

บทความวิจัย

การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของ ZnO แบบทรงกลมกลวงเจือด้วยเหล็กโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

วิชา หล้าโฉม^{1*} และ ปวีณา เหลากุล^{1*}

ได้รับบทความ: 19 มีนาคม 2561

ได้รับบทความแก้ไข: 16 สิงหาคม 2561

ยอมรับตีพิมพ์: 17 สิงหาคม 2561

บทคัดย่อ

ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนเจือด้วย Fe ที่มีปริมาณการเจือเป็น 0% , 0.5% และ 1.0% ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สารตั้งต้นถูกนำไปแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง สารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำมาศึกษาด้วยเทคนิค TG, XRD, TEM, SEM, EDX และ UV-visible spectroscopy จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซต์โดยไม่พบเฟสเจือปน จากรูปถ่าย SEM พบว่า ลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างมีลักษณะทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 3 ไมโครเมตร โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือ Fe มีค่าเพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดอนุภาคเดี่ยวเฉลี่ยในระดับนาโนเมตร เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานพบว่าอนุภาคเดี่ยวมีรูปทรงเรขาคณิตหลายเหลี่ยม ขนาดช่องว่างแลบพลังงานของสารตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนด้วยเทคนิค UV-vis พบว่ามีค่า E_g อยู่ในช่วง 3.01-3.11 eV อนุภาคทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน ZnO เจือด้วย Fe ที่เตรียมได้มีศักยภาพที่จะใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อการบำบัดน้ำเสีย

คำสำคัญ: ZnO เจือด้วย Fe ผลึกระดับนาโนเมตร โครงสร้างทรงกลมกลวง วิธีไฮโดรเทอร์มอล

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม 44150

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, paveena@msu.ac.th, paveena.kku@gmail.com

Synthesis and characterization of iron doped ZnO hollow spheres Via hydrothermal method

Vichuda Lachom¹ and Paveena Laokul^{1*}

Received: 19 March 2018

Revised: 16 August 2018

Accepted: 17 August 2018

ABSTRACT

Porous Fe-doped ZnO hollow spheres with Fe contents of 0%, 0.50% and 1.0% were prepared by hydrothermal method. The precursor powders were calcined in air at the temperature of 400 500 and 600°C for 2 h. The obtained samples were analyzed by TG, XRD, TEM, SEM, EDX and UV-visible spectroscopy. The results from XRD showed that all the samples possessed hexagonal wurtzite structure with no impurity phase. SEM images revealed that the obtained samples were hollow structure with diameter around 3 μm. The diameter of hollow sphere tends to decreased with increasing Fe content. The primary particle morphology and sizes of all samples were investigated by TEM technique and the result showed that ZnO and Fe-doped ZnO particles had polygon geometry in nanometer scale. The energy band gap (E_g) of the sample was evaluated using UV-vis absorption spectra and it found to be in the range of 3.01–3.11 eV. The obtained porous Fe-doped ZnO hollow spheres have the potential to be used in the photocatalysis process for wastewater treatment.

Keywords: Fe doped ZnO, Nanocrystalline, Hollow sphere structure, Hydrothermal method

¹Department of Physics, Faculty of Science, Maharakham University, Kantarawichai, Maha Sarakham 44150

*Corresponding Author, paveena@msu.ac.th, paveena.kku@gmail.com

บทนำ

อนุภาคโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะทรงกลมกลวงในระดับนาโนเมตรได้รับความสนใจอย่างมากในการประยุกต์ใช้หลากหลายด้าน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนประกอบของแบตเตอรี่ และอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากลักษณะของอนุภาคแบบทรงกลมกลวงนั้นมีพื้นที่ผิวบริเวณภายในโพรงตรงกลางของอนุภาคและบริเวณผิวภายนอกบนเปลือกของอนุภาคทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสของโครงสร้างลักษณะดังกล่าวมีค่าสูงในขณะที่ความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าต่ำ ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้ความสามารถในการดูดซับโมเลกุลในบริเวณพื้นผิวของอนุภาคเกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี เมื่อไม่นานมานี้ได้มีงานวิจัยจำนวนมากที่มุ่งศึกษาเกี่ยวกับเทคนิคการเตรียมและการศึกษาสมบัติเฉพาะของอนุภาคแบบทรงกลมกลวงของสารในกลุ่มออกไซด์ เช่น SiO_2 , TiO_2 , WO_3 และ ZnO เป็นต้น [1] เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalysis) โดยกระบวนการนี้จะอาศัยกลไกการเกิดปฏิกิริยาในสารกึ่งตัวนำซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้แสงเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ปลอมปนอยู่ในน้ำเสีย [2] ในบรรดาสารกลุ่มโลหะออกไซด์เหล่านี้พบว่า ZnO ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductors) มีช่องว่างพลังงานกว้างหรือ E_g (~3.37 eV) มีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่ดี อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมรวมทั้งสามารถเตรียมให้มีลักษณะทางสัณฐานที่หลากหลาย [3] เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย ดังนั้นในเวลาที่ผ่านมา นักวิจัยเชิงวัสดุจึงมีความพยายามที่จะพัฒนาเทคนิคการเตรียมอนุภาค ZnO ให้มีโครงสร้างแบบทรงกลมกลวงพรุณ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบต่างๆ เช่น การตกตะกอนร่วมทางเคมี (chemical co-precipitation) ไมโครอิมัลชัน (microemulsion) โซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) เป็นต้น โดยพบว่าวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้นถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการเตรียมอนุภาคเดี่ยวระดับนาโน เนื่องจากเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างง่าย และมีกระบวนการเตรียมในระบบปิดที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงภายใต้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำ [4] จากงานวิจัยของ Jia และคณะ [5] ซึ่งได้เตรียมอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวง โดยการใช้ทรงกลมคาร์บอนเป็นต้นแบบ ได้รายงานไว้ว่าการใช้แม่แบบคาร์บอนทำให้สามารถควบคุมขนาดของอนุภาคให้มีความสม่ำเสมอได้เป็นอย่างดี แต่มีข้อจำกัดคือต้องใช้กระบวนการเตรียมหลายขั้นตอน รวมไปถึงต้องใช้อุณหภูมิในการกำจัดแม่แบบออกจากผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่สูง จึงทำให้ต้องใช้ระยะเวลาในการให้ความร้อนในการสลายตัวต้นแบบและสิ้นเปลืองพลังงานมากเกินไป จากงานวิจัยของ Bao และคณะ [6] ได้มีการตรวจสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ ของอนุภาค ZnO แบบทรงกลมกลวง และอนุภาค ZnO แบบทรงกลมคล้ายดอกไม้ พบว่า อนุภาค ZnO แบบทรงกลมกลวงนั้นสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้ในระยะเวลาที่เร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค ZnO แบบทรงกลมคล้ายดอกไม้

อย่างไรก็ตาม ZnO ยังมีข้อด้อยหลายประการสำหรับการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้แสง เนื่องจาก ZnO นั้นมีค่า E_g ค่อนข้างกว้าง ทำให้จำเป็นต้องอาศัยพลังงานแสงในย่านยูวีในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งพลังงานในย่านดังกล่าวมีอยู่เพียงร้อยละ 3-4 ของแสงอาทิตย์ที่ส่องมายังพื้นโลกเท่านั้น [7] จากข้อจำกัดดังกล่าว จึงจำเป็นต้องมีการวิจัยเพื่อพัฒนาสมบัติทางแสงของ ZnO เพื่อให้สามารถดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็น (visible light) ได้ซึ่งจะทำให้วัสดุชนิดนี้มีสมบัติที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น การเจือธาตุในกลุ่มโลหะ เช่น Co Mn Cu และ Fe เป็นอีก

หนึ่งวิธีที่ช่วยเพิ่มสมบัติของ ZnO ให้เหมาะต่อการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจากรายงานวิจัยของ Hui และคณะ [8] ได้มีการปรับปรุงคุณสมบัติของอนุภาค ZnO โดยการเจือ Fe และพบว่า ผลจากการเจือด้วย Fe นั้นสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของอนุภาค ZnO และเปลี่ยนแปลงสภาพการดูดกลืนแสงให้อยู่ในย่านแสงขาวได้ นอกจากนี้ยังพบว่า อนุภาค ZnO ที่เจือ Fe มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ได้เร็วกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค ZnO ที่ไม่ผ่านการเจือ

ในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงโดยวิธีไร้มแม่แบบเพื่อลดขั้นตอนการเตรียม ภายใต้อุณหภูมิในการเตรียมที่ต่ำ นอกจากนี้ยังมุ่งที่จะเพิ่มสมบัติทางกายภาพของอนุภาค ZnO โดยการเจือ Fe ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 0% 0.5% และ 1.0% โดยเน้นศึกษาผลของการเจือ Fe ที่มีต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติทางแสงของอนุภาค ZnO เพื่อให้ได้อนุภาคทรงกลมกลวงที่มีสมบัติเหมาะสมซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อค่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการย่อยสลายโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำโดยใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น

วิธีการวิจัย

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.00%, Sigma-Aldrich) Hexamethylene tetramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, 99.00%, Sigma-Aldrich) Trisodium citrate dihydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) Iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich) และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR grade 99.9%, RCI Labscan) สารเคมีทั้งหมดถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นโดยไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มขึ้นแต่อย่างใด

2. ขั้นตอนการเตรียมทรงกลมกลวง ZnO เจือด้วย Fe

สำหรับกระบวนการเตรียมทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Fe นั้นเริ่มต้นจากการนำ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 1.190 กรัม $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ปริมาณ 0.56 กรัม และ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.294 กรัม โดยมีการเติม $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ในปริมาณที่เหมาะสมและกำหนดปริมาณสารเจือเป็น 0%, 0.5% และ 1.0% โดยโมล ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ ZnO, ZnO@0.5%Fe และ ZnO@1.0%Fe ตามลำดับ โดยสารตั้งต้นทั้งหมดถูกละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาตร 150 มิลลิลิตร หลังจากคนสารละลายที่อุณหภูมิห้องจนเป็นเนื้อเดียวกัน จึงนำเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลซึ่งควบคุมอุณหภูมิภายในระบบที่ 90° เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราเร็วในการคน 150 รอบ/นาที จากนั้นทำการแยกตะกอนโดยใช้เครื่องเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง (centrifugation) แล้วจึงล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น และเอทานอลหลายๆ รอบ ตะกอนจะถูกทำให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120°C นาน 4 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดกระบวนการนี้จะได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน จากนั้นจึงนำผงตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ ต่อไป

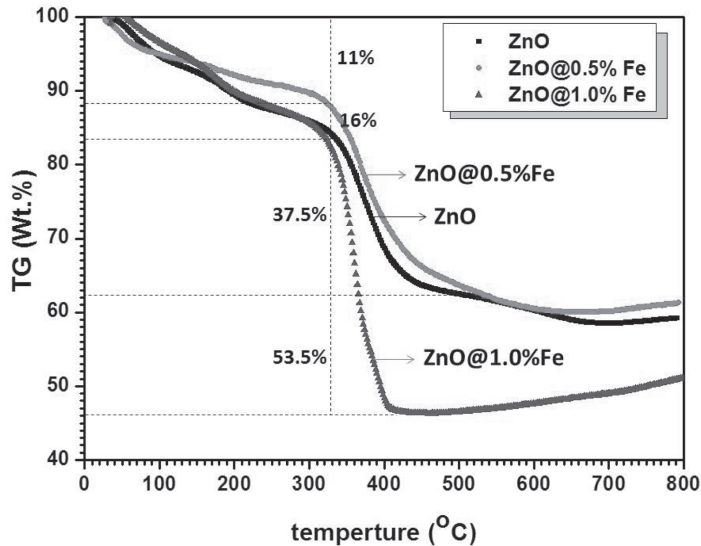
3. การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

ตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TG (STD, Q600) ศึกษาสมบัติทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD (Bruker D8 Advance) ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างทางจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค SEM (LEO-1450VP), TEM, SAED และ EDX (FEI TECNAI G2-20) ตามลำดับ และศึกษาสภาพการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและแสงในย่านที่ตามองเห็นของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy (Shimadzu UV-3101PC) ที่ความยาวคลื่นในช่วง 200-800 nm

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. การศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อนของสารตัวอย่าง

จากผลการศึกษาสารตัวอย่าง ZnO และ ZnO เจือด้วย Fe ด้วยเทคนิค TG ดังรูปที่ 1 พบว่า มวลของสารตัวอย่างมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึง 400°C ภายหลังจากนั้นตัวอย่างจึงมีการเปลี่ยนแปลงของมวลที่ช้าลง การลดลงของมวลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นนี้เป็นผลเนื่องมาจากการสลายตัวของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นส่วนผสมของสารตั้งต้น เมื่อพิจารณาการคงที่ของน้ำหนักสารตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C จะเห็นได้ชัดเจนว่าสารตัวอย่างเจือด้วย Fe ปริมาณ 1.0% มีการคงที่ของมวลหลังจากอุณหภูมิประมาณ 410°C ส่วน ZnO และ ZnO เจือด้วย Fe ปริมาณ 0.5% เริ่มมีการคงที่ของมวลหลังจากอุณหภูมิ 660 และ 600°C ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างที่มีการเจือ Fe ที่ 1.0% นั้นมีการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างอีกสองเงื่อนไขที่เหลือ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงสามารถตีความได้ว่าสารตัวอย่างมีแนวโน้มก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของแข็งได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกอุณหภูมิแคลไซน์สารตัวอย่างที่ 400, 500 และ 600°C โดยใช้เวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง เมื่อผ่านกระบวนการให้ความร้อนแล้วจึงนำสารตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่มีผลต่อสมบัติพื้นฐานของสารตัวอย่างในลำดับต่อไป

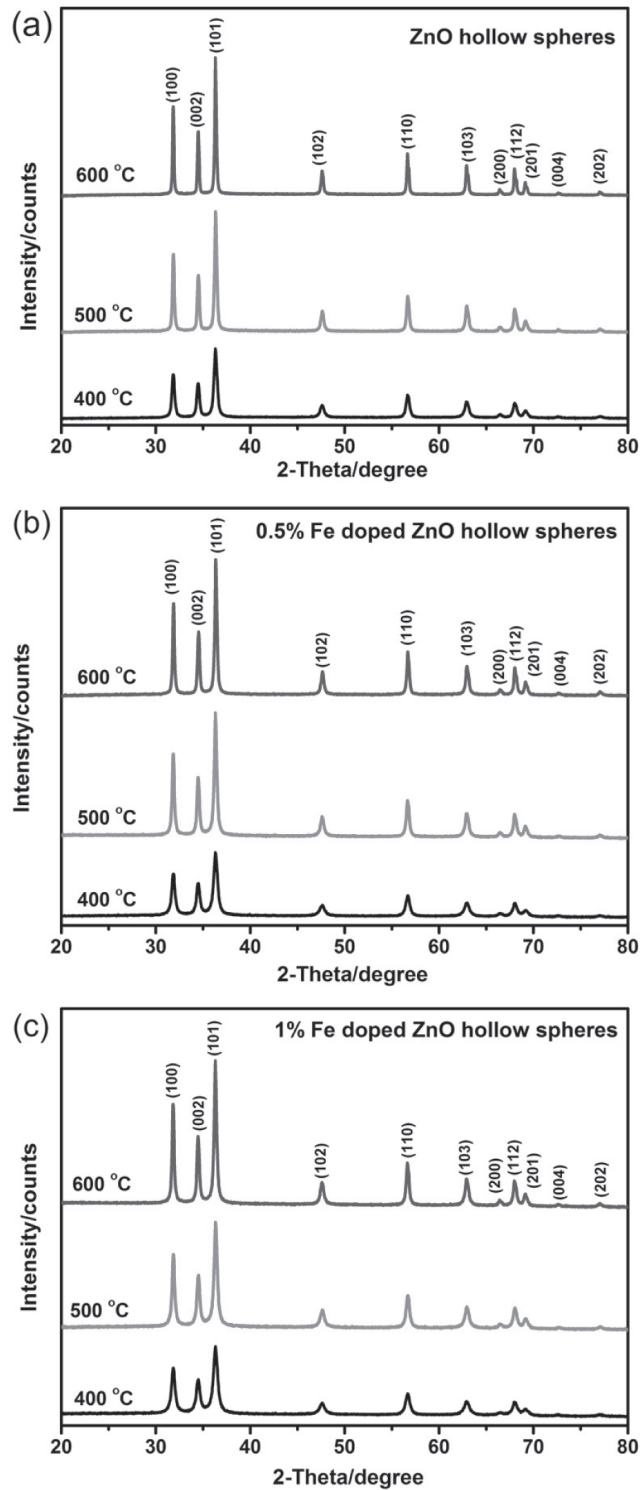


รูปที่ 1 กราฟ TG ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ในปริมาณต่างๆ

2. การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและขนาดของผลึก

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน และ ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ปริมาณ 0%, 0.5% และ 1.0% ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C แสดงดังรูปที่ 2(a), 2(b) และ 2(c) ตามลำดับ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ พบพีคที่ตำแหน่ง 2 θ ประมาณ 31.9°, 34.5°, 36.5°, 47.7°, 56.7°, 63°, 66.5°, 68.0° และ 69.2° ซึ่งสอดคล้องกับการเลี้ยวเบนจากระนาบผลึกของซิงค์ออกไซด์ (001), (002), (011), (012), (110), (200), (021) และ (021) ตามลำดับ จากชุดระนาบดังกล่าวแสดงว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวอริทไซต์ (JCPDS no. 891397) โดยไม่พบเฟสเจือปนของสารประกอบที่เป็นออกไซด์ของเหล็กแต่อย่างใด และจากการคำนวณหาขนาดผลึกของ ZnO โดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ผลที่ได้สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกที่ขึ้นกับอุณหภูมิจะเห็นว่า ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น และจากการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกที่ขึ้นกับปริมาณของ Fe พบว่า ขนาดผลึกมีแนวโน้มเล็กลงเมื่อเจือ Fe ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น

เมื่อนำตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างทั้งหมดไปคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของผลึกเฮกซะโกนอล หรือค่า a และ c จะสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการแคลไซน์กับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกได้ ผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 1 จากตารางจะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นค่า a มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วน c มีแนวโน้มลดลง ซึ่งส่งผลให้ค่า c/a มีแนวโน้มลดลง การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแคลไซน์นั้นอาจเกิดขึ้นจากเหตุผลที่ว่า เมื่ออุณหภูมิสูงจะเกิดการสั่นของอะตอมทำให้อะตอมบางตัวหลุดออกจากตำแหน่งที่เสถียร หรือตำแหน่งอะตอมที่มีพลังงานต่ำสุดในโครงสร้างผลึกแล้วทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ขึ้น ซึ่งลักษณะเฉพาะเช่นนี้มักเกิดกับผลึกที่กำลั้งโต ช่องว่างที่เกิดขึ้นนั้นทำให้ตำแหน่งอะตอมที่อยู่โดยรอบเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) ส่งผลให้ตำแหน่งของแลตทิซมีการจัดเรียงตัวผิดปกติ เรียกว่า ความพร่องแบบจุด (point defects) [9]



รูปที่ 2 ลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe (a) 0% (b) 0.5% และ (c) 1.0% ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600 °C

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่ขึ้นกับปริมาณของ Fe พบว่า ค่า a และ c มีแนวโน้มค่าลดลงซึ่งทำให้ค่า c/a มีค่าลดลง เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากไอออน Zn^{2+} ถูกแทนที่ด้วย Fe^{3+} ในบางตำแหน่งภายในโครงสร้างผลึก ZnO แต่เนื่องจากรัศมีไอออน Fe^{3+} ที่มีขนาด 0.064 nm มีค่าน้อยกว่ารัศมีไอออน Zn^{2+} ที่มีขนาด 0.079 nm จึงส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวและทำให้แกน c มีค่าลดลง นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายผลของปริมาณการเจือ Fe ที่ส่งผลต่อการโตของขนาดผลึกได้โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Hui [8] ที่ได้ศึกษาผลของปริมาณการเจือ Fe ที่มีต่อขนาดผลึกของ ZnO และงานวิจัยของ Muneer [10] ที่ได้ศึกษาปริมาณการเจือ Co ที่ส่งผลต่อขนาดผลึกของ ZnO ซึ่งจากงานวิจัยเหล่านี้พบว่า การเพิ่มปริมาณไอออนที่เจือมากเกินไปจะส่งผลทำให้มีการขัดขวางการโตของผลึกเกิดขึ้น ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกดังที่ได้สรุปไว้ในตารางที่ 1 จะเห็นว่างานวิจัยในครั้งนี้ให้ผลที่มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานวิจัยของ Hui และ Muneer นั่นคือ สารตัวอย่างที่เจือด้วย Fe ในปริมาณตั้งแต่ 0.5% จนถึง 1.0% จะมีขนาดเล็กกว่า ZnO บริสุทธิ์ โดยขนาดผลึกมีค่าลดลงตามปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้น

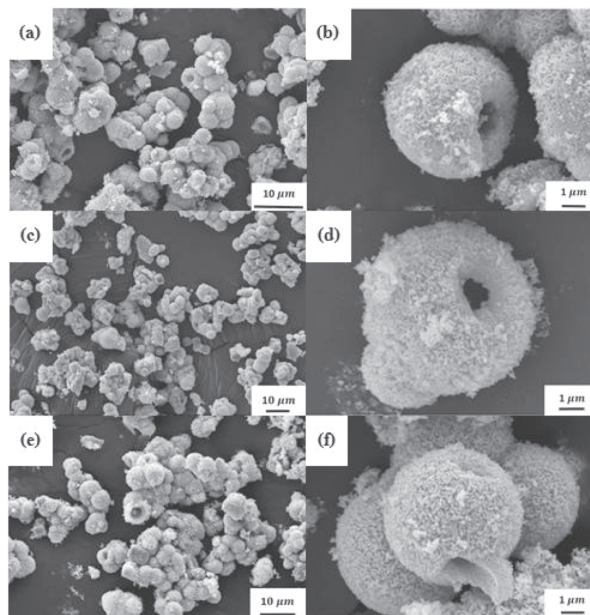
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ในปริมาณต่างๆ และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C นาน 2 ชั่วโมง

| ตัวอย่าง | อุณหภูมิ แคลไซน์ (°C) | ค่าคงที่แลตทิซ (Å) | | ขนาด ผลึก (nm) | ขนาดทรง กลม (μm) | ความหนาของ เปลือก (μm) | ธาตุองค์ประกอบ wt. % | | | | Eh (eV) |
|------------|-----------------------------|--------------------|---------|----------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|------|-------|-------|------------|
| | | a | c | | | | Zn | Fe | O | C | |
| ZnO | 400 | 0.32523 | 0.52123 | 25.4 | 3.45±0.65 | | | | | | 3.04 |
| | 500 | 0.32520 | 0.52097 | 40.9 | 3.29±0.62 | | | | | | 3.10 |
| | 600 | 0.32519 | 0.52094 | 60.8 | 2.70±0.47 | | | | | | 3.01 |
| ZnO@0.5%Fe | 400 | 0.32524 | 0.52122 | 19.7 | 2.99±0.70 | 0.88±0.07 | 74.42 | 3.61 | 10.96 | 10.95 | 3.06 |
| | 500 | 0.32525 | 0.52108 | 31.6 | 2.74±0.47 | | | | | | 3.09 |
| | 600 | 0.32527 | 0.52105 | 42.2 | 2.68±0.64 | | | | | | 3.10 |
| ZnO@1.0%Fe | 400 | 0.32523 | 0.52121 | 17.9 | 2.45±0.67 | 0.47±0.03 | 69.26 | 5.59 | 13.33 | 11.82 | 3.01 |
| | 500 | 0.32524 | 0.52108 | 25.1 | 2.22±0.65 | | | | | | 3.06 |
| | 600 | 0.32526 | 0.52104 | 34.3 | 2.54±0.45 | | | | | | 3.08 |

3. การศึกษาสมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง

ผลจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO เจือด้วย Fe ที่ 0% 0.5% และ 1.0% แสดงดังรูปที่ 3 รูปที่ 4 และรูปที่ 5 ตามลำดับ จากรูปที่ 3 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน ผ่านการแคลไซน์ที่ 3(a), 3(b) อุณหภูมิ 400°C, รูปที่ 3(c) และ 3(d) อุณหภูมิ 500°C และรูปที่ 3(e) และ 3(f) อุณหภูมิ 600°C ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างเป็นอนุภาคคล้ายทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน โดยมีลักษณะเป็นทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกันของกลุ่มอนุภาคเดี่ยว (primary particles) ขนาดเล็กบนเปลือกของทรงกลม

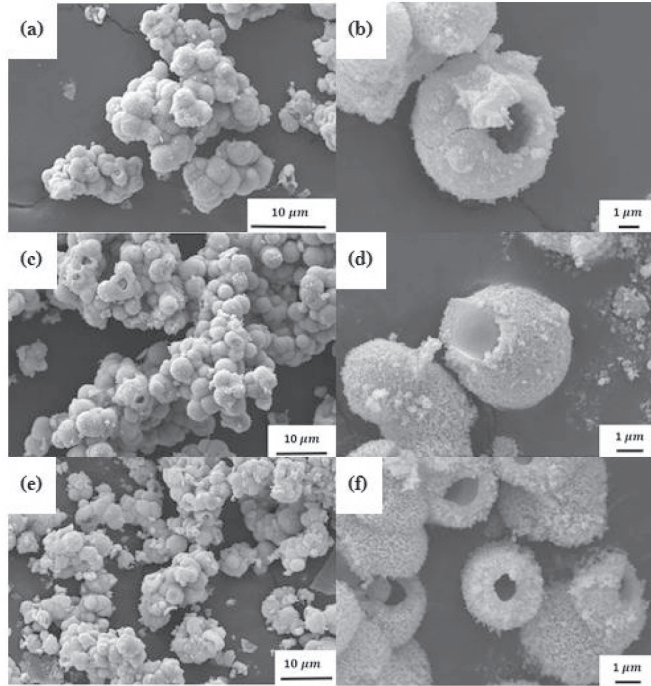
เมื่อทำการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 3.45 ± 0.65 , 3.29 ± 0.62 และ $2.70 \pm 0.47 \mu\text{m}$ ตามลำดับ ในรูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนที่เจือด้วย Fe 0.5% และผ่านการแคลไซน์ที่ 4(a), 4(b) อุณหภูมิ 400°C, รูปที่ 4(c) และ 4(d) อุณหภูมิ 500°C และรูปที่ 4(e) และ 4(f) อุณหภูมิ 600°C แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีลักษณะของอนุภาคเป็นทรงกลมกลวงเช่นเดียวกับอนุภาค ZnO และเมื่อทำการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ย พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 2.99 ± 0.70 , 2.74 ± 0.47 และ $2.68 \pm 0.64 \mu\text{m}$ สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600°C ตามลำดับ สำหรับรูปที่ 5 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ปริมาณ 1.0% ผ่านการแคลไซน์ที่ 5(a), 5(b) อุณหภูมิ 400°C, รูปที่ 5(c) และ 5(d) อุณหภูมิ 500°C และรูปที่ 5(e) และ 5(f) อุณหภูมิ 600°C จากรูปจะเห็นได้ว่า สารตัวอย่างมีรูปทรงแบบเดียวกันกับอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ในปริมาณ 0% และ 0.5% เมื่อทำการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400, 500 และ 600°C พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 2.45 ± 0.67 , 2.22 ± 0.65 และ $2.54 \pm 0.45 \mu\text{m}$ ตามลำดับ



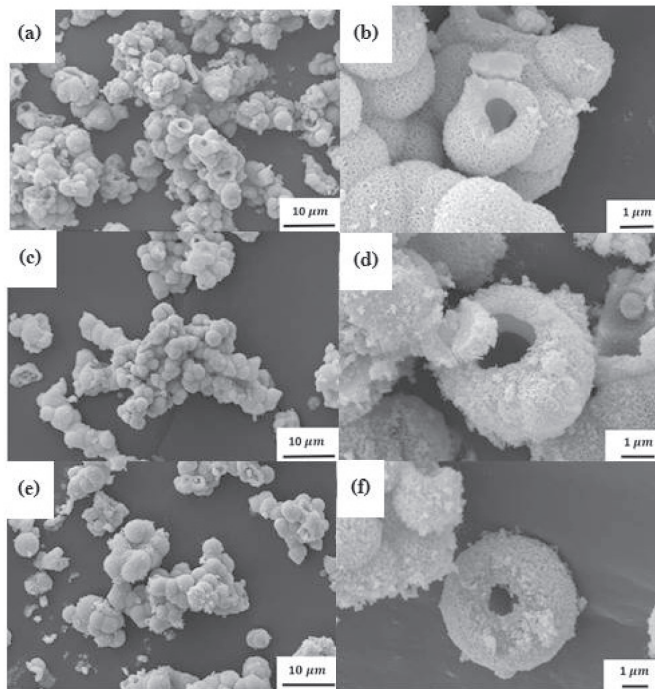
รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a), (b) 400°C, (c), (d) 500°C และ (e), (f) 600°C

จากภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะอนุภาคคล้ายทรงกลมกลวง พรุณโดยเป็นทรงกลมที่เกิดจากการเกาะกันของกลุ่มอนุภาคเดี่ยวของ ZnO ขนาดเล็กอยู่บนเปลือกของทรงกลม และสามารถหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของทรงกลมสารตัวอย่างทั้งหมดได้ดังสรุปไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคทรงกลมที่ขึ้นกับอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าขนาดของทรงกลมนั้นมีแนวโน้มเล็กลงตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าขนาดเกรนของอนุภาคเดี่ยวนั้นมีขอบเขตที่ชัดเจนขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลการทดลองที่มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bao [6] ซึ่งได้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ และพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์สูงขึ้น อนุภาคจะมีขนาดลดลงในขณะที่เกรนของอนุภาคทรงกลมมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่าความร้อนที่ใช้ในกระบวนการแคลไซน์ส่งผลให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น บริเวณพื้นผิวของทรงกลมมีการอัดตัวกันแน่นขึ้น และในขณะเดียวกันนั้นยังช่วยลดช่องว่างระหว่างเกรนส่งผลให้อนุภาคทรงกลมเกิดการหดตัวเล็กลง นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคทรงกลมที่ขึ้นกับปริมาณการเจือของ Fe พบได้ว่า ขนาดของทรงกลมมีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณของ Fe เพิ่มขึ้น ผลที่สังเกตได้จากงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hui [8] ซึ่งพบว่า ไอออน Fe สามารถส่งผลให้อนุภาค ZnO มีขนาดลดลงเช่นเดียวกัน

จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM จะเห็นได้ชัดเจนว่า สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C นั้นมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางทรงกลมที่ใหญ่และอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นจึงเลือกอนุภาค ZnO เจือด้วย Fe ที่ 0%, 0.5% และ 1.0% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C มาตรวจสอบโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยเทคนิค TEM ผลที่ได้จากการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 6(a), 6(d) และ 6(g) ตามลำดับ จากรูปที่ 6 จะเห็นว่าสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นเปลือกทรงกลมกลวงพื้นผิวมีความพรุนสูง ผลการหาความหนาของเปลือกอนุภาคได้สรุปและแสดงเอาไว้ในตารางที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงขนาดของเปลือกอนุภาคกับปริมาณการเพิ่มขึ้นของ Fe แล้วจะพบว่าความหนาของเปลือกของอนุภาคมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ Fe เพิ่มขึ้นจาก 0.5% ไปเป็น 1.0%



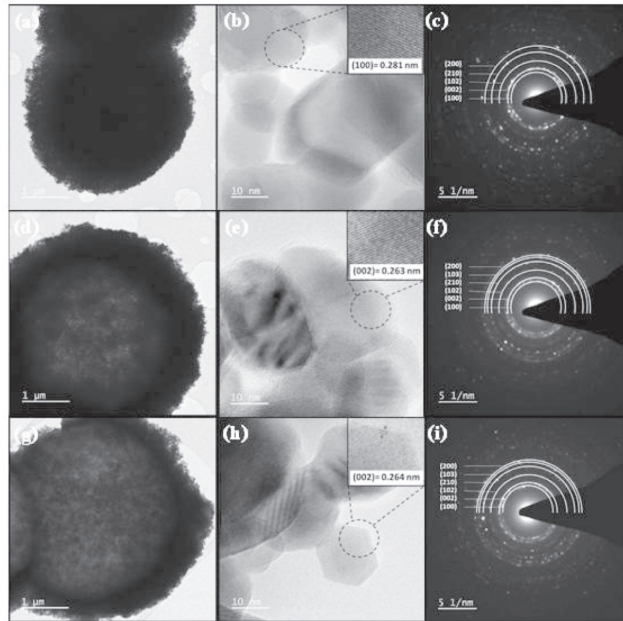
รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงผนังผิวพรุน เจือด้วย Fe 0.5% ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a), (b) 400°C (c), (d) 500°C, และ (e), (f) 600°C



รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงผนังผิวพรุน เจือด้วย Fe 1.0% ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a), (b) 400°C, (c), (d) 500°C, และ (e), (f) 600°C ตามลำดับ

ในรูปที่ 6(b), 6(e) และ 6(h) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่างอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนด้วยเทคนิค HR-TEM (high resolution TEM) จากรูปจะเห็นว่าอนุภาคเดี่ยวของ ZnO ที่ประกอบกันเป็นโครงสร้างของเปลือกทรงกลมมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 17–21 nm จากภาพมุมขวาของรูปแสดงให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของระนาบแลตทิซ (lattice planes) ซึ่งพบว่าอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุนเจือด้วย Fe ที่ 0%, 0.5% และ 1.0% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบสอดคล้องกับระนาบผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ ในรูปที่ 6(c), (g) และ (j) แสดงผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SAED ของอนุภาค ZnO เจือด้วย Fe ที่ 0%, 0.5% และ 1.0% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่ถูกเลือกที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ ผลการคำนวณหาค่าดัชนีมิลเลอร์โดยอาศัยการหาขนาดรัศมีวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสามารถระบุระนาบผลึกได้ คือ (100), (002), (001), (012), (110), (013) และ (200) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) 2.81, 2.60, 2.47, 1.91, 1.62, 1.48 และ 1.41 Å ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ SAED ที่ได้พบว่ามี ความสอดคล้องกันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD เป็นอย่างดี และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM TEM และ HR-TEM ยังสามารถสรุปได้อีกว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะทรงกลมกลวงพื้นผิวมีความพรุนที่เกิดจากการเกาะกันของอนุภาคเดี่ยวที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร และเพื่อยืนยันการปริมาณการเจือ Fe ที่คงอยู่ในสารตัวอย่างจึงได้มีการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX ซึ่งผลที่ได้สามารถแสดงในตารางที่ 1 จากตารางจะเห็นว่าอัตราส่วน Fe:Zn มีปริมาณของ Fe คงอยู่น้อยกว่าปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ปริมาณ Fe เหลืออยู่น้อยกว่าความเป็นจริงนั้นอาจเกิดขึ้นจากการสูญเสียไอออนของโลหะเจือไปในระหว่างกระบวนการเตรียมและการล้างตะกอนของผงสารตัวอย่าง จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกควบคู่กับองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค XRD และ EDX ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ไอออนของ Fe สามารถแทรกเข้าไปภายในโครงสร้างผลึกของ ZnO ได้อย่างแท้จริง



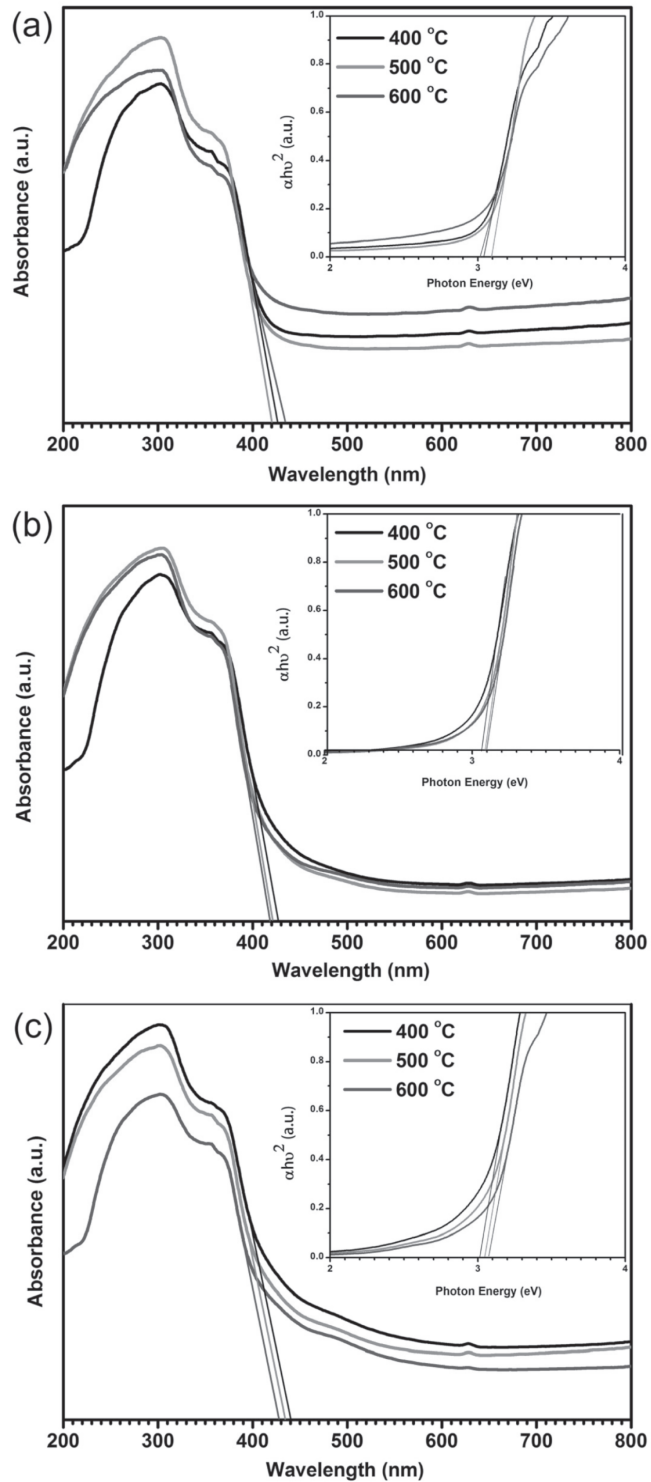
รูปที่ 6 แสดงภาพถ่าย TEM HR-TEM และ SAED ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ในปริมาณ 0% (a), (b) และ (c), ปริมาณ 0.5% (d), (e) และ (f) และปริมาณ 1.0% (g), (h) และ (i) ตามลำดับ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C

4. การศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทรงกลมกลวง

ผลจากการตรวจสอบการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและย่านที่ตามองเห็นด้วยเทคนิค UV-vis spectroscopy ของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ที่ 0% 0.5% และ 1.0% แสดงดังรูปที่ 7(a) (c) และ (e) ตามลำดับ จากการลากเส้นสัมผัสกราฟในบริเวณที่สภาพการดูดกลืนเป็นแบบเชิงเส้นมีการเปลี่ยนแปลงสูงสุดตัดกับแกนนอนจะสามารถหาขอบเขตของพลังงานกระตุ้นของอิเล็กตรอนของอนุภาค ZnO และอนุภาคที่เจือด้วย Fe ได้ จากการสังเกตพบว่า สารตัวอย่างที่เจือด้วย Fe ปริมาณต่างกัมนั้นมีพฤติกรรมดูดกลืนแสงที่คล้ายกันและมีค่าขอบเขตพลังงานที่ถูกดูดกลืนอยู่ย่านแสงขาว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงย่านการดูดกลืนพลังงานกับอุณหภูมิแล้วพบได้ว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สูงขึ้นสารตัวอย่างจะดูดกลืนโฟตอนในย่านที่มีความยาวคลื่นสั้นลง ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า blue shift ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากโครงสร้างในระดับจุลภาคของวัสดุที่เปลี่ยนไป [11] นอกจากนี้ ยังสามารถคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงโดยตรง (direct band gap) ของอิเล็กทรอนิกส์ได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ Tauc (Tauc's relation) ดังแสดงในสมการที่ (1)

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

เมื่อ E_g เป็นช่องว่างพลังงาน, $h\nu$ เป็นพลังงานโฟตอน, A เป็นค่าคงที่ จากความสัมพันธ์ดังกล่าว ค่า E_g จะหาได้จากการหาจุดตัดแกนของเส้นสัมพัทธ์กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(ah\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน $h\nu$ ดังแสดงไว้ในรูปมุมขวา ซึ่งค่า E_g ที่หาได้นั้นถูกสรุปเอาไว้ในตารางที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงค่า E_g ที่เป็นผลมาจากปริมาณการเจือของ Fe พบว่า E_g มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเจือ Fe เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจากการปะจายที่ส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานได้แก่ ลักษณะโครงสร้างของผลึกมีความแตกต่างกันโดยอาจเป็นผลเนื่องมาจากการเจือไอออนของโลหะที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่ารัศมีไอออนของสารตั้งต้นทำให้โครงสร้างมีการบิดเบี้ยว รวมไปถึงขนาดและลักษณะทางลักษณะของอนุภาคต่างก็สามารถส่งผลต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานของวัสดุได้ จากผลการทดลองครั้งนี้สามารถให้เหตุผลในการอธิบายได้ว่าขนาดและรูปทรงที่แตกต่างกันนั้นจะส่งผลโดยตรงต่ออัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวและปริมาตร หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของวัสดุ โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะนี้ส่งผลโดยตรงต่อพื้นที่ในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน (surface state transition) ซึ่งอยู่ภายในช่องว่างพลังงาน โดยช่องว่างพลังงานจะมีค่าลดลงเมื่อมีพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น [12] นอกเหนือจากการเกาะกันของอนุภาคยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการลดลงของค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารตัวอย่างอีกด้วย [13] ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การเจือ Fe ในปริมาณเพิ่มมากขึ้นสามารถส่งผลทำให้แถบการดูดกลืนแสงมีการเลื่อนไปทางค่าความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น ส่งผลให้มีค่าช่องว่างพลังงานลดลงเมื่อเทียบกับอนุภาคทรงกลมกลวงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน จากผลการวิเคราะห์ที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bousslama [14] ที่พบว่า การเจือ Fe ใน ZnO ด้วยปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ E_g มีค่าลดลง ในทำนองเดียวกันผลการทดลองที่ได้นี้ยังมีความสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Ba-Abbad [9] ที่พบว่า การเจือ Co^{+2} ใน ZnO ด้วยปริมาณเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ E_g มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน



รูปที่ 7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาค ZnO ทรงกลมกลางพื้นผิวพรุน เจือด้วย Fe ที่อัตราส่วน (a) 0% (b) 0.5% และ (c) 1.0% ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ 400 500 และ 600 °C และภาพมุมขวาแสดงการหาค่า E_g จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ที่เป็นไปตามสมการของ Tauc

จากผลการศึกษาสมบัติทางแสงของอนุภาคทรงกลมกลวง ZnO ที่เจือด้วย Fe ในปริมาณแตกต่างกัน ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ค่า E_g ของ ZnO ที่ไม่เจือ Fe ที่มีค่าประมาณ 3.1 eV มีค่าน้อยกว่าค่าทางทฤษฎีคือ 3.37 eV เป็นผลอันเนื่องมาจากโครงสร้างของทรงกลมกลวงที่มีขนาดใหญ่ โดยในบริเวณเปลือกของทรงกลมที่ประกอบขึ้นจากกลุ่มอนุภาคเดี่ยวขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรอัดตัวกันอยู่อย่างหนาแน่นจึงทำให้ค่า E_g ที่หาได้ มีความแตกต่างจากค่าทฤษฎี นอกจากนี้การเจือ Fe ในปริมาณน้อยๆ ไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึกอย่างเห็นได้ชัดนั่นถือว่าเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ค่า E_g ของ ZnO ที่เจือด้วย Fe มีค่า E_g ที่ใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง ZnO บริสุทธิ์

เมื่อพิจารณาถึงแนวโน้มในการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการศึกษาสมบัติทางพื้นผิวของอนุภาคทรงกลมเพิ่มเติม ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจาก ค่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปัจจัยสำคัญดังนี้ 1) ค่า E_g ของวัสดุที่จะต้องมีความเหมาะสม นั่นคือจะต้องไม่มากเกินไปจนทำให้ยากต่อการกระตุ้นให้เกิดคู่พาหะประจุคือ อิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole pair generation) ที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน ตามลำดับ กับสารละลายบนพื้นผิวของอนุภาคในทางกลับกันค่า E_g ก็ไม่ควรมีค่าที่น้อยเกินไปจนทำให้พาหะประจุที่อยู่ในสภาวะเร้า (excited state) นั้นสามารถกลับมารวมกันใหม่ (electron-hole recombination) ได้ง่าย ดังนั้นการที่ค่า $E_g \sim 3.1$ eV ของ ZnO ทั้งที่เจือและไม่เจือ Fe ซึ่งมีโครงสร้างอนุภาคขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตรนั้นจึงถือว่าเป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งที่จะสามารถทำให้การให้เพิ่มปริมาณพาหะประจุทั้งสองชนิดบนพื้นผิวของอนุภาค และ 2) พื้นผิวสัมผัสของอนุภาค เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารละลายนั้นจะมีค่าแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารละลาย ดังนั้นการเติม Fe ลงใน ZnO แม้ว่าจะไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุอย่างมีนัยสำคัญ ดังจะเห็นได้จากค่า E_g ที่เปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อย แต่จะเห็นได้ว่าโครงสร้างทางจุลภาคและลักษณะทางสัณฐานของทรงกลมกลวงที่เจือด้วย Fe ซึ่งจะสังเกตได้จาก ขนาดของอนุภาคเดี่ยว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาของเปลือกทรงกลมมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ย่อมส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นและความพรุนตัวของวัสดุทั้งสิ้น ดังนั้นงานวิจัยในอนาคต จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการศึกษาลักษณะทางพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิค BET และ BJH เปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างที่เจือและไม่เจือ Fe ไปพร้อมกับทำการทดสอบการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง เพื่อให้สามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างเงื่อนไขใดจะให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

สรุป

อนุภาค ZnO ทรงกลมกลวง เจือด้วย Fe ในปริมาณ 0%, 0.5% และ 1.0% ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และผ่านการแคลไซน์อุณหภูมิที่ 400, 500 และ 600°C จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวอย่างทั้งที่ไม่เจือและเจือด้วย Fe พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลเวิร์ทไซด์ โดยขนาดผลึกมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณการเจือของ Fe เพิ่มขึ้น และไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ ในโครงสร้าง ผลการวิเคราะห์ภาพถ่าย SEM และ TEM สามารถแสดงให้เห็นถึงลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างที่มีรูปร่างคล้ายทรงกลมกลวงพื้นผิวมีความพรุนตัวสูง และผลจากการ

ศึกษาสมบัติทางแสงของตัวอย่างทั้งหมดโดยอาศัยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านความยาวคลื่น 200-800 nm พบว่าค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาค ZnO ที่เจือ Fe มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณของ Fe ที่เจือมีค่าเพิ่มขึ้น จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานและสมบัติทางแสงของวัสดุทำให้เชื่อได้ว่าอนุภาค ZnO ทรงกลมกลวงเจือด้วย Fe ที่ได้จากงานวิจัยนี้จะมีสมบัติที่ดีพอในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการบำบัดน้ำเสียต่อไปในอนาคต

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร.สันติ แม้นศิริ ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือในการเตรียมสารตัวอย่าง โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้ ประจำปี 2562 มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

เอกสารอ้างอิง

1. Bao, Y., Feng, C., Wang, C., & Maa, J. (2017). One-step hydrothermal synthesis of hollow ZnO microspheres with enhanced performance for polyacrylate. *Progress in Organic Coatings*, 112, 270-277.
2. Lin, H. F., Liao, S. C., & Hung, S. W. (2005). The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174(1), 82-87.
3. Gou, Z., Yang, H., & Yang, P. (2017). Investigation on Electronic and Magnetic Properties of (Fe, In) Co-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1378-1382.
4. Xu, H. Y., Wang, H., Zhang, Y. C., He, W. L., Zhu, M. K. Wang, B., & Yan, H. (2004). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. *Ceramics International*, 30, 93-97.
5. Jia, X., Fan, H., Zhang, L., & Qin, L. (2010). Using sonochemistry for the fabrication of hollow ZnO microspheres. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 284-287.
6. Bao, Y., Wang, C., & Ma, J. (2016). A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres. *Ceramics International*, 42, 10289-10296.
7. Yu, X., Wu, Q., Jiang, S., & Guo, Y. (2006). Nanoscale ZnS/TiO₂ composites: Preparation, characterization, and visible-light photocatalytic activity. *Materials Characterization*, 57, 333-341.
8. Hui, A., Ma, J., Liu, J., Bao, Y., & Zhang, J. (2017). Morphological evolution of Fe doped sea urchin-shaped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 639-647.

9. Neamjan, N., Sricharussin, W., & Threepopnatkul, P. (2012). Effect of various shapes of ZnO nanoparticles on cotton fabric via electrospinning for UV-blocking. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(1), 525-530.
10. Ba-Abbad, M. M., Takriff, M. S., Benamor, A., & Mohammad, A. W. (2016). Synthesis and characterisation of Co^{2+} -incorporated ZnO nanoparticles prepared through a sol-gel method. *Advanced Powder Technology*, 27, 2439-2447.
11. Ye, M., Chen, Z., Wang, W., Shen, J., & Ma, J. (2010). Hydrothermal synthesis of TiO_2 hollow microspheres for the photocatalytic degradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 612-619.
12. Comsup, N. (2013). Effect of non-metal doping on the visible light photocatalytic activity of titanium dioxide. *Ladkrabang Engineering Journal*, 30(2), 19-24.
13. Kim, D. S., Han, S. J., & Kwak, S. Y. 2007. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 with the surface area, crystallite size, and pore size. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 85-91.
14. Bousslama, W., Elhouichet, H., & Férida, M. (2017). Enhanced photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanocrystals under sunlight irradiation. *Optik*, 134, 88-98.