ อีกทั้งยังมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้สารกึ่งตัวนำคู่ (Couple semiconductor) มีการศึกษาโคแพนต์ที่มีประจุบวกอย่างแพร่หลาย เนื่องจากโคแพนต์ที่มีประจุบวกมีภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) เหมือนกันกับซิงค์ออกไซด์ ยกตัวอย่างเช่น Al, Co, Mn, Cu, Fe, และ Ni แสดงได้ดังตารางที่ 1

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจืออลูมิเนียม (Aluminum, Al) ด้วยวิธีโซล-เจล ที่สัดส่วนเชิงอะตอมของอลูมิเนียมต่อซิงค์อะซิเตทที่เป็นสารตั้งต้นที่ 1, 5, 10 และ 15% จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์ และมีขนาดเกรน (Grain size) ลดลง เมื่อสัดส่วนเชิงอะตอมเพิ่มขึ้น การย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange, MO) ที่มีลักษณะเป็นผงมีสีส้มเหลือง ภายใต้แสงในช่วงความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร พบว่าที่สัดส่วนเชิงอะตอม 10% มีประสิทธิภาพสูงที่สุด 95.7% ในเวลา 180 นาที [16]

Rosari Saleh และ Nadia Febiana Djaja [17] สังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือโลหะทรานซิชัน โคบอลต์ (Cobalt, Co) และ แมงกานีส (Manganese, Mn) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (Cocoprecipitation process) โดยทำการศึกษาปริมาณของโลหะทรานซิชันที่ทำการเจือขึ้น ส่งผลต่อโครงสร้าง คุณสมบัติทางแสงและประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่สัดส่วนความเข้มข้นของโลหะทรานซิชันต่อซิงค์เป็น 0.03, 0.06, 0.10 และ 0.20 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าทุกตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ตไซต์ การเจือโลหะทรานซิชันมีผลต่อโครงสร้างน้อยมากเมื่อวิเคราะห์จากพารามิเตอร์แลตทิซ ในการคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงาน พบว่ามีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และแมงกานีสให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานน้อยกว่าโคบอลต์ ในการทดลองการย่อยสลายเมทิลออเรนจ์ ที่สัดส่วนความเข้มข้นที่ 0.10 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการย่อยสลายทั้งโคบอลต์และแมงกานีส และเมื่อทำการเปรียบเทียบซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือโคบอลต์และแมงกานีสที่สัดส่วนความเข้มข้นเท่ากันนั้น พบว่าแมงกานีสให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายดีกว่า

ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ (Copper, Cu) สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกสะสมไอเคมี (Vapor transport method) ที่สัดส่วนโดยมวล 0.05, 0.1 และ 0.15 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่า การเจือคอปเปอร์นั้นส่งผลต่อสัณฐานวิทยา (Morphology) โดยซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้ทำการเจือคอปเปอร์นั้น มีลักษณะคล้ายเข็ม (Nanoneedle) ส่วนที่มีการเจือคอปเปอร์มีลักษณะเป็นแท่ง (Nanorod) เมื่อทำการทดสอบในรีซาชูริน (Resazurin, Rz) ที่มีสีม่วง ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต พบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนโดยมวลที่เพิ่มขึ้น [18]

การเจือเหล็ก (Iron, Fe) ในซิงค์ออกไซด์ที่สัดส่วนโดยโมลของเหล็กต่อซิงค์เท่ากับ 0.5, 1 และ 2% สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis) สัณฐานวิทยามีลักษณะคล้าย

ดอกไม้ ทำการทดลองภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต และรังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา (Visible light, VIS) ที่ความยาวคลื่นมากกว่า 420 นาโนเมตร สารสีย้อมที่ใช้เป็นโรดามีน บี ในทุกตัวอย่างนั้น ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายได้ดีในช่วงรังสีคลื่นแสงสว่าง เมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยเหล็ก ในทางตรงกันข้ามพบว่าประสิทธิภาพการย่อยสลายน้อยกว่าซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือเหล็ก ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต สัดส่วนโดยโมลของเหล็กต่อซิงค์ที่เหมาะสมคือที่ 1% ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลาย 94% [19]

P. Gnanamozhi และคณะวิจัย [20] ศึกษาผลของการเจือนิกเกิลในอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ในการใช้งานด้านการย่อยสลายสารสีย้อมและการป้องกันเชื้อแบคทีเรีย โดยทำการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่ทำกรเจือนิกเกิลที่ 3% และ 5% ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ในการศึกษาการย่อยสลายนั้น สารสีย้อมที่ใช้ คือเมทิลีนบลู ที่ภายใต้หลอดยูวี พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่ทำกรเจือโลหะมีการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต และรังสีคลื่นแสงสว่าง เมื่อเทียบกับซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือนิกเกิลที่มีการดูดกลืนแสงแคในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต และจากการเจือนิกเกิลนั้นส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลงจาก 3.19 เป็น 3.02 อิเล็กตรอน รวมถึงขนาดของจุลผลึกลดลง (Crystallite size) และเมื่อพิจารณาที่ 3% และที่ 5% พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่มีการเจือนิกเกิลที่ 5% มีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าที่ 3% ส่วนการศึกษาทางด้านการป้องกันเชื้อแบคทีเรีย พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เจือนิกเกิล 5% ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าที่ 3% เช่นเดียวกับด้านการย่อยสลายสารสีย้อม

Hosaholalu Balakrishna Uma และคณะวิจัย [21] ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ที่เจือโลหะนิกเกิล ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical method) พบว่ามีการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ 340 นาโนเมตรและลดลงมาเรื่อยๆ ในช่วงความยาวคลื่นที่มากขึ้น สามารถคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานได้ 3.1 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่ามีค่าลดลงจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ที่ไม่มีการเจือโลหะที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเป็น 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีการศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ที่เจือโลหะนิกเกิลที่ปริมาณ 0.01, 0.02 และ 0.03 กรัม ในสารสีสังเคราะห์อินดิโกคาร์มีน (Indigo carmine) ที่มีสีน้ำเงินเข้ม ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต พบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.02 กรัม ให้ประสิทธิภาพมากที่สุด 93.93% ในเวลา 40 นาที โดยในช่วงแรกนั้นมีอัตราการย่อยสลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามปริมาณนิกเกิลที่ทำการเจือ แล้วค่อยๆคงที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.03 กรัม มีประสิทธิภาพการย่อยสลาย 81.81% เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายมีค่าน้อยกว่า

ตารางที่ 1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ โดยมีชนิดโดแพนต์ หลอดไฟ สารสีย้อม และขอบเขตการทดลองที่ต่างกัน พร้อมแสดงค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายของสารสีย้อม

โดแพนต์	หลอดไฟ/สารสีย้อม	ขอบเขตการทดลอง	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย (%)		อ้างอิง
			ZnO	Doped ZnO	
Al (10 at%)	2 x 20 W UV lamp Methyl orange (MO)	Catalyst = 0.5 g/L [MO] = 10 mg/L Time = 180 min	50.0	95.7	[16]
Co (12.0 at%)	2 x 20 W UV lamp Methyl orange (MO)	Catalyst = 0.2 g/L [MO] = - mg/L Time = 120 min	~60.0	~70.0	[17]
Mn (12.0 at%)	2 x 20 W UV lamp Methyl orange (MO)	Catalyst = 0.2 g/L [MO] = - mg/L Time = 120 min	~60.0	~85.0	[17]
Cu (15 wt%)	350 W UV lamp Resazurin (Rz)	Catalyst = 0.1 g/L [Rz] = 1.5 mg/L Time = 25 min	60.0	90.0	[18]
Fe (1.0 M%)	500 W Xe lamp Rhodamine B (RhB)	Catalyst = 1 g/L [MO] = 10 mg/L Time = 90 min	67.0	94.0	[19]
Ni (5 at%)	8 W UV lamp Methylene blue (MB)	Catalyst = 30 mg/L [MB] = 50 mg/L Time = 60 min	-	100.0	[20]
Ni	UV lamp Indigo carmine (IC)	Catalyst = 0.02 g/L [IC] = - mg/L Time = 90 min	-	93.9	[21]

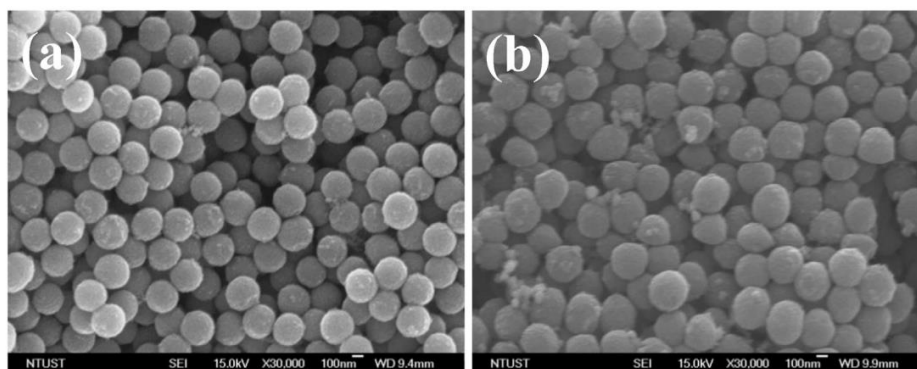
2.4.2 คอมโพสิต (Composite)

คอมโพสิตหรือวัสดุผสม คือการรวมตัวกันของวัสดุที่ไม่ผสมหรือรวมกันเป็นเนื้อเดียวตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยที่วัสดุแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่างกัน ได้เป็นคอมโพสิตที่มีคุณสมบัติเสริมกัน เช่น การเพิ่มคุณสมบัติด้านความแข็งแรง ความยืดหยุ่น การนำความร้อน และการนำไฟฟ้า เป็นต้น โดยทั่วไปคอมโพสิตประกอบไปด้วย 2 ส่วน ได้แก่ สารเนื้อพื้น

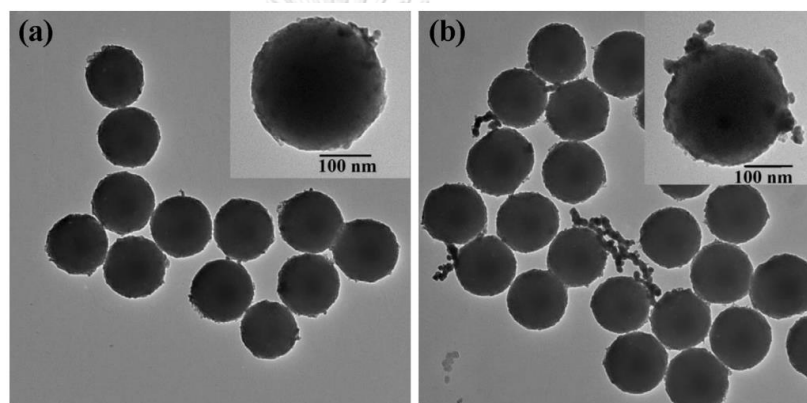
(Matrix) และสารเสริมแรง (reinforcement) ส่วนในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง เรียกว่า วัสดุผสมต่างชนิด (Heterogeneous composite) ซึ่งประกอบไปด้วยตัวรองรับ (Substrate) ที่ให้อิเล็กตรอนและโฮล รวมถึงเป็นพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยา และสารผสม (Composite materials) ทำให้เกิดการชะลอหรือยับยั้งการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลของตัวรองรับ และเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายสารสีของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [22]

M.Morales-Luna และคณะวิจัย [23] ทำการสังเคราะห์ TiO_2 และ ZnO ด้วยวิธี sol-gel จากนั้นทำการผสมกันด้วยอัตราส่วนดังต่อไปนี้ $(\text{TiO}_2)^{1-x}(\text{ZnO})^x$ เมื่อ $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.00 แล้วทำการเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating) บนกระจกสไลด์ที่ความเร็ว 15.1 เซนติเมตร ต่อนาที จากนั้น pre-heat treatment ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วย post-heat treatment ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ คณะวิจัยได้ทำการทดสอบการย่อยสลายเมทิลีน 10 ppm ปริมาณ 2 มิลลิลิตร ภายใต้ UV light (15W germicidal lamp) ด้วยฟิล์ม $(\text{TiO}_2)^{1-x}(\text{ZnO})^x$ ขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร พบว่าเมื่อ TiO_2 เพิ่มขึ้น หรือ x ลดลง ประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลูดีขึ้น โดย $x=0$ ให้ประสิทธิภาพ 67.2% สูงที่สุดในเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากความเป็นผลึกของ TiO_2 และลักษณะที่ผิวเป็นกรวด (Gravel-like) เป็นหินก้อนเล็ก ๆ เกาะกัน และมีขนาดเกรน (Grains size) ประมาณ $20-25$ นาโนเมตร และในงานวิจัยนี้ยังมีการศึกษาพื้นที่ผิวของ $(\text{TiO}_2)^{1-x}(\text{ZnO})^x$ จากเครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (Surface area and Pore size analyzer; The Brunauer, Emmett and Teller, BET technique) ในลักษณะตัวอย่างที่เป็นผง พบว่าพื้นที่ผิวไม่ได้ส่งผลต่อประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลีนบลู เนื่องจากค่าพื้นที่ผิวที่ได้นั้นไม่สอดคล้องกัน รวมถึงการวัดพื้นที่ผิวในรูปของฟิล์ม ซึ่งไม่สามารถหาค่าพื้นที่ผิวจากตัวอย่างที่เป็นฟิล์มได้ เพราะว่าต้องตัดฟิล์มให้มีขนาดเล็กมาก และเมื่อนำไปหาค่าพื้นที่ผิว เครื่องมือวิเคราะห์ไม่สามารถวัดค่าได้ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวน้อยเกินไปและไม่เหมาะสมวัดกับฟิล์ม

K.P.O. Mahesh และ Dong-Hau Kuo [24] ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ห่อหุ้มซิลิกาที่อยู่ข้างในและคอมโพสิตอนุภาคนาโนนิกเกิล โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของไทเทเนียมเตตระไฮโซพร็ออกไซด์ บนซิลิกาที่มีลักษณะทรงกลมขนาดประมาณ 310 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเคลือบด้วย TiO_2 แล้วจะมีขนาดประมาณ 320 นาโนเมตร ตามด้วยปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิลคลอไรด์ด้วยกรดไฮดราซีนที่ความเข้มข้นของนิกเกิลเท่ากับ 3% และ 6% เป็น $3 \text{ wt}\% \text{ Ni-SiO}_2/\text{TiO}_2$ และ $6 \text{ wt}\% \text{ Ni-SiO}_2/\text{TiO}_2$ ดังรูปที่ 3 และรูปที่ 4 เป็นรูป SEM และ TEM ตามลำดับ



รูปที่ 3 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 30,000 ของ (a) 3 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ และ (b) 6 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ [24]

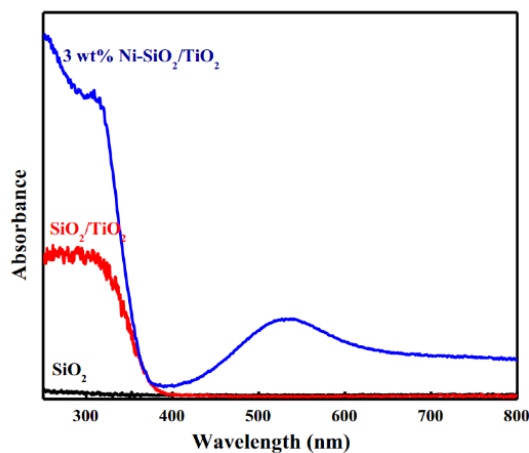


รูปที่ 4 ภาพ TEM ของ (a) 3 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ และ (b) 6 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ [24]

พบว่า 6 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ มีนิกเกิลเกาะเป็นกลุ่มก้อนกัน มีขนาดใหญ่กว่าที่ 3% ously เห็นได้ชัด โดยที่ 3% นั้นนิกเกิลมีขนาดประมาณ 20-40 นาโนเมตร เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ได้ทำการทดสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ UV-vis DRS จะได้กราฟค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ในช่วงความยาวคลื่นที่ 250-800 นาโนเมตรดังรูปที่ 5 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีนิกเกิลเกาะอยู่ นั้นมีการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต และรังสีคลื่นแสงสว่าง เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากปรากฏการณ์เรโซแนนซ์พลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR) ของอนุภาคนาโนนิกเกิล

ในการทดสอบการย่อยสลายสารอินทรีย์ Acid Black 1 (AB 1) ที่มีความเข้มข้น 5 ppm ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ใช้หลอดไฟเมอร์คิวรี-ซีนอน (Hg-Xe lamp) 550W ระยะห่างจากตัวอย่าง 1 เมตร เวลาในการให้แหล่งกำเนิดแสง 90 นาที 3 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ และ 6 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ นั้นยังเกิดการเกิดการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายมากกว่า Ni-SiO₂/TiO₂ โดย 3 wt% Ni-SiO₂/TiO₂ ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงถึง 97% เนื่องจาก

ปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนที่เกิดที่มีความสัมพันธ์กับขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน



รูปที่ 5 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของ ในช่วงความยาวคลื่นที่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร [24]

M. Baradaran และ F.E. Ghodsi [25] ได้ทำการศึกษาลักษณะของความหนาของ AZO ในการย่อยสลายเมทิลีนบลู ในรูปของฟิล์มที่ประกอบด้วยชั้นของ ZnO/AZO/ZnO (zinc oxide/aluminum-doped zinc oxide/zinc oxide) ที่เตรียมโดยวิธี sol-gel และ ชั้นรูปฟิล์มด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin-coating) บนกระจกสไลด์ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม ZnO/AZO/ZnO มีโครงสร้างแบบเวอริตไซต์เฮกซะโกนอล (Wurtzite hexagonal) ขนาดของผลึก (Crystallite size) ลดลง เมื่อความหนาแน่นของชั้น AZO เพิ่มขึ้น ในการทดลองการย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้รังสีคลื่นแสงสว่าง (Visible light irradiation) พบว่า ZnO/AZO/ZnO มีประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงถึง 95% ในเวลา 180 นาที ซึ่งมากกว่า ZnO และ ZnO/AZO เนื่องจากขนาดผลึกที่เล็กกว่า ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion, OH⁻) บริเวณผิวสูง (Surface) และประสิทธิภาพในการแตกตัวของอิเล็กตรอนและโฮลที่ดี นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/AZO/ZnO ที่อยู่ในรูปของฟิล์ม ยังช่วยลดขั้นตอนการแยกหรือการกรองหลังจากการย่อยสลาย ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสีย

La Phan Phuong Ha และคณะวิจัย [26] ศึกษาการคอมโพสิตเงิน (Ag) บน ZnO nanorods (ZnO NRs) ที่มีขนาดความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 300 ± 10 และ 60 ± 3 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อคอมโพสิตเงินบน ZnO NRs ค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นในช่วง 400 - 800 นาโนเมตร และค่าแถบช่องว่างพลังงานลดลงเป็น 3.12 อิเล็กตรอนโวลต์ จาก 3.21 อิเล็กตรอนโวลต์ เนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR) ซึ่งส่งผลต่อการย่อยสลายโรดามีนบี (Rhodamine B, RhB) ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 86% แม้นำมาใช้ซ้ำ 3 ครั้งก็ตาม ภายใน 180 นาที ภายใต้การให้แหล่งกำเนิดแสงช่วงคลื่นสายตา

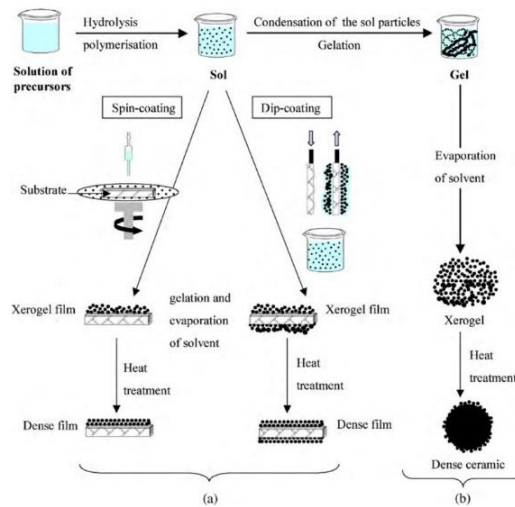
Govinder Sigh Pawar และคณะวิจัย [27] ศึกษาผลของขนาดอนุภาคนิกเกิลที่คอมโพสิตบนโพโตแคโทด (LaFeO₃ Photocathode) ในการผลิตไฮโดรเจนจากพลังงานแสงอาทิตย์ โดยใช้ Finite Difference Time Domain (FDTD) simulations เพื่อจำลองปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนิกเกิลที่มีขนาดตั้งแต่ 70 ถึง 120 นาโนเมตร โดยพบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น การกระเจิงแสงมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ส่วนการดูดกลืนแสงนั้นลดลง

2.5 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์

โดยทั่วไปแล้วซิงค์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้จากหลายวิธี เช่น การเคลือบด้วยไอสาร (Vapor deposition) การตกตะกอน (Precipitation) วิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal synthesis) วิธีโซล-เจล (Sol-gel process) และวิธีเชิงกลร่วมเคมี (Mechanochemical process) ในแต่ละวิธีการสังเคราะห์จะให้ซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาด รูปร่างอนุภาค โครงสร้าง รวมถึงโครงสร้างเชิงพื้นที่ต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ ทำให้ซิงค์ออกไซด์มีการใช้งานที่หลากหลาย วิธีที่เป็นที่นิยม คือวิธีไฮโดรเทอร์มัล และวิธีโซล-เจล วิธีไฮโดรเทอร์มัลเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง จากสารตั้งต้นที่ละลายในน้ำ โดยต้องสังเคราะห์ในระบบปิด เช่น เครื่องปฏิกรณ์เทฟลอนออโต้คลีฟ (Teflon-lined autoclave) วิธีโซล-เจล เป็นการสังเคราะห์จากสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันของสารตั้งต้นและตัวทำละลาย หลังจากเกิดการควบแน่นสารละลายจะกลายเป็นเจล วิธีนี้สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนที่เป็นผลึกได้ โดยสามารถทำการเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปวิธีเหล่านี้ ส่วนใหญ่ต้องการขั้นตอนการเผาเพื่อปรับปรุงความเป็นผลึกของอนุภาคนาโน [10]

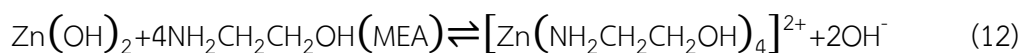
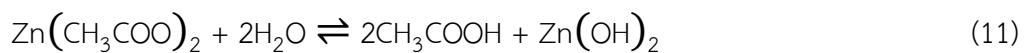
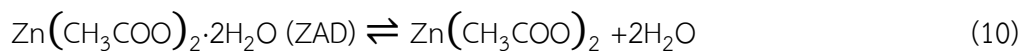
2.5.1 การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล

กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel method) เป็นเทคนิคทางเคมีแบบเปียก ซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายของโลหะอินทรีย์เคมี (Organometallic) กับเกลือสารตั้งต้น (Salt precursors) โดยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีอนุภาคหรือของแข็ง เรียกว่า โซล โดยโซลจะมีการเกาะตัวกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบกลายเป็นเจลขึ้น เมื่อให้ความร้อน เผา หรือทำให้โซล-เจลแห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น ผง (Powder) ซีโรเจล (Xerogel) แอโรเจล (Aerogel) และการเคลือบฟิล์ม (Coating film) ปฏิกริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกริยา ได้แก่ ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่นด้วยน้ำ (Water condensation) และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ (Alcohol condensation) [28]



รูปที่ 6 แสดงวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล [29]

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์จากสารตั้งต้นซิงค์อะซิเตท (Zinc acetate dihydrate, ZAD) ละลายในตัวทำละลาย (Solvent) และตัวระงับการเกิดปฏิกิริยา (Stabilizer) โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, MEA) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสดังสมการที่ 11 เกิดซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zinc hydroxide, $\text{Zn}(\text{OH})_2$) ด้วยน้ำที่ได้มาจากสารตั้งต้นดังสมการที่ 10 โมโนเอทานอลามีนช่วยให้โซลกระจายตัวอยู่ในสารละลายอย่างสมบูรณ์และเกิดโซลที่เสถียร นอกจากนี้ยังทำการล้อมประจุบวกของธาตุที่เป็นโลหะ เพื่อไม่ให้ประจุลบจากสารอื่นเข้าทำปฏิกิริยา เรียกว่า คีเลชัน (Chelation) ซึ่งหลีกเลี่ยงการตกตะกอนอย่างรวดเร็วของซิงค์ไฮดรอกไซด์ เมื่อทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซิงค์ไฮดรอกไซด์จะเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ ดังสมการที่ 14 นอกจากนี้ตัวทำละลายจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางแล้วยังทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ (ligands) ที่ช่วยควบคุมสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ [29], [30]



ในการศึกษาการส่งผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมจากเอทานอล ซิงค์อะซิเตท และโมโนเอทานอลามีน ด้วยวิธีโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

ไม่พบโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เป็นผลึก มีรอยแตกบริเวณขอบ ส่วนที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส พบโครงสร้างที่เป็นผลึก และมีรอยแตกเช่นเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [31]

Anu Katiyar และคณะวิจัย ได้ศึกษาโครงสร้างและพารามิเตอร์ทางกายภาพ (Physical parameters) เช่น ขนาดผลึก ค่าคงที่ของแลตทิซ ความหนาแน่น พารามิเตอร์ของตำแหน่งออกซิเจน ความยาวพันธะ ความเป็นผลึก ความเครียด และความเค้น ด้วยวิธีของ Williamson-Hall (W-H) จากการวิเคราะห์กราฟ XRD ของสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 และ 0.6 โมลาร์ สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล และทำการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง พบว่าความเข้มข้นส่งผลต่อพารามิเตอร์ทางกายภาพ โดยสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงสุด 0.6 โมลาร์ ให้ค่าพารามิเตอร์เหมาะสมที่สุด [7]

2.6 อนุภาคนาโนนิกเกิล

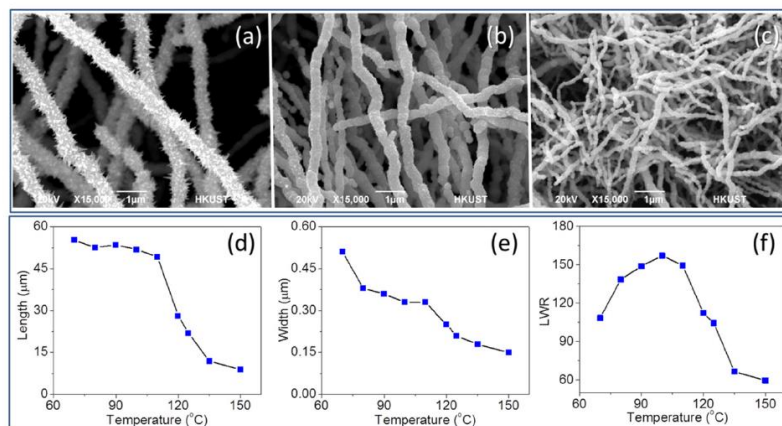
อนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ยาว เรียกว่า นิกเกิลนาโนเชน มีโครงสร้างระดับนาโน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 100 นาโนเมตร หรือมีขนาดใหญ่กว่า อนุภาคนิกเกิลนาโนเป็นตัวช่วยดูดกลืนพลังงานแสงอาทิตย์ในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็น และเมื่อมีลักษณะเป็นสายโซ่ยาว จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง ทำให้ดูดกลืนแสงได้มากขึ้น และลดการสูญเสียการดูดกลืนแสง นอกจากนี้ยังเป็นการเพิ่มพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อนุมูลอิสระไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงขึ้น

2.6.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชัน

ในการศึกษาพารามิเตอร์ในการสังเคราะห์นิกเกิลนาโนเชนสำหรับตัวดูดซับแสงอาทิตย์แบบเซอร์เมท โดยการรีดักชันของไฮดรารซิน พบว่าที่อัตราส่วนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์เท่ากับ 8 มีลักษณะเป็นสายโซ่ยาวทำให้เกิดการแผ่กระจายตัวอยู่บนฟิล์มได้ดี และให้ค่าการดูดกลืนแสง (Solar absorptance) สูงถึง 91% ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร เนื่องจากการกระเจิงแสงหลายครั้งที่เกิดขึ้นจากโครงสร้างของนิกเกิลนาโนเชนที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ต่อกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ [8]

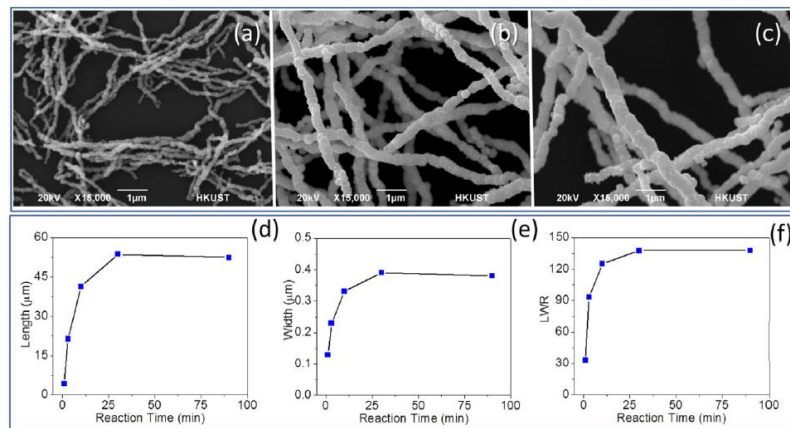
เส้นลวดนาโนนิกเกิล (Nickel Nanowires, NiNWs) มีสัญญาณขึ้นสูงที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 44.5 51.9 76.5 และ 92.9 องศา บ่งบอกว่านิกเกิลมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบกลางหน้า (Face-centered cubic, fcc) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 125, 135 และ 150 จากรูปที่ 4 (a-c) แสดงลักษณะสัญญาณที่อุณหภูมิ 70 110 และ 150 องศาเซลเซียส และกราฟแสดงความยาว ความกว้าง และสัดส่วนความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio or length-to-width ratio, LWR) ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่างๆ ดังรูปที่ 4 (d-f) พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อขนาดและรูปร่างสัญญาณของเส้นลวดนิกเกิล จากกราฟพบว่าที่อุณหภูมิที่ 100 องศาเซลเซียส จากเดิมที่ความยาวสูงกลับลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิที่ 125 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิต่ำเส้นลวด

นาโนที่ได้จะมีขนาดที่ยาวและกว้างกว่าเส้นลวดนาโนที่อุณหภูมิสูง และพื้นผิวของเส้นลวดนาโนมีลักษณะเป็นหนามเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ [32]



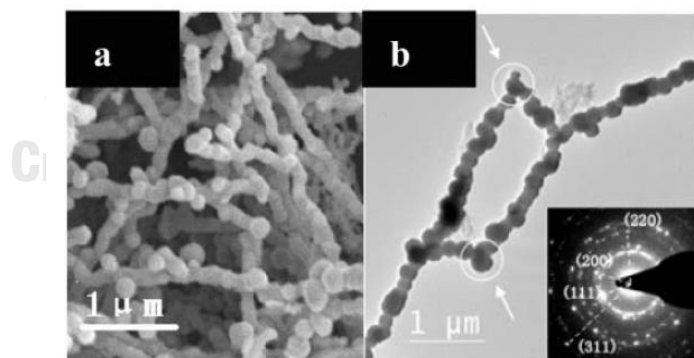
รูปที่ 7 แสดงภาพ SEM ของเส้นลวดนาโนที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (a) 70 °C (b) 110 °C (c) 150 °C และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (d) ความยาว (e) ความกว้าง (f) สัดส่วนความยาวต่อความกว้าง [32]

อีกทั้งมีการศึกษาระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ 1, 3, 10, 30 และ 90 นาที จากรูปที่ 5 (a-c) แสดงให้เห็นว่ารูปร่างสัณฐานของเส้นลวดนาโนมีขนาดเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเทียบกับกราฟจากรูปที่ 5 (d-f) นั้นสัมพันธ์กันกับที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้ และจะสังเกตเห็นความเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนว่ามีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของขนาดเส้นลวดนาโนในช่วง 10 นาทีแรก หลังจากนั้น 30 นาทีจะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของขนาดอย่างชัดเจน [32]



รูปที่ 8 แสดงภาพ SEM ของเส้นลวดนาโนที่ทำการสังเคราะห์ที่เวลา (a) 1 นาที (b) 10 นาที (c) 30 นาที และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (d) ความยาว (e) ความกว้าง (f) สัดส่วนความยาวต่อความกว้าง [32]

Chen-Min Liu และคณะวิจัย [33] สังเคราะห์นาโนทิวที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150-250 นาโนเมตร และมีความยาว 0.5-2 ไมโครเมตร โดยปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮดราซีน ที่มีนาโนทิวเคลสโรดที่ละลายในเอทิลีนไกลคอล ซึ่งอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นจะเกิดการรวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ เมื่อถึงขนาดหนึ่งจะส่งผลให้ความเป็นแม่เหล็กของอนุภาคนาโนเพิ่มมากขึ้น อนุภาคนาโนนาโนทิวจึงเกิดการจัดเรียงตัวเป็นลักษณะสายโซ่ต่อกันดังรูปที่ 9 [34]



รูปที่ 9 แสดง (a) ภาพ SEM (b) ภาพ TEM ของนาโนทิว [33]

Huazhi Wang และคณะวิจัย [35] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนทิวที่มีขนาด 15 – 83 นาโนเมตร ด้วยการรีดักชัน ด้วยการศึกษาตัวแปรความเข้มข้นของนาโนทิวเคลสโรดที่เป็นสารตั้งต้น และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษา พบว่า ความเข้มข้นนาโนทิวเคลสโรดและอุณหภูมิส่งผลให้เกิดนิวเคลียส (Nuclei) ที่มีลักษณะทรงกลมมากขึ้น นิวเคลียสไอจะเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคนาโน

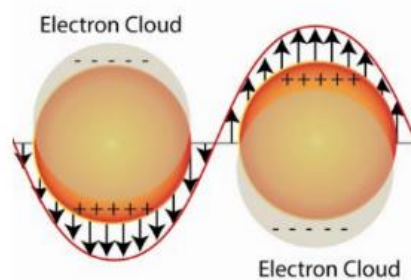
นิกเกิล การที่เกิดนิวคลีไอมากขึ้นนี้เป็นการเพิ่มโอกาสการรวมตัวกัน ทำให้อนุภาคนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อถึงขนาดวิกฤตส่งผลให้ความเป็นขั้ว หรือคุณสมบัติทางแม่เหล็กของนิกเกิลเพิ่มมากขึ้น เกิดการจัดเรียงตัวกันเป็นสายโซ่ กลายเป็นนิกเกิลสายโซ่

Zhi Gang Wu และคณะวิจัย [36] สังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นทรงกลม ด้วยการรีดักชันของนิกเกิลคลอไรด์ด้วยไฮดราซีนที่อุณหภูมิห้อง โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของนิกเกิลคลอไรด์ และสัดส่วนโดยโมลของไฮดราซีนต่อนิกเกิล ที่ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคนาโนนิกเกิล พบว่านอกจากความเข้มข้นของนิกเกิลจะส่งผลต่อขนาดแล้ว ยังส่งผลต่อการกระจายตัวของอนุภาคนาโนนิกเกิลอีกด้วย โดยที่ความเข้มข้น 0.111 โมลาร์ ให้ขนาดอนุภาคนาโนนิกเกิลเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร และเมื่อสัดส่วนโดยโมลของไฮดราซีนต่อนิกเกิลเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยลดลง อีกทั้งยังพบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ไม่ส่งผลต่อขนาดและสัญญาณวิทยา

2.7 ปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR)

อนุภาคนาโนของโลหะ (Metallic nanoparticles) ยกตัวอย่างเช่น ทอง (Au) เงิน (Ag) และนิกเกิล (Ni) มีคุณสมบัติในการกระเจิงแสง (Scattering) และการดูดกลืนแสง (Absorption) ซึ่งเป็นการสูญเสียเชิงแสง (Optical extinction) ด้วยการกระตุ้นปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ (Surface plasmon resonance, SPR) เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกอย่างแสงมาตกกระทบโลหะ อิเล็กตรอนที่อยู่ในอนุภาคโลหะระดับนาโนจะเกิดการสั่นรวม (Collective oscillation) และเมื่อการสั่นของอิเล็กตรอนนั้นเท่ากับความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกที่ตกกระทบ จะทำให้เกิดการกำทอน (Resonance) หรือการสั่นของอิเล็กตรอนสูงที่สุด เป็นผลให้เกิดอันตรกิริยา (Interaction) ได้ 2 แบบ ได้แก่ การกระเจิงแสง ซึ่งแสงจะตกกระทบและสะท้อนออกไปด้วยความยาวเท่าเดิมในทุกทิศทาง และการดูดกลืนแสง โดยบางโฟตอนจะถูกดูดกลืนแล้วถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานการสั่น คุณสมบัติที่กล่าวถึงเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน [27], [37], [38] โดยเฉพาะเมื่อขนาดของอนุภาคนาโนที่เป็นโลหะมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบ อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นไปยังแถบนำกระแส ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ด้านหนึ่งของอนุภาคจะลดลง และอีกด้านจะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการกระจายความหนาแน่นของประจุ ซึ่งสร้างสนามไฟฟ้าขึ้นมาทั้งภายในและภายนอกของอนุภาคนาโนโลหะที่ขนานกับสนามไฟฟ้าของแสง โดยระหว่างการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะทำให้เกิดแรงดึงดูดหรือแรงผลัก เรียกว่า แรงคูลอมบ์ (Coulomb force) ที่เป็นผลจากการดึงดูดกันของสนามไฟฟ้ารอบ ๆ จึงเป็นผลให้เกิดการสั่นรวมกันของประจุในอนุภาคนาโน การสั่นพ้องนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์

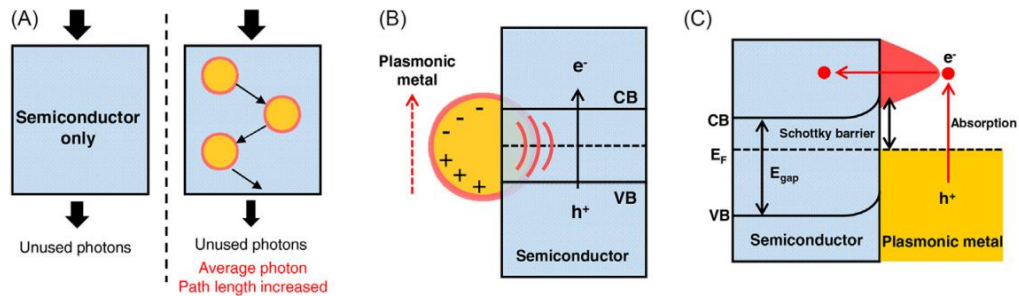
เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์แบบเฉพาะที่ (Localized surface plasmon resonance, LSPR) ดังรูป 10 โดยปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นบริเวณเปลือกชั้นนอกของอนุภาคนาโนของโลหะ [39], [40]



รูปที่ 10 ภาพแสดงปรากฏการณ์เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์แบบเฉพาะที่ [37]

งานวิจัยส่วนใหญ่ [41], [42], [43] อธิบายกลไกที่เกิดขึ้นเมื่อคอมโพสิตอนุภาคนาโนโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงเพิ่มขึ้น โดยสามารถจำแนกกลไกได้ดังนี้ กลไกแรกนั้นเป็นการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้น ที่เกิดจากการกระเจิงแสงของอนุภาคนาโนโลหะ โดยทั่วไปอนุภาคนาโนโลหะจะกระเจิงแสงทำให้แสงนั้นตกกระทบกันไปมา เป็นการเพิ่มระยะทางการเดินทางของโฟตอน ดังรูปที่ 11(a) ซึ่งส่งผลให้สารกึ่งตัวนำสามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายจึงเพิ่มขึ้นเช่นกัน ในกลไกที่สองนั้นเกิดจากสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในอนุภาคนาโนโลหะเนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์ ดังรูปที่ 11(b) ซึ่งช่วยกระตุ้นให้สารกึ่งตัวนำเกิดอิเล็กตรอนและโฮลได้เร็วและมากขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนไปยังพื้นผิวต่อไป เพิ่มการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายได้มากขึ้น ส่วนกลไกสุดท้ายเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์แบบเฉพาะที่ [42] คือการได้รับอิเล็กตรอนร้อน (Hot electron) จากอนุภาคนาโนโลหะ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสง ภายใต้การเกิดปรากฏการณ์เซอร์เฟซพลาสมอนเรโซแนนซ์แบบเฉพาะที่ เมื่ออนุภาคนาโนของโลหะสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำในที่นี้คือตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง ที่รอยต่อจะมีกำแพงพลังงานศักย์เกิดขึ้น เรียกว่า ซีออตต์คีย์ (Schottky barrier/junction) สนามไฟฟ้าภายในที่เกิดขึ้นจะอยู่ใกล้เคียงบริเวณรอยต่อ ซึ่งเรียกว่า เขตปลอดพาหะ (Space-charge region) สนามไฟฟ้านี้ทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้น สารกึ่งตัวนำมีสนามไฟฟ้าภายในมีทิศจากตัวสารกึ่งตัวนำไปทางด้านอนุภาคนาโนของโลหะ ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงเคลื่อนที่ไปทางสารกึ่งตัวนำและโฮลเคลื่อนที่ไปทางอนุภาคนาโนโลหะจึงช่วยลดการเกิดการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮล นอกจากนี้อนุภาคนาโนของโลหะยังทำหน้าที่การ

ส่งผ่านหรือถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดจากการสั่นรวมหรือเรียกว่าอิเล็กตรอนร้อนมายังสารกึ่งตัวนำผ่านรอยต่อได้ ดังรูปที่ 11(c)



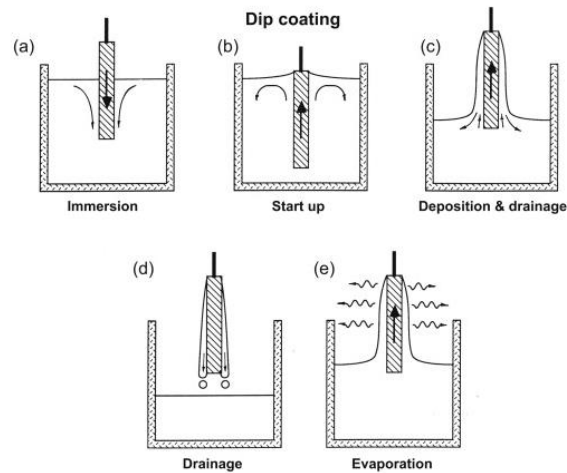
รูปที่ 11 กลไกการที่เกิดขึ้นเมื่อคอมโพสิตอนุภาคนาโนโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (a) การเพิ่มระยะทางการเดินทางของโฟตอน, (b) เพิ่มอัตราการเกิดอิเล็กตรอนและโฮล และ (c) การส่งผ่านอิเล็กตรอนร้อนจากอนุภาคนาโนโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ [42]

2.8 การเคลือบฟิล์ม (Coating)

ในการเคลือบฟิล์มจากกระบวนการโซล-เจลที่เป็นที่นิยม ได้แก่ การเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating) การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) และการเคลือบแบบสเปรย์ (Spray coating) เนื่องจากใช้งานง่าย ขั้นตอนไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำและสามารถทำในสเกลขนาดใหญ่ได้

2.8.1 การเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating)

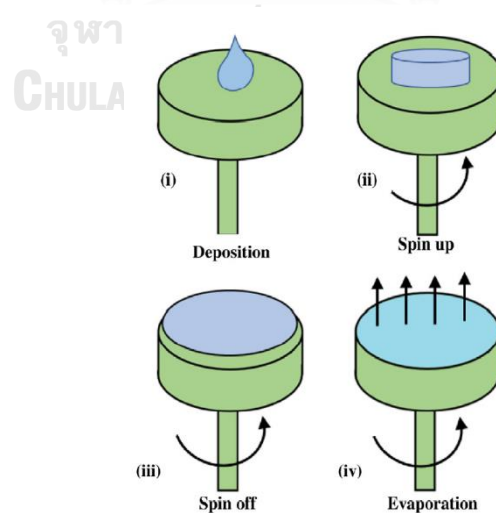
การเคลือบแบบจุ่ม คือการนำวัสดุหรือซับสเตรท (Substrate) ที่ต้องการเคลือบจุ่มลงในสารเคลือบที่ทำการเตรียมไว้ และทำการดึงวัสดุขึ้นมา โดยอาศัยหลักการเคลือบสารเคลือบบนผิวอย่างช้าๆ ด้วยการควบคุมความเร็วในการดึงวัสดุ กระบวนการเคลือบนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ขั้นตอน คือ การเคลือบแบบจุ่ม (Immersion) การดึง (Starr up) การเกาะติด (Deposition) การระเหย (Drainage) และการระบายทิ้ง (Evaporation) การเคลือบแบบจุ่มสามารถเคลือบวัสดุที่มีรูปร่างและขนาดต่างๆ ได้ค่อนข้างหลากหลาย แต่ต้องใช้ปริมาณสารละลายเป็นปริมาณมาก [44], [45]



รูปที่ 12 การเคลือบแบบจุ่ม [46]

2.8.2 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

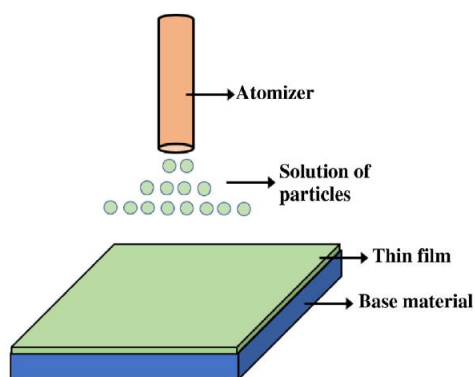
การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง อาศัยหลักการแรงหนีศูนย์กลาง โดยทำการหยดสารเคลือบลงบนวัสดุตรงจุดศูนย์กลาง แล้วทำการเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง สารละลายจะกระจายตัวทั่ววัสดุเป็นฟิล์มบาง กระบวนการเคลือบนี้แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน คือ การหยดสารละลาย (Deposition) การหมุน (Spin-up) การหยุดหมุน (Spin-off) และการระเหย (Evaporation) ความหนาของฟิล์มจะขึ้นกับความเร็วในการหมุนเหวี่ยงและเวลาที่ใช้ในการหมุน วัสดุที่ใช้ในกระบวนการเคลือบนี้ต้องมีลักษณะแบน และมีข้อจำกัดในเรื่องของขนาดวัสดุ แต่ฟิล์มที่ได้นั้นมีความสม่ำเสมอ [45]



รูปที่ 13 การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง [47]

2.8.3 การเคลือบแบบสเปรย์ (Spray coating)

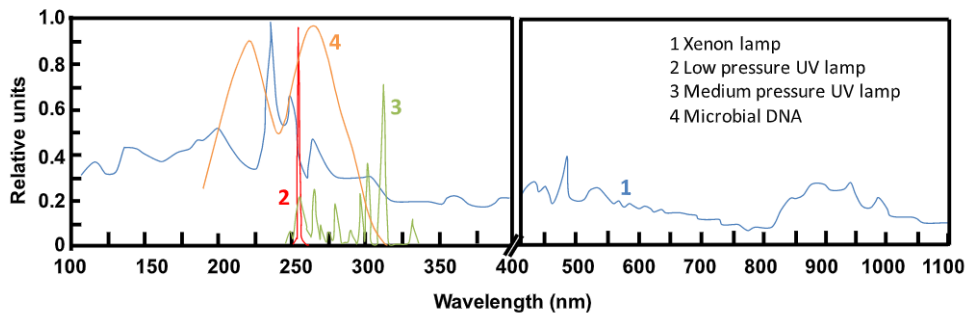
ในการเคลือบแบบสเปรย์ เครื่องมือที่ใช้จะเรียกว่า แอร์บรัช (Air brush) คืออุปกรณ์พ่นสารขนาดเล็กที่มีลักษณะคล้ายปากกาเชื่อมต่อกับปั๊มลม โดยบรรจุสารเคลือบและพ่นสารเคลือบผ่านอากาศลงบนวัสดุที่ต้องการเคลือบ การเคลือบแบบสเปรย์มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน ให้คุณภาพฟิล์มที่ดีและต้นทุนต่ำ [45]



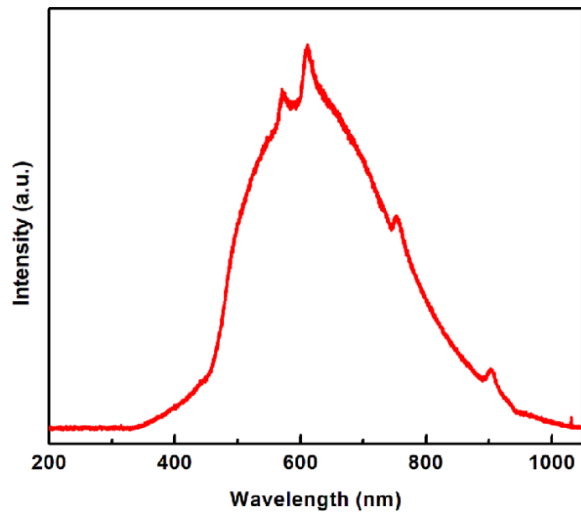
รูปที่ 14 การเคลือบแบบสเปรย์ [47]

2.9 แหล่งกำเนิดแสง

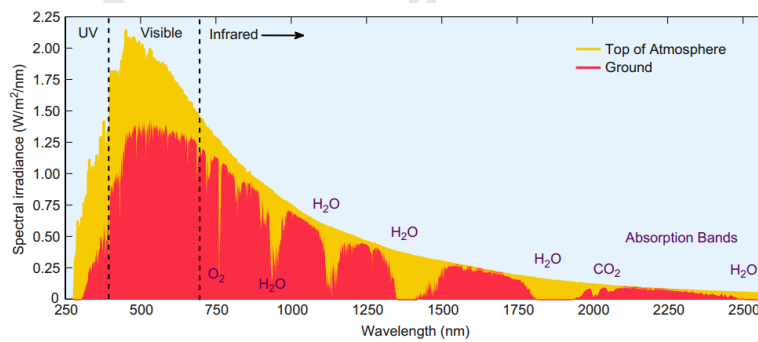
จากที่กล่าวไปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นต้องได้การกระตุ้นจากพลังงานภายนอก ในที่นี้คือแสงอาทิตย์ ซึ่งต้องมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน โดยซิงค์ออกไซด์มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถรับพลังงานแสงอาทิตย์ได้ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น การคอมโพสิตโลหะช่วยให้ซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในช่วงรังสีคลื่นสายตาได้ ดังนั้นในการจำลองการย่อยสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงต้องเลือกหลอดไฟที่เหมาะสม [48] ยกตัวอย่างเช่น 1) Xenon lamp 2) Low pressure UV lamp 3) Medium pressure UV lamp และ 4) Microbial DNA [49] ดังรูปที่ 15 และ Halogen lamp [50] ดังรูปที่ 16 เมื่อพิจารณาจากสเปกตรัมของหลอดไฟทั้งหมดที่กล่าวถึงนั้น Xenon lamp และ Halogen lamp ให้พลังงานในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างตั้งแต่ 100 ถึง 1,100 นาโนเมตร มีช่วงครอบคลุมทั้งรังสีอัลตราไวโอเล็ตและรังสีคลื่นแสงสว่าง ซึ่งเหมาะสมกับการจำลองแสงอาทิตย์ [51] ที่มีสเปกตรัมดังรูปที่ 17 เพื่อศึกษาการย่อยสลายด้วยแสงของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นอกจากชนิดของหลอดไฟแล้วนั้นกำลังไฟของหลอดไฟก็ส่งผลต่อการย่อยสลายเช่นเดียวกัน เพราะกำลังของหลอดไฟหมายถึงความเข้มแสงหรือก็คือสเปกตรัมที่หลอดไฟปล่อยออกมา ดังนั้นกำลังของหลอดไฟสูงจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายสูงเช่นกัน



รูปที่ 15 แสดงสเปกตรัมของ 1) Xenon lamp, 2) Low pressure UV lamp, 3) Medium pressure UV lamp และ 4) Microbial DNA [49]



รูปที่ 16 แสดงสเปกตรัมของ Halogen lamp [50]



รูปที่ 17 แสดงสเปกตรัมของแสงอาทิตย์ [51]

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงสารเคมีและวิธีดำเนินการ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนย่อย โดยส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชันของไฮดราซีน และส่วนที่ 2 คือ การสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล และส่วนสุดท้ายทำการขึ้นฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอนุภาคนาโนนิกเกิลและสารละลายซิงค์ออกไซด์จากส่วนแรกและส่วนที่ 2 ตามลำดับ

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชัน

3.1.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิล

- (1) นิกเกิลคลอไรด์ ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98%, Carlo Erba
- (2) เอทิลีนไกลคอล ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$), 99.5%, Carlo Erba
- (3) ไฮดราซีน ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 98%, Carlo Erba
- (4) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), 97%, Ajax Finechem
- (5) แอซีโตน ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 99.9%, Qrec
- (6) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 99.9%, Qrec
- (7) น้ำปราศจากไอออน

3.1.2 วิธีดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นสายโซ่

- (1) เตรียมนิกเกิลคลอไรด์ 0.045 โมลาร์ ในเอทิลีนไกลคอลที่ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- (2) ทำการเติมไฮดราซีน 0.9 โมลาร์ ลงในสารละลายที่ทำการเตรียมไว้
- (3) จากนั้นทำการเติมสารละลายไฮดรอกไซด์ 0.36 โมลาร์ หรือที่อัตราส่วนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์เท่ากับ 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20 ซึ่งเตรียมจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.0 โมลาร์ ในน้ำปราศจากไอออน
- (4) ปิดฝาขวดให้สนิท เมื่อสารผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้ว นำไปให้ความร้อนพร้อมการปั่นกวน โดยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำสารตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิต่ำ
- (5) ทำการแยกสารละลายและผงนิกเกิลที่ต้องการออกจากกัน โดยนำผงนิกเกิลที่ได้มาล้างด้วยเอทานอลและแอซีโตนตามลำดับ ทั้งหมด 3 ครั้ง

(6) นำผลนิกเกิลมาอบเพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผงนิกเกิลที่ต้องการนำไปใช้งานต่อไปออกมา

3.1.3 วิธีดำเนินการสังเคราะห์อนุภาคนาโนนิกเกิลด้วยปฏิกิริยารีดักชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นท่อนลูกบาศก์

- (1) เตรียมนิกเกิลคลอไรด์ 0.1 กรัม ในเอทิลีนไกลคอลที่ปริมาตร 60 มิลลิลิตร
- (2) ทำการเติมไฮดรารซีน 0.1 มิลลิลิตร ลงในสารละลายที่ทำการเตรียมไว้
- (3) จากนั้นทำการเติมสารละลายไฮดรอกไซด์ 0.4 มิลลิลิตร ซึ่งเตรียมจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.0 โมลาร์ ในน้ำปราศจากไอออน
- (4) ปิดฝาขวดให้สนิท เมื่อสารผสมเข้ากันเรียบร้อยแล้ว นำไปให้ความร้อนพร้อมการปั่นกวน โดยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำสารตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง
- (5) ทำการแยกสารละลายและผงนิกเกิลที่ต้องการออกจากกัน โดยนำผงนิกเกิลที่ได้มาล้างด้วยเอทานอลและเอซีโตนตามลำดับ ทั้งหมด 3 ครั้ง
- (6) นำผลนิกเกิลมาอบเพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผงนิกเกิลที่ต้องการนำไปใช้งานต่อไปออกมา

3.2 การสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล

3.2.1 รายการสารเคมีที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์

- (1) ซิงค์อะซิเตท ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 99.5%, Ajax Finechem
- (2) ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), 99.9%, Carlo Erba
- (3) โมโนเอทานอลามีน ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), 99%, Loba Chemie

3.2.2 วิธีดำเนินการสังเคราะห์สารละลายซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล

- (1) เตรียมสารละลายซิงค์อะซิเตท 0.6 โมลาร์ ในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และโมโนเอทานอลามีน (ปริมาตรสารทั้งหมดเท่ากับ 50 มิลลิลิตร) โดยให้สัดส่วนเชิงโมลของซิงค์อะซิเตทต่อโมโนเอทานอลามีนเท่ากับ 1
- (2) นำสารละลายที่เตรียมไว้ให้ความร้อนพร้อมการปั่นกวนโดยแท่งแม่เหล็กกวนสารที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (3) เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด ให้ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปใช้ต่อในส่วนถัดไป

3.3 การขึ้นฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

3.3.1 วิธีการเตรียมสารละลายอนุภาคนาโนนิกเกิลในซิงค์ออกไซด์

- (1) นำผงนิกเกิลที่ทำการเตรียมใน 3.1.2 ปริมาณโดยน้ำหนักต่อซิงค์เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์
- (2) เติมสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเตรียมใน 3.2.2 ปริมาณ 3 มิลลิลิตร
- (3) ทำการผสมผงนิกเกิลจาก (1) และสารละลายซิงค์ออกไซด์จาก (2) ด้วยเครื่องผสมอัลตราโซนิค (Probe sonicator)

3.3.2 วิธีการเตรียมซัพสเตรท

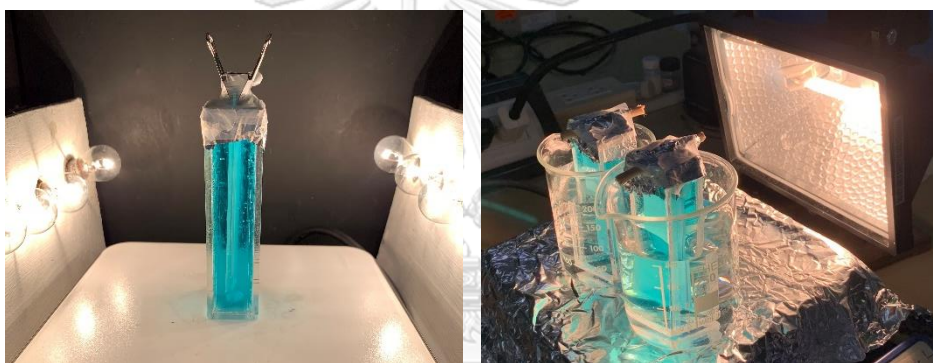
- (1) นำกระจกขนาด 2.5 x 7.5 เซนติเมตร ล้างด้วยน้ำยาทำความสะอาดภาชนะ จากนั้นแช่ในน้ำยาทำความสะอาดภาชนะ และนำไปอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที
- (2) ล้างด้วยน้ำดีไอ แช่ในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ และนำไปอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที
- (3) ทำให้แห้งด้วยการใช้ลมเป่า และเก็บไว้ในกล่องที่ปิดสนิท

3.3.3 การขึ้นฟิล์มโฟโตคาตาไลสต์

- (1) วางซัพสเตรทที่ทำการเตรียมใน 3.3.2 บนเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (Hot plate stirrer) ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส
- (2) ทำความสะอาดซัพสเตรทที่วางอยู่บนเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน โดยการเช็ดด้วยไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์
- (3) นำสารละลายซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเตรียมใน 3.2.2 ที่ปริมาณ 1 มิลลิลิตร ใส่ลงในแอร์บรัชที่ทำการเชื่อมต่อกับปั๊มลมเรียบร้อยแล้ว
- (4) ทำการพ่นหรือสเปรย์สารลงบนซัพสเตรท โดยเว้นระยะให้ตัวทำละลายบางส่วนระเหย แล้วทำการสเปรย์สลับกับการเว้นระยะไปเรื่อยๆ จนสารละลายหมด 3 มิลลิลิตร
- (5) เมื่อสเปรย์จนสารละลายหมด ให้รอฟิล์มที่ได้เป็นเวลา 10 นาที บนเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน เพื่อระเหยตัวทำละลายบางส่วนที่อาจยังคงเหลืออยู่
- (6) นำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลายบางส่วนที่อาจยังคงเหลืออยู่และให้ได้ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึก
- (7) ทำการขึ้นฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดัง (1) – (6) โดยใช้สารละลายที่ทำการเตรียมใน 3.3.1 ที่มีปริมาณโดยน้ำหนักต่อซิงค์เท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

3.3 การตั้งระบบอุปกรณ์การทดลอง

สารสีย้อมอินทรีย์ที่ใช้ในการทดลองคือสารละลายเมทิลีนบลูที่มีความเข้มข้น 5 ppm โดยนำเมทิลีนบลูมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในกล่องอะคริลิกโปร่งแสงสีเหลืองที่มีขนาดปริมาตรเท่ากับ 60 มิลลิลิตร และใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ได้ทำการเตรียมจาก 3.3.3 ลงไปในสารละลายเมทิลีนบลู จากนั้นนำไปตั้งบนเครื่องกวนสาร แล้วปั่นกวนสารภายใต้ระบบที่ทึบแสงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลของการดูดซับ (Adsorption/desorption equilibrium) เมื่อครบ 1 ชั่วโมง ทำการเริ่มให้แหล่งกำเนิดแสงกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่มีระห่างประมาณ 10 เซนติเมตร ดังรูปที่ 10(ก) และ 10(ข) แหล่งกำเนิดแสงที่ใช้นั้นคือหลอดซีนอน 21 วัตต์ จำนวน 10 ดวง ที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) ทุก 30 นาที เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างครั้งสุดท้ายที่ 21 ชั่วโมง และหลอดหลอดฮาโลเจน 500 วัตต์ ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสงทุก 15 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 18 การทดลองการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ภายใต้ (ก) หลอดไฟซีนอน และ (ข) หลอดไฟฮาโลเจน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

3.4 เครื่องมือในการวิเคราะห์ผล

1. เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง พร้อมทั้งระบุชนิดสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่าง
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือลักษณะผิวภายนอกของตัวอย่าง
3. เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง ทำงานร่วมกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
4. เครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดการดูดกลืนแสง (Absorbance) การส่องผ่าน (Transmittance) และการสะท้อนแสง (Reflectance)

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของรูปร่างและปริมาณของอนุภาคนิกเกิลในชั้นฟิล์มของซิงค์ออกไซด์ที่ต่างกัน ภายใต้หลอดไฟซินอนและฮาโลเจน ซึ่งส่งผลให้คุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทิลีนบลูและประสิทธิภาพการย่อยสลายเมทิลลูต่างกัน ผลการทดลองถูกนำเสนอและอภิปราย ตามลำดับต่อไปนี้

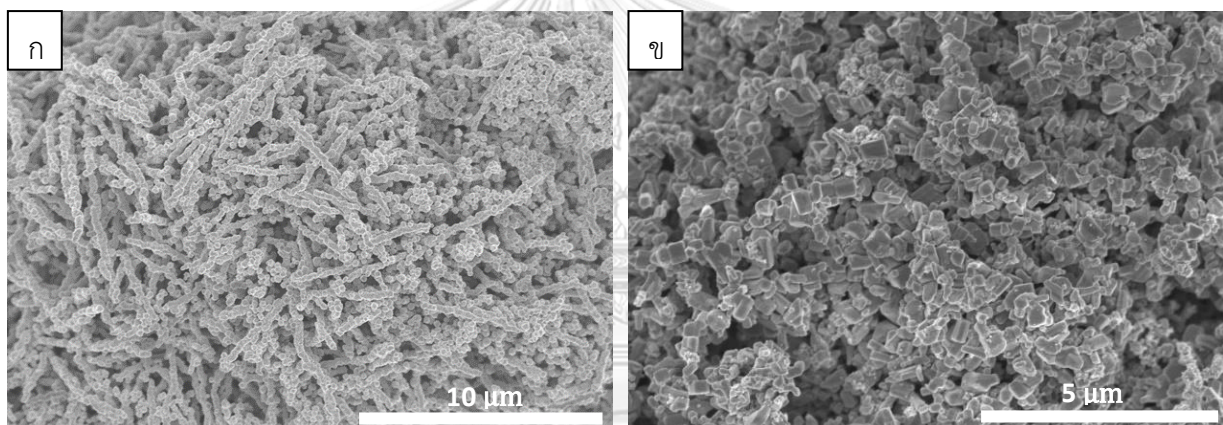
- 4.1 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวภายนอกของอนุภาคนิกเกิลที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน
- 4.2 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวภายนอกของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film)
- 4.3 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film)

4.1 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวภายนอกของอนุภาคนิกเกิลที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยารีดักชัน

อนุภาคนิกเกิลที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันที่สัดส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20 นำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เพื่อหาสถานะที่นิกเกิลมีลักษณะเป็นสายโซ่และอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงสม่ำเสมอ

อนุภาคนิกเกิลที่สัดส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20 ส่งผลให้อนุภาคนิกเกิลมีรูปร่างและขนาดแตกต่างกัน อนุภาคนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 2 มีลักษณะเป็นสายโซ่ที่มีอนุภาคนิกเกิลคล้ายทรงกลมเชื่อมต่อกันเป็นเนื้อเดียวกัน ดังรูป 19(ก) วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยจาก 200 จุดของอนุภาคนิกเกิลจากภาพ SEM ได้ 0.253 ± 0.060 ไมโครเมตร หรือ 253 ± 60 นาโนเมตร มีความยาวเฉลี่ยจาก 50 จุด เท่ากับ 1.84 ± 0.64 ไมโครเมตร แสดงดังตารางที่ 2 และ 3 ในภาคผนวก ก ตามลำดับ เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 4 อนุภาคนิกเกิลนั้นมีลักษณะเป็นเส้นลวดขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับอนุภาคนิกเกิลลักษณะทรงกลมบริเวณข้างเคียงที่เกาะกลุ่มกันและเรียงกันเป็นสายโซ่ โดยอนุภาคนิกเกิลทรงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 565 ± 127 นาโนเมตร อนุภาคนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 6 มีลักษณะเป็นทรงกลมเรียงต่อกันเป็นสายโซ่และเกาะกลุ่มกันเป็นส่วนใหญ่ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 815 ± 414 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 8, 10, 12, 14, 16, 18 และ 20 พบว่าอนุภาคนิกเกิลมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีพื้นผิวเป็นหนามแหลมอย่างเห็นได้ชัดเรียงต่อกันเป็นสายโซ่สั้น โดยที่อัตราส่วนเชิงโมลของ

โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 8 และ 10 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยค่อนข้างใกล้เคียงกันเป็น 276 ± 72 นาโนเมตร และ 331 ± 52 นาโนเมตร ตามลำดับ ในส่วนของอนุภาคนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 12, 14, 16 และ 18 นั้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลงตามลำดับดังนี้ $1,127 \pm 255$ นาโนเมตร, 992 ± 154 นาโนเมตร, 748 ± 132 นาโนเมตร และ 481 ± 79 นาโนเมตร ส่วนอัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 20 นั้นมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีพื้นผิวหยาบแหลมเช่นเดียวกัน แต่เรียงกันเป็นสายโซ่ที่สั้นกว่าและมีการเกาะกลุ่มกันบางส่วน ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 793 ± 107 นาโนเมตร ในขณะที่อนุภาคนิกเกิลที่เตรียมในอีกสภาวะหนึ่ง ดังรูปที่ 19(ข) มีลักษณะเป็นท่อนลูกบาศก์ (Rod-cubic-like) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 209 ± 66 นาโนเมตร แสดงดังตารางที่ 4 ในภาคผนวก ก ในงานวิจัยนี้สนใจอนุภาคนิกเกิลที่มีลักษณะเป็นสายโซ่จากการสังเคราะห์อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ เท่ากับ 2 และอนุภาคที่มีลักษณะเป็นท่อนลูกบาศก์จากการสังเคราะห์ในอีกสภาวะหนึ่ง



รูปที่ 18 แสดงภาพ SEM ของ (ก) อนุภาคนิกเกิลสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาที่ดักซัน มีอัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2 ที่กำลังขยาย 5,000 และ (ข) อนุภาคนิกเกิลสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาที่ดักซันในอีกสภาวะหนึ่ง ที่กำลังขยาย 10,000

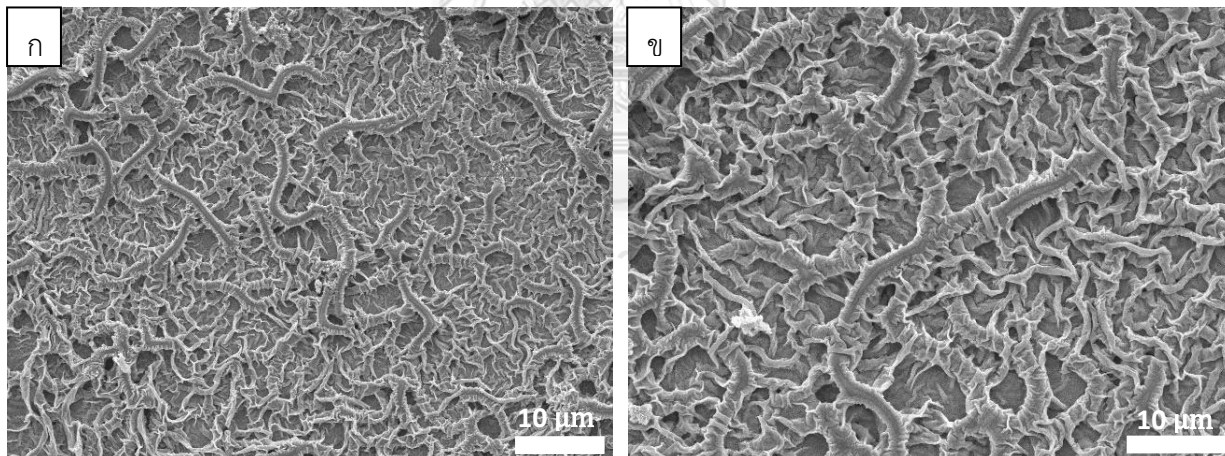
4.2 โครงสร้าง ลักษณะพื้นผิวภายนอกและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film)

ตัวอย่างชิ้นงาน 3 ประเภท ได้แก่ ZnO film, 3%NiNPs/ZnO composite film และ 3%NiNCs/ZnO composite film นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ (Energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) เพื่อศึกษาโครงสร้าง ลักษณะฟิล์มภายนอก และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีรูปร่างเป็นนาโนเชน (NiNCs) และอนุภาคนาโนนิกเกิลที่มีรูปร่างเป็นท่อนลูกบาศก์

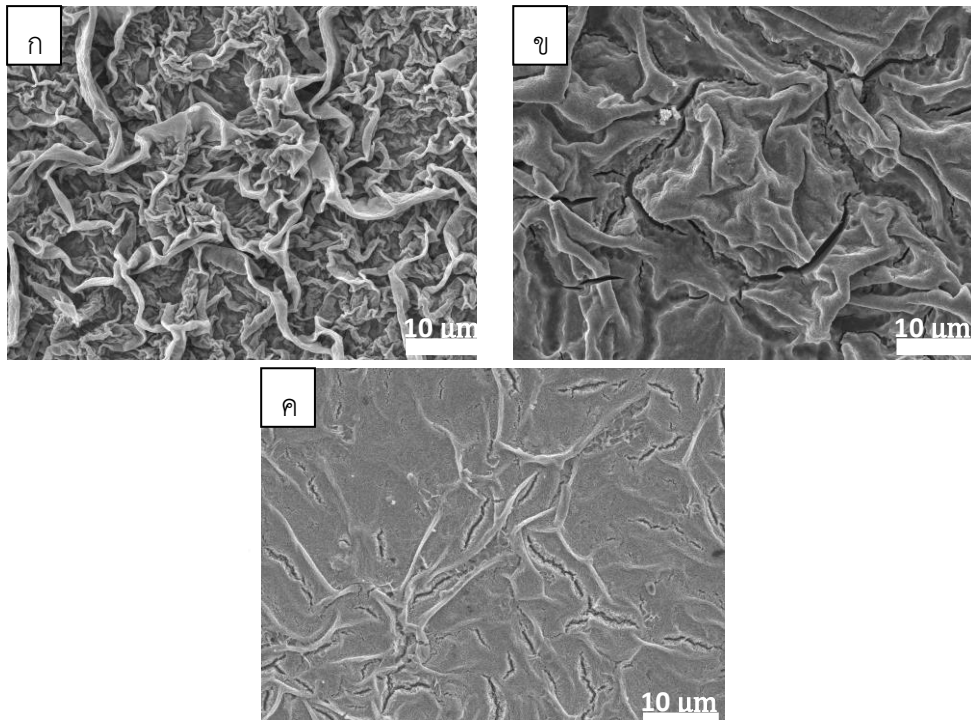
(NiNPs) ในชั้นฟิล์มของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณของอนุภาคนิกเกิลเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับซิงค์เท่ากับ 1, 3 และ 5

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ระบุองค์ประกอบธาตุและการกระจายตัวของ ZnO film, NiNCs/ZnO composite film และ NiNPs/ZnO composite film (Distribution)

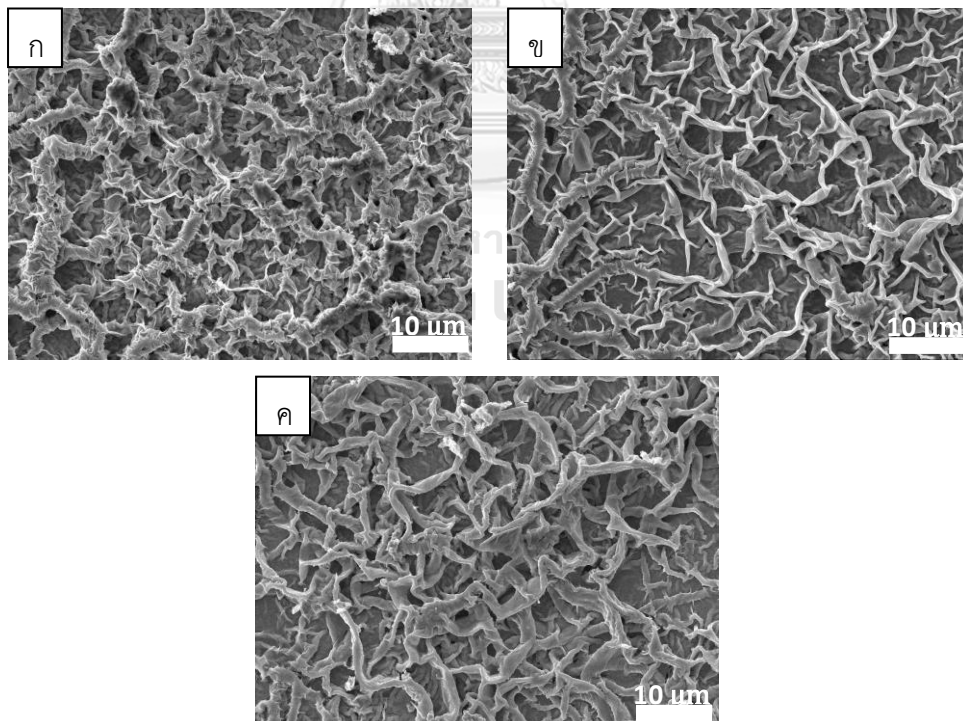
เมื่อพิจารณารูปที่ 20, 21 และ 22 ของ ZnO film, NiNPs/ZnO composite film มีปริมาณของ NiNPs เท่ากับ 1%, 3% และ 5% และ NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณของ NiNCs เท่ากับ 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ รูปที่ 20 พบว่าพื้นผิวของ ZnO film มีลักษณะเป็นเนินเขาคลายปมประสาท (Ganglia-like hills) หรือริ้วกระจายอยู่ทั่วฟิล์มทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่ พื้นผิวของ 1% NiNPs/ZnO composite film ดังรูป 21 (ก) มีลักษณะเป็นริ้วกระจายอยู่ทั่วฟิล์ม เมื่อเพิ่มปริมาณ NiNPs เป็น 3% และ 5% ดังรูป 21(ข) และ 21(ค) ตามลำดับ พบว่าริ้วบนฟิล์มนั้นลดลงเมื่อปริมาณ NiNPs เพิ่มขึ้น และมีรอยแตก (Crack) ปรากฏขึ้น ส่วน NiNCs/ZnO composite film ที่ 1% ดังรูป 22(ก) ลักษณะฟิล์มคล้ายกับ ZnO film แล้วเมื่อเพิ่มปริมาณ NiNCs เป็น 3% และ 5% ดังรูป 22(ข) และ 22(ค) ตามลำดับ พบว่าฟิล์มมีลักษณะที่ริ้วแตกแขนงลดลง จากการคอมโพสิตอนุภาคนาโนนิกเกิลในซิงค์ออกไซด์ทำให้ริ้วแตกแขนงลดลง ส่งผลให้ฟิล์มมีพื้นผิวที่เรียบขึ้น



รูปที่ 19 ภาพ SEM ของ ZnO film ที่กำลังขยาย (ก) 1,000 และ (ข) 2,000

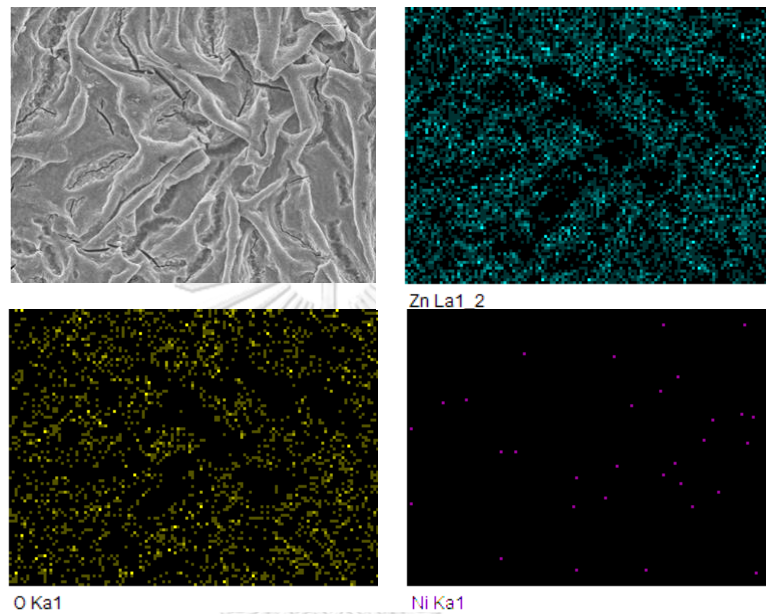


รูปที่ 20 ภาพ SEM ของ NiNPs/ZnO composite film ที่กำลังขยาย 2,000
 ที่ปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1% (ข) 3% และ (ค) 5%

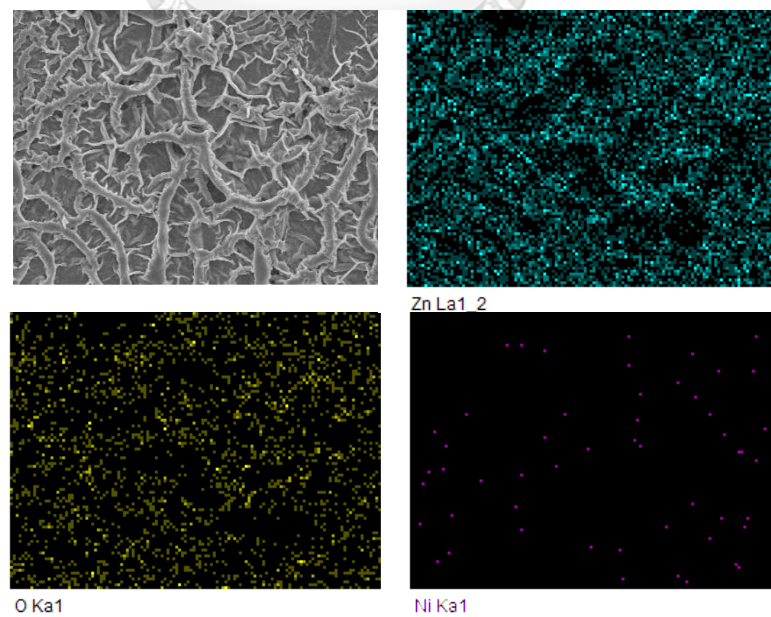


รูปที่ 21 ภาพ SEM ของ NiNCs/ZnO composite film ที่กำลังขยาย 2,000
 ที่ปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1% (ข) 3% และ (ค) 5%

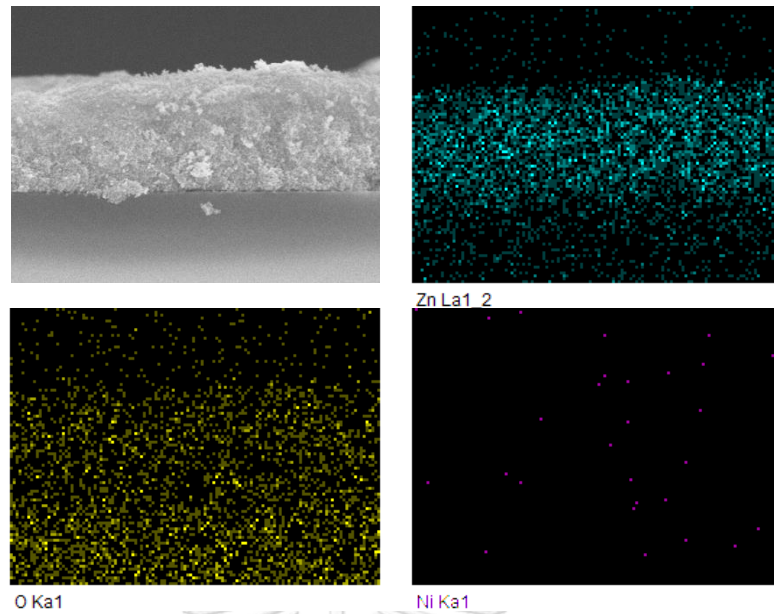
ในรูป SEM-EDS ที่ 23 และ 24 แสดงให้เห็นการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิลอยู่ทั่วฟิล์ม ทั้ง 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ยืนยันว่าอนุภาคนิกเกิลนั้นมีการกระจายตัวอยู่ทั่วฟิล์มและไม่เกาะกลุ่มกัน และสามารถยืนยันได้ว่านิกเกิลนั้นแทรกอยู่ในเนื้อฟิล์มซึ่งคือออกไซด์ ไม่ได้มีการรวมตัวกันหรือตกตะกอนจากภาพ SEM-EDS แบบตัดขวางในรูปที่ 25 และ 26 ทั้ง 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ตามลำดับ



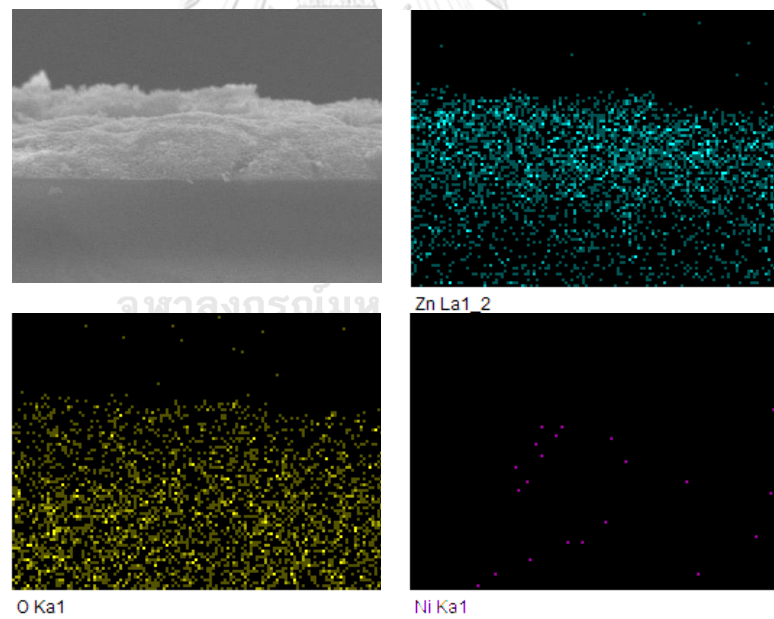
รูปที่ 22 ภาพ SEM-EDS ของ NiNPs/ZnO



รูปที่ 23 ภาพ SEM-EDS ของ NiNCs/ZnO



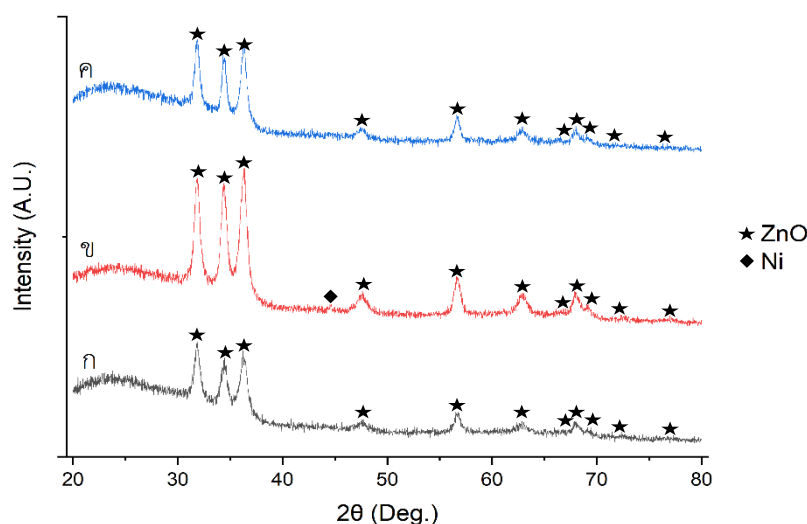
รูปที่ 24 ภาพ SEM-EDS แบบตัดขวาง (Cross-section) ของ NiNPs/ZnO



รูปที่ 25 ภาพ SEM-EDS แบบตัดขวาง (Cross-section) ของ NiNCs/ZnO

4.2.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO film, NiNPs/ZnO composite film และ NiNCs/ZnO composite film

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film โดยตรวจพบว่าโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์นั้นปรากฏที่พีค 31.74° (100), 34.40° (002) และ 36.22° (101) ซึ่งบ่งบอกว่ามีโครงสร้างเฮกซะโกนัล เวอร์ตไซต์ ดังรูปที่ 27(ก), 27(ข) และ 27(ค) ปรากฏพีคของซิงค์ออกไซด์และ 3% NiNPs/ZnO composite film พบว่ามีพีคนิกเกิลที่มีโครงสร้าง face-centered cubic ที่ 44.4° (111) ดังรูปที่ 27(ข) ซึ่งปรากฏเพียง 3.9% เนื่องจาก NiNPs ที่คอมโพสิตมีปริมาณน้อย ส่วน 3% NiNCs/ZnO composite film ไม่ปรากฏพีคของนิกเกิล อาจเกิดจาก NiNCs มีปริมาณน้อย การปรากฏพีคของนิกเกิลใน 3% NiNPs/ZnO composite film สามารถยืนยันได้ว่ามีอนุภาคนิกเกิลคอมโพสิตแทรกอยู่ในฟิล์มซิงค์ออกไซด์เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการของธาตุจากรูป SEM-EDS ที่กล่าวข้างต้น

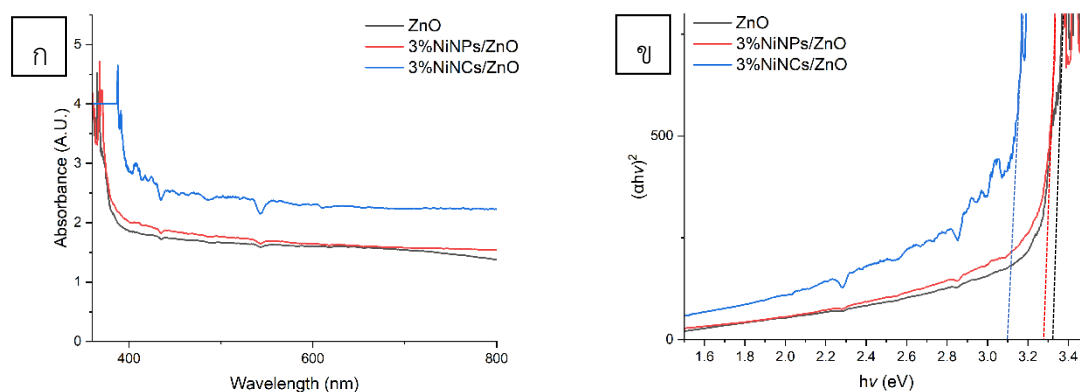


รูปที่ 26 โครงสร้างผลึกของ (ก) ZnO, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film

4.2.3 สมบัติการดูดกลืนแสงของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer พบว่า 3% NiNCs/ZnO composite film มีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 360 ถึง 800 นาโนเมตร สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ ZnO film และ 3% NiNPs/ZnO composite film โดยนำค่าการดูดกลืนแสงมาทำเป็นกราฟความสัมพันธ์แบบฟังก์ (Tauc plot method) และเมื่อตัดเส้นจะได้ค่า band gap ออกมาเท่ากับ 3.10, 3.28 และ 3.32 eV ของ 3% NiNCs/ZnO composite film, 3% NiNPs/ZnO composite

film และ ZnO film ตามลำดับ ดังรูป 28 ซึ่งอนุภาคนาโนนิกเกิลไม่ได้เปลี่ยนค่าช่องว่างพลังงานของซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากไม่มีปรากฏการณ์การเลื่อนทางแดง (Red-shift) และผลการดูดกลืนแสงในช่วงรังสีคลื่นสายตานั้นเป็นผลมาจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนนิกเกิล [6]



รูปที่ 27 แสดง (ก) ค่าการดูดกลืนแสง และ (ข) กราฟความสัมพันธ์แบบทังก์ของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film

4.4 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO film) และฟิล์มนิกเกิล/ซิงค์ออกไซด์คอมโพสิต (Ni/ZnO composite film)

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ ZnO film, 3% NiNCs/ZnO composite film และ 3% NiNPs/ZnO composite film ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟซีนอน และหลอดไฟฮาโลเจน สารละลายเมทิลีนบลูถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction or rate constant, k) และประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลู (Photodegradation efficiency)

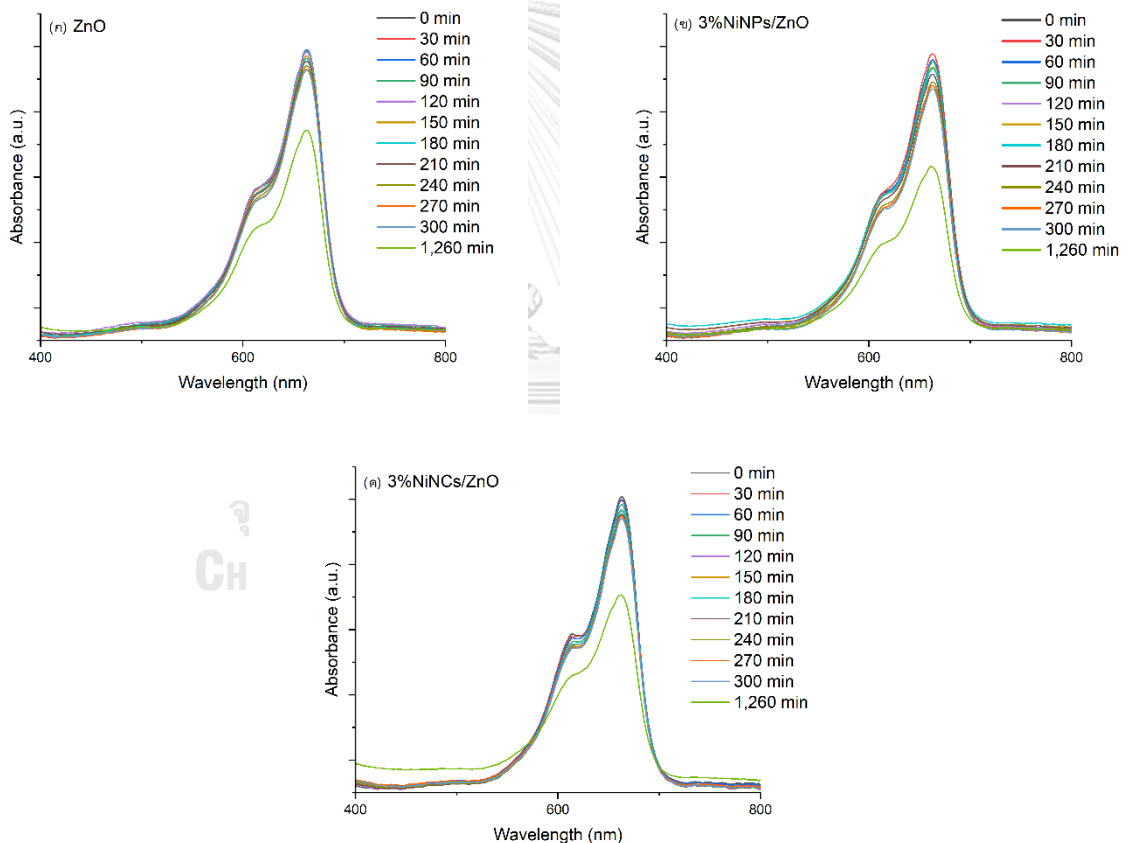
4.4.1 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซีนอน

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ ZnO film, 3% NiNCs/ZnO composite film และ 3% NiNPs/ZnO composite film ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟซีนอน 21 วัตต์ จำนวน 10 ดวง ที่ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต และรังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา สารละลายเมทิลีนบลูถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) ทุก 30 นาที เป็นเวลา 300 นาที และทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงอีกครั้งที่ 1,260 นาที หรือ 21 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction or rate constant, k) และประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลู (Photodegradation efficiency)

จากรูปที่ 29 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนที่ย่อยสลายโดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูนั้นลดลงตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นที่ทำการให้แหล่งกำเนิดแสงหลอดไฟซีนอน เป็นการยืนยันการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู โดยสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูได้ดังนี้

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ η คือประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู (%) C_0 คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและเก็บไว้ในที่มืด (ppm) และ C_t คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและฉายแสงเป็นเวลา t (นาที)



รูปที่ 28 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย (ก) ZnO film, (ข) NiNPs/ZnO composite film, (ค) NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอนเป็นเวลา 1,260 นาที

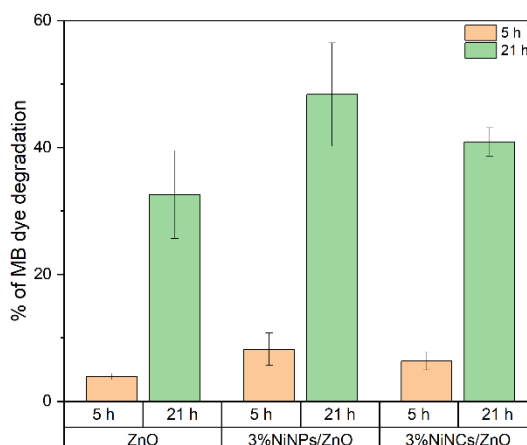
ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film, และ 3% NiNCs/ZnO composite film ที่ฉายแสงเป็นเวลา 5

และ 21 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 30 พบว่า 3% NiNPs/ZnO composite film มีประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูเฉลี่ยดังตารางที่ 5 ในภาคผนวก ข เป็น $48.36 \pm 8.14\%$ ที่เวลา 21 ชั่วโมง มากกว่า 48.43% เมื่อเทียบกับ ZnO film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ซึ่งมีประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูเท่ากับ $40.88 \pm 2.25\%$ ที่เวลา 21 ชั่วโมง มากกว่า 25.48% เมื่อเทียบกับ ZnO film

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film, และ 3% NiNCs/ZnO composite film ในการย่อยสลายเมทิลีนบลูสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟดังสมการที่ 2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์อันดับ 1 (First order kinetic model) ตามกฎของแลงเมียร์-ฮิงเชลวูด (Langmuir-Hinshelwood)

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -kt \quad (2)$$

เมื่อ k คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (นาที⁻¹; min⁻¹)



รูปที่ 29 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย (ก) ZnO film,

(ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film

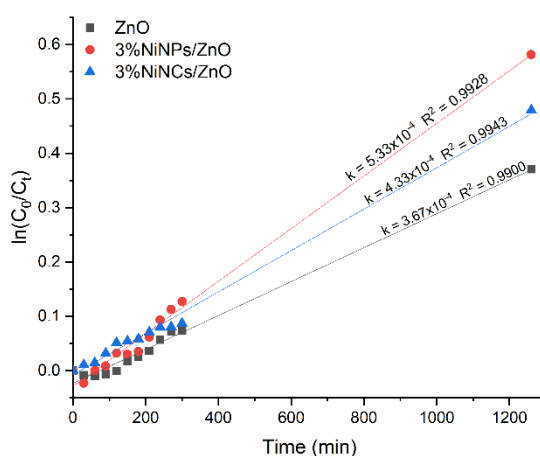
ภายใต้หลอดไฟซีนอนที่เวลา 5 และ 21 ชั่วโมง

ในรูปที่ 31 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายเมทิลีนบลูด้วยแสงดังตารางที่ 7 ในภาคผนวก ค โดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film มีค่าเฉลี่ย 3.67×10^{-4} , 5.33×10^{-4} และ 4.33×10^{-4} นาที⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูตั้งข้างต้น

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film พบว่าซิงค์ออกไซด์ฟิล์มที่คอมโพสิตท่อนุภาค निकเกิดทั้ง

NiNPs และ NiNCS ให้ประสิทธิภาพสูงกว่า ZnO film เนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่เกิดขึ้นเมื่อพลังงานภายนอกหรือแสงจากหลอดไฟซีนอนตกกระทบบนอนุภาคนาโนนิกเกิล ทำให้เกิดการกระเจิงแสง และสนามไฟฟ้าของอนุภาคนาโนนิกเกิลเป็นผลให้ซิงค์ออกไซด์ดูดกลืนแสงได้มากขึ้นในช่วงรังสีคลื่นสายตา ส่งผลต่อการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลบนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น รวมถึงซิงค์ออกไซด์สามารถรับอิเล็กตรอนร้อนที่ถ่ายโอนมาจากอนุภาคนาโนนิกเกิลได้ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 2.7

เมื่อเปรียบเทียบการย่อยสลายด้วย 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ปรากฏว่า 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพและอัตราการย่อยสลายมากกว่า 3% NiNCs/ZnO composite film เมื่อพิจารณาผลโครงสร้างและลักษณะพื้นผิวภายนอก รูปที่ 22(ข) พบว่ามีริ้วแตกแขนงกระจายอยู่ทั่วฟิล์ม 3% NiNCs/ZnO composite film ต่างกับ 3% NiNPs/ZnO composite film ที่มีริ้วแตกแขนงน้อยกว่าและมีการแพ็คตัวของฟิล์มดีกว่า ดังรูปที่ 21(ข) ส่งผลให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ดีกว่า การย่อยสลายสารละลายเมทิลีนบลูจึงเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ 3% NiNPs/ZnO composite film มีประสิทธิภาพและอัตราการย่อยสลายมากกว่า 3% NiNCs/ZnO composite film



รูปที่ 30 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอนเป็นเวลา 1,260 นาที

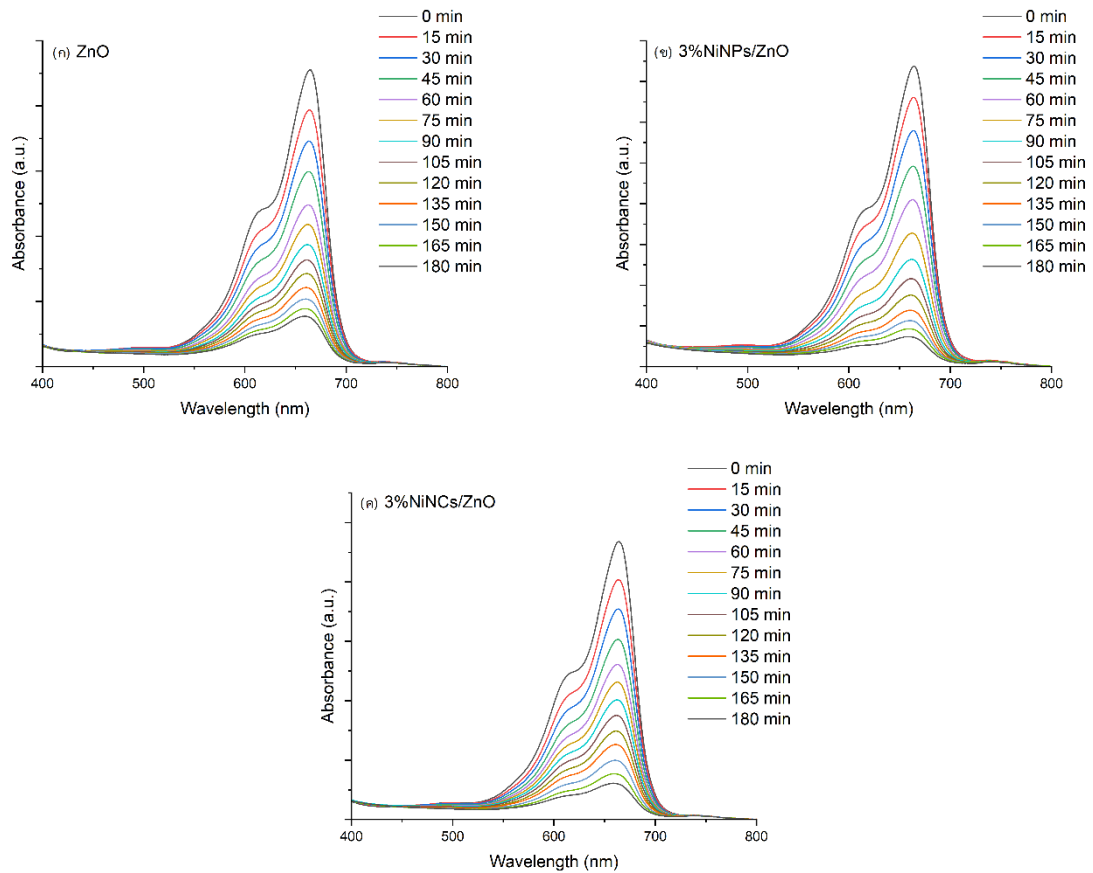
4.4.2 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ ZnO film, 3% NiNCs/ZnO composite film และ 3% NiNPs/ZnO composite film ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นฮาโลเจน 500 วัตต์ ที่ฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต และรังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา สารละลายเมทิลีนบลูถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV-Vis NIR spectroscopy) ทุก 15 นาที เป็นเวลา 180 นาที หรือ

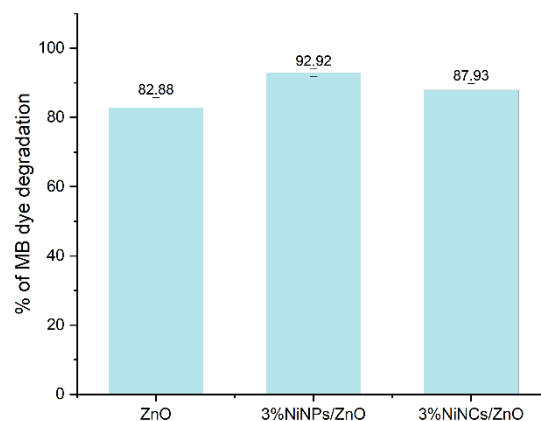
3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of reaction or rate constant, k) และประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลู (Photodegradation efficiency)

ค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ที่มีค่าลดลงตามระยะเวลาการย่อยสลายภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนที่เพิ่มขึ้นทุก 15 นาที จนเป็นเวลา 180 นาที ดังรูปที่ 32(ก), 32(ข) และ 32(ค) ตามลำดับ เมื่อนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูตั้งสมการที่ 1 เป็นค่าเฉลี่ย ดังตารางที่ 6 ในภาคผนวก ข ได้ค่าประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูเฉลี่ยเป็นเปอร์เซ็นต์เท่ากับ 82.88 ± 2.81 , 92.92 ± 1.08 และ 87.93 ± 1.86 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 33 โดย 3% NiNPs/ZnO composite film มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น 12% เมื่อเทียบกับ ZnO film และ 3% NiNCs/ZnO composite film มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเท่ากับ 6% เมื่อเทียบกับ ZnO film พบว่า 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูมากกว่า 3% NiNCs/ZnO composite film ถึง 2 เท่า

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดยใช้ ZnO film, 3% NiNCs/ZnO composite film และ 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ผลเช่นเดียวกับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟสีนอในหัวข้อ 4.4.1 เป็นการยืนยันว่าการคอมโพสิตอนุภาคนาโนนิกเกิลช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของซิงค์ออกไซด์ และลดการเกิดการรีคอมบิเนชันของอิเล็กตรอนและโฮลได้

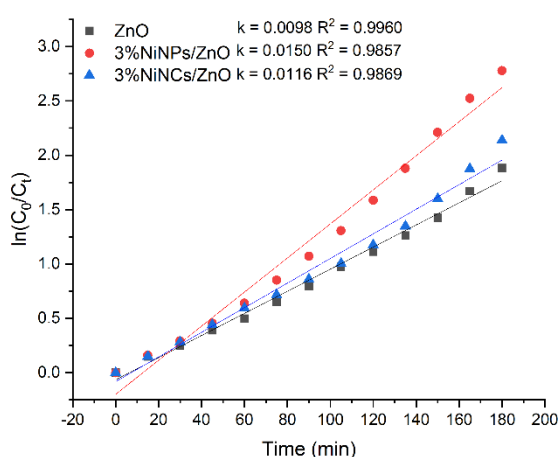


รูปที่ 31 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 32 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเฉลี่ยโดย (ก) ZnO film, (ข) 3% NiNPs/ZnO composite film และ (ค) 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

การคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู สามารถคำนวณได้ตั้งสมการที่ 2 จากนั้นนำมาหาค่าเฉลี่ย แสดงดังตารางที่ 8 ในภาคผนวก ค ซึ่งค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเฉลี่ยโดย ZnO film, NiNPs/ZnO composite film และ NiNCs/ZnO composite film มีค่าเท่ากับ 0.0098 ± 0.0008 , 0.0150 ± 0.0008 และ 0.0116 ± 0.0009 นาที⁻¹ ตามลำดับ ดังรูป 34 ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนดังข้างต้น



รูปที่ 33 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเฉลี่ยโดย (ก) ZnO film, (ข) NiNPs/ZnO composite film, (ค) NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

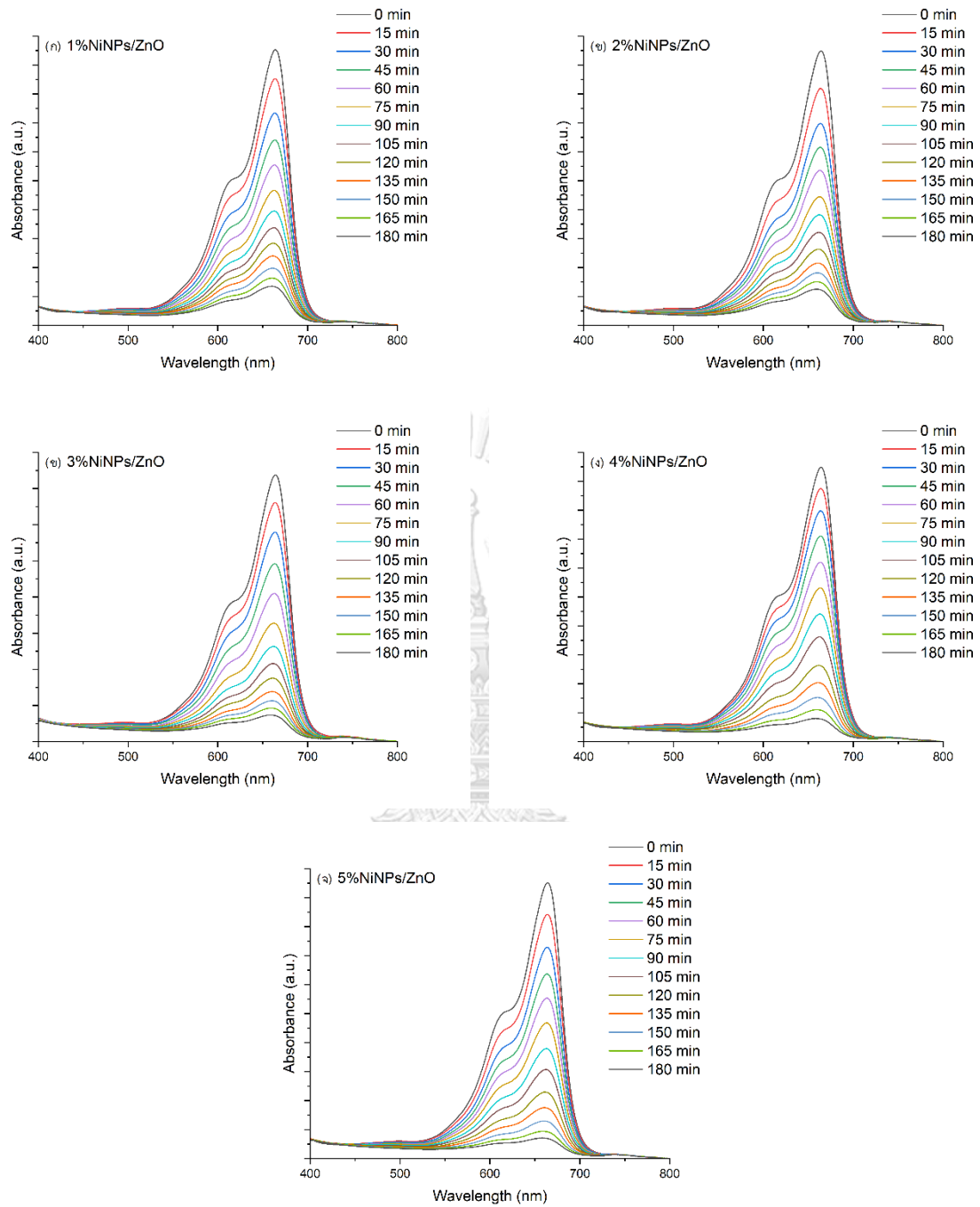
4.5 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNPs/ZnO composite film และ NiNCs/ZnO composite film ที่ความเข้มข้นของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก

4.5.1 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNPs/ZnO composite film ที่ความเข้มข้นของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก

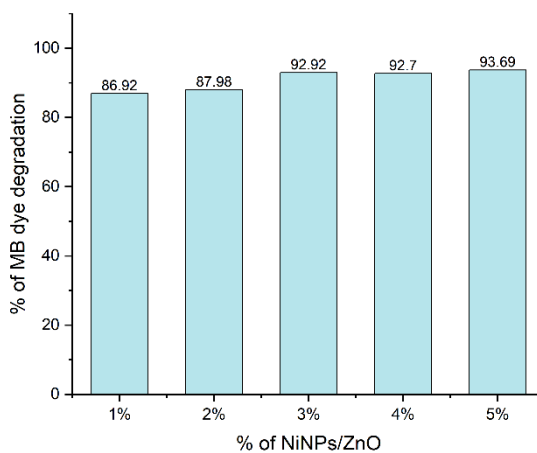
การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ 1%, 2%, 3% 4% และ 5% ของ NiNPs/ZnO composite film ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟฮาโลเจน 500 วัตต์ ที่ฉายรังสีอัลตราไวโอเลต และรังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา สารละลายเมทิลีนบลูถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง ทุก 15 นาที เป็นเวลา 180 นาที หรือ 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลู

จากรูปที่ 35(ก) - (จ) ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาการให้แหล่งกำเนิดแสงหลอดไฟฮาโลเจนเพิ่มขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง NiNPs/ZnO composite film ที่มีความปริมาณของนิกเกิลต่างกันเป็น 1%, 2%, 3% 4% และ 5% ตามลำดับ เมื่อคำนวณประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูตามสมการที่ 1 ได้เท่ากับ 86.92%, 87.98%, 92.92%, 92.70% และ 93.69% ตามลำดับดังรูปที่ 36 พบว่าเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้นจนถึง 3% ประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 4% และ 5% นั้นจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากนั้นเมื่อคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2 แสดงในรูปที่ 37 มีค่าเท่ากับ 0.0113, 0.0118, 0.0150, 0.0145 และ 0.0152 ตามลำดับ

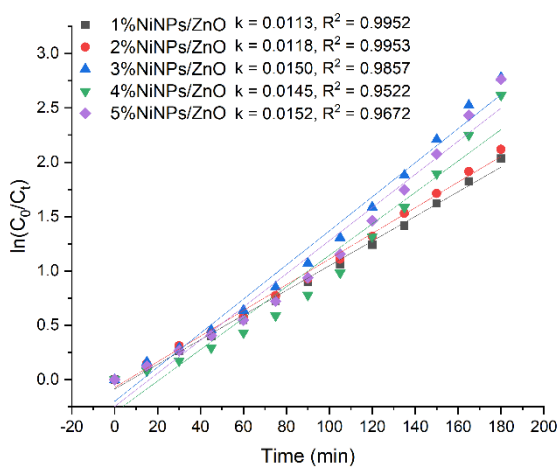




รูปที่ 34 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 35 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

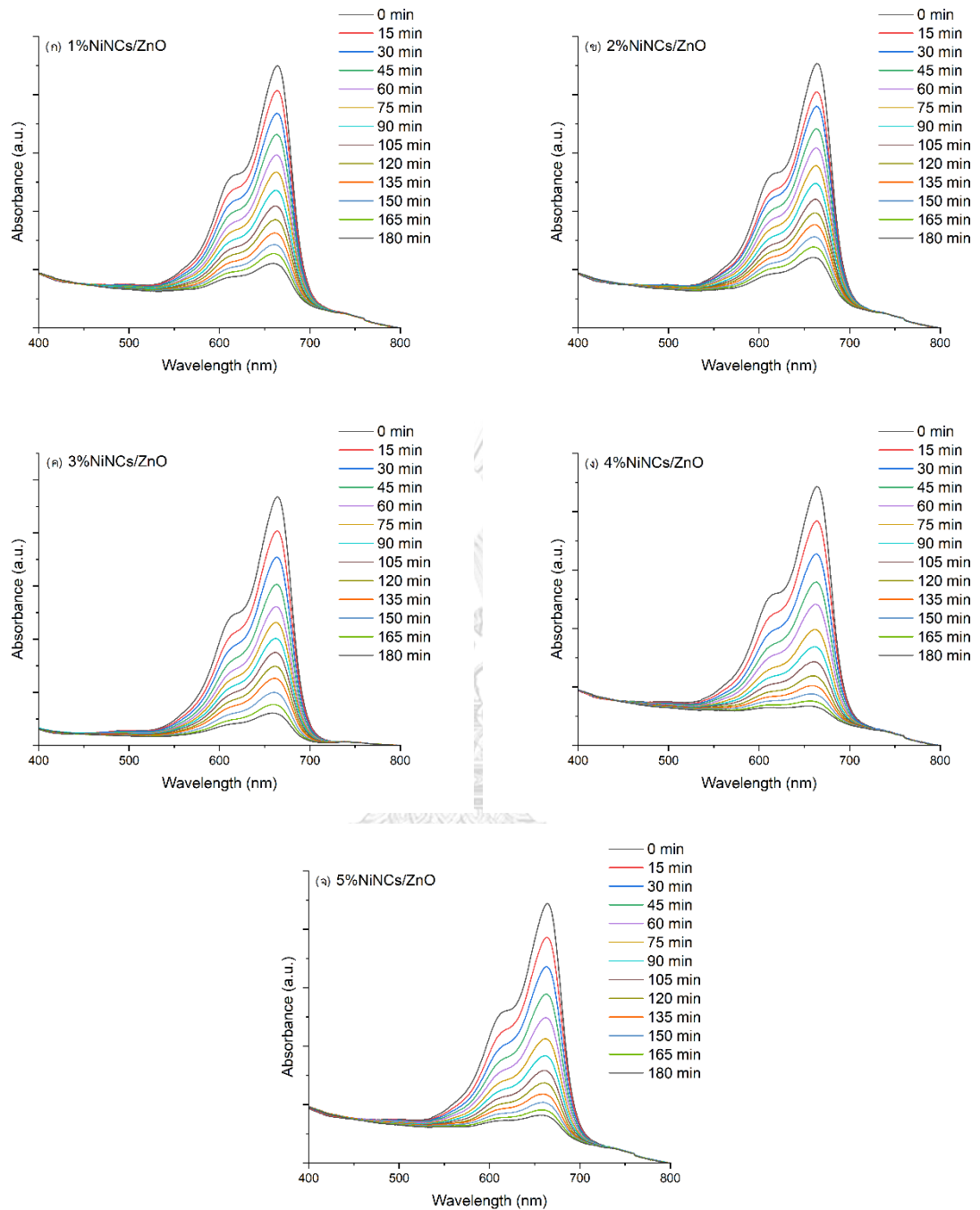


รูปที่ 36 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNPs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNPs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

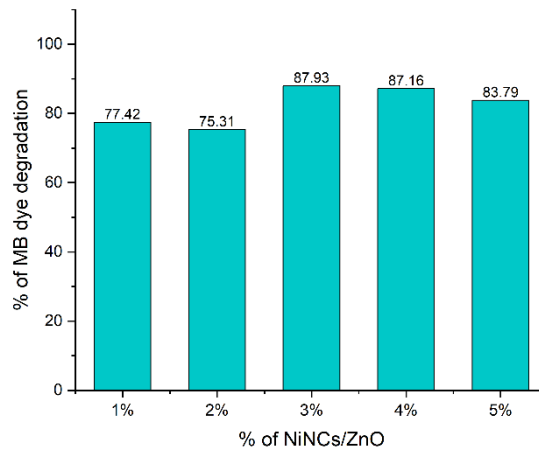
4.5.2 การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนโดย NiNCs/ZnO composite film ที่ความปริมาณของนิกเกิลคอมโพสิตเท่ากับ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก

การย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดยใช้ 1%, 2%, 3% 4% และ 5% ของ NiNCs/ZnO composite film ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงที่เป็นหลอดไฟฮาโลเจน 500 วัตต์ ที่ฉายรังสีอัลตราไวโอเลต และรังสีคลื่นแสงสว่างหรือคลื่นสายตา สารละลายเมทิลีนบลูถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดค่าการดูดกลืนแสง ทุก 15 นาที เป็นเวลา 180 นาที หรือ 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณนิกเกิลต่างกัน

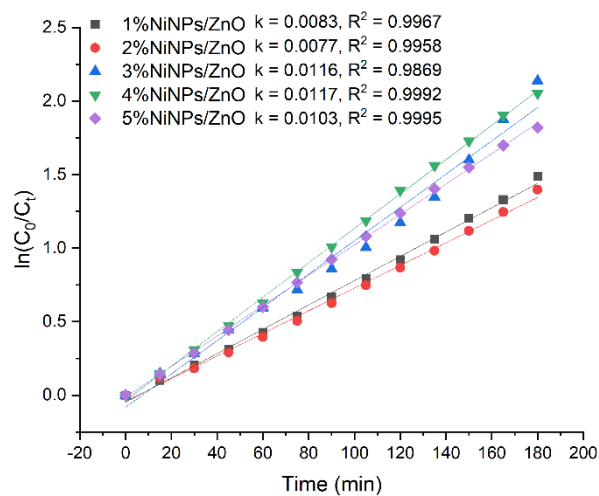
จากรูปที่ 38(ก) - (จ) ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูนั้น ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาการให้แหล่งกำเนิดแสงหลอดไฟฮาโลเจนเพิ่มขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง NiNPs/ZnO composite film ที่มีความปริมาณของนิกเกิลต่างกันเป็น 1%, 2%, 3% 4% และ 5% ตามลำดับ มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูโดย NiNPs/ZnO composite film เมื่อคำนวณประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูตามสมการที่ 1 ได้เท่ากับ 77.42%, 75.31%, 87.93%, 87.16% และ 83.79% ตามลำดับดังรูปที่ 39 พบว่าเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้นจนถึง 3% กับ 4% ประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 5% นั้นลดลงจากนั้นเมื่อคำนวณหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2 แสดงในรูปที่ 40 มีค่าเท่ากับ 0.0083, 0.0077, 0.0116, 0.0117 และ 0.0103 ตามลำดับ



รูปที่ 37 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของเมทิลีนบลูที่ย่อยสลายโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 38 แสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที



รูปที่ 39 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูโดย NiNCs/ZnO composite film ที่มีปริมาณ NiNCs เท่ากับ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 3%, (ง) 4% และ (จ) 5% ภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

บทที่ 5 สรุปผลและอภิปราย

5.1 สรุปผล

การคอมโพสิตอนุภาคนาโนนิกเกิลนั้นส่งผลต่อการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู เนื่องจากปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่เกิดขึ้นของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่เพิ่มโอกาสในการดูดกลืนแสง เพิ่มอัตราการเกิดอิเล็กตรอนและโฮลบนซิงค์ออกไซด์ และถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปยังซิงค์ออกไซด์ โดยที่ 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูมากกว่า 42.40% เมื่อเทียบกับ ZnO film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูมากกว่า 22.99% เมื่อเทียบกับ ZnO film ภายใต้หลอดไฟซินอน และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูเท่ากับ 0.0145 และ 0.0114 นาที⁻¹ ตามลำดับ รวมถึงการย่อยสลายภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน พบว่า 3% NiNPs/ZnO composite film ให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูมากกว่า 3% NiNCs/ZnO composite film ถึง 2 เท่า เมื่อทั้งสองเทียบกับ ZnO film โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูเท่ากับ 0.0150 ± 0.0008 และ 0.0116 ± 0.0009 นาที⁻¹ ตามลำดับ

ปริมาณอนุภาคนาโนนิกเกิลที่คอมโพสิตในฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ 1%, 2%, 3%, 4% และ 5% โดยน้ำหนัก สำหรับ NiNPs/ZnO composite film พบว่าเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการย่อยสลายของเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งที่ 3% เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด โดยเมื่อความเข้มข้นเพิ่มเป็น 4% และ 5% นั้นจะเริ่มคงที่และเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ส่วน NiNCs/ZnO composite film ที่ปริมาณเพิ่มขึ้นถึง 3% และ 4% แล้วประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูนั้นลดลงที่ 5% ดังนั้นที่ 4% จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ NiNCs/ZnO composite film

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้แนะนำให้เสนอการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงในรูปฟิล์ม ซึ่งสามารถนำไปศึกษาหรือประยุกต์ใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) และระบบแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ได้ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสงในรูปฟิล์มสามารถเคลื่อนที่ได้โดยเทคนิคสเปรย์ที่ไม่ซับซ้อน และราคาไม่สูง รวมถึงเป็นการลดขั้นตอนการกรองในระบบบำบัดน้ำเสียอีกด้วย

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก ตารางแสดงเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของอนุภาคนาโนนิกเกิล

วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (Diameter) ในหน่วยไมโครเมตร (Micrometer, μm) ของอนุภาคนาโนนิกเกิลจากภาพ SEM จำนวน 200 จุด และวัดความยาวของอนุภาคนาโนนิกเกิลจากภาพ SEM จำนวน 50 จุด รวมถึงค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) โดยใช้โปรแกรม ImageJ

ตารางที่ 2 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
1	0.258	18	0.266	35	0.226	52	0.327
2	0.214	19	0.213	36	0.177	53	0.254
3	0.313	20	0.266	37	0.250	54	0.281
4	0.269	21	0.307	38	0.204	55	0.257
5	0.221	22	0.239	39	0.210	56	0.257
6	0.257	23	0.286	40	0.199	57	0.179
7	0.151	24	0.264	41	0.188	58	0.183
8	0.276	25	0.199	42	0.277	59	0.281
9	0.177	26	0.284	43	0.224	60	0.337
10	0.376	27	0.231	44	0.195	61	0.297
11	0.317	28	0.269	45	0.252	62	0.183
12	0.178	29	0.350	46	0.248	63	0.266
13	0.248	30	0.320	47	0.330	64	0.275
14	0.302	31	0.177	48	0.302	65	0.297
15	0.198	32	0.238	49	0.221	66	0.351
16	0.238	33	0.226	50	0.238	67	0.196
17	0.258	34	0.294	51	0.310	68	0.286

ตารางที่ 2 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2 (ต่อ)

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
69	0.183	93	0.221	117	0.408	141	0.202
70	0.239	94	0.231	118	0.338	142	0.297
71	0.280	95	0.168	119	0.342	143	0.284
72	0.300	96	0.213	120	0.277	144	0.332
73	0.269	97	0.31	121	0.337	145	0.21
74	0.258	98	0.179	122	0.327	146	0.198
75	0.310	99	0.231	123	0.337	147	0.16
76	0.281	100	0.226	124	0.357	148	0.248
77	0.238	101	0.238	125	0.404	149	0.242
78	0.214	102	0.280	126	0.213	150	0.199
79	0.169	103	0.198	127	0.351	151	0.264
80	0.127	104	0.177	128	0.17	152	0.177
81	0.238	105	0.169	129	0.196	153	0.239
82	0.479	106	0.179	130	0.218	154	0.221
83	0.257	107	0.198	131	0.351	155	0.257
84	0.436	108	0.269	132	0.327	156	0.183
85	0.269	109	0.238	133	0.294	157	0.276
86	0.204	110	0.238	134	0.231	158	0.202
87	0.248	111	0.168	135	0.269	159	0.231
88	0.356	112	0.264	136	0.266	160	0.232
89	0.204	113	0.346	137	0.257	161	0.325
90	0.258	114	0.221	138	0.238	162	0.238
91	0.302	115	0.313	139	0.466	163	0.202
92	0.221	116	0.210	140	0.248	164	0.313

ตารางที่ 2 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2 (ต่อ)

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
165	0.264	174	0.294	183	0.204	192	0.298
166	0.140	175	0.258	184	0.221	193	0.302
167	0.226	176	0.281	185	0.232	194	0.163
168	0.115	177	0.238	186	0.239	195	0.207
169	0.183	178	0.266	187	0.276	196	0.202
170	0.213	179	0.266	188	0.284	197	0.266
171	0.257	180	0.239	189	0.169	198	0.169
172	0.346	181	0.266	190	0.198	199	0.294
173	0.269	182	0.195	191	0.238	200	0.309
Average		0.253		SD		0.060	

ตารางที่ 3 ตารางแสดงความยาว ค่าเฉลี่ยความยาวและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
1	3.031	11	1.782	21	1.650	31	1.264
2	3.035	12	2.931	22	3.027	32	3.734
3	2.117	13	1.100	23	1.645	33	2.827
4	1.928	14	2.165	24	0.942	34	2.402
5	1.964	15	2.076	25	0.762	35	2.438
6	1.645	16	1.833	26	1.483	36	1.411
7	1.406	17	2.440	27	1.994	37	1.081
8	1.960	18	1.549	28	1.093	38	1.050
9	1.908	19	1.434	29	1.771	39	2.590
10	1.913	20	1.505	30	2.267	40	0.993

ตารางที่ 3 ตารางแสดงความยาว ค่าเฉลี่ยความยาวและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโน
 นิกเกิลที่อัตราส่วนเชิงโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อนิกเกิลคลอไรด์ที่อัตราส่วน เท่ากับ 2 (ต่อ)

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
41	1.449	44	1.550	47	1.624	50	1.551
42	0.969	45	1.938	48	2.322	Average	1.840
43	1.177	46	1.629	49	1.667	SD	0.643

ตารางที่ 4 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบน
 มาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่สังเคราะห์ในอีกสภาวะหนึ่ง

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
1	0.376	18	0.258	35	0.133	52	0.179
2	0.309	19	0.246	36	0.227	53	0.195
3	0.379	20	0.347	37	0.207	54	0.232
4	0.217	21	0.285	38	0.138	55	0.276
5	0.116	22	0.249	39	0.229	56	0.135
6	0.142	23	0.193	40	0.215	57	0.210
7	0.160	24	0.239	41	0.111	58	0.246
8	0.229	25	0.183	42	0.148	59	0.265
9	0.164	26	0.152	43	0.080	60	0.181
10	0.322	27	0.273	44	0.1189	61	0.274
11	0.267	28	0.224	45	0.240	62	0.235
12	0.106	29	0.267	46	0.160	63	0.160
13	0.142	30	0.174	47	0.205	64	0.239
14	0.108	31	0.223	48	0.181	65	0.174
15	0.141	32	0.239	49	0.221	66	0.339
16	0.205	33	0.131	50	0.197	67	0.264
17	0.322	34	0.258	51	0.283	68	0.250

ตารางที่ 4 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่สังเคราะห์ในอีกสภาวะหนึ่ง

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
69	0.205	93	0.214	117	0.129	141	0.147
70	0.190	94	0.174	118	0.198	142	0.250
71	0.205	95	0.190	119	0.159	143	0.170
72	0.172	96	0.286	120	0.085	144	0.190
73	0.367	97	0.319	121	0.138	145	0.200
74	0.274	98	0.159	122	0.125	146	0.232
75	0.328	99	0.476	123	0.193	147	0.215
76	0.265	100	0.276	124	0.120	148	0.258
77	0.174	101	0.329	125	0.155	149	0.191
78	0.183	102	0.183	126	0.149	150	0.140
79	0.159	103	0.363	127	0.099	151	0.182
80	0.080	104	0.219	128	0.170	152	0.204
81	0.148	105	0.309	129	0.217	153	0.205
82	0.326	106	0.211	130	0.176	154	0.285
83	0.141	107	0.183	131	0.200	155	0.276
84	0.092	108	0.227	132	0.203	156	0.268
85	0.135	109	0.232	133	0.126	157	0.140
86	0.211	110	0.242	134	0.279	158	0.171
87	0.253	111	0.192	135	0.102	159	0.239
88	0.227	112	0.171	136	0.179	160	0.229
89	0.142	113	0.120	137	0.199	161	0.240
90	0.203	114	0.149	138	0.186	162	0.218
91	0.232	115	0.080	139	0.253	163	0.239
92	0.256	116	0.022	140	0.219	164	0.213

ตารางที่ 4 ตารางแสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอนุภาคนาโนนิกเกิลที่สังเคราะห์ในอีกสภาวะหนึ่ง

ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter	ตำแหน่ง	Diameter
165	0.261	174	0.183	183	0.190	192	0.222
166	0.277	175	0.222	184	0.160	193	0.267
167	0.325	176	0.318	185	0.205	194	0.236
168	0.233	177	0.191	186	0.169	195	0.255
169	0.162	178	0.269	187	0.305	196	0.191
170	0.167	179	0.162	188	0.222	197	0.247
171	0.129	180	0.186	189	0.187	198	0.192
172	0.263	181	0.259	190	0.177	199	0.190
173	0.120	182	0.223	191	0.215	200	0.159
Average		0.209		SD		0.066	

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข ตารางแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู โดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซีนอนเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และ 21 ชั่วโมง และภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

คำนวณหาประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู โดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film จากการทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง สำหรับหลอดไฟซีนอน และ 4 ครั้ง สำหรับหลอดไฟฮาโลเจน รวมถึงค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) โดยใช้โปรแกรม Excel

ตารางที่ 5 ตารางแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซีนอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	จำนวน	ประสิทธิภาพ (เปอร์เซ็นต์)	
		5 ชั่วโมง	21 ชั่วโมง
ZnO film	1	3.45	41.96
	2	3.66	30.36
	3	4.55	25.41
	Average	3.89	32.58
	SD	0.48	6.94
3%NiNPs/ZnO composite film	1	9.16	38.80
	2	10.77	58.69
	3	4.72	47.60
	Average	8.22	48.36
	SD	2.56	8.14
3%NiNCs/ZnO composite film	1	5.28	43.60
	2	5.44	40.95
	3	8.36	38.09
	Average	6.36	40.88
	SD	1.42	2.25

ตารางที่ 6 ตารางแสดงประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	จำนวน	ประสิทธิภาพ (เปอร์เซ็นต์)
ZnO film	1	84.41
	2	84.32
	3	78.02
	4	84.77
	Average	82.88
	SD	2.81
3%NiNPs/ZnO composite film	1	92.30
	2	93.80
	3	94.11
	4	91.48
	Average	92.92
	SD	1.08
3%NiNCs/ZnO composite film	1	86.81
	2	90.81
	3	85.89
	4	88.21
	Average	87.93
	SD	1.86

ภาคผนวก ค

ภาคผนวก ค ตารางแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู โดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film ภายใต้หลอดไฟซินอนเป็น 21 ชั่วโมง และภายใต้หลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 180 นาที

คำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู โดย ZnO film, 3% NiNPs/ZnO composite film และ 3% NiNCs/ZnO composite film จากการทดลองซ้ำทั้งหมด 3 ครั้ง สำหรับหลอดไฟซินอน และ 4 ครั้ง สำหรับหลอดไฟฮาโลเจน รวมถึงค่าเฉลี่ยอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) โดยใช้โปรแกรม Excel

ตารางที่ 7 ตารางแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟซินอน

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	จำนวน	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (นาที่ ⁻¹)
ZnO film	1	5.00×10^{-4}
	2	4.00×10^{-4}
	3	2.00×10^{-4}
	Average	3.67×10^{-4}
	SD	1.25×10^{-4}
3%NiNPs/ZnO composite film	1	4.00×10^{-4}
	2	7.00×10^{-4}
	3	5.00×10^{-4}
	Average	5.33×10^{-4}
	SD	1.25×10^{-4}
3%NiNCs/ZnO composite film	1	5.00×10^{-4}
	2	4.00×10^{-4}
	3	4.00×10^{-4}
	Average	4.33×10^{-4}
	SD	4.71×10^{-5}

ตารางที่ 8 ตารางแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลู ค่าเฉลี่ยอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายของเมทิลีนบลูภายใต้หลอดไฟฮาโลเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	จำนวน	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (นาที่ ⁻¹)
ZnO film	1	1.05×10^{-2}
	2	1.03×10^{-2}
	3	0.82×10^{-2}
	4	1.02×10^{-2}
	Average	1.05×10^{-2}
	SD	0.08×10^{-2}
3%NiNPs/ZnO composite film	1	1.41×10^{-2}
	2	1.57×10^{-2}
	3	1.40×10^{-2}
	4	1.60×10^{-2}
	Average	1.50×10^{-2}
	SD	0.08×10^{-2}
3%NiNCs/ZnO composite film	1	1.13×10^{-2}
	2	1.33×10^{-2}
	3	1.04×10^{-2}
	4	1.13×10^{-2}
	Average	1.16×10^{-2}
	SD	0.09×10^{-2}

บรรณานุกรม

1. Al-Tohamy, R., S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, and J. Sun, *A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022. 231: p. 113160.
2. Kudo, A. and Y. Miseki, *Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting*. *Chemical Society reviews*, 2009. 38: p. 253-78.
3. Ajmal, A., I. Majeed, R. Malik, and M. Nadeem, *ChemInform Abstract: Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO₂ Based Photocatalysts: A Comparative Overview*. *RSC Adv.*, 2014.
4. He, J., A. Kumar, M. Khan, and I.M.C. Lo, *Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions*. *Science of The Total Environment*, 2021. 758: p. 143953.
5. Lee, K.M., C.W. Lai, K.S. Ngai, and J.C. Juan, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*. *Water Research*, 2016. 88: p. 428-448.
6. Türkyılmaz, Ş.Ş., N. Güy, and M. Özacar, *Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017. 341: p. 39-50.
7. Katiyar, A., N. Kumar, P. Srivastava, R.K. Shukla, and A. Srivastava, *Structural and physical parameters of sol-gel spin coated ZnO thin films: Effect of sol concentration*. *Materials Today: Proceedings*, 2020. 29: p. 1098-1103.
8. Muangnapoh, T., P. Srimara, and P. Vas-Umnuay, *Template- and Magnetic Field-Free Chemical Reduction of Ni Nanochains for Ni-Al₂O₃ Cermet Films: Growth Control, Characterization, and Application*. *ACS omega*, 2020. 5: p. 24584-24591.

9. Ameta, R., M.S. Solanki, S. Benjamin, and S.C. Ameta, *Chapter 6 - Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S.C. Ameta and R. Ameta, Editors. 2018, Academic Press. p. 135-175.
10. Medhi, R., M. Marquez, and T. Lee, *Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications*. ACS Applied Nano Materials, 2020.
11. R, S., F. Gracia, and S. Arumainathan, *Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis*. 2017. p. 19-40.
12. Reyes-Coronado, D., G. Rodriguez Gattorno, M. Espinosa Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, and G. Oskam, *Phase-Pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile*. Nanotechnology, 2008. 19: p. 145605.
13. Du, P., L. Song, J. Xiong, and H. Cao, *Photocatalytic degradation of Rhodamine B using electrospun TiO₂ and ZnO nanofibers: A comparative study*. Journal of Materials Science, 2013. 48: p. 8386-8392.
14. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. Materials, 2014.
15. Roy, N. and S. Chakraborty, *ZnO as photocatalyst: An approach to waste water treatment*. Materials Today: Proceedings, 2021. 46: p. 6399-6403.
16. Xiaoliang, W., D. Shihua, P. Yong, X. Qin, and L. Yun, *Study of the Photocatalytic Activity of Na and Al-doped ZnO Powders*. Ferroelectrics, 2013. 455(1): p. 90-96.
17. Saleh, R. and N.F. Djaja, *Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. 130: p. 581-590.
18. Mohan, R., K. Krishnamoorthy, and S.-J. Kim, *Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods*. Solid State Communications, 2012. 152: p. 375-380.
19. Yi, S., J. Cui, S. Li, L. Zhang, D. Wang, and L. Yanhong, *Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties*. Applied Surface Science, 2014. 319: p. 230-236.
20. Gnanamozhi, P., V. Renganathan, S.-M. Chen, V. Pandiyan, M. Antony Arockiaraj, N.S. Alharbi, S. Kadaikunnan, J.M. Khaled, and K.F. Alanzi, *Influence of Nickel*

- concentration on the photocatalytic dye degradation (methylene blue and reactive red 120) and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2020. 46(11, Part A): p. 18322-18330.
21. Uma, H.B., S. Ananda, and M.B. Nandaprakash, *High efficient photocatalytic treatment of textile dye and antibacterial activity via electrochemically synthesized Ni-doped ZnO nano photocatalysts*. *Chemical Data Collections*, 2019. 24: p. 100301.
 22. Knight, M. and D. Curliss, *Composite Materials*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R.A. Meyers, Editor. 2003, Academic Press: New York. p. 455-468.
 23. Pérez-González, M., S. Tomás, M. Luna, M. Arvizu, and M. Tellez, *Optical, structural, and morphological properties of photocatalytic TiO₂-ZnO thin films synthesized by the sol-gel process*. *Thin Solid Films*, 2015.
 24. Mahesh, K.P.O. and D.-H. Kuo, *Synthesis of Ni nanoparticles decorated SiO₂/TiO₂ magnetic spheres for enhanced photocatalytic activity towards the degradation of azo dye*. *Applied Surface Science*, 2015. 357: p. 433-438.
 25. Baradaran, M. and F. E. Ghodsi, *Highly efficient visible photocatalytic degradation of MB organic dye by heteromorphous ZnO/AZO/ZnO nanocatalysts: effect of AZO thickness*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019.
 26. Ha, L.P.P., T.H.T. Vinh, N.T.B. Thuy, C.M. Thi, and P.V. Viet, *Visible-light-driven photocatalysis of anisotropic silver nanoparticles decorated on ZnO nanorods: Synthesis and characterizations*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. 9(2): p. 105103.
 27. Pawar, G.S., A. Elikkottil, B. Pesala, A.A. Tahir, and T.K. Mallick, *Plasmonic nickel nanoparticles decorated on to LaFeO₃ photocathode for enhanced solar hydrogen generation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(2): p. 578-586.
 28. Bokov, D., A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, and E. Kianfar, *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021. 2021: p. 5102014.

29. Znaidi, L., *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*. Materials Science and Engineering: B, 2010. 174(1): p. 18-30.
30. Yang, F., D.-W. Kang, and Y.-S. Kim, *Improved interface of ZnO/CH₃NH₃PbI₃ by a dynamic spin-coating process for efficient perovskite solar cells*. RSC Adv., 2017. 7: p. 19030-19038.
31. Hasnidawani, J.N., H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, and E.S. Ali, *Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method*. Procedia Chemistry, 2016. 19: p. 211-216.
32. Xia, Z. and W. Wen, *Synthesis of Nickel Nanowires with Tunable Characteristics*. Nanomaterials, 2016.
33. Liu, C., L. Guo, R. Wang, Y. Deng, H.-B. Xu, and S. Yang, *Magnetic nanochains of metal formed by assembly of small nanoparticles*. Chemical communications (Cambridge, England), 2005: p. 2726-7.
34. Townsend, J., R. Burtovyy, Y. Galabura, and I. Luzinov, *Flexible Chains of Ferromagnetic Nanoparticles*. ACS nano, 2014.
35. Wang, H., X. Kou, L. Zhang, and J. Li, *Size-controlled synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni nanoparticles*. Materials Research Bulletin, 2008. 43(12): p. 3529-3536.
36. Wu, Z.G., M. Munoz, and O. Montero, *The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction*. Advanced Powder Technology, 2010. 21(2): p. 165-168.
37. Sudha, D. and P. Sivakumar, *Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015. 97: p. 112-133.
38. Minelli, C., *Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers*. 2004.
39. Wang, X., G. Liu, R. Hu, M. Cao, S. Yan, Y. Bao, and B. Ren, *Chapter 1 - Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy*, in *Principles and Clinical Diagnostic Applications of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Y. Wang, Editor. 2022, Elsevier. p. 1-32.
40. Jain, P.K., X. Huang, I.H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed, *Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal*

- Nanoparticles and Their Applications to Biosystems*. Plasmonics, 2007. 2(3): p. 107-118.
41. Paul, K. and P. Giri, *Plasmonic Metal and Semiconductor Nanoparticle Decorated TiO₂-Based Photocatalysts for Solar Light Driven Photocatalysis*. 2017.
 42. Park, J.Y., S.M. Kim, H. Lee, and I.I. Nedrygailov, *Hot-Electron-Mediated Surface Chemistry: Toward Electronic Control of Catalytic Activity*. Accounts of Chemical Research, 2015. 48(8): p. 2475-2483.
 43. Manuel, A.P. and K. Shankar, *Hot Electrons in TiO₂-Noble Metal Nano-Heterojunctions: Fundamental Science and Applications in Photocatalysis*. Nanomaterials, 2021.
 44. Mohammadzadeh, A., S.K. Naghib Zadeh, M.H. Saidi, and M. Sharifzadeh, *Chapter 3 - Mechanical engineering of solid oxide fuel cell systems: geometric design, mechanical configuration, and thermal analysis*, in *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*, M. Sharifzadeh, Editor. 2020, Academic Press. p. 85-130.
 45. Vuoristo, P., *4.10 - Thermal Spray Coating Processes*, in *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, G.F. Batalha, C.J. Van Tyne, and B. Yilbas, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 229-276.
 46. Owens, G.J., R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, and J.C. Knowles, *Sol-gel based materials for biomedical applications*. Progress in Materials Science, 2016. 77: p. 1-79.
 47. Yilbas, B.S., A. Al-Sharafi, and H. Ali, *Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning*, in *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, B.S. Yilbas, A. Al-Sharafi, and H. Ali, Editors. 2019, Elsevier. p. 45-98.
 48. Yang, C.-C., R.-a. Doong, K.-F. Chen, G.-S. Chen, and Y.P. Tsai, *The photocatalytic degradation of methylene blue by green semiconductor films that is induced by irradiation by a light emitting diode and visible light*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2017.

49. Condon, S., I. Álvarez, and E. Gayán, *NON-THERMAL PROCESSING / Pulsed UV Light*, in *Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition)*, C.A. Batt and M.L. Tortorello, Editors. 2014, Academic Press: Oxford. p. 974-981.
50. Rai, R., A. George, S. Muthukumar, K. Varma, R. Philip, and M. Molli, *Investigation of nonlinear optical and photocatalytic properties of sol-gel derived KBiFe₂O₅*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. 30: p. 3.
51. *Section 10 - Solar*, in *Handbook of Energy*, C.J. Cleveland and C. Morris, Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 405-450.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	จิรวรรณ ศรีใส
วัน เดือน ปี เกิด	20 สิงหาคม 2639
สถานที่เกิด	นนทบุรี
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 66/300 หมู่ 5 ซอย 8 ตำบลบางเตย อำเภอสามโคก จังหวัด ปทุมธานี 12160



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY