



บทความวิจัย (Research Article)

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีสำหรับ
การประยุกต์เชิงโฟโตคะตะไลซิส

Synthesis of Al-doped ZnO using chemical precipitation for photocatalysis application

สุชีวัน กรอบทอง¹ ศุภเดช สุจินพรัหม¹ ศศิมลล ม่วงศรีจันทร์¹ สุทธิพนธ์ วงศ์ฤกษ์ดี^{1,*}

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและวัสดุศาสตร์ คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน อำเภอกำแพงแสน
จังหวัดนครปฐม 73140

Sucheevan Krobthong¹ Supphadate Sujinnapram¹ Sasimonton Moungsrijun¹ Sutthipoj Wongrerkdee^{1,*}

¹Department of Physical and Material Sciences, Faculty of Liberal Arts and Science, Kasetsart University Kamphaeng Saen Campus,
Kamphaeng Saen, Nakhon Pathom, 73140

*Corresponding author: sutthipoj.s@ku.ac.th

Received: 20/01/2024; Revised: 12/02/2024; Accepted: 13/02/2024

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม โดยใช้กระบวนการตกตะกอนทางเคมี และนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเพื่อสลายเมทิลออเรนจ์ จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะพบว่า ซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมมีหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวคล้ายกัน อย่างไรก็ตามพื้นฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมมีขนาดเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์เป็นเพราะไอออนซิงค์ที่มีรัศมีขนาดใหญ่ถูกแทนที่ด้วยไอออนอะลูมิเนียมที่มีรัศมีไอออนที่เล็กในเมทริกซ์ซิงค์ออกไซด์ ทำให้โครงสร้างซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้ส่งผลให้พื้นที่ผิวต่อปริมาตรของซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น และสนับสนุนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นในกระบวนการสลายเมทิลออเรนจ์ โดยประสิทธิภาพในการสลายเมทิลออเรนจ์ด้วยซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับซิงค์ออกไซด์

คำสำคัญ: ซิงค์ออกไซด์; อะลูมิเนียม; โฟโตคะตะไลซิส; เมทิลออเรนจ์

Abstract

This work presents the synthesis of ZnO and ZnO:Al using the precipitation for photocatalysis of methyl orange. The characterization revealed that ZnO and ZnO:Al exhibit similar surface functional groups. However, morphology and crystalline analyses indicate that ZnO:Al has a smaller size than ZnO. This is caused by the substitution of larger-radius Zn^{2+} ions with smaller-radius Al^{3+} ions into the ZnO matrix. Consequently, the smaller size of ZnO:Al increased the surface area per volume, which facilitated



the reaction rate in the photocatalytic process of methyl orange. The degradation efficiency of methyl orange using ZnO:Al was significantly higher than that of ZnO.

Keywords: ZnO; Aluminum; Photocatalysis; Methyl orange

บทนำ

น้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการดำเนินชีวิตของมนุษย์แต่การพัฒนาทางเศรษฐกิจและเทคโนโลยีสมัยใหม่กลับทำให้เกิดมลพิษทางน้ำเพิ่มขึ้น การบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการลดมลพิษในน้ำ เนื่องจากกระบวนการนี้ดำเนินการได้อย่างง่าย ราคาถูก และใช้วัสดุโฟโตคะตะไลสต์ (Photocatalyst) ที่มีความหลากหลาย กระบวนการบำบัดน้ำเสียด้วยโฟโตคะตะไลซิสเกิดขึ้นเมื่อวัสดุโฟโตคะตะไลสต์เกิดการดูดกลืนแสงและสร้างคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pair) ขึ้นที่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band: CB) และแถบวาเลนซ์ (Valence band: VB) ตามลำดับ คู่อิเล็กตรอน-โฮลจะถ่ายโอนไปยังพื้นผิวของวัสดุโฟโตคะตะไลสต์และทำปฏิกิริยากับสารละลายที่อยู่รอบ ๆ กระทั่งสลายโมเลกุลของสารมลพิษที่อยู่ในน้ำ (Wang et al., 2023; Li and Wang, 2024)

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่มีสมบัติเหมาะแก่การนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะไลสต์ได้ (Biswal et al., 2023; Nagarajaiah et al., 2023; Ramasubramanian et al., 2023) อีกทั้งยังสามารถเตรียมโครงสร้างในระดับนาโน (Nanostructures) ได้ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ที่หลากหลาย เช่น การสันดาป (Combustion) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และการตกตะกอนทางเคมี (Chemical precipitation) เป็นต้น (Krobthong et al., 2023) รวมทั้งยังสามารถปรับปรุงโครงสร้างให้มีขนาดเล็กลงได้อย่างง่ายด้วยการเติมสารเจือที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็ก ซึ่งการปรับปรุงในลักษณะนี้จะสามารถเพิ่มอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface-to-volume: $\frac{S}{V}$) ของอนุภาคนาโนได้ เมื่อพิจารณาอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง d จะมีพื้นที่ผิว (Surface: S) เป็น $S = \pi d^2$ และมีปริมาตร (Volume: V) เป็น $V = \frac{\pi d^3}{6}$ เพราะฉะนั้นจะได้อัตราส่วน $\frac{S}{V} = \frac{6}{d}$ ซึ่งพบว่าอัตราส่วน $\frac{S}{V}$ แปรผกผันกับขนาดของอนุภาค ดังนั้นการปรับปรุงขนาดอนุภาคให้เล็กลงจึงส่งผลให้พื้นที่ผิวต่อปริมาตรของอนุภาคเพิ่มขึ้น

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม (ZnO:Al) ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี และนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสเพื่อสลายโมเลกุลเมทิลออเรนจ์ โดยจากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าไอออนอะลูมิเนียม (Al^{3+}) มีรัศมีไอออนเป็น 0.53 อังสตรอม (Angstrom) ซึ่งเล็กกว่าไอออนซิงค์ (Zn^{2+}) ที่มีรัศมีไอออนเป็น 0.74 อังสตรอม (Krobthong et al., 2022) ดังนั้นการเจืออะลูมิเนียมในโครงสร้างซิงค์ออกไซด์จึงมีความเป็นไปได้ที่จะลดขนาดอนุภาคได้ ซึ่งจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะไลสต์ที่มีประสิทธิภาพได้

อุปกรณ์และวิธีการ

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

เตรียมสารละลายซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, มวลโมเลกุล (Mw) 297.47 g/mol) ด้วยความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ (Molar) ในน้ำปราศจากไอออน (De-ionized water: DI) ปริมาตร 200 มิลลิลิตร จากนั้นกวนให้ละลาย



ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในขณะเดียวกันทำการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO_3 , Mw 84.01 g/mol) ด้วยเงื่อนไขเดียวกัน เมื่อเตรียมสารละลายทั้งสองข้างต้นเรียบร้อยแล้วจึงปรับอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำสารละลายซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตหยดลงในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส และกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาแล้วจึงปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นนำไปกรองด้วยกระดาษกรอง 1 คืบ และนำตะกอนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อด้วยการบด 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ก่อนนำมาบดอีกครั้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนได้ผงซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ละเอียดและเก็บบรรจุในขวดสีชา

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยอะลูมิเนียม (ZnO:Al)

สำหรับเงื่อนไขการเจือด้วยอะลูมิเนียมจะเตรียมซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตและเจือด้วยอะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต ($\text{AlN}_3\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Mw 375.13 g/mol) ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 3% และ 5% ในน้ำปราศจากไอออนและทำการตกตะกอนด้วยเงื่อนไขเดียวกันกับการสังเคราะห์ ZnO โดยเรียกชื่อตัวอย่างเป็น $\text{ZnO:Al}(1\%)$, $\text{ZnO:Al}(3\%)$ และ $\text{ZnO:Al}(5\%)$ สำหรับตัวอย่างที่เจือด้วยอะลูมิเนียม 1%, 3%, และ 5% ตามลำดับ

ตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ ZnO และ ZnO:Al ประกอบด้วย (1) ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR), (2) ศึกษาสัณฐานวิทยาของพื้นผิว ZnO และ ZnO:Al ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM), (3) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคสเปกโทรเมตรีรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS) และ (4) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry: XRD) เพื่อตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนและคำนวณค่าพารามิเตอร์เชิงผลึก (Crystalline parameter)

โฟโตคะตะไลซิส

เตรียมสารละลายเมทิลออเรนจ์โดยละลายเมทิลออเรนจ์ลงในบีกเกอร์บรรจุน้ำปราศจากไอออนที่ความเข้มข้นตั้งต้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร โดยหุ้มบีกเกอร์ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์เพื่อให้การละลายเกิดในที่มืด จากนั้นกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที นำ ZnO หรือ ZnO:Al มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ โดยนำ ZnO หรือ ZnO:Al ปริมาณ 100 มิลลิกรัม เติลงในบีกเกอร์ที่บรรจุสารละลายเมทิลออเรนจ์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร พร้อมกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 10 นาที และดูดสารละลายบางส่วนออกมาวัดการดูดกลืนแสงตั้งต้นกำหนดเป็น A_0 จากนั้นเริ่มกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเลตความเข้ม 1.6 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ไปยังสารละลายเมทิลออเรนจ์ที่มี ZnO หรือ ZnO:Al เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างสารละลายเมทิลออเรนจ์ที่ผ่านการสลายโฟโตคะตะไลซิสไปวัดการดูดกลืนแสงกำหนดเป็น A เพื่อคำนวณประสิทธิภาพการสลาย (Degradation efficiency)

ผลการวิจัย

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันพื้นผิว

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR) ดังแสดงใน Figure 1 พบพีกการสั่นหลัก 3 ช่วงที่ตำแหน่งเลขคลื่น (Wavenumber) 490 cm^{-1} , $900\text{--}837\text{ cm}^{-1}$ และ $1545\text{--}1354\text{ cm}^{-1}$ โดยการสั่น ณ ตำแหน่ง 490 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของ Zn–O ส่วนการสั่น ณ ตำแหน่ง $900\text{--}837\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของ Zn(OH)_2 และการสั่น ณ ตำแหน่ง $1545\text{--}1354\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของหมู่ OH (Nagaraju et al., 2017; Moungsrijun and Wongrerkdee, 2022)

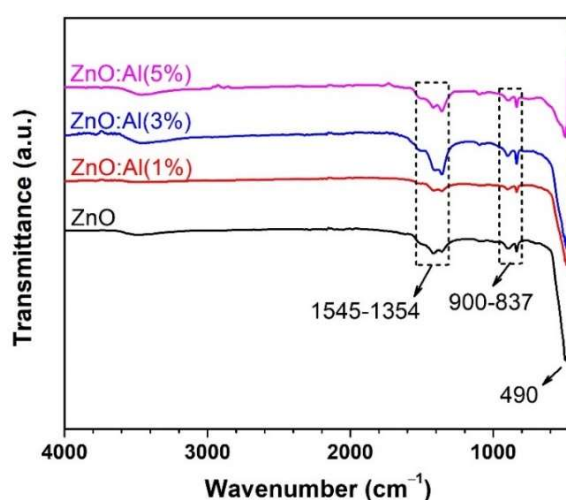


Figure 1: FTIR spectra of ZnO, ZnO:Al(1%), ZnO:Al(3%), and ZnO:Al(5%).

สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมี

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมในอัตราส่วน 1%, 3%, และ 5% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ดังแสดงใน Figure 2 พบว่าพื้นผิวมีลักษณะขรุขระประกอบด้วยกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กคล้ายกันทุกตัวอย่าง โดย ZnO มีโครงสร้างทางจุลภาคที่มีรูปร่างแบบอนุภาคกึ่งทรงกลม (Quasi-spherical particle) และเมื่อเจือด้วยอะลูมิเนียม (กลุ่มตัวอย่าง ZnO:Al) พบว่ากลุ่มอนุภาคมีขนาดเล็กลง และเมื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของซิงค์ (Zn) ออกซิเจน (O) และอะลูมิเนียม (Al) ด้วยเทคนิคสเปกโตรเมตรีรังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) ดังแสดงใน Table 1 พบว่าปริมาณของอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ อย่างไรก็ตามปริมาณอะลูมิเนียมที่ตรวจพบมีน้อยกว่าปริมาณที่ตั้งต้นในขั้นตอนการตกตะกอน เนื่องจากไอออนบางส่วนไม่ตกตะกอนอย่างสมบูรณ์และสูญเสียไปพร้อมกับน้ำในระหว่างการกรองตะกอน

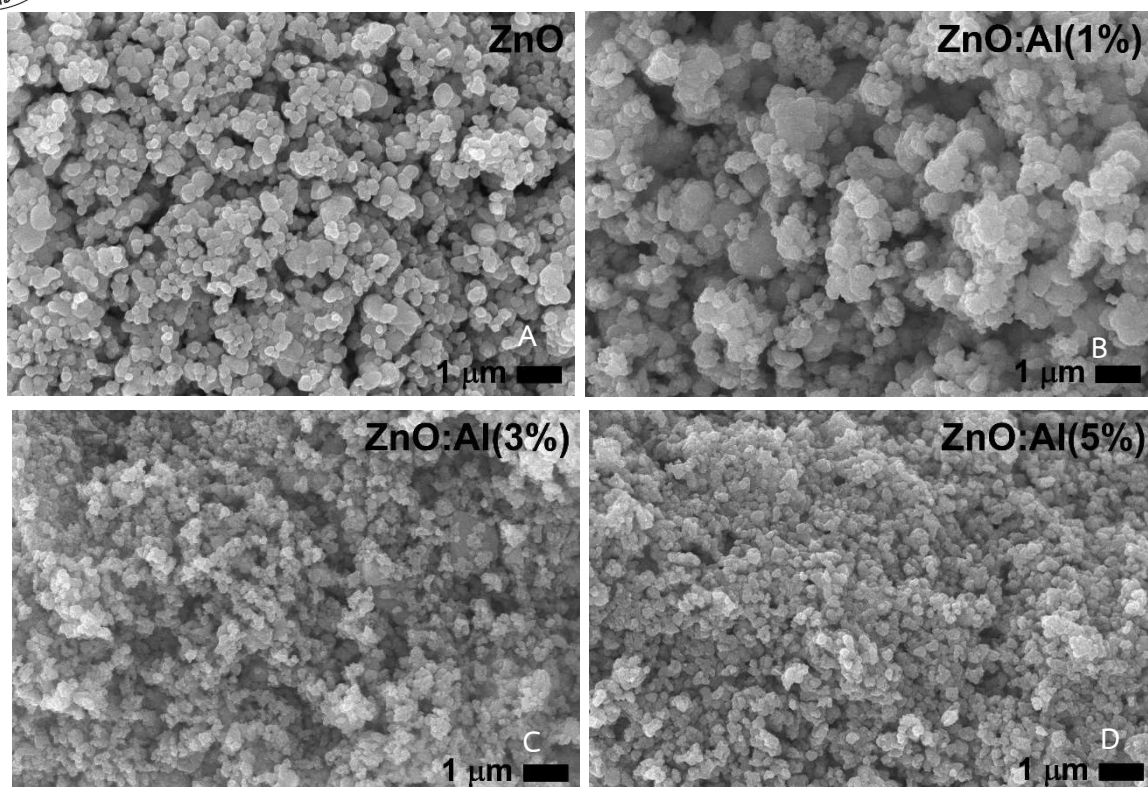


Figure 2: SEM images of (A) ZnO, (B) ZnO:Al(1%), (C) ZnO:Al(3%), and (D) ZnO:Al(5%).

Table 1: Chemical composition of ZnO and ZnO:Al samples analyzed by EDS

Sample	Zn (%)	O (%)	Al (%)
ZnO	46.14	53.86	-
ZnO:Al (1%)	39.69	59.67	0.64
ZnO:Al (3%)	39.78	58.72	1.51
ZnO:Al (5%)	54.02	43.19	2.79

สมบัติโครงสร้างผลึก

กราฟการตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวอย่าง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยอะลูมิเนียมในอัตราส่วน 1%, 3%, และ 5% ดังแสดงใน Figure 3 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะคล้ายกัน โดยพบระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103) และ (122) ณ ตำแหน่งมุม 2θ เป็น 31.8° , 34.4° , 36.3° , 47.5° , 56.7° , 62.9° และ 67.9° ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ (Hexagonal wurtzite) ของ ZnO ของพิกิตมาตรฐาน (JCPDS No. 36-1451) (Yudasari et al., 2021; Chiu et al., 2022)

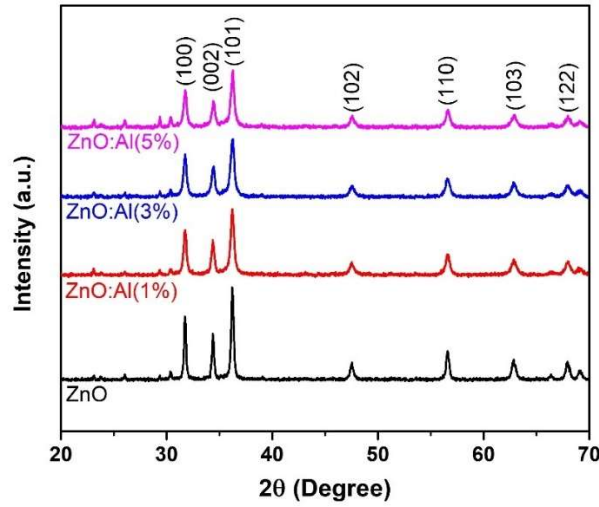


Figure 3: XRD patterns of ZnO, ZnO:Al(1%), ZnO:Al(3%), and ZnO:Al(5%).

คำนวณค่าพารามิเตอร์เชิงผลึก (Crystalline parameter) พื้นฐานประกอบด้วยค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant: a และ c) ระยะห่างแลตทิซ (Lattice spacing: d) และขนาดผลึก (Crystallite size: D) ด้วยสมการ (1)-(4) (Krobthong, et al., 2022)

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (1)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2)$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ (1.5406 อังสตรอม) θ คือมุมเลี้ยวเบน n คือลำดับการแทรกสอด (ใช้เป็น 1) k คือค่าคงที่ (0.89) และ β คือความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่ง (Full-width half-maximum: FWHM) โดยการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ a และระยะห่างระหว่างแลตทิซ $d_{(100)}$ จะคำนวณจากระนาบ (100) ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซ c และระยะห่างระหว่างแลตทิซ $d_{(002)}$ คำนวณจากระนาบ (002) ส่วนขนาดผลึกจะคำนวณจากระนาบ (100), (002) และ (101) ได้ผลการคำนวณแสดงใน Table 2 เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ต่าง ๆ กับสัดส่วนการเจืออะลูมิเนียม แสดงดัง Figure 4 พบว่าค่าคงที่แลตทิซ ระยะห่างระหว่างแลตทิซ และขนาดผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อเจือด้วยอะลูมิเนียม ซึ่งเป็นผลมาจากไอออนอะลูมิเนียม (Al^{3+}) ที่มีรัศมีขนาดเล็ก (ประมาณ 0.53 อังสตรอม) เข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออนของสังกะสี (Zn^{2+}) ที่มีรัศมีขนาดใหญ่กว่า (ประมาณ 0.74 อังสตรอม) การแทนที่ตำแหน่ง Zn^{2+} ในโครงสร้างหลักของ ZnO ด้วย Al^{3+} จึงเป็นผลให้โครงสร้างของกลุ่มตัวอย่าง ZnO:Al มีขนาดเล็กลง

Table 2: Crystalline structure analysis of ZnO and ZnO:Al samples

Sample	a (Å)	c (Å)	d ₍₁₀₀₎ (Å)	d ₍₀₀₂₎ (Å)	D (nm)
ZnO	3.2519	5.2107	2.81626	2.60535	35.92 ± 3.03
ZnO:Al (1%)	3.2518	5.2108	2.81616	2.60542	25.21 ± 2.39
ZnO:Al (3%)	3.2521	5.2071	2.81643	2.60357	23.01 ± 2.03
ZnO:Al (5%)	3.2505	5.2040	2.81499	2.60201	23.99 ± 1.58

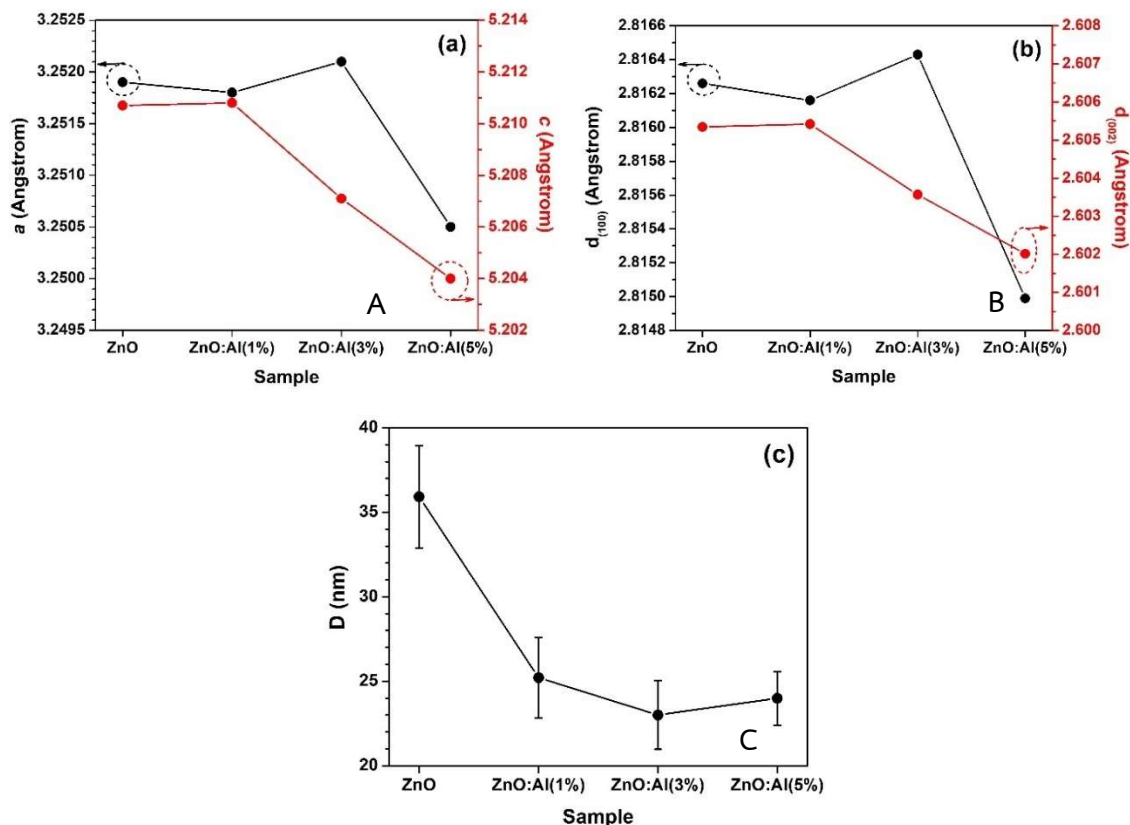


Figure 4: Plots of analyzed crystalline parameters of ZnO:Al at different Al content: (A) lattice constants, (B) d-spacing, and (C) crystallite size.

โฟโตคะตะไลซิสของการสลายเมทิลออเรนจ์

การประยุกต์ใช้ตัวอย่าง ZnO และกลุ่มตัวอย่าง ZnO:Al เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์ (Methyl orange: MO) ด้วยกระบวนการโฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) ภายใต้แสงยูวีและคำนวณประสิทธิภาพการสลาย (Degradation efficiency: *DE*) ด้วยสมการ (5) (Rungsawang et al., 2021; Wang et al., 2022; Khalid et al., 2023)

$$DE(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

เมื่อพิจารณาแนวโน้มประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์จาก Figure 5 พบว่าประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์มีค่าเป็น 5.68%, 49.71%, 47.25% และ 28.05% เมื่อใช้ตัวอย่าง ZnO, ZnO:Al(1%), ZnO:Al(3%) และ ZnO:Al(5%) เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ตามลำดับ ซึ่งกลุ่มตัวอย่าง ZnO:Al มีประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์ได้สูงกว่าตัวอย่าง ZnO อย่างชัดเจน โดยเฉพาะตัวอย่าง ZnO:Al(1%) ที่มีประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์สูงสุด จากการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่าการเจืออะลูมิเนียมในโครงสร้าง ZnO สามารถเพิ่มการสลายเชิงโฟโตคะตะไลซิสของเมทิลออเรนจ์ได้อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเงื่อนไขการเจือด้วยอะลูมิเนียม 3% และ 5% กลับพบว่าประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์ค่อย ๆ ลดลง โดยอาจเกิดจากขนาดผลึกที่เล็กเกินไปซึ่งส่งผลให้ขนาดเกรน (Grain size) ลดลงด้วย ปรากฏการณ์นี้มีผลต่อระยะเคลื่อนที่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล สันลงทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเกิดการรวมกันเองโดยไม่ถ่ายโอนไปยังพื้นผิวเพื่อทำปฏิกิริยากับโมเลกุลภายนอก (Phophayu et al., 2020; Krobthong et al., 2023) เป็นสาเหตุให้ประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์ลดลง

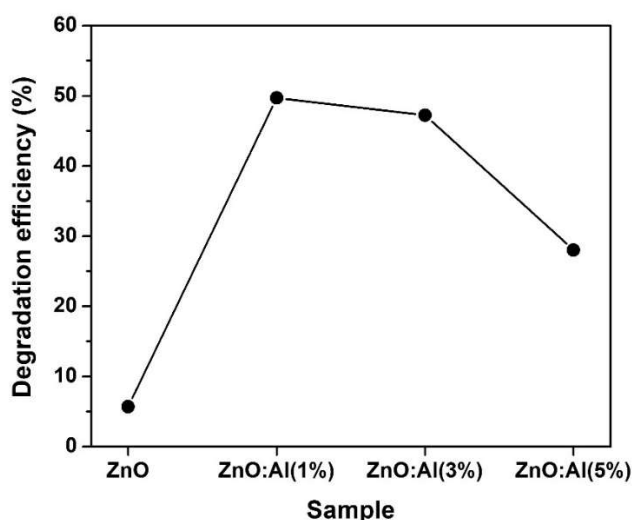


Figure 5: Degradation efficiency of methyl orange using different photocatalysts.

วิจารณ์ผลและข้อเสนอแนะ

ZnO และ ZnO:Al ที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนทางเคมีมีลักษณะการสั่นของหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวของ ZnO—O อย่างโดดเด่นเหมือนกันซึ่งแสดงถึงโครงสร้างหลักของ ZnO นอกจากนี้ยังมีโครงสร้างบางส่วนที่ก่อตัวไม่สมบูรณ์โดยไม่พบหมู่ฟังก์ชันที่สอดคล้องกับอะลูมิเนียม การเจืออะลูมิเนียมลงในโครงสร้าง ZnO ส่งผลให้พื้นผิวมีลักษณะขรุขระที่ประกอบด้วยกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กกึ่งทรงกลมโดยมีองค์ประกอบทางเคมีของอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเจือ และมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวอร์ตไซต์ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของ ZnO ทั้งนี้การเจือด้วยอะลูมิเนียมส่งผลให้โครงสร้างผลึกมีขนาดเล็กลงซึ่งเป็นผลมาจากไอออนอะลูมิเนียมที่มีขนาดเล็กเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไอออนซิงค์ที่มีขนาดใหญ่กว่าในโครงสร้างเมทริกซ์ ZnO จึงทำให้ขนาดผลึกเล็กลง ปรากฏการณ์นี้ส่งผลให้พื้นที่ผิวต่อปริมาตรของ ZnO:Al เพิ่มขึ้นเนื่องจากพื้นที่ผิวของอนุภาคแปรผกผันกับขนาดของอนุภาค ซึ่งช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวของ ZnO:Al ทำให้สามารถสลายเมทิลออเรนจ์ได้สูงขึ้น จากผลการทดสอบพบว่าปัจจัยหลักในการเพิ่มประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์คือการลดขนาด



โครงสร้างผลึก ZnO ด้วยสารเจืออะลูมิเนียมที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่าซิงค์ อย่างไรก็ตามเมื่อเจืออะลูมิเนียมในสัดส่วนที่มากเกินไป (3% และ 5%) จะส่งผลให้ขนาดเกรนลดลงในสัดส่วนที่ไม่เหมาะสมทำให้คู่อิเล็กตรอน-โฮลเกิดการรวมกันเองโดยไม่ถ่ายโอนไปยังพื้นผิวเพื่อทำปฏิกิริยากับโมเลกุลภายนอกซึ่งเป็นสาเหตุให้ประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์ลดลง ดังนั้นการเจืออะลูมิเนียมในสัดส่วน 1% จึงเหมาะสมสำหรับการลดขนาดผลึกเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์ที่มีประสิทธิภาพ นอกจากนี้อาจพิจารณาวัสดุเจือชนิดอื่นที่มีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่าซิงค์มาใช้เป็นสารเจือเพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะและประยุกต์ใช้เป็นวัสดุโฟโตคะตะลิสต์เพื่อทดสอบการสลายโมเลกุลเมทิลออเรนจ์หรือโมเลกุลชนิดอื่น ๆ

บทสรุป

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ ZnO และ ZnO:Al ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีอย่างง่ายและตรวจสอบสมบัติพื้นฐานบางประการประกอบด้วย หมู่ฟังก์ชันพื้นผิว สัณฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึก โดยพบว่า ZnO และ ZnO:Al มีสมบัติหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวเหมือนกัน ในขณะที่สัณฐานวิทยาและโครงสร้างผลึกแสดงให้เห็นว่าโครงสร้าง ZnO:Al มีขนาดเล็กลงเนื่องจากไอออนอะลูมิเนียมมีขนาดที่เล็กกว่าไอออนซิงค์ เมื่อไอออนอะลูมิเนียมเข้าไปแทนตำแหน่งไอออนซิงค์จึงทำให้โครงสร้างอนุภาคเล็กลง ปรากฏการณ์นี้ทำให้อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของ ZnO:Al เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการสลายเมทิลออเรนจ์ เป็นผลให้ประสิทธิภาพการสลายเมทิลออเรนจ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับ ZnO ที่ไม่ได้เจืออะลูมิเนียม

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์วิจัย ส่งเสริม และถ่ายทอดเทคโนโลยี คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโคป และศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม สำหรับความอนุเคราะห์ในการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เอกสารอ้างอิง

- Biswal, A., A.N. Acharya, P.K. Panda, T. Dash and B.C. Tripathy. 2023. Surfactant-Mediated Electrochemical Precipitation of ZnO Nanospheres for Adsorption of Eosin Yellow & Rhodamine B Dyes. ChemistrySelect 8: e202301896.
- Chiu, M.-H., C.-C. Kuo, C.-W. Huang and W.-D. Yang. 2022. Preparation of CuS/PbS/ZnO Heterojunction Photocatalyst for Application in Hydrogen Production. Catalysts 12: 1677.
- Khalid, H., A.u. Haq, S.A.R. Naqvi, M. Usman and T.H. Bokhari. 2023. Enhancement of photocatalytic activity of Ba-doped CoO for degradation of Emamectin benzoate in aqueous solution. Environmental Monitoring and Assessment 195: 1245.



- Krobthong, S., S. Wongrerkdee, P. Pimpang, S. Mounsrijun, S. Sujinnapram, et al. 2022. ZnO Nanoparticles Coprecipitation with Aluminum and Copper Ions for Efficient Photocatalytic Degradation of Commercial Glyphosate. *Integrated Ferroelectrics* 222: 69–83.
- Krobthong, S., T. Rungsawang and S. Wongrerkdee. 2023. Comparison of ZnO Nanoparticles Prepared by Precipitation and Combustion for UV and Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Toxics* 11: 266.
- Li, Y. and J. Wang. 2024. 2D/2D Z-scheme $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunctions for photocatalytic organic pollutant degradation and nitrogen fixation. *Materials Advances* 5: 749–761.
- Mounsrijun, S. and S. Wongrerkdee. 2022. Investigation of structural, optical, and electrical properties of ZnO thin films for electro-optical devices. *Suranaree Journal of Science and Technology* 29: 030085.
- Nagarajaiah, S., N. Nanda, P. Manjappa, B.M. Nagabhushana and M. Gadewar. 2023. Evaluation of apoptosis in human breast cancer cell (MDA-MB-231) induced by ZnO nanoparticles synthesized using Piper betle leaf extract as bio-fuel. *Applied Physics A* 129: 461.
- Nagaraju, G., Udayabhanu. Shivaraj, S.A. Prashanth, M. Shastri, et al. 2017. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin* 94: 54–63.
- Phophayu, S., P. Pimpang, S. Wongrerkdee, S. Sujinnapram and S. Wongrerkdee. 2020. Modified graphene quantum dots-zinc oxide nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes and commercial herbicide. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 39: 81–94.
- Ramasubramanian, A., V. Selvaraj, P. Chinnathambi, S. Hussain and D. Ali. 2023. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solution using green synthesized ZnO nanoparticles. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13: 17271–17282.
- Rungsawang, T., S. Sujinnapram, S. Nilphai and S. Wongrerkdee. 2021. Influence of yttrium doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 16: 1209–1217.
- Wang, M., C. Li, B. Liu, W. Qin and Y. Xie. 2022. Influence of Calcination Temperature on Photocatalyst Performances of Floral $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite. *Catalysts* 12: 1635.
- Wang, X., Y. Ren, H. Lu, Z. Song and Y. Cui. 2023. New application of resin microspheres: preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}$ photocatalysts from an inexpensive organic carbon source and their application in dye wastewater treatment. *New Journal of Chemistry* 47: 5903–5914



Yudasari, N., R. Anugrahwidya, D. Tahir, M.M. Suliyanti, Y. Herbani, et al. 2021. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G (R6G) using ZnO–Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid (PLAL). Journal of Alloys and Compounds 886: 161291.