



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย  
แลนกานัมต่อความสามารถในการถ่ายสีข้อมูลด้วยปฏิกริยาการเร่งด้วยแสง

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเมร้า สุวรรณบูรณ์ และคณะ

มิถุนายน 2556

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย  
แอลานทานัมต่อความสามารถในการสลายสีบ้มด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ผู้วิจัย

สังกัด

ผศ.ดร.สุเมรุ สรรษบูรณ์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
รศ.ดร.นันทกานยูน์ มุรติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
และ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สาขาวิชา และ สาขาวิชานี้ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิจกรรมประจำ

ผู้จัดขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์เป็นอย่างสูงที่ได้สนับสนุนงบประมาณตามสัญญาเลขที่ MRG5480072 เพื่อดำเนินการวิจัยทั้งหมดในโครงการวิจัยนี้ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ และภาควิชาเคมี ที่ได้ให้การสนับสนุนและเอื้อเพื่อสถานที่รวมทั้งอุปกรณ์และเครื่องมือ ต่างๆ ในการทำวิจัย นอกจากนี้ผู้จัดขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นันทกานุจ มนติริศ ที่ได้ให้ คำปรึกษาให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้จัด

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5480072

ชื่อโครงการ: ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยเผลนทานัมต่อความสามารถในการ слายสี้อมด้วยปฏิกริยาการเร่งด้วยแสง

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน: ผศ.ดร.สุเมรา สุวรรณบูรณ์  
ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

อีเมล: ssrunwanboon@yahoo.com; sumetha.s@psu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

### บทคัดย่อ:

ผง ZnO ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตากตะกอนด้วยตัวตากตะกอนที่แตกต่างกัน คือ NaOH, HMTA และ  $Na_2CO_3$  โดยใช้  $PEO_{128}$ - $PPO_{54}$ - $PEO_{128}$  เป็นสารแคป และ  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  เป็นแหล่งของสังกะสี สารตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบทางลักษณะเฉพาะด้วยเครื่องมือต่างๆ เช่น TG-DTA, XRD, SEM และ EDS ผง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยเผลนทานัมมีโครงสร้างแบบเวิร์ทไซต์ ขนาดผลึกของ ZnO เล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ  $PEO_{128}$ - $PPO_{54}$ - $PEO_{128}$  เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยเผลนทานัมขึ้นกับตัวตากตะกอนและปริมาณเผลนทานัม ผง ZnO มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณเผลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งว่างพลังงานของ ZnO ลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $PEO_{128}$ - $PPO_{54}$ - $PEO_{128}$  เพิ่มขึ้น ในขณะที่ซึ่งว่างพลังงานของ ZnO ที่เจือด้วยเผลนทานัมขึ้นกับชนิดของตัวตากตะกอนและปริมาณเผลนทานัม ประสิทธิภาพในการ слายสี้อมเพิ่มขึ้นเมื่อฉายแสงเป็นระยะเวลาเพิ่มขึ้น และประสิทธิภาพในการ слายสี้อมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น

คำหลัก: ซิงค์ออกไซด์; การตากตะกอน;  $PEO_{128}$ - $PPO_{54}$ - $PEO_{128}$ ; สมบัติทางแสง;  
การย้อมสลายสี้อม

## Abstract

**Project Code:** MRG5480072

**Project Title:** Dependence of dye degradation by photocatalytic reaction on structural and optical characteristics of La-doped ZnO nanoparticles

**Investigator:** Asst.Prof.Dr.Sumetha Suwanboon  
Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science  
Prince of Songkla University

**E-mail Address:** ssuwanboon@yahoo.com; sumetha.s@psu.ac.th

**Project Period:** 2 years

### **Abstract:**

ZnO powders were synthesized by precipitation method by different precipitating agent including NaOH, HMTA and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> acted as a capping agent and Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O was zinc source. All samples were characterized by various techniques such as TG-DTA, XRD, SEM and EDS. ZnO and La-doped ZnO powders exhibited a wurtzite structure. The crystallite size of ZnO decreased when the concentration of PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> was increased. The crystallite size of La-doped ZnO depended on precipitating agent and lanthanum contents. ZnO powders showed spherical shape when lanthanum contents were increased. The bandgap energy of ZnO decreased when PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> concentration was increased whereas the bandgap energy of La-doped ZnO depended upon the precipitating agents and lanthanum contents. The efficiency of photocatalytic degradation increased as a function of irradiation time and the efficiency of photocatalytic degradation tended to decrease when the lanthanum content was increased.

**Keywords:** Zinc oxide; precipitation; PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub>; optical properties; dye degradation

## หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

### ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานของอาจารย์รุ่นใหม่

**1. ชื่อโครงการ:** ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแอลานทันมัมต่อความสามารถในการสลายสีบ้อมด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

#### 2. หน้าหน้าโครงการ:

ชื่อหัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร.สุเมธा สุวรรณบูรณ์

หน่วยงานที่สังกัด: ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

โทรศัพท์: 074 28 83 85

โทรศาร์: 074 28 83 95

E-mail Address: ssuwanboon@yahoo.com; sumetha.s@psu.ac.th

**3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย:** วัสดุศาสตร์

**5. ระยะเวลาดำเนินงาน:** 2 ปี

**6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บ้างส่วนเพื่อขอทุนต่อแหล่งอื่นที่ได้บ้าง**

**ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น**

#### 7. ปัญหาที่ทำการวิจัยและความสำคัญของปัญหา:

การพัฒนาด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีส่งผลต่อการผลิตวัสดุชนิดใหม่หรือการผลิตวัสดุเดิมแต่มีสมบัติที่พิเศษและโดดเด่นกว่าวัสดุเดิม ซึ่งในปัจจุบันนักวิจัยกลุ่มนี้ได้มุ่งเน้นการสร้างหรือการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยที่อนุภาคดังกล่าวมีมิติเดียวที่นิ่งในช่วง 1-100 นาโนเมตร รวมถึงการออกแบบหรือจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการซึ่งส่งผลให้สมบัติและพฤติกรรมต่างๆ เช่น สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันแต่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีสัดส่วนของอะตอมที่ผิวต่ออะตอมภายในโครงสร้างมากกว่าปกติหรืออาจจะเป็นผลมาจากการขนาดความอนตัมของอนุภาค

ในช่วงเวลาที่ผ่านมานานวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการพัฒนาหรือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ให้มีขนาดเล็กและมีรูปร่างอนุภาคแบบต่างๆ

เนื่องจากอนุภาค ZnO ที่มีขนาดเล็กและมีรูปร่างที่หลากร้ายสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอโอดีนและเลเซอร์ไอโอด ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วาริสเตอร์และทรานสิสเตอร์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อกำจัดสารมลพิษต่างๆ แบบไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ และใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษและแก๊สอันตราย เป็นต้น

ปัจจุบันการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นสิ่งที่ต้องใส่ใจและตระหนักรู้อย่างยิ่ง ซึ่งการกำจัดสารมลพิษหรือการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมและโรงงานหมึกพิมพ์ ฯลฯ ด้วยกระบวนการทางกายภาพกระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการทางพิสิตร์และเคมีนั้นมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนัก อีกทั้งต้องเติมสารเคมีที่มีความเป็นพิษหรือยากรต่อการกำจัดและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้อาจจะต้องทำการบำบัดสารเคมีที่เติมก่อนปล่อยน้ำทิ้งอีกรึ ดังนั้นการใช้ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อสลายสีย้อมจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากและถ้าสามารถสังเคราะห์อนุภาค ZnO ที่อาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นจะสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและประหยัดพลังงานได้เป็นอย่างมาก

ในบรรดาโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น ZnO เป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZnO มีขนาดช่องว่างพลังงานที่ใกล้เคียงกับไนเทนเนียม-ไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมใช้ในปัจจุบันและ ZnO มีราคาถูกกว่า ปัจจุบันการสังเคราะห์ ZnO สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล การตกตะกอนและการบดเชิงกล เป็นต้น ซึ่งการเตรียม ZnO แต่ละวิธีมีค่าใช้จ่ายและความซับซ้อนแตกต่างกัน และการเตรียม ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำ เพราะอุปกรณ์ที่ใช้เป็นอุปกรณ์อย่างง่ายและเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณมากในแต่ละครั้งซึ่งหมายความว่าการพัฒนาเพื่อนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยเคนทานัมด้วยวิธีตกตะกอนเนื่องจากการเตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยเคนทานัมด้วยเทคนิคนี้ยังมีน้อยมากและการศึกษาครั้นี้ใช้ F108 ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ ) เป็นสารเพิ่มความเสถียรหรือสารแคปเนื้องจากไม่มีรายงานการใช้สารดังกล่าวเพื่อเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยเคนทานัมมาก่อน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ ), เอกซ์เมทิลีนเตตระมีน ( $HMTA$ ) และโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) เป็นตัวตกตะกอน และใช้เคนทานัมเป็นสารเจือ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและรูปร่างอนุภาคต่อสมบัติทางแสงและความสามารถในการสลายสีย้อมจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งการศึกษาต่างๆ เหล่านี้ล้วนเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจและการสร้างองค์ความรู้ต่อการพัฒนาวัสดุนาโนในระบบโลหะออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

## 8. วัตถุประสงค์:

- เพื่อศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีตากตะกอน คือ ชนิดของตัวตากตะกอน ความเข้มข้นของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) และความเข้มข้นของเเลนทานัม
- เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
- เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
- เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายสีย้อมของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

## 9. ระเบียบวิธีวิจัย:

### ปีที่ 1

- ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- ศึกษาผลของตัวตากตะกอนต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
- ศึกษาผลของ PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
- ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลเซนซ์
- ศึกษาความเข้มข้นของเเลนทานัมต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
- ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและเฟสด้วยเครื่อง XRD
- ศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM
- วิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วย EDS

### ปีที่ 2

- ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง
- ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานต่อการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน
- ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene blue
- ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคนต์ไอกอนิกและแอนไอกอนิก
- ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับความสามารถในการสลายสีย้อม
- สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน

สารบัญ	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
<b>Abstract</b>	ค
<b>Executive summary</b>	ง
สารบัญ	ช
สารบัญภาพ	ณ
สารบัญตาราง	ภ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	4
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย	4
1.5 ขอบเขตการวิจัย	8
<b>บทที่ 2 ทฤษฎี</b>	11
2.1 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)	11
2.2 เทคโนโลยีการผลิตระดับนาโน	12
2.2.1 กระบวนการจากบันลงล่าง	12
2.2.2 กระบวนการจากล่างขึ้นบน	13
2.3 กระบวนการตกตะกอน	13
2.3.1 การเกิดนิวเคลียส	13
2.3.2 การโตของนิวเคลียส	18
2.4 กระบวนการโพโตแคตตาไลซิส	20
2.4.1 องค์ประกอบของปฏิกริยาโพโตแคตตาไลซิส	20
2.4.2 ชนิดของปฏิกริยาโพโตแคตตาไลซิส	20
2.4.3 ชนิดของตัวเร่ง	20
2.4.4 กลไกการเกิดปฏิกริยาโพโตแคตตาไลซิส	21
<b>บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง</b>	24
3.1 สารเคมี	24

3.2 อุปกรณ์	24
3.3 เครื่องมือ	25
3.4 วิธีการทดลอง	25
3.4.1 อิทธิพลของปริมาณ $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ copolymer	25
3.4.2 อิทธิพลของปริมาณและทันที	25
3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีเย้อม (Methylene blue, Rhodamine B และ Reactive orange)	26
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง</b>	27
4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน	27
4.2 สมบัติทางโครงสร้าง	29
4.2.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร	29
4.2.2 ผลของปริมาณสารเจือ	34
4.3 สมบัติทางแสง	39
4.3.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร	39
4.3.2 ผลของปริมาณสารเจือ	41
4.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	45
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ</b>	48
5.1 สรุปผลการทดลอง	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	49
<b>Output</b>	52
<b>ภาคผนวก</b>	53

## สารบัญภาพ

หน้า

<b>รูปที่ 2.1</b> โครงสร้างแบบเวิร์กไซต์ของ ZnO เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจนและทรงกลมเล็กแทนสังกะสี	12
<b>รูปที่ 2.2</b> การลดพลังงานอิสระของกิบส์ทั้งหมดของสารละลายอิมตัวยาดึงโดยการเกิดเพสของเข็มและรักษาความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย	14
<b>รูปที่ 2.3</b> แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเชิงปริมาตร ( $\Delta\mu_v$ ) พลังงานที่ผิว ( $\Delta\mu_s$ ) และพลังงานอิสระทั้งหมด ( $\Delta G$ ) ที่เป็นพังก์ชันกับรัศมีของนิวเคลียส	15
<b>รูปที่ 2.4</b> การเกิดนิวเคลียสแบบวิธีพันธ์	16
<b>รูปที่ 2.5</b> การเกิดนิวเคลียสและการโடของอนุภาค	19
<b>รูปที่ 2.6</b> ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการโடของอนุภาคกับความเข้มข้นของอนุมูลที่จะได้	19
<b>รูปที่ 2.7</b> กลไกการเกิดปฏิกิริยาโพโตแคตตาไลซ์บนผิวสัตถกึงตัวนำ	21
<b>รูปที่ 4.1</b> แสดงการสูญเสียหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่างที่เตรียมจากตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	28
<b>รูปที่ 4.2</b> รูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ ต่างๆ และตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	30
<b>รูปที่ 4.3</b> ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ ต่างๆ และตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	33
<b>รูปที่ 4.4</b> รูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมซึ่งเตรียมจากตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	35
<b>รูปที่ 4.5</b> ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมปริมาณต่างๆ ซึ่งเตรียมจากตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	39
<b>รูปที่ 4.6</b> พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของอนุภาค ZnO ที่ตกลงกันด้วยสารละลายโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ จากระบบที่มีการใช้ $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	40
<b>รูปที่ 4.7</b> กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่ตกลงกันด้วยสารละลาย NaOH จากระบบที่มีการใช้ $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	41
<b>รูปที่ 4.8</b> พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัม ซึ่งเตรียมจากตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	42
<b>รูปที่ 4.9</b> กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของ ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัม	

ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	44
<b>รูปที่ 4.10</b> ประสิทธิภาพของการสลายสีเย้อม Methylene blue ของ $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$	
เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลายน้ำ (a) NaOH และ (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	46
<b>รูปที่ 4.11</b> ประสิทธิภาพของการสลายสีเย้อม Rhodamine B ของ $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$	47
<b>รูปที่ 4.12</b> ประสิทธิภาพของการสลายสีเย้อม Reactive orange ของ $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$	47

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงาน	7
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซที่เตรียมจากตัวตกละกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$ ในปริมาณที่แตกต่างกัน	32
ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของ $ZnO$ ที่เจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมจากตัวตกละกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$ ปริมาณ 0.7 มิลลิโมล	36
ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารในระบบ $Zn_{1-x}La_xO$ เมื่อตกละกอนด้วยสารละลายน้ำที่แตกต่างกัน	44

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

การพัฒนาด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีส่งผลต่อการผลิตวัสดุนิดใหม่หรือการผลิตวัสดุเดิมแต่มีสมบัติที่พิเศษและโดยเด่นกว่าวัสดุเดิม ซึ่งในปัจจุบันนักวิจัยกثลุ่มหนึ่งได้มุ่งเน้นการสร้างหรือการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยท่อนุภาคดังกล่าวมีมิติเดิมติดหนึ่งในช่วง 1-100 นาโนเมตร รวมถึงการออกแบบหรือจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการซึ่งส่งผลให้สมบัติและพฤติกรรมต่างๆ เช่น สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง แตกต่างไปจากวัสดุนิดเดียว กันแต่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีสัดส่วนของอะตอมที่ผิวต่ออะตอมภายในโครงสร้างมากกว่าปกติหรืออาจเป็นผลมาจากการดัดแปลงของอนุภาค

ในช่วงเวลาที่ผ่านมานานวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการพัฒนาหรือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) ให้มีขนาดเล็กและมีรูปร่างอนุภาคแบบต่างๆ เนื่องจากอนุภาค  $ZnO$  ที่มีขนาดเล็กและมีรูปร่างที่หลากหลายสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอโอดีบีล์ฟ์และเลเซอร์ไอโอดี [Hosono E, et al. (2004)] ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วาริสเตอร์และранสิติวเซอร์ [Look DC (2001)] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อกำจัดสารมลพิษต่างๆ แบบไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม [Viswanatha R, et al. (2004)] ใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ [Sahoo S, et al. (2006)] และใช้เป็นตัวตรวจสอบแก๊สพิษและแก๊สอันตราย [Liang JY, et al. (2003)] เป็นต้น

ปัจจุบันการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นสิ่งที่ต้องใส่ใจและตระหนักรู้อย่างยิ่ง ซึ่งการกำจัดสารมลพิษหรือการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมและโรงงานหมึกพิมพ์ ฯลฯ ด้วยกระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการทางพิสิกส์และเคมีนั้นมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนัก อีกทั้งต้องเติมสารเคมีที่มีความเป็นพิษหรือยากต่อการกำจัดและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [Toor AP, et al. (2004)] นอกจากนี้อาจจะต้องทำการบำบัดสารเคมีที่เติมก่อนปล่อยน้ำทิ้งอีกครั้ง ดังนั้นการใช้  $ZnO$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อสลายสิ่งสกปรกที่มีอยู่ในน้ำทิ้ง ได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากและถ้าสามารถสังเคราะห์อนุภาค  $ZnO$  ที่อาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นจะสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและประหยัดพลังงานได้เป็นอย่างมาก

ในบรรดาโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น  $ZnO$  เป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก  $ZnO$  มีขนาดช่องว่างพลังงานที่ใกล้เคียงกับไนท์เนียม-ไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมใช้ในปัจจุบันและ  $ZnO$  มีราคาถูกกว่า ปัจจุบัน การสังเคราะห์  $ZnO$  สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล การตกตะกอนและการบดเชิงกล เป็นต้น ซึ่งการเตรียม  $ZnO$  แต่ละวิธีมีค่าใช้จ่ายและความซับซ้อนแตกต่างกัน และการเตรียม  $ZnO$  ด้วยวิธีต่อกันเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำเพรำะอุปกรณ์ที่ใช้เป็นอุปกรณ์อย่างง่ายและเป็น

กระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณมากในแต่ละครั้งซึ่งหมายความว่าการพัฒนาเพื่อนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมอนุภาคนanoของ ZnO ที่เจือด้วยแ Lenทานัมด้วยวิธีต่อกต่อกอนเนื่องจากการเตรียมอนุภาคนanoของ ZnO ที่เจือด้วยแ Lenทานัมด้วยเทคนิคนี้ยังมีน้อยมากและการศึกษาครั้งนี้ใช้ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) เป็นสารเพิ่มความเสถียรหรือสารแคปเนื่องจากไม่มีรายงานการใช้สารดังกล่าวเพื่อเตรียมอนุภาคนanoของ ZnO ที่เจือด้วยแ Lenทานัมมาก่อน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), เอกซ์เมทิลีนเตตระมีน (HMTA) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) เป็นตัวต่อกต่อกอน และใช้แ Lenทานัมเป็นสารเจือ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและรูปร่างอนุภาคนano ต่อสมบัติทางแสงและความสามารถในการสลายสิ่ย้อมจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งการศึกษาต่างๆ เหล่านี้ล้วนเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจและการสร้างองค์ความรู้ต่อการพัฒนาวัสดุ nano ในระบบโลหะออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

## 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ZnO เป็นวัสดุในกลุ่มสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่ได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZnO มีช่องว่างพลังงานที่กว้างและมีสมบัติทางแสงที่ดี ดังนั้นการควบคุมรูปร่างและขนาดอนุภาคนano ให้มีมิติเดมิติหนึ่งอยู่ในช่วงนาโนเมตรหรือ 1-100 นาโนเมตร จะทำให้ ZnO มีสมบัติต่างๆ แตกต่างจากอนุภาคนano ที่มีขนาดโตกว่า การควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนano ให้มีลักษณะตามที่ต้องการนั้นขึ้นกับปัจจัยหลายประการ เช่น ชนิดของตัวต่อกต่อกอน ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) หรือสารแคป (capping agent) สารตั้งต้นและสารเจือ เป็นต้น

ตัวต่อกต่อกอนเป็นปัจจัยหลักปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดรูปร่างของอนุภาคนano ที่แตกต่างกัน เช่น Jang และคณะ [Jang ES, et al. (2010)] เตรียมอนุภาคนano โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) เป็นสารตั้งต้นและใช้เอกซ์เมทิลีนเตตระมีน (hexamethylenetetramine, HMTA) เป็นตัวต่อกต่อกอนด้วยวิธีไฮดรอกโซเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6-60 ชั่วโมง ได้โครงสร้าง ZnO แบบ porous nanobelt แต่เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) เป็นตัวต่อกต่อกอน ZnO ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างแบบ nanobelt และเมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวต่อกต่อกอน ZnO ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างคล้ายดอกไม้ ในขณะที่ Music และคณะ [Music S, et al. (2008)] เตรียมอนุภาคนano โดยใช้ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O เป็นสารตั้งต้น พบร่วมอนุภาคนano มีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นตัวต่อกต่อกอน แต่อนุภาคนano มีรูปร่างเป็นแท่งเมื่อใช้ซิงค์อะไฮเดรต (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) เป็นสารตั้งต้นและใช้ HMTA เป็นตัวต่อกต่อกอน

สารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) หรือสารลดแรงตึงผิว (surfactant) หรือสารแคป (capping agent) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนano เช่น อนุภาคนano มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาด 50-150 นาโนเมตร เมื่อใช้ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O เป็นสารตั้งต้นและใช้ Span 80 เป็นสารลดแรงตึงผิว แต่เมื่อใช้ 1,2-ethanediol (EG) ไดเอทานอลเอมีน (diethanolamine, DEA) เป็นสารเพิ่มความเสถียรและใช้กรดออกซิชาลิกเป็นตัวต่อกต่อกอน อนุภาคนano ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายลวดที่

เกิดจากการประกอบตัวเองของอนุภาคทรงกลม แต่เมื่อใช้ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) เป็นสารตั้งต้นและใช้ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมบอร์ไนต์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) เป็นสารเพิ่มความเสถียรและตกตะกอนด้วยสารละลายแอมโมเนีย อนุภาค  $ZnO$  ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแผ่น (flake) [Wang Y.D., et al. (2007)] และในปัจจุบันสารเพิ่มความเสถียรในกลุ่มพอลิเมอร์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากพอลิเมอร์สามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้เป็นอย่างดี เช่น Zhang และคณะ [Zhang Y, et al. (2007)] ใช้ F68 ( $PEO_{80}PPO_{30}PEO_{80}$ ) เป็นสารเพิ่มความเสถียร พบว่า อนุภาค  $ZnO$  ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างของอนุภาคแบบ nanobundle และเมื่อใช้ L64 ( $PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$ ) เป็นสารเพิ่มความเสถียร อนุภาค  $ZnO$  ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างแบบ nanobundle เช่นกันแต่มีขนาดที่เล็กลง ในขณะที่ Bai และคณะ [Bai P, et al. (2007)] เตรียมอนุภาค  $ZnO$  โดยใช้ P123 ( $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ ) เป็นสารเพิ่มความเสถียร อนุภาค  $ZnO$  ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างแบบ clew-like sphere และอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อใช้ปริมาณ P123 เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการศึกษาผลของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ยังไม่มากนัก นอกจากนี้ Samaele และคณะ [Samaele N, et al. (2010)] ศึกษาผลของโคพอลิเมอร์  $PEO$ - $b$ - $PPO$  (นำหนักโมเลกุล 1,000 กรัม/มล) ต่อการควบคุมลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค  $ZnO$  ที่ pH ต่างๆ และพบว่าเมื่อ pH เปลี่ยนแปลง รูปร่างและขนาดของอนุภาค  $ZnO$  จะเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยรูปร่างของอนุภาค  $ZnO$  จะเปลี่ยนแปลงจาก biprism เป็น rugby cone และ triangle เมื่อ pH เท่ากับ 8, 10 และ 12 ตามลำดับ

นอกจากนี้สารเจือกเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค  $ZnO$  เช่น Jayanthi และคณะ [Jayanthi K, et al. (2009)] ศึกษาผลของสารเจือ Li, Na, Cu, Pr และ Mg ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค  $ZnO$  พบว่า ขนาดผลึกของ  $ZnO$  จะเล็กลงเมื่อเจือด้วย Li, Na, Cu และ Mg แต่ขนาดผลึกของ  $ZnO$  โตขึ้นเมื่อเจือด้วย Pr และอนุภาค  $ZnO$  ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแท่งเมื่อเจือด้วย Li และ Na แต่อนุภาค  $ZnO$  มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อเจือด้วย Pr และมีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้ เมื่อเจือด้วย Mg ส่วน Talaat และคณะ [Talaat M, et al. (2010)] ศึกษาผลของปริมาณ Mg ต่อขนาดผลึกของ  $ZnO$  พบว่าเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 เปอร์เซ็นต์ของตัวมัน ขนาดผลึกจะเล็กลงจาก 12 นาโนเมตร เป็น 5 นาโนเมตร และซองว่าวงพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้น ในขณะที่ Chunqiao และคณะ [Chunqiao G, et al. (2007)] ศึกษาผลของปริมาณ La ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค  $ZnO$  เมื่อใช้อุตสาหกรรมเป็นตัวทำละลาย พบรากขนาดผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของโลหะเจือชนิดอื่นๆ อีกด้วย เช่น Co, Mn [Liu, T, et al. (2008)], Al [Suwanboon S, et al. (2008)] และ Fe [Ratana T, et al. (2009)] เป็นต้น

$ZnO$  นอกจากสามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์เชิงแสงแล้วยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายสี้อมด้วยแสงได้อีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้อุนภาค  $ZnO$  ที่เจือด้วยโลหะต่างๆ เช่น Ag [Wang R, et al. (2004)], Cu, Mn [Donkova B, et al. (2010)] และ La [Aanandan S, et al. (2007)] เป็นต้น อย่างไรก็ตามความสามารถในการสลายสี้อมขึ้นกับปัจจัยหลายประการ เช่น วิธีการสังเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาคและปริมาณของสารเจือ เป็นต้น ซึ่ง Jia และคณะ [Jia T, et al. (2009)] เตรียมอนุภาค  $ZnO$  ที่เจือด้วย La ด้วยวิธีโซวเทอร์มอล (solvothermal) พบว่าเมื่อใช้

La ปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ต่อต่อม จะให้ประสิทธิภาพในการสลาย Rhodamine B สูงสุด ในขณะที่ Anandan และคณะ [Anandan S, et al. (2007)] เตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย La ด้วยวิธีตากตะกอน ร่วม พบว่าเมื่อปริมาณ La เพิ่มขึ้นขนาดผลึกจะเล็กลงและช่องว่างพลังงานกว้างขึ้น และประสิทธิภาพในการสลาย monocrotophos (MCP) สูงสุดเมื่อเจืออนุภาค ZnO ด้วย La ปริมาณ 0.8 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก เป็นต้น

### 1.3 วัสดุประสงค์

- เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมด้วยวิธี ตากตะกอน คือ ชนิดของตัวตากตะกอน ความเข้มข้นของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) และ ความเข้มข้นของเวนทานัม
- เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
- เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
- เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงในการสลายสีย้อมของสารตัวอย่างที่ เตรียมได้

### 1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย(PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) ด้วยวิธีการ ตากตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O เป็นสารตั้งต้น น้ำเป็นตัวทำละลาย F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) เป็นสารแคป เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของตัวตากตะกอนต่อเกลือซิงค์อัซิเตตเท่ากับ 10 ตลอดการทดลอง และทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มี ผลต่อลักษณะทางสัณฐานดังนี้

#### 1.4.1 ชนิดของตัวตากตะกอน

เนื่องจากตัวตากตะกอนแต่ละชนิดมีพฤติกรรมหรือความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่ง ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน

- ผลของอัตราส่วนต่อโมล NaOH/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 10:1
- ผลของอัตราส่วนต่อโมล HMTA/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 10:1
- ผลของอัตราส่วนต่อโมล Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 10:1

#### 1.4.2 ความเข้มข้นของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>)

เนื่องจาก F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) เป็นพอลีเมอร์ที่สามารถใช้เป็นสารแคปสำหรับเตรียม อนุภาค ZnO ได้แต่ในปัจจุบันไม่พบรายงานการใช้ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) สำหรับเตรียม ZnO ที่เจือด้วยเวนทานัม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) ต่อลักษณะทาง สัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนี้

### 1) กรณี $\text{NaOH}$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ  $\text{F108} (\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128})/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ที่  $0, 0.03, 0.05$ , และ  $0.07$

### 2) กรณี $\text{HMTA}$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ  $\text{F108} (\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128})/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ที่  $0, 0.03, 0.05$ , และ  $0.07$

### 3) กรณี $\text{Na}_2\text{CO}_3$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ  $\text{F108} (\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128})/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ที่  $0, 0.03, 0.05$ , และ  $0.07$

## 1.4.3 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์

เนื่องจากอนุภาค  $\text{ZnO}$  ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้อาจจะมีสารปนเปื้อนหรือโมเลกุลสารบางชนิด ดูดซับบนผิวอนุภาค ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเผาสารที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อไล่สารเจือปนหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากผง  $\text{ZnO}$  และทำให้ผง  $\text{ZnO}$  ที่ได้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

## 1.4.4 ความเข้มข้นของ LENTHAMM

เนื่องจากความเข้มข้นของสารเจือส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค  $\text{ZnO}$  ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของปริมาณ LENTHAMM ในสารละลาย เนื่องจากไม่มีข้อมูลรายงานเกี่ยวกับการเตรียม  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย LENTHAMM เมื่อใช้  $\text{F108} (\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128})$  เป็นสารแคป โดยจะทำการศึกษาดังนี้

### 1) กรณี $\text{NaOH}$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาความเข้มข้นของ LENTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย LENTHAMM ในระบบ  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  เมื่อ  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  และ  $0.10$

### 2) กรณี $\text{HMTA}$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาความเข้มข้นของ LENTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย LENTHAMM ในระบบ  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  เมื่อ  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  และ  $0.10$

### 3) กรณี $\text{Na}_2\text{CO}_3$ เป็นตัวตกตະกอน

ศึกษาความเข้มข้นของ LENTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วย LENTHAMM ในระบบ  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  เมื่อ  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  และ  $0.10$

## 1.4.5 ศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟส

เนื่องจากโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นมีผลต่อสมบัติที่ศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD จากทุกๆ เงื่อนไขที่ศึกษา

#### 1.4.6 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานและวิเคราะห์ปริมาณสารเจือ

เนื่องจากขนาดและรูปร่างหรือลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ส่งผลต่อสมบัติที่ศึกษาโดยตรง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM จากทุกๆ เงื่อนไขที่ศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง EDS

#### 1.4.7 ศึกษาการดูดกลืนแสง

เนื่องจากอนุภาค ZnO มีสมบัติการส่องผ่านแสงที่ดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร พร้อมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน

#### 1.4.8 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue

เนื่องจากปริมาณโลหะเจือส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง ชึ่งงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสลายสีย้อม Methylene Blue ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ภายใต้หลอด black-light โดยใช้สารตัวอย่างปริมาณ 150 มิลลิกรัม ในการสลายสีย้อม Methylene Blue ปริมาตร 150 มิลลิลิตร โดยจะทำการเก็บสารละลายทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อติดตามความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

#### 1.4.9 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแектไออกอนิกและแอนไออกอนิก

เนื่องจากสีย้อมที่ใช้งานมีหลายประเภท ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแектไออกอนิก คือ Rhodamine B และสีย้อมในกลุ่มแอนไออกอนิก คือ Reactive orange ด้วยแสง โดยเลือกศึกษาจากตัวอย่างที่สามารถสลายสีย้อม Methylene Blue ได้ที่สุด โดยใช้เงื่อนไขในการทดลองเช่นเดียวกับการณ์ศึกษา Methylene Blue

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงาน

ขั้นตอน	ระยะเวลา										
	2554					2555					
	เดือนที่ 1-2	เดือนที่ 3-4	เดือนที่ 5-6	เดือนที่ 7-8	เดือนที่ 9-10	เดือนที่ 11-12	เดือนที่ 13-14	เดือนที่ 15-16	เดือนที่ 17-18	เดือนที่ 19-20	เดือนที่ 21-22
1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2. ศึกษาผลของตัวตกตະกอนต่อ ลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO	✓	✓	✓								
3. ศึกษาผลของ F108 ต่อลักษณะ <sup>1</sup> ทางสัณฐานของอนุภาค ZnO	✓	✓	✓								
4. ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับ <sup>2</sup> เผาเคลือบชิ้น	✓	✓									
5. ศึกษาผลของความเข้มข้นของ <sup>3</sup> และนานมต่อลักษณะทางสัณฐาน <sup>4</sup> ของ ZnO			✓	✓	✓						
6. ศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟส <sup>5</sup> ด้วยเครื่อง XRD		✓	✓	✓	✓	✓					
7. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานของ <sup>6</sup> ตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM			✓	✓	✓						
8. วิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วย <sup>7</sup> EDS			✓	✓	✓						
9. ศึกษาการดูดกลืนและของสาร <sup>8</sup> ตัวอย่าง						✓	✓	✓			
10. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง <sup>9</sup> ลักษณะทางสัณฐานต่อการ <sup>10</sup> ดูดกลืนและซ่องว่างพลังงาน						✓	✓	✓			
11. ศึกษาความสามารถในการสลาย <sup>11</sup> สีเย้อม Methylene Blue							✓	✓			

ขันตอน	ระยะเวลา											
	2554						2555					
	เดือนที่ 1-2	เดือนที่ 3-4	เดือนที่ 5-6	เดือนที่ 7-8	เดือนที่ 9-10	เดือนที่ 11-12	เดือนที่ 13-14	เดือนที่ 15-16	เดือนที่ 17-18	เดือนที่ 19-20	เดือนที่ 21-22	เดือนที่ 23-24
12. ศึกษาความสามารถในการสลายสีบ้มก่อมแครต์ไออกอนิกและแอนไออกอนิก									✓			
13. ศึกษาความสามารถในการสลายสีบ้มลักษณะทางสัณฐานกับความสามารถในการสลายสีบ้ม									✓	✓		
14. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน												✓

## 1.5 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโน  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัม ด้วยวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  เป็นสารตั้งต้น น้ำเป็นตัวทำละลาย  $F108$  ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ ) เป็นสารแครป เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของตัวตกตะกอนต่อเกลือซิงค์อัตเตตเท่ากับ 10 ตลอดการทดลอง และทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานดังนี้

### 1.5.1 ชนิดของตัวตกตะกอน

เนื่องจากตัวตกตะกอนแต่ละชนิดมีพัฒนาระบบที่แตกต่างกัน ซึ่งความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน  $ZnO$  ที่แตกต่างกัน

- 1) ผลของอัตราส่วนต่อโมล  $NaOH/Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่ 10:1
- 2) ผลของอัตราส่วนต่อโมล  $HMTA/Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่ 10:1
- 3) ผลของอัตราส่วนต่อโมล  $Na_2CO_3/Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่ 10:1

### 1.5.2 ความเข้มข้นของ $F108$ ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ )

เนื่องจาก  $F108$  ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ ) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถใช้เป็นสารแครปสำหรับเตรียมอนุภาคนาโน  $ZnO$  ได้แต่ในปัจจุบันไม่พบรายงานการใช้  $F108$  ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ ) สำหรับเตรียม  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของ  $F108$  ( $PEO_{128}PPO_{54}PEO_{128}$ ) ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน  $ZnO$  ดังนี้

**1) กรณี NaOH เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>)/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 0, 0.03, 0.05, และ 0.07

**2) กรณี HMTA เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>)/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 0, 0.03, 0.05, และ 0.07

**3) กรณี Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>)/Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ที่ 0, 0.03, 0.05, และ 0.07

### **1.5.3 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์**

เนื่องจากอนุภาค ZnO เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้อาจจะมีสารปนเปื้อนหรือโมเลกุลสารบางชนิดดูดซับบนผิวอนุภาค ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเผาสารที่อนุหภูมิที่เหมาะสมเพื่อไล่สารเจือปนหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากผง ZnO และทำให้ผง ZnO ที่ได้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

### **1.5.4 ความเข้มข้นของ LENNTHAMM**

เนื่องจากความเข้มข้นของสารเจือส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของปริมาณ LENNTHAMM ในสารละลาย เนื่องจากไม่มีข้อมูลรายงานเกี่ยวกับการเตรียม ZnO ที่เจือด้วย LENNTHAMM เมื่อใช้ F108 (PEO<sub>128</sub>PPO<sub>54</sub>PEO<sub>128</sub>) เป็นสารแคปในปริมาณที่เหมาะสม โดยจะทำการศึกษาดังนี้

**1) กรณี NaOH เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาความเข้มข้นของ LENNTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วย LENNTHAMM ในระบบ Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O เมื่อ x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.10

**2) กรณี HMTA เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาความเข้มข้นของ LENNTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วย LENNTHAMM ในระบบ Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O เมื่อ x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.10

**3) กรณี Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นตัวตกตະกอน**

ศึกษาความเข้มข้นของ LENNTHAMM เมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วย LENNTHAMM ในระบบ Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O เมื่อ x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.10

### **1.5.5 ศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟส**

เนื่องจากโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นมีผลต่อสมบัติที่ศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD จากทุกๆ เงื่อนไขที่ศึกษา

### 1.5.6 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานและวิเคราะห์ปริมาณสารเจือ

เนื่องจากขนาดและรูปร่างหรือลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ส่งผลต่อสมบัติที่ศึกษาโดยตรง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM จากทุกๆ เงื่อนไขที่ศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง EDS

### 1.5.7 ศึกษาการดูดกลืนแสง

เนื่องจากอนุภาค ZnO มีสมบัติการส่องผ่านแสงที่ดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร พร้อมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน

### 1.5.8 ศึกษาความสามารถในการสลายสีเย้อม Methylene Blue

เนื่องจากปริมาณโลหะเจือส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายสีเย้อมด้วยแสง ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสลายสีเย้อม Methylene Blue ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-5}$  โมลาร์ ภายใต้หลอด black-light โดยใช้สารตัวอย่างปริมาณ 150 มิลลิกรัม ในการสลายสีเย้อม Methylene Blue ปริมาตร 150 มิลลิลิตร โดยจะทำการเก็บสารละลายทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อติดตามความสามารถในการสลายสีเย้อม Methylene Blue ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

### 1.5.9 ศึกษาความสามารถในการสลายสีเย้อมกลุ่มแектไออกอนิกและแอนไออกอนิก

เนื่องจากสีเย้อมที่ใช้งานมีหลายประเภท ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาความสามารถในการสลายสีเย้อมกลุ่มแектไออกอนิก คือ Rhodamine B และสีเย้อมในกลุ่มแอนไออกอนิก คือ Reactive Orange ด้วยแสง โดยเลือกศึกษาจากตัวอย่างที่สามารถสลายสีเย้อม Methylene Blue ดีที่สุด โดยใช้เงื่อนไขในการทดลองเช่นเดียวกับกรณีศึกษา Methylene Blue

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)

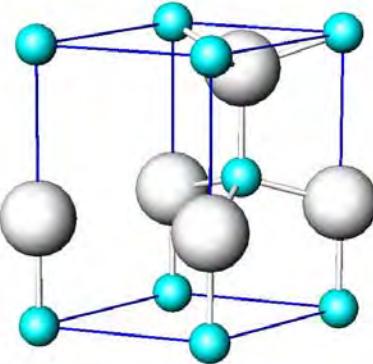
ZnO มีลักษณะเป็นผงสีขาว เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอิเล็กตรอน (n-type semiconductor) ที่มีแอนซ์ช่องว่างพลังงาน (band gap energy) เท่ากับ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซ์ตอนที่อุณหภูมิห้อง (exciton binding energy) เท่ากับ 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้น ZnO จึงเป็นสารที่มีสมบัติเชิงทางแสงและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอดิโอด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สที่มีความไวสูง ใช้เป็นวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเลต และใช้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วารีสเตอร์และทรานสิสเตอร์ เป็นต้น

ZnO มีสมบัติทางกายภาพทั่วไปดังนี้ [Morkoç H, et al. (2009)]

สูตรโมเลกุล	ZnO
ลักษณะและสี	ผงสีขาว
น้ำหนักโมเลกุล	81.39
ความหนาแน่น	5.600 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
ความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิห้อง	5.64
จุดหลอมเหลว	1,975 องศาเซลเซียส
ความร้อนจำเพาะ	0.125 แคลอรี/กรัม
สภาพนำความร้อน	0.006 แคลอรี/เซนติเมตร/เคลวิน
เฟสที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง	เอกซ์โซนอล
ค่าคงที่แลตทิชที่อุณหภูมิห้อง	
<i>a</i>	3.2495 อังสตروم
<i>c</i>	5.2069 อังสตروم
<i>c/a</i>	1.633

(โครงสร้างเอกซ์โซนอลในอุดมคติ)

ZnO มีสมบัติเป็นแอมโพเทอเริก (amphoteric) ซึ่งละลายนำได้น้อยมากแต่สามารถละลายได้ในกรดและเบส โครงสร้างผลึกของ ZnO ที่อุณหภูมิและความดันปกติจะเป็นแบบเวร์ทไชต์ (wurtzite) หรือเอกซ์โซนอล (hexagonal) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเวิร์ทไชต์ของ ZnO เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจนและทรงกลมเล็กแทนสังกะสี

(ที่มา : [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/ZnO\\_Wurtzite\\_bond.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/ZnO_Wurtzite_bond.JPG))

ลักษณะที่สำคัญของโครงสร้างแบบเวิร์ทไชต์หรือเอกซ์ไกอนอลคือเป็นโครงสร้างสมมาตรที่ขาดอะตอมกลางและเป็นโครงสร้างแบบมีขั้ว โครงสร้างแบบเอกซ์ไกอนอลในอุดมคติมีค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter)  $a$  เท่ากับ 0.32495 นาโนเมตร และค่าคงที่แลตทิซ  $c$  เท่ากับ 0.52069 นาโนเมตร โดยมีอัตราส่วนระหว่าง  $c/a$  เท่ากับ 1.633

โครงสร้างโลหะออกไซด์เกิดจากการยึดกันของอะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมของออกซิเจน (ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมของออกซิเจนจัดเรียงตัวแบบชิดกันแน่นมากที่สุดแบบเอกซ์ไกอนอล (hexagonal close packing) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนซึ่งว่างทั้งหมด สำหรับโครงสร้างของ ZnO นั้นประกอบด้วยไอออนบวก ( $Zn^{2+}$ ) ที่โคออร์ดิเนตกับไอออนลบ ( $O^{2-}$ ) โดยไอออนชนิดหนึ่งจะถูกกล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามเป็นแบบเดตระยิดrol

## 2.2 เทคโนโลยีการผลิตระดับนาโน

กระบวนการเตรียมหรือสังเคราะห์วัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อเตรียมอนุภาครึวัสดุต่างๆ ให้ได้ขนาดตามที่ต้องการ การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนสามารถจำแนกได้ 2 แนวทางหลักๆ ได้แก่ กระบวนการจากบนลงล่าง (top-down approach) และกระบวนการจากล่างขึ้นบน (bottom-up approach)

### 2.2.1 กระบวนการจากบนลงล่าง

การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการจากบนลงล่างเป็นกระบวนการทำให้วัสดุที่มีขนาดใหญ่แตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ หรือกลایเป็นอนุภาครึมีขนาดในระดับนาโนเมตร สำหรับวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ได้แก่ การบดธรรมดा (conventional ball mill) และการบดด้วยพลังงานสูง (high energy ball mill) เป็นต้น [สุเมรุ สุวรรณบูรณ์, (2555)]

### 2.2.2 กระบวนการการจากล่างขึ้นบน

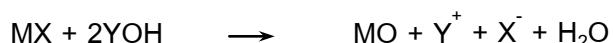
การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการการจากล่างขึ้นบนเป็นการทำให้วัสดุที่มีขนาดเล็กๆ ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลรวมตัวกันกล้ายเป็นวัสดุหรืออนุภาคขนาดใหญ่ วิธีที่นิยมใช้เตรียมอนุภาคนาโน เช่น กระบวนการโซล-เจล (sol-gel) กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) และการตกตะกอน (precipitation) เป็นต้น

การเตรียมวัสดุหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการการจากบนลงล่างและกระบวนการการจากล่างขึ้นบน นั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อทำใหอนุภาคมีขนาดเล็กลงในระดับนาโนเมตรและมีคุณภาพสูง โดยทั่วไปลักษณะของอนุภาคที่ต้องการมีลักษณะต่างๆ ดังนี้

- 1) อนุภาคต้องมีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร
- 2) อนุภาคต้องมีขนาดเท่ากันทั้งหมด (monosize) และมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ (monodisperse)
- 3) อนุภาคต้องมีรูปร่างและรูปทรงทางเรขาคณิตเหมือนกัน
- 4) อนุภาคมีองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกเหมือนกัน
- 5) อนุภาคต้องไม่รวมตัวกัน

### 2.3 กระบวนการตกตะกอน

การตกตะกอนเป็นวิธีทางเคมีสารละลายที่นิยมใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างออกไซด์ของโลหะเนื่องจากวิธีการตกตะกอนสามารถทำได้ง่าย กระบวนการไม่ซับซ้อน อุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพง และสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้ปริมาณมาก การเตรียมออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีตกตะกอนอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะที่ต้องการกับไฮดรอกไซด์ดังนี้



เมื่อ M คือ โลหะที่ต้องการเตรียมเป็นออกไซด์ เช่น สังกะสี ไททาเนียม และ ติบุก เป็นต้น X คือ ไฮดรอกไซด์ เช่น คลอไรด์ ( $Cl^-$ ), อะซิเตต ( $CH_3COO^-$ ) และ ไนเตรต ( $NO_3^-$ ) เป็นต้น และ Y คือ โซเดียม ( $Na^+$ ), โพแทสเซียม ( $K^+$ ), แอมโมเนียม ( $NH_4^+$ ) และ ลิเทียม ( $Li^+$ ) เป็นต้น

การตกตะกอนประกอบด้วยขั้นตอนหลักที่สำคัญ 2 ขั้นตอน ได้แก่ การเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียส

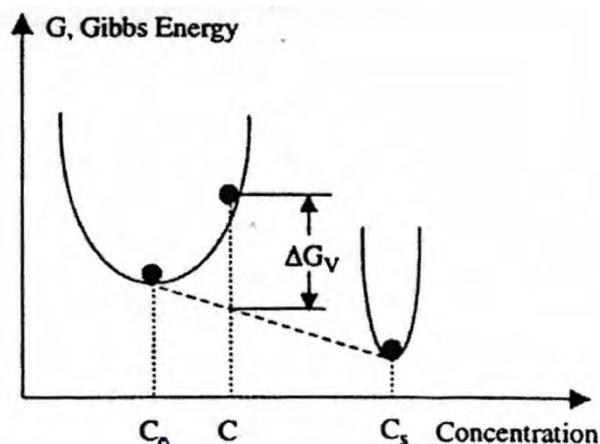
#### 2.3.1 การเกิดนิวเคลียส (nucleation)

##### 1) การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation)

นิวเคลียสของสารตัวอย่างเกิดขึ้นหลังจากระบบหรือสารละลายเกิดสภาวะอิ่มตัวやすิ่ง หรือสารละลายมีปริมาณตัวถูกละลายมากเกินขีดจำกัดการละลายที่อุณหภูมิและความดันปกติซึ่งสภาวะ

ดังกล่าวทำให้พลังงานทั้งหมดของระบบสูงขึ้น การทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวやすิ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารเคมีบางชนิดหรือตัวตักตะกอน

นิวเคลียสแบบเอกพันธ์เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายได้ มีค่าเกินความสามารถในการละลายที่สภาวะสมดุลหรือเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transformation) ซึ่งทำให้เฟสใหม่แยกตัวออกจากเพื่อลดพลังงานทั้งหมดของระบบให้ต่ำลง โดยการกลับเข้าสู่สภาวะสมดุลใหม่อีกครั้งดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การลดพลังงานอิสระของกิ๊บส์ทั้งหมดของสารละลายอิ่มตัวやすิ่งโดยการเกิดเฟสของแข็งและรักษาความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย

การลดลงของพลังงานอิสระของกิ๊บส์เป็นแรงผลักดัน (driving force) สำหรับการเกิดนิวเคลียส และการโตของนิวเคลียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิ๊บส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของเฟสของแข็ง ( $\Delta G_v$ ) ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวถูกละลายในระบบดังนี้

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (2.1)$$

เมื่อ  $C$  คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย  $C_0$  คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล  $k$  คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant)  $T$  คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์  $\Omega$  คือ ปริมาตรเชิงอะตอม (atomic volume)  $\sigma$  คือ ความอิ่มตัวやすิ่งซึ่งมีค่าเท่ากับ  $(C - C_0)/C_0$

ถ้าระบบไม่เกิดการอิ่มตัวやすิ่ง ( $\sigma = 0$ ) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิ๊บส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือ  $\Delta G_v = 0$  ดังนั้นนิวเคลียสจะไม่เกิดขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่ามากกว่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหรือ  $C > C_0$  และ  $\Delta G_v < 0$  นิวเคลียสจะเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous nucleation)

พิจารณาระบบซึ่งประกอบด้วยนิวเคลียสทรงกลมรัศมี  $r$  การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของก๊าซ หรือพลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy,  $\Delta\mu_v$ ) จะเท่ากับ

$$\Delta\mu_v = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2)$$

อย่างไรก็ตามเมื่อมีเฟสใหม่เกิดขึ้นในระบบจะทำให้พลังงานที่ผิว (surface energy,  $\Delta\mu_s$ ) เพิ่มขึ้นด้วย และพลังงานที่ผิวที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.3)$$

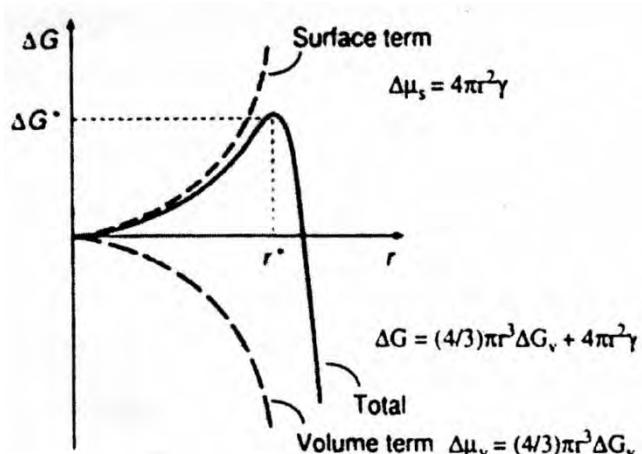
เมื่อ  $\gamma$  คือ พลังงานที่ผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงศักย์เคมีทั้งหมด (chemical potential) หรือพลังงานทั้งหมดของระบบ ( $\Delta G$ ) เมื่อมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s$$

หรือ

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.4)$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเชิงปริมาตร ( $\Delta\mu_v$ ) พลังงานอิสระที่ผิว ( $\Delta\mu_s$ ) และพลังงานอิสระทั้งหมด ( $\Delta G$ ) ขึ้นกับขนาดของนิวเคลียสดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเชิงปริมาตร ( $\Delta\mu_v$ ) พลังงานที่ผิว ( $\Delta\mu_s$ ) และพลังงานอิสระทั้งหมด ( $\Delta G$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับรัศมีของนิวเคลียส

นิวเคลียสใหม่ที่เกิดขึ้นจะเสถียรกว่าต่อเมื่อนิวเคลียสที่เกิดขึ้นมีรัศมี ( $r$ ) โตกว่ารัศมีวิกฤต ( $r^*$ ) และถ้าหากนิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่มีรัศมีเล็กกว่ารัศมีวิกฤตแล้วนิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่จะไม่เสถียรและจะละลายกลับสู่สารละลายเพื่อลดพลังงานของระบบ ถ้าหากนิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่มีขนาดโตกว่ารัศมีวิกฤต นิวเคลียสจะเสถียรและจะโตในขั้นตอนต่อไปเพื่อลดพลังงานของระบบเช่นกัน

สภาวะที่นิวเคลียสมีขนาดเท่ากับขนาดวิกฤต ( $r = r^*$ ) นั้น จะได้

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.5)$$

ดังนั้นขนาดของรัศมีวิกฤต ( $r^*$ ) และพลังงานวิกฤตของระบบ ( $\Delta G^*$ ) จะมีค่าเท่ากับ

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.6)$$

และ

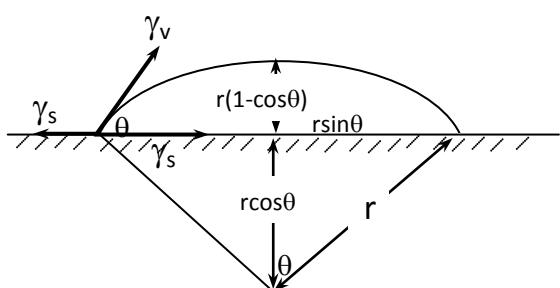
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $\Delta G^*$  คือ กำแพงพลังงาน (energy barrier) ที่นิวเคลียสต้อง逾าดหนาเพื่อเกิดเป็นนิวเคลียสใหม่และ  $r^*$  คือ ขนาดนิวเคลียสทรงกลมที่เล็กที่สุดที่ยังคงเสถียรในระบบ

## 2) การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิชพันธ์ (heterogeneous nucleation)

การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิชพันธ์เป็นการเกิดเฟสใหม่บนผิวของวัสดุชนิดอื่น ๆ ถ้าพิจารณาการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิชพันธ์บนผิวของแข็งที่เรียบและสมมติว่าอนุมูลที่โตซึ่งอยู่ในเฟสของไอเกิดการฟังตัวบนผิวของรับและอนุมูลที่โตเหล่านี้เกิดการแพร่และรวมตัวเป็นนิวเคลียสรูปทรงมาก ดังแสดงในรูปที่

2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิชพันธ์

การเกิดนิวเคลียสแบบวิธีพันธ์ทำให้พลังงานอิสระของก๊อปส์ลดลงและพลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวอยู่ต่อเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ แต่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานทั้งหมด ( $\Delta G$ ) ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดนิวเคลียสแบบวิธีพันธ์จะเท่ากับ

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta \mu_v + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.8)$$

เมื่อ  $r$  คือ ขนาดนิวเคลียสเฉลี่ย  $\Delta \mu_v$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของก๊อปส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร  $\gamma_{vf}$  คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวอยู่ต่อระหว่างเฟสของไอกับนิวเคลียส  $\gamma_{fs}$  คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวอยู่ต่อระหว่างนิวเคลียสกับผิวของรับ  $\gamma_{sv}$  คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวอยู่ต่อระหว่างผิวของรับกับเฟสของไอ และ  $a$  คือ ค่าคงที่ทางเรขาคณิต โดย

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta) \quad (2.9)$$

$$a_2 = \pi \sin^2 \theta \quad (2.10)$$

$$a_3 = 3\pi(2 - 3\cos \theta + \cos^2 \theta) \quad (2.11)$$

เมื่อ  $\theta$  คือ มุมสัมผัส (contact angle) ซึ่งขึ้นกับสมบัติที่ผิวของผิวของรับและนิยามได้ด้วย ความสมพันธ์ของยังส์ (Young's equation) ดังนี้

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta \quad (2.12)$$

การเกิดนิวเคลียสหรือเฟสใหม่ส่งผลให้พลังงานอิสระของก๊อปส์ลดลง แต่พลังงานที่ผิวทั้งหมดจะเพิ่มขึ้นและนิวเคลียสที่เกิดขึ้นจะเสถียรเมื่อนิวเคลียสที่เกิดขึ้นมีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤต ( $r^*$ )

$$r^* = \frac{-(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta G_v} \quad (2.13)$$

และพลังงานขวางกั้นวิกฤต ( $\Delta G^*$ ) เท่ากับ

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^3}{27a_3^2 \Delta G_v} \quad (2.14)$$

เมื่อแทนค่าคงที่ทางเรขาคณิตทั้งหมดในสมการที่ (2.13) และ (2.14) จะได้ความสมพันธ์ใหม่ดังนี้

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{vf}}{\Delta G_v} \left\{ \frac{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta + 2 \cos \theta - 2}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta} \right\} \quad (2.15)$$

$$\Delta G^* = \left\{ \frac{16\pi\gamma_{sv}}{3(\Delta G_v)^2} \right\} \left\{ \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right\} \quad (2.16)$$

เมื่อพิจารณาสมการที่ (2.16) กับสมการที่ (2.7) พบร่วมกันคือค่ากำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ และเทอมที่สองคือเฟคเตอร์การเปียกผิว (wetting factor)

ถ้ามุสัมผัสมีค่าเท่ากับ 180 องศาหรือเพสใหม่ที่เกิดขึ้นไม่เปียกผิวของรับ เฟคเตอร์การเปียกผิวจะเท่ากับ 1 หรือกำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะเท่ากับกำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ แต่ถ้ามุสัมผัสมีค่ามากกว่า 180 องศา กำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะน้อยกว่ากำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ ซึ่งกรณีนี้การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะเกิดได้ยากกว่าการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ และถ้ามุสัมผัสมีค่า 0 องศา เฟคเตอร์การเปียกผิวจะเท่ากับศูนย์ด้วย นั่นคือนิวเคลียสเกิดขึ้นโดยไม่มีกำแพงพลังงานขวางกันเลย ตัวอย่างเช่น การเคลื่อนผิวสัมผัสนิวเคลียสที่เป็นวัสดุชนิดเดียวกัน

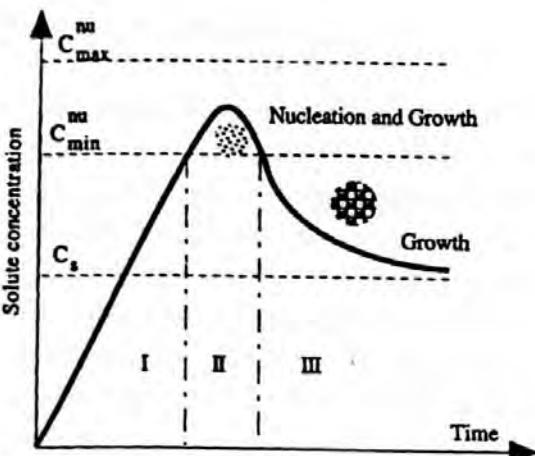
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนหรือหมุดความตัม (quantum dot) บนผิวของรับได้ โดยทั่วไป  $\theta > 0$  และสมการของยังสามารถแสดงได้ด้วยสมการที่ (2.17)

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad (2.17)$$

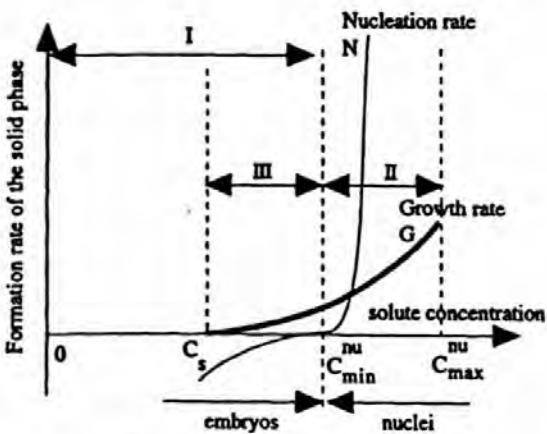
### 2.3.2 การโตของนิวเคลียส (subsequent growth of nuclei)

การโตของนิวเคลียสเกิดขึ้นหลังจากนิวเคลียสมีความเข้มข้นถึงระดับที่เหมาะสม โดยทั่วไปตัวถูกละลายจะละลายได้มากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นแต่นิวเคลียสไม่เกิดขึ้นทันทีแม้ว่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล (equilibrium solubility) นิวเคลียสจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อความอิ่มตัวลดลงยิ่งของสารละลายมีค่าที่เหมาะสมและมีพลังงานที่สอดคล้องกับกำแพงพลังงานดังแสดงด้วยสมการที่ (2.7) หลังจากนิวเคลียสเริ่มต้น (initial nucleation) เกิดขึ้นแล้ว ความเข้มข้นของตัวถูกละลายหรือความอิ่มตัวลดยิ่งของสเปซีที่จะลดลงและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์จะลดลงด้วย

เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายลดลงถึงจุดที่ต่ำกว่าความเข้มข้นเฉพาะหรือความเข้มข้นที่เริ่มเกิดนิวเคลียส การโตของนิวเคลียสจึงเริ่มเกิดขึ้นและการโตจะดำเนินต่อไปจนความเข้มข้นของตัวถูกละลายลดลงถึงความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหรือหรือขีดความสามารถในการละลายของตัวถูกละลาย การโตของนิวเคลียสจึงหยุดลงดังแสดงในรูปที่ 2.5 และ 2.6 โดยการโตของนิวเคลียสจะเกิดผ่านก้าลไก่กลไกหนึ่ง ดังนี้



รูปที่ 2.5 การเกิดนิวเคลียสและการโตของอนุภาค



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียสและการโตของอนุภาคกับความเข้มข้นของอนุมูลที่จะโต

### (1) การโตที่ควบคุมด้วยกระบวนการแพร (growth controlled by diffusion)

เมื่อความเข้มข้นของสปีชีที่โดยตรงต่ำกว่าความเข้มข้นต่ำสุดของการเกิดนิวเคลียส การเกิดนิวเคลียสจึงถูกยับยั้ง ในขณะที่การโตของนิวเคลียสจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ถ้าการโตของนิวเคลียสถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพรของสปีชีที่โดยสารและถูกไปยังผิวของอนุภาค

### (2) การโตที่ควบคุมด้วยกระบวนการที่ผิว (growth controlled by surface process)

เมื่อการแพรของอนุมูลที่โดยสารและถูกไปยังผิวของอนุภาคที่โต (growth surface) มีความเร็วเพียงพอหรือเมื่อความเข้มข้นบนผิวอนุภาคมีค่าเท่ากับความเข้มข้นในสารและถูกไปยังผิวของอนุภาค トイจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการที่ผิว

## 2.4 กระบวนการฟ็อกต็อกตาไอลิติก (photocatalytic process)

กระบวนการฟ็อกต็อกตาไอลิติก เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของการเกิดปฏิกิริยา [ภูริวัฒน์ จิตติอาจารณ์, (2554)]

### 2.4.1 องค์ประกอบของปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิส

การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งโดยการกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดขึ้นได้เมื่อระบบประกอบด้วยสิ่งต่างๆ ดังนี้

- ตัวเร่ง (catalyst) เช่น สารกึ่งตัวนำ
- พลังงานแสง ซึ่งมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟต่อนของตัวเร่ง
- นำ
- ออกซิเจน หรือตัวออกซิเดนท์ (oxidants) อื่นๆ

### 2.4.2 ชนิดของปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิส

ปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิสสามารถจำแนกได้ 2 ประเภทโดยอาศัยสถานะของตัวเร่งเป็นเกณฑ์ ดังนี้

#### 1) ปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิสแบบสถานะเดียว (homogeneous photocatalysis)

ปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิสแบบสถานะเดียวเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2,4 dinitrophenol ด้วย  $UV/H_2O_2$

#### 2) ปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิสแบบสถานะต่าง (heterogeneous photocatalysis)

ปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิสแบบสถานะต่างเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-chlorophenol ด้วย  $UV/TiO_2$  เป็นต้น

### 2.4.3 ชนิดของตัวเร่ง

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฟ็อกต็อกตาไอลซิส ได้แก่ โลหะทรานสิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง โครเมียม นิกเกิล เป็นต้น และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น  $TiO_2$ ,  $CdS$  และ  $ZnO$  เป็นต้น

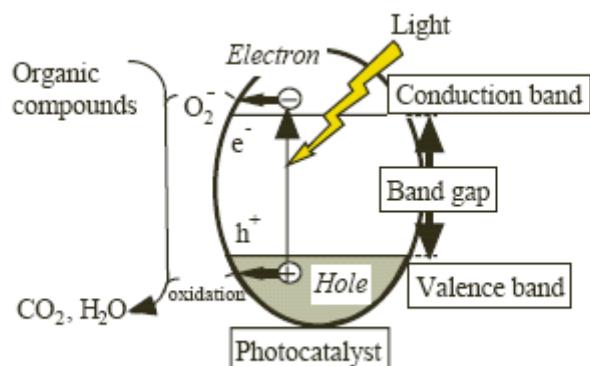
โลหตัวนำและสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) โดยโลหตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะอยู่ชิดกัน แต่สารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะถูกกันด้วยช่องว่างพลังงาน (energy band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (electron,  $e^-$ ) ซึ่งอยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานโฟต่อนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะเดียวกันที่แถบวาเลนซ์จะเกิดช่องว่างขึ้น (hole,  $h^+$ ) ซึ่งช่องว่างจะเป็นประจุบวกและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ ส่วนในแถบการนำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเช่นกัน ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-ไฮล (electron-hole pairs,  $e^-/h^+$ ) ที่สามารถเคลื่อนที่ไป

มาระหว่างแอบวาเลนซ์และแอบการนำได้อย่างรวดเร็ว ทำให้  $e^-/h^+$  รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายในโลหะตัวนำแต่ในกรณีของสารกํ่งตัวนำ การรวมตัวกันใหม่ของ  $e^-/h^+$  จะเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานกันอยู่

ปฏิกิริยาโพโตแคตตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสงดังกล่าวมีพลังงานโฟตอนที่มากกว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแอบ วาเลนซ์ไปยังแอบการนำและทำให้เกิด  $e^-/h^+$  ซึ่งวิ่งอยู่บนผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่แอบการนำและในสารละลายจะเกิดดังนี้ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแอบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายและเกิดปฏิกิริยาตัดกัน ส่วนที่แอบวาเลนซ์ซึ่งมี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แอบการนำไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจนละลายอยู่ ซึ่งออกซิเจนนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยาตัดกัน เกิดเป็น superoxide radical ( $\bullet O_2^-$ ) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนท์ที่แรงมาก จึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ในขณะที่  $h^+$  ที่แอบวาเลนซ์ก็เป็นตัวออกซิเดนท์ที่แรงเช่นกัน

#### 2.4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโพโตแคตตาไลซิส (mechanism of photocatalysis)

ปฏิกิริยาโพโตแคตตาไลซิสในการบำบัดสารอินทรีย์ต่างๆ มีกลไกดังแสดงในรูปที่ 2.7



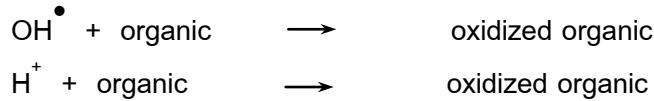
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโพโตแคตตาไลซิสบนผิวสุดกํ่งตัวนำ

(<http://www.dlconcept.com/images/p004.gif>)

บริเวณผิวสารกํ่งตัวนำที่มี  $h^+$  จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไฮอน ( $OH^-$ ) และนำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคอลและเรดิคอลอื่นๆ ส่วนบริเวณผิวสารกํ่งตัวนำซึ่งมีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยาตัดกันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวสารกํ่งตัวนำเกิดเป็นซุปเปอร์ออกไซด์ ไฮอนเรดิคอลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคอล และไฮดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ในขณะที่สภาวะการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำ จะเข้ามามีบทบาทโดยการเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮดรเจนเรดิคอล (hydrogen radical,  $H^+$ ) ไฮดรอกซิลเรดิคอลเป็นสารออกซิเดนท์หลักในปฏิกิริยาโพโตแคตตาไล

ชีส เพราะไ索ดรอกซิลเรดิคอลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ร่องจาก  $F^-$  แต่สูงกว่า  $Cl^-$  และสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนต่าง ๆ สามารถแสดงได้ดังนี้

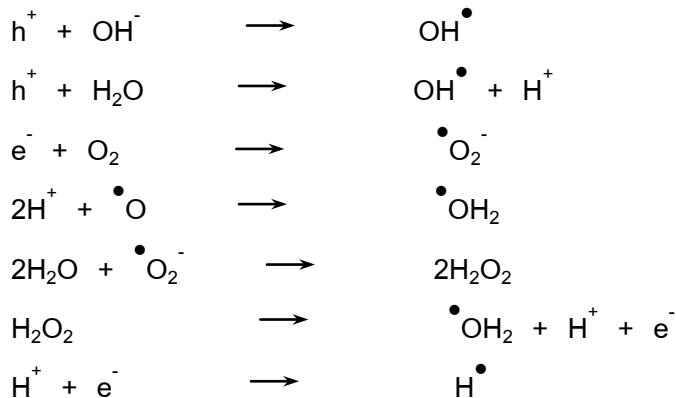
#### การนำบัดสารอินทรีย์



#### การกระตุ้น



#### การเกิดเรดิคอล



#### การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโอล (electron-hole recombination)



$h^+$  คือ โอลที่แอบวาเลนซ์ (valence band hole)

$e^-$  คือ อิเล็กตรอน (electron)

$OH^{\bullet}$  คือ ไ索ดรอกซิลเรดิคอล (hydroxyl radical)

$\bullet O_2^-$  คือ ซุปเปอร์ออกไซด์ไอโอนเรดิคอล (superoxide ion radical)

$\bullet OH_2$  คือ เปอร์ไ索ดรอกซิลเรดิคอล (perhydroxyl radical)

$H^{\bullet}$  คือ ไฮโดรเจนเรดิคอล (hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคอลและ  $h^+$  ที่ผิวของตัวเร่งมีประจุเป็นบวก การออกซิไดซ์ของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนไดไฮดรอกซิลเรดิคอล ขณะเดียวกัน  $h^+$  เกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วยดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดขึ้นได้ 2 ทาง คือ

- 1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ  $h^+$  กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ ได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนไดชุปเบอร์ออกไซด์ไอออน เรดิคอลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคอล หรือ ไฮโดรเจนเรดิคอล
- 2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนผิwtัวเร่งกับ  $h^+$  ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิwtัวเร่ง

### บทที่ 3

#### สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมี

1. ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Sigma-Aldrich)
2. พอลิ(เอทิลีนออกไซด์)-พอลิ(พรอพิลีนออกไซด์)-พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) ( $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  copolymer, Fluka)
3. แอลนทานัมคลอไรด์ไฮเดรต ( $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ , Fluka)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ , Sigma-Aldrich)
5. เออกซ์เมทิลีนเตตระมีน ( $(CH_2)_6N_4$ , Fluka)
6. โซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ , Riedel-deHaen)
7. Methylene blue ( $C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 2H_2O$ , Unilab)
9. Rhodamine B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , Sigma-Aldrich)
10. Reactive orange 16 ( $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ , Sigma-Aldrich)
11. กรดไนต์ริก (65%  $HNO_3$ , RCI Labscan)
12. เอทานอล ( $C_2H_5OH$ , RCI Labscan)

##### 3.2 อุปกรณ์

1. บีกเกอร์
2. ขวดรูปชมพู่
3. กระบอกตวง
4. บิวเรต
5. กรวยแก้ว
6. แท่งแก้วคนสารละลาย
7. ครุชิเบิล
8. กระดาษกรอง
9. พาราฟิล์ม
10. hot plate and stirrer
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสารละลาย
12. ตู้อบ
13. เครื่องซั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง
14. เตาเผาอุณหภูมิสูง 1600 องศาเซลเซียส
15. เครื่อง ultrasonic sonicator
16. ชุดทดลองการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

### 3.3 เครื่องมือ

1. Thermogravimetric analyzer (TGA 7, Perkin Elmer)
2. Differential thermal analyzer (DTA 7, Perkin Elmer)
3. X-ray diffractometer (XRD, Philips X'Pert MPD)
4. Scanning electron microscopy (SEM, Quanta 400, FEI)
5. UV-Vis spectrophotometer (UV-2401, Shimadzu)
6. UV-Vis spectrometer (Lambda 25, Perkin Elmer)

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 อิทธิพลของปริมาณ F108 ((PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> copolymer

1. ละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต 0.01 มอล (2.1950 กรัม) ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และ คนจนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตแต่ละขวด และ คนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตหมด
2. เติม (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> copolymer ปริมาณ 0.3, 0.5 และ 0.7 มิลลิมอล (4.32, 7.2 และ 10.08 กรัม) ในสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตแต่ละขวด และ คนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตหมด
3. หยดสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต หรือ เอกซ์โซเมทิลีนเตตระมีน หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณ 0.1 มอล ที่ละลายน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ในสารละลายข้างต้น หลังจากนั้นจึงคนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
4. ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง กรอง และล้างด้วยเอทานอล และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
5. วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ

#### 3.4.2 อิทธิพลของปริมาณและทานัม

1. ละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตปริมาณ 2.173, 2.129, 2.085, 2.041 หรือ 1.975 กรัม ในน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร และคนจนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต
2. เติมและทานัมคลอไรด์เข้าไปในสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต (เพื่อเตรียมสารในระบบ  $Zn_{1-x}La_xO$  เมื่อ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  และ  $0.10$ ) และคนจนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต
3. เติม (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> copolymer ปริมาณ 0.7 มิลลิมอล (10.08 กรัม) ในสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต และคนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตหมด
4. หยดสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรต หรือ เอกซ์โซเมทิลีนเตตระมีน หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณ 0.1 มอล (แล้วแต่กรณี) ที่ละลายน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ในสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายน้ำซึ่งก็องซิเตตไดไฮเดรตหมด

สารละลายน้ำที่ต้นห้องจากนั้นจึงคนสารละลายน้ำที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

5. ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกาน้ำทรายๆ ครั้ง การอง และล้างด้วยเอทานอล และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
6. วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ

### 3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม (Methylene blue, Rhodamine B, Reactive orange)

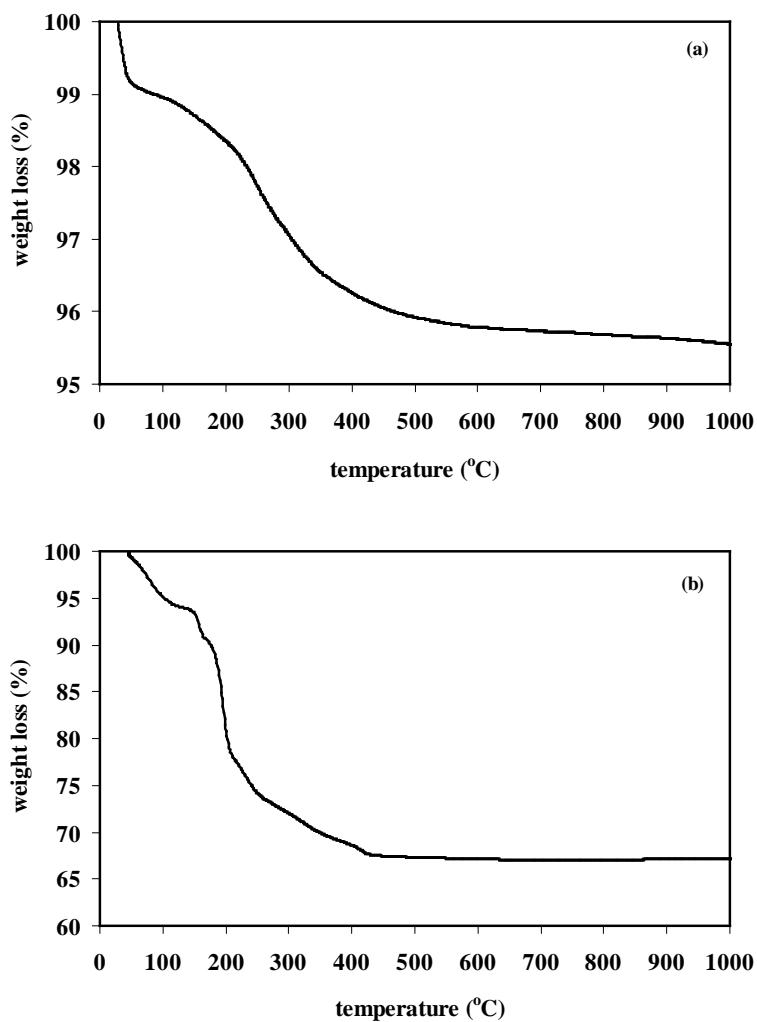
1. เตรียมสารละลายน้ำขึ้น 1×10<sup>-3</sup> มोลาร์
2. เจือจางสารละลายน้ำขึ้นให้มีความเข้มข้น 1×10<sup>-5</sup> มोลาร์
3. ชั่งสารตัวอย่างจำนวน 150 มิลลิกรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายน้ำขึ้น 1×10<sup>-5</sup> มोลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร และคนสารละลายน้ำที่มีเดเป็นเวลา 30 นาที
4. หลังจากหยุดคนสารเขวนโดยเป็นเวลา 2 นาที จึงดูดสารละลายน้ำที่ส่วนบนปริมาตร 3 มิลลิลิตร นำไปหมุนเหวี่ยง และเก็บสารละลายน้ำใส่ ไวนิลสูบการดูดกลืนแสง
5. ฉายแสงยูวีเป็นเวลา 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ตามลำดับ โดยหลังจากฉายแสงในแต่ละช่วงเวลาให้ทำตามข้อ 4
6. ทดสอบการดูดกลืนแสงของสารละลายน้ำ

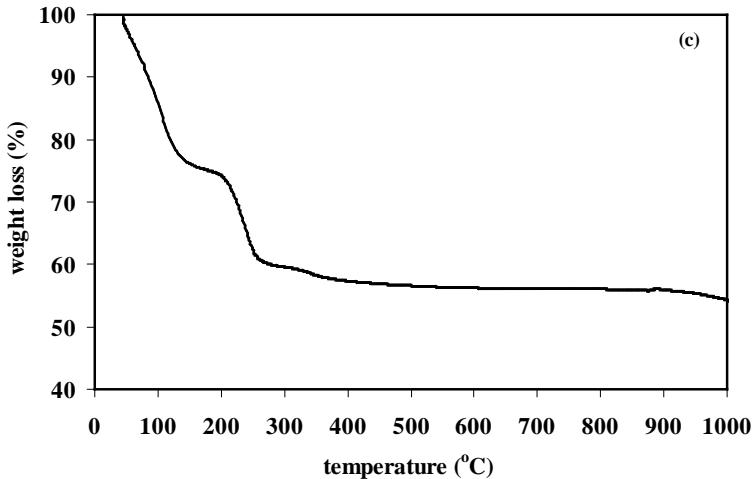
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (thermal behavior)

เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ซิงค์อะซิเตต์ไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) เป็นสารตั้งต้น นำเป็นตัวทำละลายและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $NaOH$ ), เอกซ์โซเมทิลีนเตตรามีน ( $(CH_2)_6N_4$ , HMTA) และโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) เป็นตัวตอกตะกอน ในสภาวะที่มีการใช้  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือสารแแคปหรือสารเพิ่มความเสถียร มาศึกษาการสูญเสียน้ำหนักด้วยเทคนิค TGA ภายใต้บรรยายกาศของแก๊สไนโตรเจน โดยให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเพาสารตัวอย่างให้บริสุทธิ์ได้ผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.1





รูปที่ 4.1 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่างที่เตรียมจากตัวตกลงกันที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกลงกันด้วยสารละลายนาโน NaOH ในรูปที่ 4.1 (a) พบว่าสารตัวอย่างจะมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง คือ สารตัวอย่างจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับน้ำของสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักประมาณ 0.6 เปอร์เซ็นต์ในช่วงที่สอง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 100-210 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสูญเสียน้ำผลึก และการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 2.9 เปอร์เซ็นต์ในช่วงที่สาม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 220-600 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  เนื่องจากโมเลกุล  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  สามารถละลายน้ำได้ ดังนั้น  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  บางส่วนจึงละลายน้ำในขั้นตอนการล้าง ส่งผลให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อยของช่วงที่สามในрафกการวิเคราะห์ทางความร้อน [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกลงกันด้วยสารละลายนาโน HMTA ในรูปที่ 4.1 (b) พบว่าสารตัวอย่างจะมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลายนาโน NaOH คือ สารตัวอย่างจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับน้ำของสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักประมาณ 3.5 เปอร์เซ็นต์ในช่วงที่สอง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 147-180 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสูญเสียน้ำผลึก และการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 13.9 เปอร์เซ็นต์ในช่วงที่สาม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 185-500 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกลงกันด้วยสารละลายนาโน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ในรูปที่ 4.1 (c) พบว่าสารตัวอย่างสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลายนาโน NaOH และ HMTA คือ สารตัวอย่างสูญเสียน้ำหนักประมาณ 24.6 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับน้ำของสารตัวอย่างซึ่งมีลักษณะเป็นเช-

โรเจล การสูญเสียน้ำหนักประมาณ 15.2 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 180-280 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสูญเสียน้ำผลึกและการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอเนต และการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 3.2 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สาม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 185-500 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  [Suwanboon S. et al. (2013)]

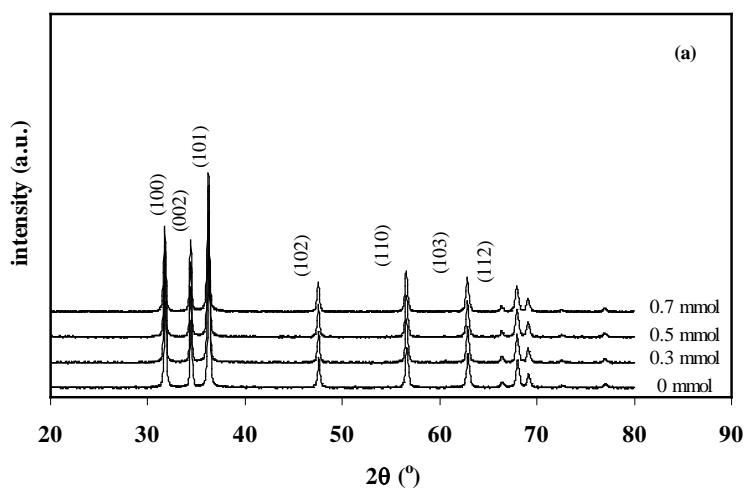
จากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนด้วยสารละลายนาโนไฮดรอกไซด์  $NaOH$ , HMTA และ  $Na_2CO_3$  พบว่า สารอินทรีย์และสารตกค้างอื่นๆ จะสลายตัวหมดที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นการเผาแคลไชน์จึงเลือกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยจะทำการเผาในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

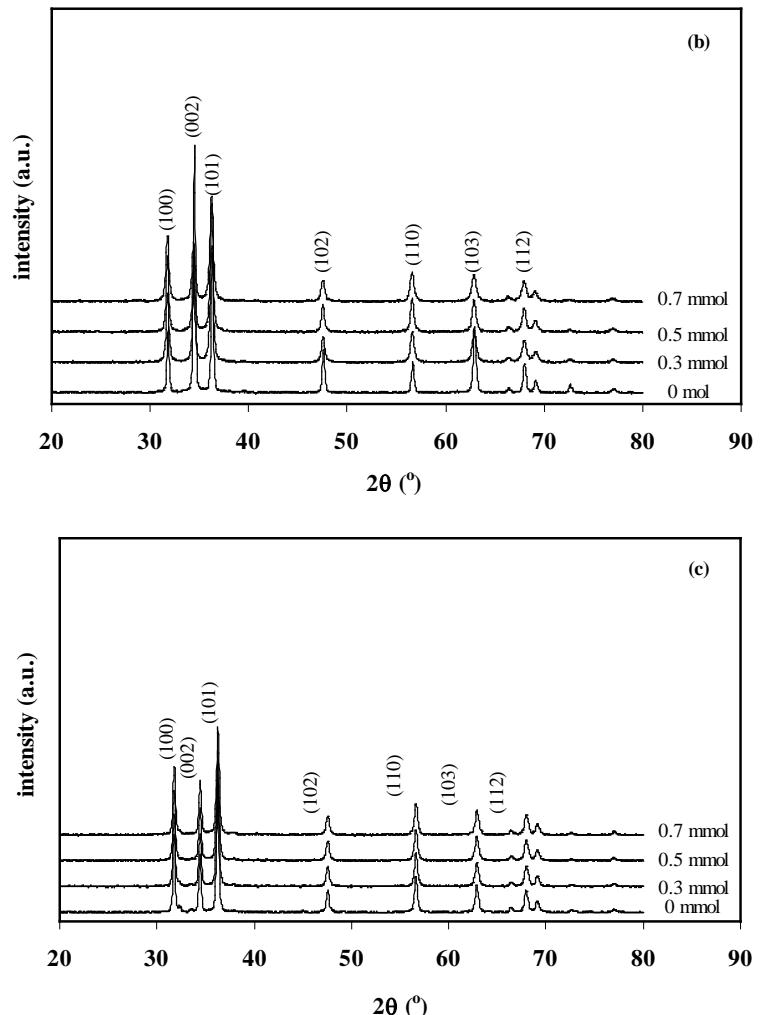
## 4.2 สมบัติทางโครงสร้าง (structural properties)

### 4.2.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร

โครงสร้างและสัณฐานของอนุภาค เช่น โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาค และการกระจายตัวของอนุภาค ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุ โดยตรง ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของตัวอย่างจึงมีความสำคัญ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวตกตะกอน คือ สารละลายนาโนไฮดรอกไซด์  $NaOH$ ,  $(CH_2)_6N_4$  หรือ HMTA และ  $Na_2CO_3$  ต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานของอนุภาค  $ZnO$  ในสภาวะที่ปราศจากและมีการเติมสาร  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  และใช้  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  เป็นแหล่งของสังกะสี

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.2





รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  ต่าง ๆ และตัวตกตະกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมด้วยตัวตกตະกอนที่แตกต่างกันภายหลังจากเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบร่วมกันของรังสีเอกซ์ทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ตามมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิช  $a$  และ  $c$  เท่ากับ 3.2498 และ 5.2066 อังสตรอม ตามลำดับ โดยไม่มีพีกของสารเจือปนหรือสารที่เป็นเฟสที่สอง เช่น  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ปน และแสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการศึกษาทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเอกซ์-โกรนอลหรือแบบเวิร์กไชต์ และสารตัวอย่างทั้งหมดมีความเข้มข้นของพีกการเลี้ยวเบนที่สูงแสดงว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกสูง [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อนำข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยโดยอาศัยความสัมพันธ์ของ Scherrer [Suwanboon S. et al (2012)] ดังแสดงในความสัมพันธ์ที่ (4.1) ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.1

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ  $D$  คือ ขนาดผลึก (นาโนเมตร)  
 $k$  คือ ค่าคงที่ ( $= 1$ )  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีตัดกระแทบ ( $0.15406$  นาโนเมตร)  
 $\beta$  คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (เรเดียน)  
 $\theta$  คือ มุมของแบรอก (องศา)

นอกจากนี้เมื่อคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant)  $a$  และ  $c$  จากความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ -spacing) และดัชนีมิลเลอร์ (miller index) จากความสัมพันธ์ที่ (4.2) [Suwanboon S. et al (2012)] และผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.1

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ  
 $h k l$  คือ ดัชนีมิลเลอร์  
 $a$  คือ ค่าคงที่แลตทิซตามแนวแกน  $a$   
 $c$  คือ ค่าคงที่แลตทิซตามแนวแกน  $c$

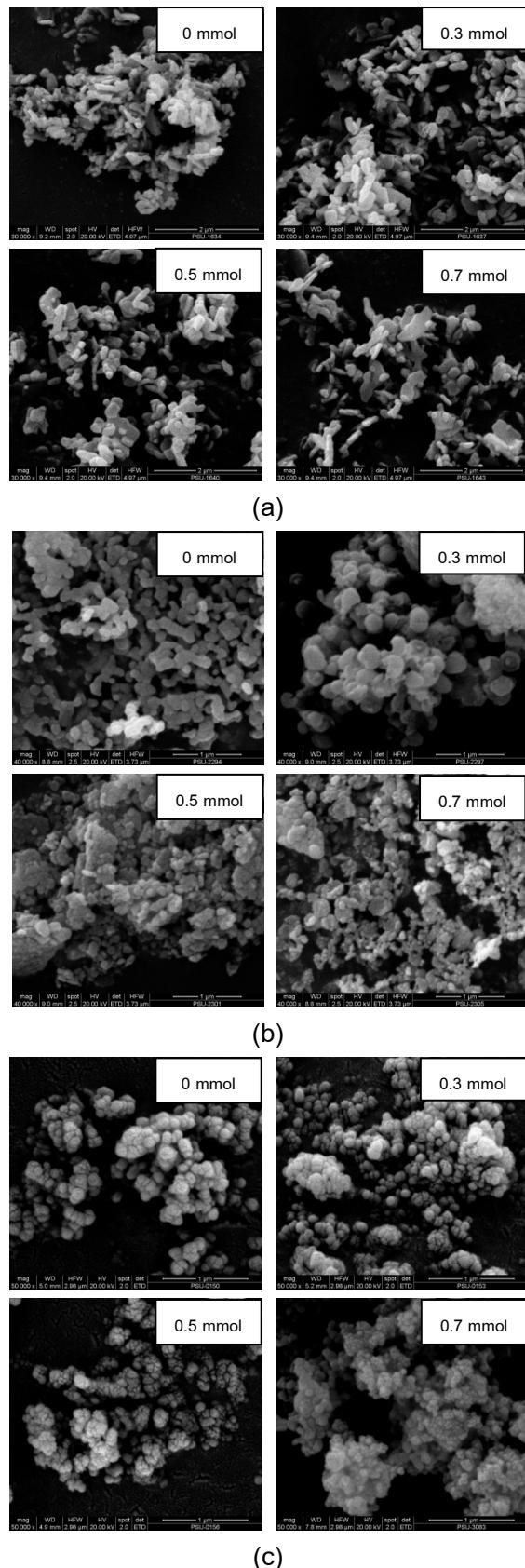
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิชที่เตรียมจากตัวตกตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ตัวตกตะกอน	F108 (mmol)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิช		
			<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>c/a</i>
NaOH	0	43.76	0.3251	0.5209	1.602
	0.3	41.01	0.3251	0.5209	1.602
	0.5	39.60	0.3251	0.5209	1.602
	0.7	37.64	0.3251	0.5210	1.603
HMTA	0	38.05	0.3245	0.5197	1.602
	0.3	33.40	0.3249	0.5204	1.602
	0.5	32.92	0.3250	0.5207	1.601
	0.7	28.76	0.3250	0.5207	1.602
$Na_2CO_3$	0	43.77	0.3252	0.5209	1.602
	0.3	40.64	0.3251	0.5209	1.602
	0.5	37.52	0.3251	0.5208	1.602
	0.7	37.52	0.3250	0.5207	1.602

เนื่องจาก  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เป็นแอมฟิพิลิกพอลิเมอร์ (amphiphilic polymer) ที่สามารถประกอบตัวเองและเกิดเป็นไมเซลล์ได้ในน้ำเมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  มีค่าสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration) ดังนั้น  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  จึงสามารถใช้เป็นเทมเพลทสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $ZnO$  ได้ จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าขนาดผลึกลงเมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เพิ่มขึ้น ในทุกตัวตกตะกอนที่เลือกใช้ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เพิ่มขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียเซ็นของไมเซลล์จะเร็วขึ้น ทำให้เกิดไมเซลล์ขนาดเล็กๆ จำนวนมาก ดังนั้นอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นภายใต้ความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ความเข้มข้นสูง [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อพิจารณาค่าคงที่แลตทิชของสารตัวอย่างพบว่า อัตราส่วนค่าคงที่แลตทิช *c/a* มีค่าประมาณ 1.602 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จาก  $ZnO$  มาตรฐาน ค่าคงที่แลตทิช *a* และ *c* มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เพิ่มขึ้นหรือแลตทิชมีการยึดตัวในกรณีที่ใช้สารละลายน้ำ NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน แต่ค่าคงที่แลตทิช *a* และ *c* มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เพิ่มขึ้นหรือแลตทิชมีการหดเมื่อใช้สารละลายน้ำ  $Na_2CO_3$  เป็นตัวตกตะกอน

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD มาศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.3



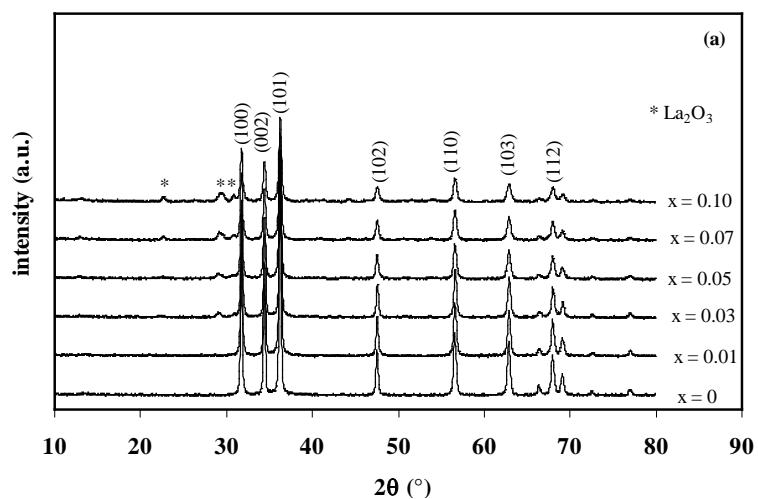
รูปที่ 4.3 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  ต่างๆ และตัวตกตະกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

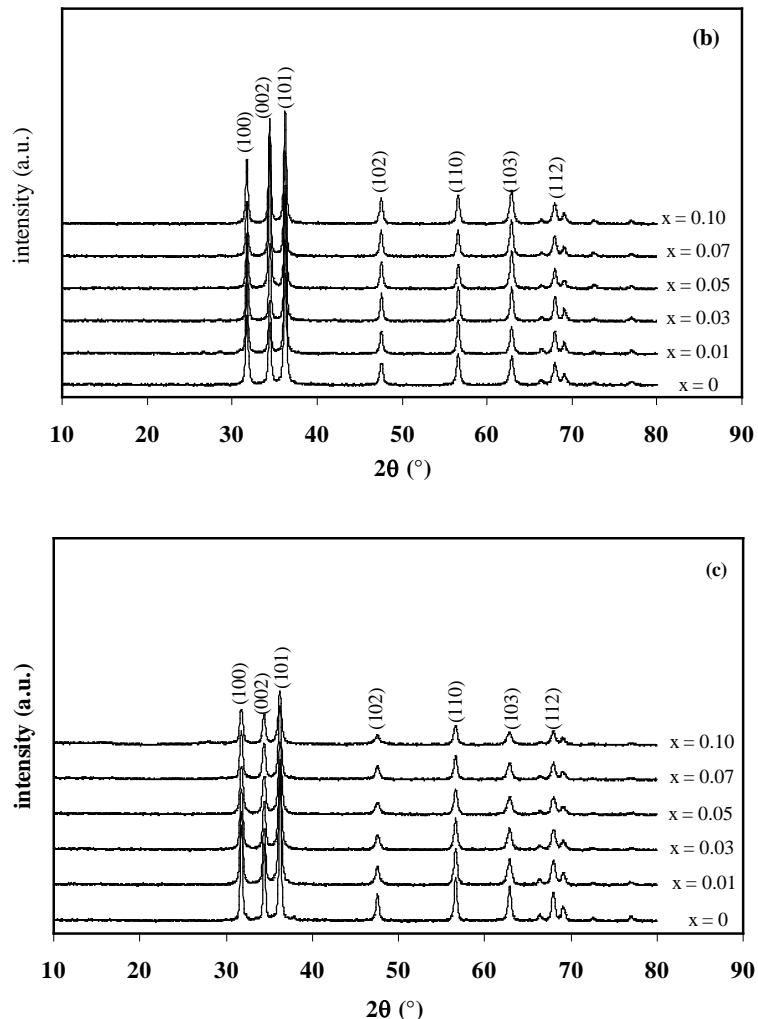
เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่า อนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลายน้ำมัน NaOH (รูปที่ 4.3 (a)) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ เป็นลักษณะคล้ายแผ่น (platelet) เมื่อความเข้มข้นของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  เพิ่มขึ้น ส่วนอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลายน้ำมัน HMTA (รูปที่ 4.3 (b)) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ เป็นทรงกลม เมื่อความเข้มข้นของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  เพิ่มขึ้น และอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลายน้ำมัน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (รูปที่ 4.3 (c)) มีรูปร่างเป็นทรงกลมหงายหมด การมีรูปร่างที่แตกต่างกันเป็นผลจาก การใช้ตัวตัดต่อที่แตกต่างกัน ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาขนาดอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากตัวตัดต่อที่แตกต่างกัน พบร้า อนุภาค ZnO มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD [Suwanboon S. et al (2012)]

#### 4.2.2 ผลของปริมาณสารเจือ

ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารเจือมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของอนุภาค ZnO ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของแลนทันมที่ความเข้มข้น 1, 3, 5, 7 และ 10 มิลลิเปอร์เซ็นต์ หรือระบบ  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  เมื่อ  $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  และ 0.10 จากระบบที่เตรียมจากสารตั้งต้น  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  เป็นสารเพิ่มความเสถียรเท่ากับ 0.7 มิลลิ-มล และใช้สารละลายน้ำมัน NaOH, HMTA และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นตัวตัดต่อ

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไชร์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.4





รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัมซึ่งเตรียมจากตัวตกลงกอนที่แตกต่างกัน (a)  $NaOH$ , (b)  $HMTA$  และ (c)  $Na_2CO_3$

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัมปริมาณต่างๆ ซึ่งเตรียมด้วยตัวตกลงกอนที่แตกต่างกัน หลังจากการเผาแคลไชน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบร่วมกัน สารตัวอย่างที่เตรียมจากทุกๆ เงื่อนไขแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ  $ZnO$  ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 แสดงว่าสารตัวอย่างที่เจือด้วยแلنทานัมมีโครงสร้างผลึกแบบเอกซ์โซนอลหรือแบบเวิร์ทไชต์ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของ  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัมที่ใช้สารละลายน้ำ  $NaOH$  เป็นตัวตกลงกอนนั้นเมื่อปริมาณแلنทานัมมีค่ามากกว่า 5 มอลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดเฟสที่สองขึ้น ซึ่งเป็นเฟสของแلنทานัมออกไซด์ ( $La_2O_3$ ) และเฟสที่สองจะปรากฏขึ้นเมื่อปริมาณแلنทานัมเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารตัวอย่าง  $ZnO$  ที่เจือด้วยแلنทานัมที่ตกลงกอนด้วยสารละลายน้ำ  $HMTA$  และ  $Na_2CO_3$  ไม่แสดงเฟสที่สองภายใต้ข้อจำกัดของเครื่อง XRD ที่ใช้ทดสอบ

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิชโดยอาศัยความสัมพันธ์ที่ (4.1) และ (4.2) ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิชของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมจากตัวตัดตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128-}(PPO)_{54-}(PEO)_{128}$  ปริมาณ 0.7 มิลลิโมล

ตัวตัดตะกอน	ปริมาณ La (x)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิช		
			a (nm)	c (nm)	c/a
NaOH	0	37.64	0.3251	0.5210	1.603
	0.01	33.36	0.3247	0.5206	1.603
	0.03	31.28	0.3247	0.5206	1.603
	0.05	29.80	0.3247	0.5200	1.602
	0.07	25.68	0.3247	0.5199	1.601
	0.10	33.35	0.3248	0.5206	1.603
HMTA	0	28.76	0.3250	0.5207	1.602
	0.01	32.95	0.3250	0.5208	1.602
	0.03	33.72	0.3247	0.5201	1.602
	0.05	33.57	0.3248	0.5200	1.601
	0.07	33.57	0.3250	0.5205	1.602
	0.10	33.35	0.3247	0.5201	1.602
$Na_2CO_3$	0	37.52	0.3250	0.5207	1.602
	0.01	30.38	0.3247	0.5203	1.602
	0.03	29.78	0.3245	0.5201	1.603
	0.05	25.10	0.3243	0.5200	1.603
	0.07	28.47	0.3246	0.5202	1.603
	0.10	29.78	0.3249	0.5200	1.600

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่าง  $c/a$  ของสารตัวอย่างทั้งหมด พบว่ามีค่าระหว่าง 1.600-1.603 ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วน  $c/a$  ของโครงสร้างເອກະໂගນอล นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าคงที่แลตทิช  $a$  และ  $c$  พบว่า ค่าคงที่แลตทิชของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมีค่าน้อยกว่าค่าคงที่แลตทิชของ ZnO บริสุทธิ์ แสดงว่าไอออน  $La^{3+}$  ไม่สามารถแทนที่ตำแหน่งของไอออน  $Zn^{2+}$  ในโครงสร้างได้ แต่ไอออน  $La^{3+}$  จะแทรกอยู่ภายใต้แลตทิชหรืออาจจะอยู่ในรูปของเฟสที่สอง เช่น  $La_2O_3$  เนื่องจาก  $La^{3+}$  (116 พิ-โคลเมตร) มีรัศมีไอออนที่มากกว่ารัศมีไอออนของ  $Zn^{2+}$  (74 พิ-โคลเมตร) มาก [Suwanboon S. et al. (2013)]

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณได้ในตารางที่ 4.2 พบว่า ขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากสารละลายน้ำ NaOH มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 มอลเปอร์เซ็นต์ หรือ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.07 หลังจากนั้นเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกจะโตขึ้น ส่วน ZnO ที่

เตรียมจากสารละลายน้ำ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> มีขนาดผลึก coarse ขึ้นเมื่อเจือด้วยแอลนทานัมแต่ปริมาณแอลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 5 มอลเปอร์เซ็นต์ หรือ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.05 หลังจากนั้นเมื่อปริมาณแอลนทานัมเพิ่มขึ้นอีกขนาดผลึกจะโตขึ้น ซึ่งการลดลงหรือการโตขึ้นของผลึก ZnO ที่เจือด้วยแอลนทานัมสามารถอธิบายได้ด้วยอิทธิพลของการฟังตัว (Zener pinning effect) ของไอออนแอลนทานัมหรือเฟสที่สองที่เกิดขึ้นและทำหน้าที่เป็นสิ่งกีดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรน กล่าวคือ สิ่งกีดขวางจะทำให้เกิดแรงหน่วง (retarding force) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ [สุเมษ่า สุวรรณบูรณ์ (2555)]

$$F_r = \frac{3f_r \gamma_b}{2r_p} \quad (4.3)$$

เมื่อ  $F_r$  คือ แรงหน่วง  $f_r$  คือ จำนวนสิ่งกีดขวางต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร  $\gamma_b$  คือ พลังงานที่ขอบเกรน และ  $r_p$  คือ รัศมีของสิ่งกีดขวาง

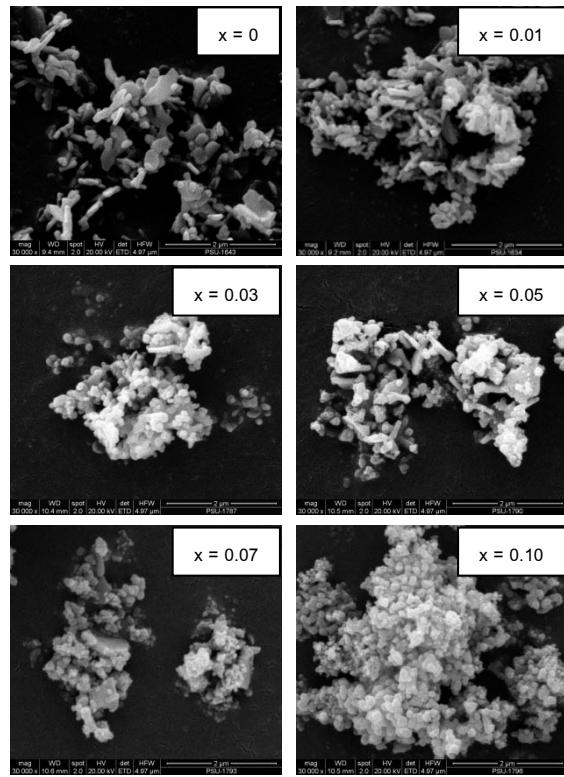
โดยทั่วไปอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะโตขึ้นเพื่อลดพลังงานที่ผิดโดยมีแรงผลัก (driving force) ที่ทำให้เกิดการโตของอนุภาคเท่ากับ

$$F_d = \frac{\alpha \gamma_b}{r} \quad (4.4)$$

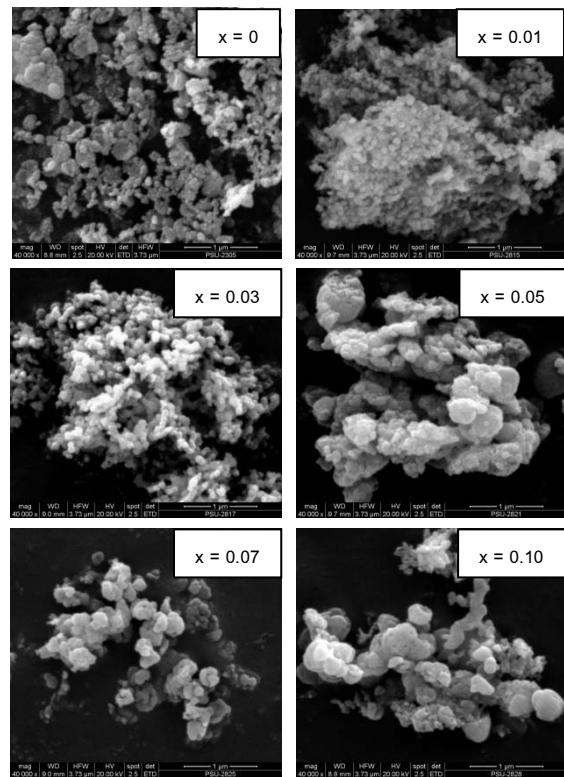
เมื่อ  $F_d$  คือ แรงผลัก  $\alpha$  คือ ค่าคงที่  $\gamma_b$  คือ พลังงานที่ขอบเกรน และ  $r$  คือ รัศมีของเกรน

ในระบบใดๆ ก็ตามถ้าแรงหน่วงมีค่ามากกว่าแรงผลัก ขนาดผลึกจะเล็กลง อย่างไรก็ตาม ถ้าไอออนของแอลนทานัมหรือเฟสที่สองเกิดการรวมตัวกันมากเกินไปทำให้รัศมีของสิ่งกีดขวาง ( $r_p$ ) มีค่ามากกว่าค่าวิกฤต ทำให้อัตราส่วนระหว่าง  $f_r/r_p$  ลดลง หรือประสิทธิภาพในการฟังตัวลดลง ดังนั้นแรงหน่วงที่เกิดขึ้นจะลดลง และหากแรงหน่วงมีค่าน้อยกว่าแรงผลัก ผลึกจะโตขึ้นอีกรั้ง

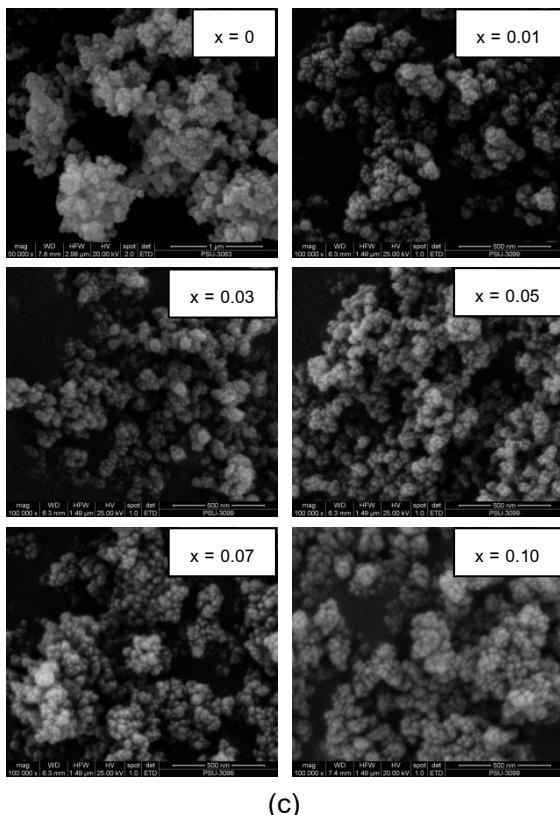
เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD มาศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.5



(a)



(b)



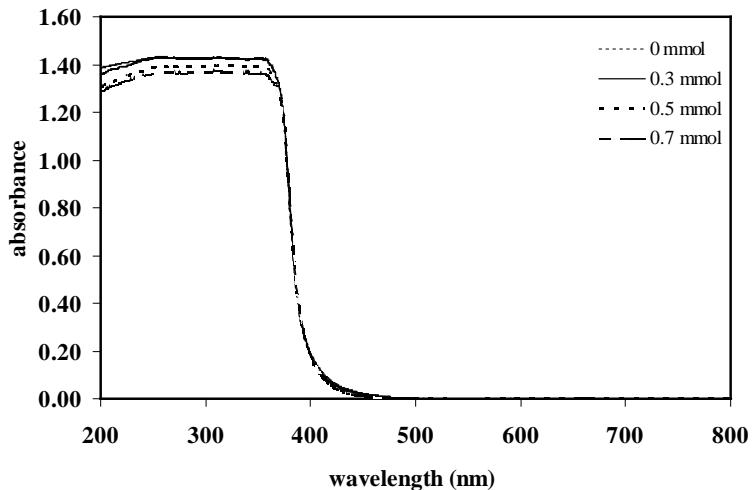
รูปที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมปริมาณต่างๆ ซึ่งเตรียมจากตัวตกละกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.5 พบว่า ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลายน้ำ NaOH มีลักษณะรูปร่างเป็นแท่งสั้นๆ และทรงกลมผสมกัน การกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ซึ่งการมีรูปร่างที่แตกต่างกันนี้อาจเกิดจากอิทธิพลของเฟสที่สองที่เกิดขึ้น ส่วนอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลายน้ำ HMTA มีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณแلنทานัมสูงขึ้น และอนุภาคจะโตขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณแلنทานัมสูงขึ้นซึ่งอาจจะเป็นผลจากกลไก Ostwald ripening และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแلنทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลายน้ำ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาผ่านกระบวนการโซล-เจล ทำให้อนุภาคโตขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งแตกต่างจากกรณีที่ใช้สารละลายน้ำ NaOH และ HMTA ที่เกิดการแตกตะกอนอย่างรวดเร็ว

### 4.3 สมบัติทางแสง (optical properties)

#### 4.3.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร

เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการตกละกอนด้วยสารละลายน้ำ NaOH จากระบบที่มีความเข้มข้นของ  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  แตกต่างกันมาศึกษาการดูดกลืนแสง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของอนุภาค ZnO ที่ตกลະกอนด้วยสารละลายนโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากระบบที่มีการใช้  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO พบร่วมกันด้วยสารตัวอย่างทั้งหมดมี พฤติกรรมการส่องผ่านสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงข้อบกพร่องของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น ประมาณ 400 นาโนเมตร

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO สามารถคำนวณขนาดช่องว่างพลังงานโดย อาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับช่องว่างพลังงาน ดังนี้ [Suwanboon S. et al (2012)]

$$(\alpha E)^2 = A(E - E_g) \quad (4.5)$$

เมื่อ  $E$  คือ พลังงานของโฟตอน ( $E = hc/\lambda$  เมื่อ  $h$  คือ ค่าคงที่ของแพลนค์  $c$  คือ ความเร็วแสง และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่น)  $A$  คือ ค่าคงที่  $E_g$  คือ ช่องว่างพลังงาน และ  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน แสง ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

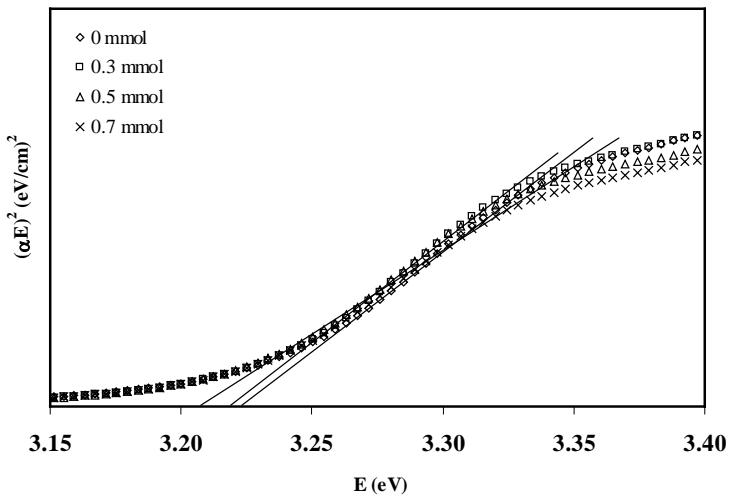
$$\alpha = A/d \quad (4.6)$$

เมื่อ  $A$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้ และ  $d$  คือ ความหนาของตัวอย่าง (0.4 เซนติเมตร) และ พลังงานของโฟตอนสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = 1,240/\lambda \quad (4.7)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นที่วัดการดูดกลืนแสงในหน่วยนาโนเมตร

ดังนั้นเมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha E)^2$  กับ E จะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.7



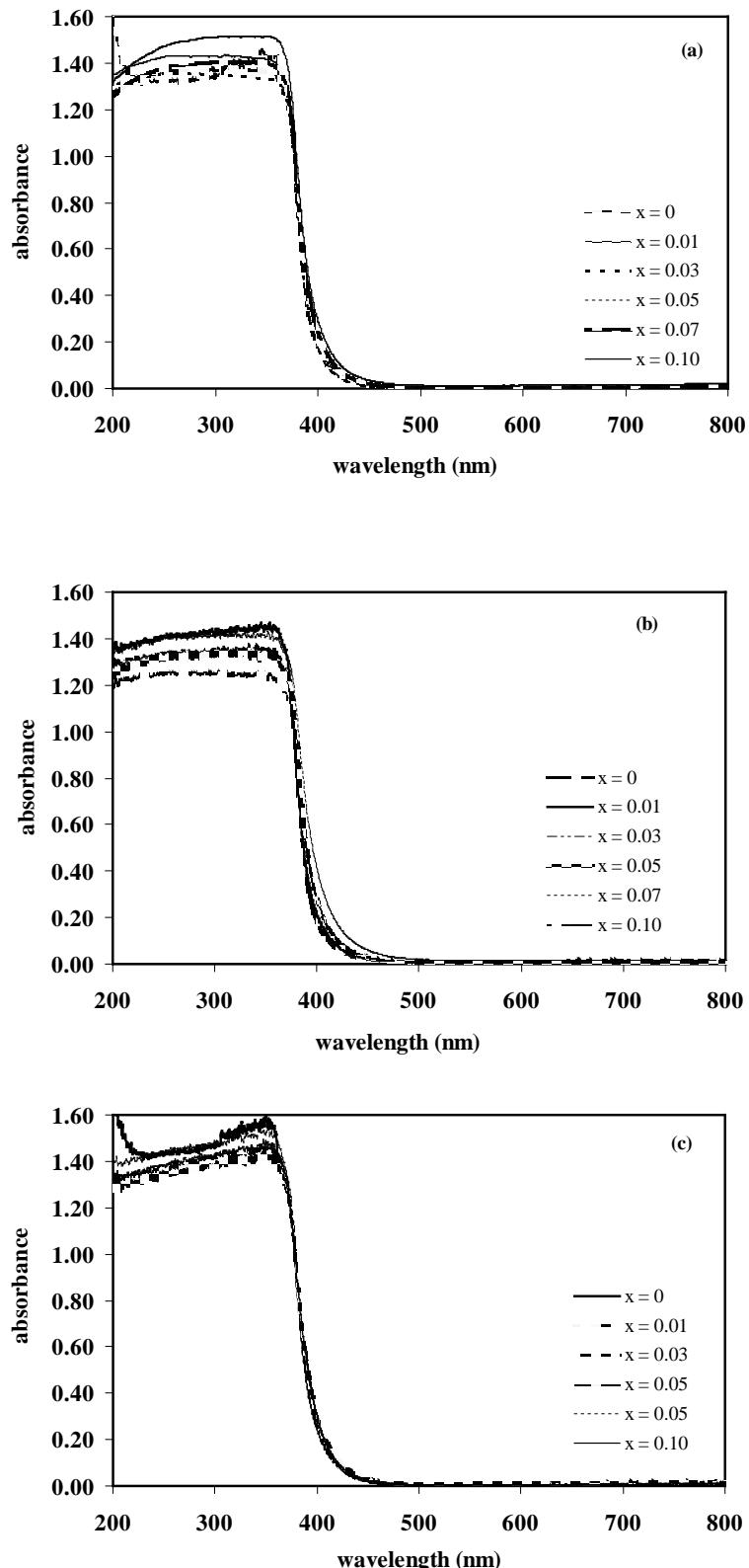
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha E)^2$  กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายนาโอมะ จากระบบที่มีการใช้  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.7 สามารถขานน่าดึงดูดว่างพลังงานได้โดยการลากเส้นตรงผ่านช่วงความชันตัดแกน x จากผลการวิเคราะห์พบว่าสารตัวอย่างหรือ ZnO มีค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.228, 3.224, 3.220 และ 3.216 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อใช้  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0, 0.3, 0.5 และ 0.7 มิลลิโมล ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าขนาดช่องว่างพลังงานแคบลง เมื่อความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เพิ่มขึ้น หรือเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการปรากម្មของตัวหนินในโครงสร้าง ZnO เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง [Suwanboon S. et al (2012)]

เนื่องจากสารตัวอย่างมีช่องว่างพลังงานแคบและปริมาณตัวหนิน เช่น ช่องว่างออกซิเจนสูง ส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ดังนั้นในกรณีอื่นๆ จะตกตะกอนด้วยสารละลายนาโอมะ  $Na_2CO_3$  และ HMTA จากระบบที่มีการเจือແلنทานมัจคงที่ความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  ที่ 0.7 มิลลิโมล เท่านั้น

#### 4.3.2 ผลของปริมาณสารเจือ

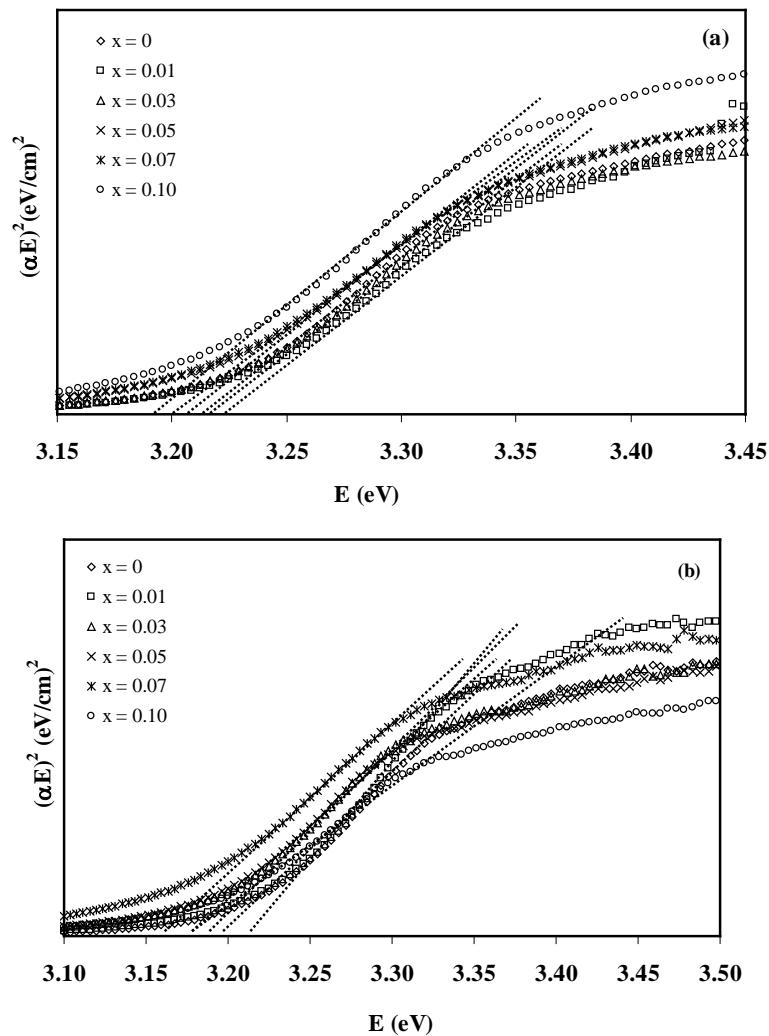
เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลายนาโอมะ, HMTA และ  $Na_2CO_3$  จากระบบที่มีความเข้มข้นของ  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  เท่ากับ 0.7 มิลลิโมล และความเข้มข้นของແلنทานมัจคงต่างกันมาศึกษาการดูดกลืนแสง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8

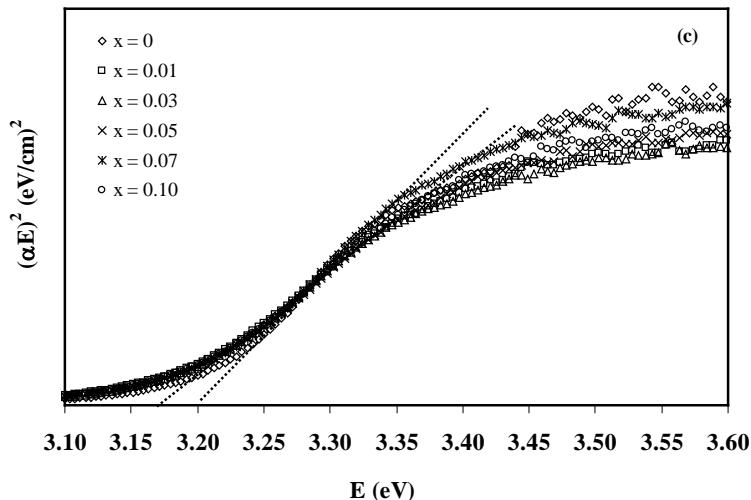


รูปที่ 4.8 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของ  $\text{ZnO}$  ที่เจือด้วยแลนثانัม ซึ่งเตรียมจากตัวตกลงอนที่แตกต่างกัน (a)  $\text{NaOH}$ , (b) HMTA และ (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง  $ZnO$  พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีพฤติกรรมการส่องผ่านสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร และขอบการดูดกลืนมีแนวโน้มเลื่อนไปด้านความยาวคลื่นสูงหรือเลื่อนไปด้านพลังงานต่ำ เมื่อปริมาณแlenทานมเพิ่มขึ้น

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง  $ZnO$  ที่เจือด้วยแlenทานม สามารถคำนวณขนาดช่องว่างพลังงานได้ดังแสดงในรูปที่ 4.9





รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha E)^2$  กับ  $E$  ของ  $ZnO$  ที่เจือด้วยเแลนทานัม ซึ่งเตรียมจากตัวตกลະกอนที่แตกต่างกัน (a)  $NaOH$ , (b)  $HMTA$  และ (c)  $Na_2CO_3$

จากรูปที่ 4.9 ช่องว่างพลังงานของ  $ZnO$  ที่เจือด้วยเแลนทานัม สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.3 ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารในระบบ  $Zn_{1-x}La_xO$  เมื่อตกลະกอนด้วยสารละลายน้ำที่แตกต่างกัน

ตัวตกลະกอน	ปริมาณ La ( $x$ )	ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างพลังงาน (eV)
NaOH	0	38.89	3.217
	0.01	38.61	3.221
	0.03	37.82	3.220
	0.05	35.71	3.203
	0.07	33.35	3.200
	0.10	27.56	3.196
HMTA	0	28.76	3.200
	0.01	29.70	3.195
	0.03	33.72	3.188
	0.05	33.57	3.184
	0.07	33.57	3.167
	0.10	33.35	3.159

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารในระบบ  $Zn_{1-x}La_xO$  เมื่อตั้งตระกอนด้วยสารละลายน้ำต่างกัน (ต่อ)

ตัวตั้งตระกอน	ปริมาณ La (x)	ขนาดผลึก (nm)	ช่องว่างพลังงาน (eV)
$Na_2CO_3$	0	32.91	3.200
	0.01	30.38	3.18
	0.03	29.78	3.180
	0.05	25.10	3.180
	0.07	28.47	3.180
	0.10	29.78	3.180

เมื่อใช้สารละลายน้ำ  $NaOH$  เป็นตัวตั้งตระกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อเจือด้วยเเลนทานัมไม่เกิน 3 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ  $x < 0.03$  เนื่องจากขนาดผลึกที่เล็กลง แต่เมื่อความเข้มข้นของเเลนทานัมมากกว่า 5 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ  $x > 0.05$  ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มแปรบลง ถึงแม้ว่าขนาดผลึกจะเล็กลงก็ตาม ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดเฟสที่สองหรือการมีปริมาณตัวหนิน้ำเพิ่มขึ้น

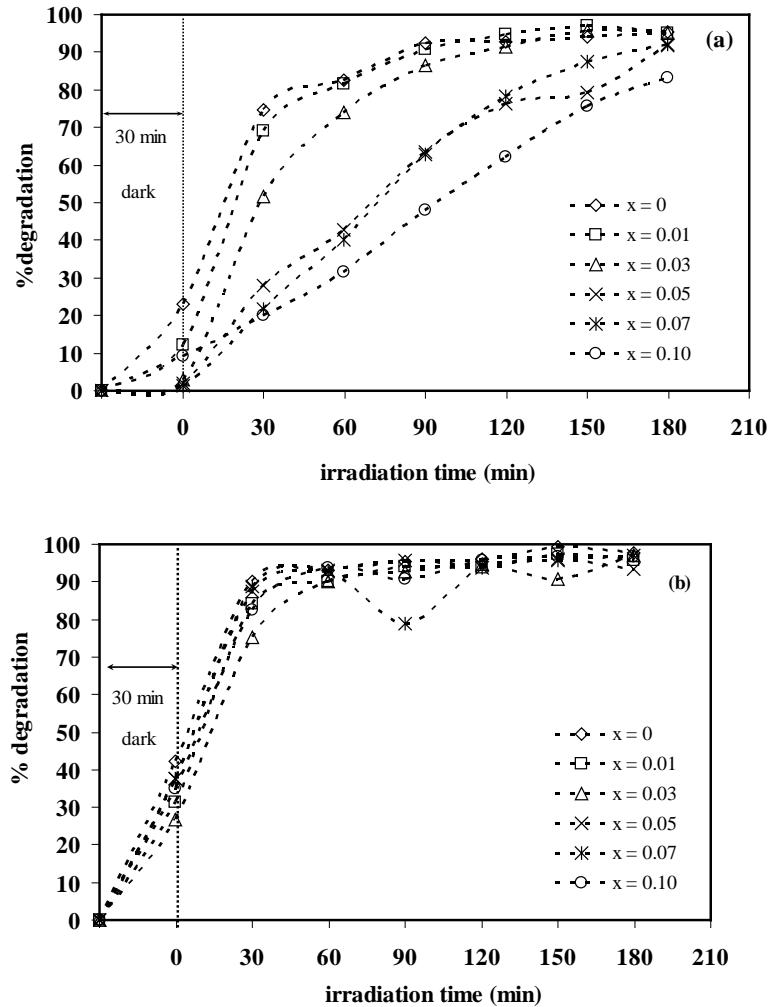
เมื่อใช้สารละลายน้ำ  $HMTA$  เป็นตัวตั้งตระกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะแปรบลงเมื่อความเข้มข้นของเเลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการขนาดผลึกที่ขึ้นและปริมาณตัวหนิน้ำเพิ่มขึ้น

เมื่อใช้สารละลายน้ำ  $Na_2CO_3$  เป็นตัวตั้งตระกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะแปรบลงเมื่อเทียบกับสาร  $ZnO$  บริสุทธิ์ ถึงแม้ว่าขนาดผลึกจะเล็กลงก็ตาม ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดเฟสที่สองหรือการมีปริมาณตัวหนิน้ำเพิ่มขึ้น [Suwanboon S. et al. (2013)]

#### 4.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic properties)

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของลักษณะทางสัณฐานและขนาดช่องว่างพลังงานต่อประสิทธิภาพของการสลายสีบ้มภายใต้เงื่อนไขที่มีการฉายแสงบุรี

เมื่อนำตัวอย่าง  $ZnO$  และ  $ZnO$  ที่เจือด้วยเเลนทานัม เมื่อตั้งตระกอนด้วยสารละลายน้ำ  $NaOH$  และ  $Na_2CO_3$  (ตัวอย่างที่ตั้งตระกอนด้วย  $HMTA$  มีปริมาณน้ำอย่างมาก จึงไม่ทำการศึกษา) มาทดสอบการสลายสีบ้มได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.10



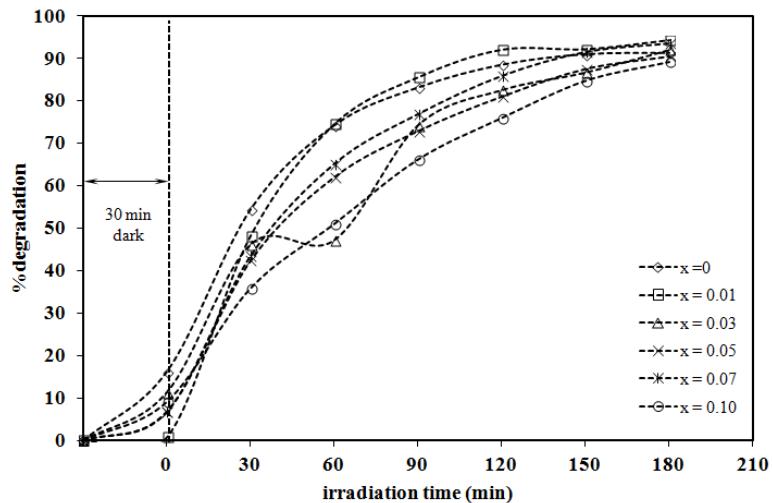
รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพของการสลายสีบ้ม Methylene blue ของ Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย (a) NaOH และ (b) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการสลายสีบ้ม พบว่าเมื่อเวลาจ่ายแสงเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของการสลายสีบ้มก็จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกของพันธะไไฟ (breaking of conjugated  $\pi$ -system) ของโมเลกุล Methylene blue ทำให้หมุน auxochromic เกิดการสลายตัว [Suwanboon S. et al. (2013)]

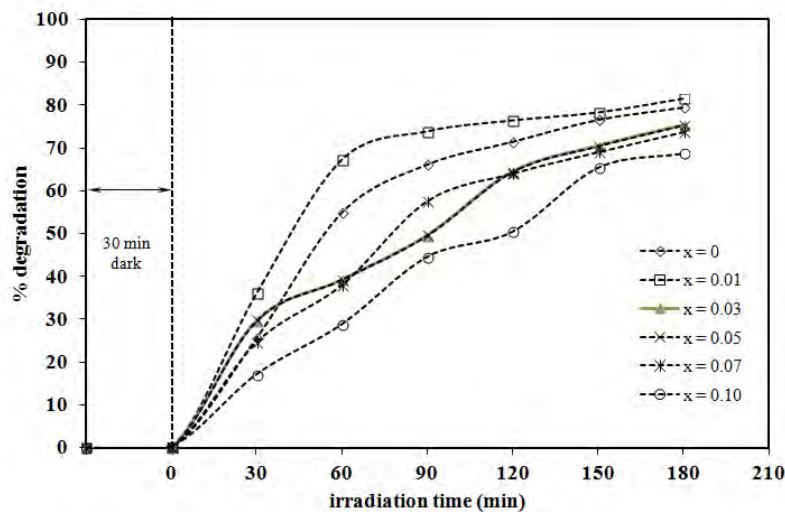
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการสลายสีบ้มของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม พบว่า ประสิทธิภาพของการสลายสีบ้มลดลง เมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการลดลงของช่องว่างออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอิเล็กตรอนระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกริยาด้วยแสง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีบ้มลดลง [Suwanboon S. et al. 2013]

สำหรับการศึกษาความสามารถในการสลายสีบ้ม Rhodamine B และ Reactive Orange จะศึกษาจากตัวอย่างซึ่งเตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากให้ผลที่

ชัดเจนที่สุด ซึ่งการทดสอบทำเช่นเดียวกับการทดสอบการสลายสีย้อม Methylene blue และได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.11 และ 4.12



รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Rhodamine B ของ  $Zn_{1-x}La_xO$



รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Reactive orange ของ  $Zn_{1-x}La_xO$

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.11 และ 4.12 พบว่า  $ZnO$  ที่เจือด้วยแลนทานัม 1 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ  $x = 0.01$  ให้ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อม Rhodamine B และ Reactive orange ดีที่สุด ในขณะที่ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมของสารตัวอย่างอื่นๆ มีแนวโน้มลดลง เมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับกรณีการสลายสีย้อม Methylene blue แต่กรณีของสารตัวอย่าง  $ZnO$  ที่เจือด้วยแลนทานัม  $x = 0.01$  นั้นที่สภาวะการทดสอบอาจทำให้บริเวณผิวเกิดเรติคอลที่สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสีได้มาก ส่งผลให้การสลายสีย้อมเกิดขึ้นได้ดี

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

- สารตัวอย่าง ZnO ซึ่งตกลงกันด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ต้องทำการเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน
- ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัมมีโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไชต์หรือเอกซ์ไกโนล
- ขนาดผลึก ZnO ที่ตกลงกันด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ F108 ( $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ ) เพิ่มขึ้น ในขณะที่ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัม ที่ตกลงกันด้วยสารละลาย NaOH เล็กลงเมื่อปริมาณและแทนนัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 มอลเปอร์เซ็นต์ แต่ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัม ที่ตกลงกันด้วยสารละลาย HMTA โตขึ้นเมื่อเจือด้วยและแทนนัม และขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัม ที่ตกลงกันด้วยสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณและแทนนัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 5 มอลเปอร์เซ็นต์ โดยการลดลงหรือโตขึ้นของขนาดผลึกสามารถอธิบายด้วยอิทธิพลของ Zener pinning
- อนุภาค ZnO มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณและแทนนัมเพิ่มขึ้น
- ซ่องว่างพลังงานของอนุภาค ZnO ลดลงเมื่อความเข้มข้นของ F108 ( $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ ) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการปริมาณตัวหน่วยในโครงสร้างของ ZnO
- ขนาดซ่องว่างพลังงานของ ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัม 1 มอลเปอร์เซ็นต์ เมื่อตกลงกันด้วยสารละลาย NaOH มีขนาดกว้างที่สุดเท่ากับ 3.221 อัลตรอนโนว์ลต์
- ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงขึ้นเมื่อฉายแสงเป็นเวลานานขึ้น และประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณสารเจือหรือและแทนนัมเพิ่มขึ้น

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาปัจจัยอื่นๆ ต่อการสลายสีย้อมเพิ่มเติม เช่น pH และปริมาณตัวเร่ง เป็นต้น
- ศึกษาการสลายสีย้อมของอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยธาตุอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม และ อินเดียม เป็นต้น
- ศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยและแทนนัมด้วยเทคนิคอื่นๆ เช่น ไฮโดรเทอร์มอล
- ทดสอบสมบัติการยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาค ZnO

## เอกสารอ้างอิง

ภูริวัฒน์ จิตติอาจารน์. การสังเคราะห์และการใช้งานของนาโนชิ้งค์ออกไซด์ในยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์เคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2554

สุเมรุ สรรชนบูรณ์. การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน. โรงพยาบาล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2555

Anandan S, Vinu A, Sheeja Lovely K.L.P, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Mori T, Murugesan V, Sivamurugan V, Ariga K. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 2007; **266**: 149-157.

Bai P, Wu P, Yan Z, Zhou Y, Zhao X.S. Self-assembly of clew-like ZnO superstructures in the presence of copolymer. *Journal of Physical Chemistry C* 2007; **111**: 9729-9733.

Chunqiao G, Changsheng X, Mulin H, Yanghai G, Bai Z, Zeng D. Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles. *Materials Science and Engineering B* 2007; **141**: 43-48.

Donkova B, Dimitrov D, Kostadinov M, Mitkova E, Mehandjiev D. Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M:ZnO (M= Cu, Mn). *Materials Chemistry and Physics* 2010; **123**:563-568.

Hosona E, Fujihara S, Kimura T, Imai H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. *Journal of So-Gel Science and Technology* 2004; **29**: 71-79.

Jang E.S, Won J.H, Kim Y.W, Cheng Z, Choy J.H. Synthesis of porous and nonporous ZnO nanobelt, multipod, and hierarchical nanostructure from Zn-HDS. *Journal of Solid State Chemistry* 2010; **183**: 1835-1840.

Jayanthi K, Chawla S, Sood K.N, Chhibara M, Singh S. Dopant induced morphology changes in ZnO nanocrystals. *Applied Surface Science* 2009; **255**: 5869-5875.

Jia T, Wang W, Long F, Fu Z, Wang H, Zhang Q. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; **484**: 410-415.

Liang J.Y, Lin G, Bin X.H, Jing L, Dong L.X, Hua W.Z, Yu W.Z. A novel synthesis route and phase transformation of ZnO nanoparticles modified by DDAB. *Journal of Crystal Growth* 2003; **252**: 226-229.

Liu T, Xu H, Chin W.S, Yang P, Yong Z, Wee A.T.S. Local structures of  $Zn_{1-x}TM_xO$  ( $TM = Co, Mn$  and  $Cu$ ) nanoparticles studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy and

multiple scattering calculations. *Journal of Physical Chemistry C* 2008; **112**: 13410-13418.

Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B* 2001; **80**: 383-387.

Morkoç H, Özgür Ü. Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

Music S, Saric A, Popovic S. Dependence of the microstructural properties of ZnO particles on their synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **448**: 277-283.

Ratana T, Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Haidoux A, Limsuwan P. Improvement of optical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO powders through precipitation method from citrate-modified zinc nitrate solution. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; **480**: 603-607.

Sahoo S, Bhowmick A.K. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 2007; **106**: 3077-3083.

Samaele N, Amornpitoksuk P, Suwanboon S. Morphology and optical properties of ZnO particles modified by diblock copolymer. *Materials Letter* 2010; **64**: 500-502.

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Haidoux A, Tedenac J.C. Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **462**: 335-339.

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Nantakan M. Influence of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> triblock copolymer on ZnO morphological control and its optical properties. *Journal of Ceramic Processing Research* 2012; **13**: 677-682.

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Bangrak P, Nantakan M. Optical, photocatalytic and bactericidal properties of Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O and Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nanostructures prepared by sol-gel method. *Ceramics International* 2013; **39**: 5597-5608.

Talaat M.H, Salem J.K. Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO hollow spheres. *Journal of Nanoparticles Research* 2010; DOI 10.1007/S11051-010-9978-2.

Toor A.P, Verma A, Jotshi C.K, Bejpai P.K, Singh V. Photocatalytic degradation of direct yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments* 2006; **68**: 53-60.

Viswanatha R, Sapra S, Satpati B, Satyam P.V, Dev B.N, Sama D.D. Understanding the quantum size in ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* 2004; **14**: 661-665.

Wang R, Xin J.H, Yang Y, Liu H, Xu L, Hu J. The characteristics and photocatalytic activities of

silver doped ZnO nanocrystallites. *Applied Surface Science* 2004; **227**: 312-317.

Wang Y.D, Zhang S, Ma C.L, Li H.D. Synthesis and room temperature photoluminescence of ZnO/CTAB ordered layered nanocomposite with flake-like architecture. *Journal of Luminescence* 2007; **126**: 661-664.

[www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/ZnO\\_Wurtzite\\_bond.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/ZnO_Wurtzite_bond.JPG)

[www.dlconcept.com/images/p004.gif](http://www.dlconcept.com/images/p004.gif)

Zhang Y, Mu J. Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO-PPO-PEO block copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; **307**: 79-82.

## Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุน

### 1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Muensit S. Influence of  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  triblock copolymer on ZnO morphological control and its optical properties. *Journal of Ceramic Processing Research* 2012; **13**: 677-682.

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Bangrak P, Muensit M. Structural, optical and antibacterial properties of nanocrystalline  $Zn_{1-x}La_xO$  compound semiconductor. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2013; **16**: 504-512.

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Bangrak P, Muensit M. Optical, photocatalytic and bactericidal properties of  $Zn_{1-x}La_xO$  and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures prepared by a sol-gel method. *Ceramics International* 2013; **39**: 5597-5608.

### 2. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

Suwanboon S, Amornpitoksuk P, Muensit S. Synthesis, characterization and optical properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *International Conference on Applied Physics and Materials Science*, Phetchaburi, Thailand, February 20-22, 2013.

ภาคพหุวก

## Influence of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> triblock copolymer on ZnO morphological control and its optical properties

Sumetha Suwanboon<sup>a,d,\*</sup>, Pongsaton Amornpitoksuk<sup>b,d</sup> and Nantakan Muensit<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>c</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>d</sup>CoE in Nanotechnology for Energy (CENE), NANOTEC network at Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

**ZnO nanoparticles were synthesized in the presence of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) ((PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>) triblock copolymer, through a precipitation and sol-gel method using Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O as the zinc source with NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a precipitating agent, respectively. The change of particle shape was dependent on the use of NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The crystallite size diminished when the concentration of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> was increased. The energy gap varied in the range of 3.216-3.225 eV and 3.202-3.222 eV when NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were used, respectively. The dependence of the energy gap on the defect concentration and strain was explained.**

**Key word:** ZnO nanoparticles, Surface active polymer, Defect concentration, Strain, Optical properties.

### Introduction

Recently, the synthesis of inorganic nanomaterials especially metal oxides such as SnO<sub>2</sub> [1], TiO<sub>2</sub> [2], ZrO<sub>2</sub> [3] and ZnO [4] by soft chemical methods has been an attractive research area. ZnO is one of the *n*-type semiconducting oxide materials that are being widely used for applications as photocatalysts [5], in sensors [6], varistors [7] and rubber additives [8]. In general, ZnO can be fabricated from a gas phase or from solution. The gas phase synthesis uses the precursor in a gaseous state and requires a high temperature, for example, physical vapor deposition and chemical vapor deposition. Solution based synthesis including solvothermal, precipitation and sol-gel methods, requires a precursor that can be dissolved in an appropriate solvent. Normally, this route is simple, low cost and easily scalable compared to the gas phase synthesis. So, the solution based synthesis is perhaps more interesting and easier to explore than the gas phase synthesis. Moreover, the solution based synthesis can be controlled by nucleation and the subsequent growth using an appropriate surface active agent. The selection of a suitable surface active agent is very important for producing the different morphologies. In the past two decades, polymeric surfactants or surface active polymers have been introduced to this field of research. The surface active polymer is composed of one

or several macromolecules that exhibit hydrophobic and lipophilic characteristics either as separated blocks or as grafts. Nowadays, amphiphilic block copolymers such as poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer (PEO-PPO-PEO) are some of the surface active polymers that have been attracting interest due to their ability to form normal micelles, reverse micelles, monolayers [9] or others. As far as we are concerned, some research workers have investigated the effect of PEO-PPO-PEO on ZnO morphology, for examples, Zhang and Mu [10] investigated the effect of (PEO)<sub>13</sub>-(PPO)<sub>30</sub>-PEO<sub>13</sub> (L64) and (PEO)<sub>80</sub>-(PPO)<sub>30</sub>-PEO<sub>80</sub> (F68) on the formation of ZnO nanorods prepared by a solvothermal method at 150 °C for 10 h. They reported that the shape of the ZnO particles were small rods but the size of the ZnO obtained using F68 was larger because of its larger PEO chain. On the other hand, when the solvent was distilled water and the aging time was increased to 15 h, the prism and pyramid-like structures were shaped by using L64 and F68, respectively [11]. Bai et al. [12] reported that clawlike ZnO superstructures were synthesized by a hydrothermal method at 100 °C for 24 h by using (PEO)<sub>20</sub>-(PPO)<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub> (P123). However, we have not seen any article to report the effect of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> (F108) on ZnO formation by precipitation and sol-gel methods. In this study, we have therefore reported the influence of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> (F108) triblock copolymer on the morphology of ZnO particles synthesized by precipitation and a sol-gel method at 60 °C for 1 h with distilled water as the solvent because (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub> molecules

\*Corresponding author:

Tel : +66-7428-8385

Fax: +66-7428-8395

E-mail: sumetha.s@psu.ac.th

have amphiphilic characteristics and can self-assemble into various shapes of micelles. Moreover, we have also reported the dependence of the optical properties on crystallite size, defect concentration and lattice strain.

## Experimental

All reagents used in these experiments were analytical grade and were used as received. To investigate the effect of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> triblock copolymer on the control of morphology, 2.1950 g (0.1 M) of zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Fluka) was first dissolved in 100 ml of distilled water with continuous stirring for 15 minutes. Then, different amounts (0, 4.32, 7.20 or 10.08 g) of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> (M.W. 14,400, Fluka) were introduced into the zinc precursor solution separately. Finally, 4 g (1 M) of sodium hydroxide (NaOH, Fluka) dissolved in 100 ml of distilled water was added dropwise to each (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>-modified zinc precursor solution. The precipitated white powders were continuously stirred at 60 °C for 1 h. The reactions were then stopped and cooled to room temperature, filtered, rinsed with distilled water several times and followed by ethanol, dried at room temperature and finally calcined at 600 °C in air for 1 h to obtain the pure ZnO powders. In order to compare the influence of the precipitating agent, sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ , Riedel-de Haen) was selected. 10.60 g (1 M) of  $Na_2CO_3$  that was dissolved in 100 ml of distilled water was added dropwise instead of the sodium hydroxide to each (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>-modified zinc precursor solution. Then, the other processes were followed as in the case when the NaOH solution was used.

The thermal characteristic of the as-prepared ZnO powder were determined by a thermogravimetric analyzer (TGA7, Perkin Elmer) over the temperature range of 50–1000 °C at a heating rate of 10 K minute<sup>-1</sup> under a nitrogen flux. The FT-IR spectra were recorded on a Fourier transform infrared spectrometer (EQUINOX 55, Bruker) using KBr pellets in the range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. The crystal structure of the powders was characterized by X-ray diffractometry (X'Pert MPD, Philips) with  $CuK\alpha$  radiation. The morphology of the calcined samples was characterized by a scanning electron microscope (SEM, QUANTA 400, FEI). The diffuse reflectance spectra of the calcined samples were recorded by a UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis 2450, Shimadzu).

## Results and Discussion

### ZnO formation

To identify the purity of the products, the as-prepared ZnO powder and (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> were characterized by the FT-IR spectrometer and their spectra are displayed in Fig. 1. Considering the spectrum of as-prepared ZnO powders, many low intensity peaks of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> were still exhibited. This

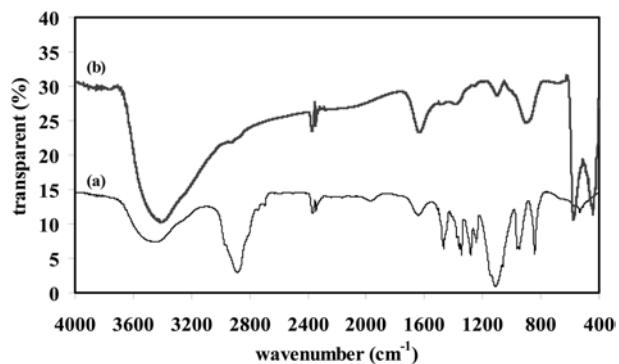


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> and (b) the as-prepared ZnO powders obtained from precipitation with NaOH solution.

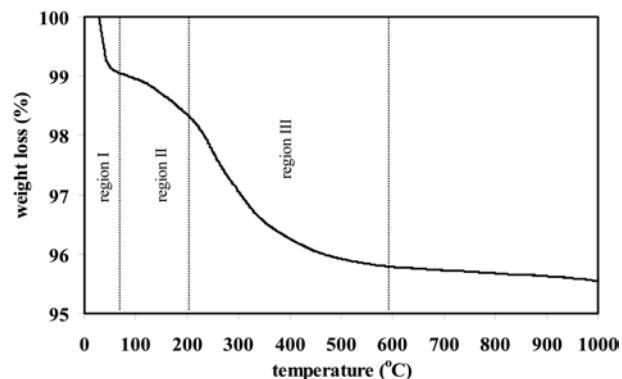
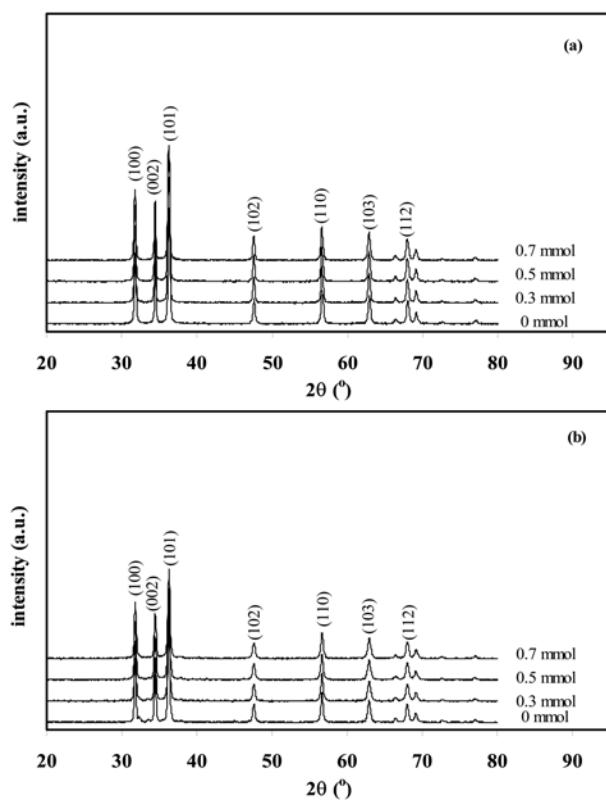


Fig. 2. TGA curve of the as-prepared ZnO powders obtained from precipitation with NaOH solution.

indicated that some (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> was still adsorbed on the surface of the as-prepared ZnO powders although the samples were thoroughly rinsed with distilled water several times. The sharp IR peaks at about 573 cm<sup>-1</sup> and 440 cm<sup>-1</sup> can be assigned to Zn-O [13].

To obtain the pure ZnO powders, the as-prepared ZnO powders have to be calcined to remove any residues. In this section, the typical nature of the pyrolysis process for the (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>-modified ZnO powders was studied and the result is presented in Fig. 2. It was observed that the TGA curve showed three major weight losses. The first weight loss of about 1% occurred at a temperature below 100 °C. This was attributed to desorption of retained moisture from the surface of the ZnO powders. The second weight loss of about 0.6% occurred at a temperature of between 100 and 210 °C and this was due to removal of crystal water [5]. The third weight loss of about 2.9% occurred at a temperature of between 220 and 600 °C and this is caused by the decomposition of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> molecules. As the (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> molecules can dissolve in water, most (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> molecules were eliminated in the washing process and only a small amount of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> molecules remained on the surface of the ZnO powder. This was confirmed by the low percentage of weight loss in the TGA curve in the temperature range of



**Fig. 3.** XRD patterns of calcined ZnO powders synthesized with different  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b)  $Na_2CO_3$  solution.

220-600 °C. From this TGA study, the calcination temperature of 600 °C was chosen for all further experiments.

### Structural study

We know that the type of precipitating agent can significantly influence the structural properties of ZnO powders such as crystallite size, particle size, particle shape and particle distribution. In this study, the samples were synthesized by using NaOH and  $Na_2CO_3$  solutions from zinc acetate dihydrate solutions containing different concentrations of  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  triblock copolymer. After being filtered, dried and calcined at 600 °C for 1 h in air, the crystal structure of the calcined samples was determined by XRD and their

diffraction patterns are shown in Fig. 3.

With regard to Fig. 3, the diffraction patterns of all samples are in accordance with the diffraction patterns of standard ZnO powder (JCPDS card number 36-1451). Thus it is proven that all calcined samples exhibited a pure hexagonal wurtzite ZnO structure. To investigate the dependence of the size of the crystals formed in the presence of  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  triblock copolymer, the crystallite size of all samples was calculated by the Scherrer's formula [14] and the calculated crystallite sizes are listed in Table 1:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

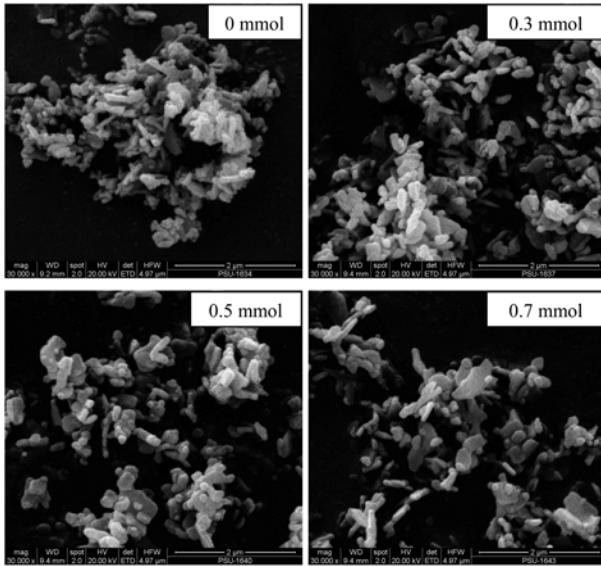
where  $D$  is the crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of  $CuK\alpha$  radiation (0.15604 nm),  $\beta$  is the full-width at half-maximum,  $\theta$  is the Bragg angle and  $k$  is a constant (0.8-1.0).

Theoretically,  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  is an amphiphilic triblock copolymer that can self-assemble in aqueous solution to form a micelle when its concentration is greater than its critical micelle concentration (cmc) [10]. Therefore,  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  can be used as a template for synthesizing ZnO nanoparticles. It was evident that the crystallite size decreased as a function of the  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentration. This is because an increase in  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentration can accelerate the nucleation rate of the micelles, and lead to the formation of many micelles with small dimensions [15]. Thus, the smaller sized ZnO nanoparticles can be produced inside the smaller micelles when the higher  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations were used. The morphology of the calcined ZnO powders was then characterized by a scanning electron microscope (Fig. 4-5.)

As shown in Fig. 4, the short rod-like shape appeared at a low concentration of  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  whereas there was a mixture of small platelet shape and short rod-like formed at high  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations when the aqueous NaOH solution was used for precipitation. On the other hand, when the aqueous  $Na_2CO_3$  solution was used, the ZnO particles had a spherical shape in all ranges of  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations (Fig. 5). In this

**Table 1.** The properties of ZnO powders from different synthetic conditions

bases	F108 (mmole)	crystallite size (nm)	$E_g$ (eV)	$E_\theta$ (eV)	lattice constant ( $\text{\AA}$ )		Strain ( $\times 10^{-4}$ )	
					$a$	$c$	$\varepsilon_x$	$\varepsilon_z$
NaOH	0	43.76	3.225	0.10	3.2512	5.2085	4.31	3.65
	0.3	41.01	3.221	0.10	3.2512	5.2085	4.31	3.65
	0.5	39.60	3.221	0.10	3.2513	5.2090	4.62	4.61
	0.7	37.64	3.216	0.10	3.2513	5.2103	7.69	7.11
$Na_2CO_3$	0	43.77	3.222	0.09	3.2519	5.2086	6.46	3.84
	0.3	40.64	3.207	0.11	3.2506	5.2085	2.46	3.65
	0.5	37.52	3.204	0.13	3.2510	5.2084	3.69	3.46
	0.7	37.52	3.202	0.13	3.2498	5.2072	0	1.15



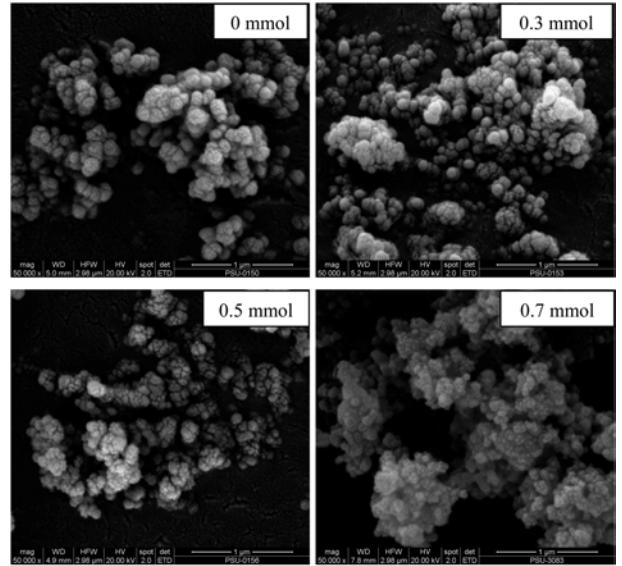
**Fig. 4.** SEM images of ZnO powders synthesized with different (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentrations by using the NaOH solution.

investigation, we observed that both crystallite size and particle size obtained by using aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution were smaller than when using the NaOH solution, this is due to the difference in the nucleation rate. Considering the rate of ZnO formation, the nuclei of ZnO were promptly produced and subsequently grew when the aqueous NaOH solution was slowly added into (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>-modified zinc precursor solution. This slow addition helped to obtain secondary nucleation during the growth process, and gave rise to the different morphologies and sizes. When an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution was added into (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub>-modified zinc precursor solution, a gel was first formed to assist the zinc precursor solution to form nuclei simultaneously, followed by the growth process after the nucleation finished, and giving rise to homogeneously spherical ZnO particles. From this point of view, the ZnO nanoparticles obtained by different nucleation and growth rates produced different morphologies and different sizes.

The lattice constants  $a$  and  $c$  were calculated by using the following equation [14]:

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

where  $d$  is the lattice spacing,  $h$   $k$   $l$  are the Miller indices and  $a$  as well as  $c$  are lattice constants. In this study, the lattice constant  $a$  is calculated from the (100) plane and the lattice constant  $c$  is calculated from the (002) plane. The calculated lattice constants are given in Table 1. Owing to the finding that the lattice constants of ZnO powders changed when compared to the ZnO standard ( $a_0 = 3.2498 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 5.2066 \text{ \AA}$ ) as the (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentration was increased,



**Fig. 5.** SEM images of ZnO powders synthesized with different (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentrations by using the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution.

this allowed strain to be generated and the strain along the  $a$ - and  $c$ -axis of the ZnO lattice was evaluated from the lattice constants  $a$  and  $c$  by the following relations [16]:

$$\varepsilon_x = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (4)$$

where  $\varepsilon_x$  and  $\varepsilon_z$  are the strain along the  $a$ - and  $c$ -axis, respectively,  $a_0$  and  $c_0$  are the lattice constants of the ZnO standard. The tensile strain of the ZnO lattice obtained by using the NaOH solution increased as the concentration of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> was increased, and vice versa, the tensile strain decreased as a function of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> when the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution was utilized.

### Optical study

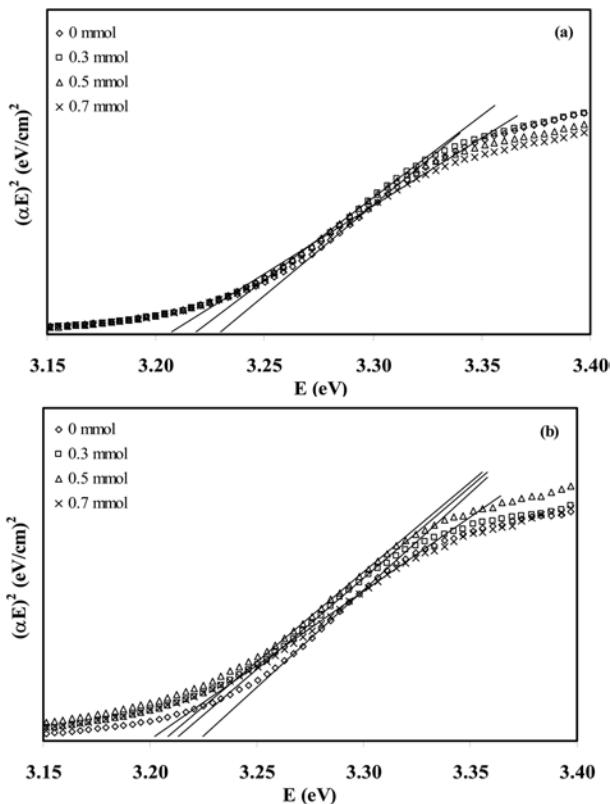
The optical absorbance of the calcined ZnO powders was determined by a spectrophotometer within the wavelengths of 200-800 nm. The ZnO powders show a highly transparent mode in the visible region and the absorption edge of the ZnO powders is about 400 nm. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) was evaluated from the absorbance spectra using the relation [17]:

$$\alpha = \frac{A}{d'} \quad (5)$$

where  $d'$  is the thickness of the samples (0.4 cm) and  $A$  is the absorbance. The energy gap was estimated using the following relation [17]:

$$(\alpha E)^2 = B(E - E_g) \quad (6)$$

where  $B$  is a constant,  $E$  is the photon energy and  $E_g$  is



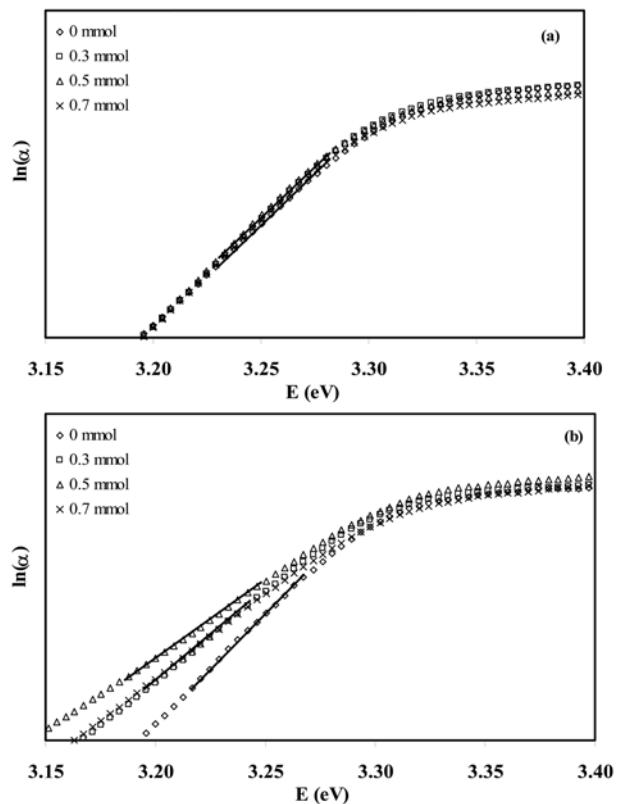
**Fig. 6.** Plots of  $(\alpha E)^2$  vs.  $E$  for evaluating the  $E_g$  value of the ZnO powders synthesized with different  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b)  $Na_2CO_3$  solution.

the energy gap. The photon energy is evaluated from the relation [17]:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

where  $h$  is the Planck's constant ( $= 6.626 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$  is the velocity of light ( $= 3 \times 10^8$  m/s) and  $\lambda$  is the wavelength. The  $E_g$  value was estimated from the intercept of the linear portion of the curve plotted between  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  as depicted in Fig. 6. Moreover, the empirical parameter that depends on the defect concentration ( $E_0$ ) [18] was estimated from the reciprocal of the slope of the linear part from the  $\ln(\alpha)$  versus  $E$  curve as presented in Fig. 7. The  $E_g$  and  $E_0$  values obtained are listed in Table 1.

We do know that, the  $E_g$  value of the powder depends on a number of parameters. In this study, we investigated the dependence of the  $E_g$  value on the crystallite size, defect concentration and lattice strain along the  $a$ - and  $c$ -axes. It is noteworthy that the  $E_g$  value of the ZnO powders obtained from different precipitating agents or different methods was influenced by different parameters. When the NaOH solution was utilized, the  $E_g$  values decreased from 3.225 to 3.216 eV as a function of the  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations. It was observed that the  $E_g$  value did not increase although the crystallite size decreased as mentioned in many other reports [5, 17,



**Fig. 7.** Plots of  $\ln(\alpha)$  vs.  $E$  for evaluating the  $E_0$  value of ZnO powders synthesized with different  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b)  $Na_2CO_3$  solution.

19-21]. Considering that the  $E_0$  value is equal to 0.10 eV for all ZnO samples, so in this case the defect concentration was not taken into account. The effect of the lattice strain on the  $E_g$  value was investigated. Ghosh et al. [16] studied the effect of strain on the structural, electrical and optical properties of polycrystalline ZnO thin films and they reported that a compressed lattice provided a wider band gap due to the increased repulsion between the oxygen  $2p$  and the zinc  $4s$  bands. In contrast, a stretched lattice provided a narrow band gap. In this study, it was observed that the lattices of the ZnO powder are larger than the lattices of the ZnO standard. This gave rise to a tensile strain that affected the decrease in  $E_g$  value. Therefore, it had been surmised that when the NaOH solution was used, the lattice strain had more influence on the  $E_g$  value than the crystallite size and the defect concentration. When the  $Na_2CO_3$  solution was used as the precipitant, the crystallite size of the ZnO powders decreased as a function of the  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentration but the  $E_g$  value decreased in the same way as when the NaOH solution was used. One distinctive observation was that the defect concentration increased and the lattice strain decreased in particular the lattice parameter along the  $c$ -axis when the  $(PEO)_{128}$ - $(PPO)_{54}$ - $(PEO)_{128}$  concentration was increased. Therefore, the defect concentration had a bigger influence on the  $E_g$

value than the crystallite size and lattice strain. As we know, defects in the system can generate a localized energy level within the forbidden band, giving rise to a narrow band gap obtained because an electron was excited from its valence band to the energy level of defects instead of moving to the conduction band [18].

### Conclusions

ZnO powders with a hexagonal wurtzite structure were synthesized via either a precipitation method when using NaOH solution or the sol-gel method when Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was used. The crystallite size decreased as a function of the concentration of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> because the nucleation rate of the micelles was accelerated at higher (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentrations, that allowed for the formation of a large number of smaller micelles. So, the smaller particles occurred inside the micelles. The lattice constants of the synthesized ZnO powders were larger than the lattice constants of the pure ZnO standard. The stretch of the lattice constants depended on the conditions used. The  $E_g$  value was influenced by many parameters such as crystallite size, lattice strain and defect concentration depending on which parameters were more predominant. In this study, the  $E_g$  value of the ZnO powders prepared by the precipitation method (using NaOH solution) was strongly dependent upon strain. The ZnO powders with a lower strain provided a larger  $E_g$  value due to the increased repulsion between the oxygen 2p and the zinc 4s bands. On the other hand, the defect concentration of the ZnO powders synthesized through the sol-gel method (using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution) predominantly affected the  $E_g$  value. The ZnO powders with a higher defect concentration gave a narrower  $E_g$  value because of the transition of the excited electron between the valence band and energy level of the defect concentration within the forbidden band.

### Acknowledgements

This work has been supported by the Thailand Research Fund (TRF) under the contract number MRG5480072. The authors also would like to acknowledge the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education

and the authors would like to acknowledge Dr. Brian Hodgson for his assistance with the English.

### References

1. R.-Q. Tan, Y.-Q. Guo, J.-H. Zhao, Y. Li, T.-F. Xu, and W.-J. Song, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21 [7] (2011) 1568-1573.
2. U. Sirimahachai, S. Phongpaichit, and S. Wongnawa, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 31 [5] (2009) 517-525.
3. L. Liang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.* 114 [1] (2009) 252-256.
4. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, A. Sukolrat, and N. Muensit, *J. Ceram. Process Res.* 11 [5] (2010) 547-551.
5. P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, J. Wudtipan, K. Srijan, and S. Kaewtaro, *Powder Technol.* 212 [3] (2011) 432-438.
6. L. Zhang, J. Zhao, H. Lu, L. Gong, L. Li, J. Zheng, H. Li, and Z. Zhu, *Sens. Actuators, B.* 160 [1] (2011) 364-370.
7. S. Anas, R. Metz, M.A. Sanoj, R.V. Mangalaraja, and S. Ananthakumar, *Ceram. Int.* 36 [8] (2010) 2351-2358.
8. O. Patarapaiboolchai, P. Jitti-a-porn, and S. Suwanboon, in *Proceedings of the 12th International Seminar on Elastomers*, March 2010, p. 92-93.
9. Z. Zhang, G.Y. Xu, F. Wang, S.L. Dong, and Y.M. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 277 [2] (2004) 464-470.
10. Z. Zhang, and J. Mu, *J. Dispersion Sci. Technol.* 27 [6] (2006) 769-772.
11. Z. Zhang, and J. Mu, *J. Colloid Interface Sci.* 307 [1] (2007) 79-82.
12. P. Bai, P. Wu, Z. Yan, J. Zhou, and X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 111 [27] (2007) 9729-9733.
13. S.C. Zhang, and X.G. Li, *Colloids Surf., A* 226 [1-3] (2003) 35-44.
14. S. Suwanboon, and P. Amornpitoksuk, *Ceram. Int.* 37 [8] (2011) 3515-3521.
15. N. Dutta Gupta, D. Banerjee, N.S. Das, and K.K. Chattopadhyay, *Colloids Surf., A* 385 [1-3] (2011) 55-62.
16. R. Ghosh, D. Basak, and S. Fujihara, *J. Appl. Phys.* 96 [5] (2004) 2689-2692.
17. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and S. Muensit, *J. Ceram. Process Res.* 11 [4] (2010) 419-424.
18. P. Jitti-a-porn, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, and O. Patarapaiboolchai, *J. Ceram. Process Res.* 12 [1] (2011) 85-89.
19. J. Lian, Y. Liang, F.-L. Kwong, Z. Ding, and D.H.L. Ng, *Mater. Lett.* 66 [1] (2012) 318-320.
20. S. Li, S. Meierott, and J.M. Köhler, *Chem. Eng. J.* 165 [3] (2010) 958-965.
21. N. Ábrahám, and I. Dékány, *Colloids Surf., A* 364 [1-3] (2010) 26-33.



# Structural, optical and antibacterial properties of nanocrystalline $Zn_{1-x}La_xO$ compound semiconductor



Sumetha Suwanboon <sup>a,\*</sup>, Pongsaton Amornpitoksuk <sup>b</sup>, Phuwadol Bangrak <sup>c</sup>,  
Nantakan Muensit <sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>b</sup> Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>c</sup> School of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat, 80161, Thailand

<sup>d</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

<sup>e</sup> Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University

## ARTICLE INFO

Available online 4 December 2012

### Keywords:

ZnO nanostructured material  
Mechanical milling  
Optical properties  
Antibacterial property  
X-ray diffraction  
Transmission electron microscopy

## ABSTRACT

The  $Zn_{1-x}La_xO$  powders were synthesized by the planetary ball milling method. An accumulated milling time of 15 h with a milling speed of 400 rpm were found to be the optimum milling conditions. The crystal structure, morphology, selected area electron diffraction, and elemental analysis were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. The solubility limit of La that could substitute at the Zn sites was only 5 mol% or  $x=0.05$ . The dependence of the crystallite size on the La doping content can be explained by the Zener pinning effect. The particle size of the milled ZnO powder was about 34.03 nm and the particle size was reduced to 30.90 nm when doped with 10 mol% La. The particles of all milled samples could agglomerate as a cluster. The largest  $E_g$  value of 3.14 eV was obtained from the  $Zn_{0.97}La_{0.03}O$  powder due to this sample having the smallest crystallite size. The  $Zn_{1-x}La_xO$  powders can inhibit *Staphylococcus aureus* better than *Escherichia coli* due to the presence of an extra lipopolysaccharide layer on the outer surface of the latter.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

ZnO is an attractive and promising material for fundamental research and industrial applications. ZnO is a natural n-type II–VI semiconductor with a wide band gap (3.37 eV) and a large exciton binding energy (60 meV) that possesses a unique position among metal oxide materials because of its superior and diverse properties such as generating piezoelectricity [1], its chemical stability [2], biocompatibility [3], optical transparency in the visible region [4], and high voltage–current nonlinearity [5]. For this reason, the demand for the utilization of ZnO has

increased for producing many devices including solar cells [6], photodetectors [7], surface acoustic wave devices [8], and biosensors [2]. Moreover, ZnO is an inorganic antimicrobial agent that is safer and more stable when compared to organic antimicrobial agents [9].

Normally, the properties of nanomaterials depend significantly upon size. Thus, strategies for controlling particle size have received considerable attention. The route for synthesis of nanomaterials is one of the parameters that has been carefully examined because it has a major direct effect on the particle size. Various methods have been used to synthesize ZnO nanoparticles such as precipitation [10], hydrothermal [11], sol-gel [12], and mechanical milling [13]. The mechanical milling technique presents several advantages over other techniques; for example, (1) it allows for the refinement of particle size down to the

\* Corresponding author. Tel.: +66 74 28 83 85; fax: +66 74 28 83 95.  
E-mail address: [ssuwanboon@yahoo.com](mailto:ssuwanboon@yahoo.com) (S. Suwanboon).

nanometer range; (2) extension of its solubility limits; (3) development of an amorphous phase; (4) inducement of a solid state reaction at low temperature; and (5) scalable methods [14]. Mechanical milling reduces the particle size that can be controlled by using an optimum accumulated milling time, milling speed, and ball-to-powder weight ratio (BPR). In addition to using an appropriate method, the size and properties of ZnO can be altered by doping with selective elements such as Al, Cl, Mg, Fe, and La [15–19]. The La-doped ZnO semiconductor nanoparticles are technologically important because they have provided the potential for applications in making semiconductor nanomaterials in a photocatalytic process, a light emitting diode, display, lasers, and optical devices [20,21]. Recently, preparations of La-doped ZnO nanoparticles have been investigated. Ananda et al. [22] synthesized the La-doped ZnO nanoparticles by a coprecipitation method. They reported that La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was uniformly dispersed on the ZnO surface without changing the crystal structure of ZnO. Ge et al. [23] have prepared La-doped ZnO by the sol-gel method. They found that the solubility of La<sup>3+</sup> in ZnO was estimated to be about 5 at.%. Jia et al. [24] investigated the preparation of La-doped ZnO nanowires with an average diameter of 15–25 nm via a solvothermal method using ethanol as a solvent, and they also reported that the La<sup>3+</sup> concentration had a remarkable effect on the degradation of rhodamine B. Suwanboon et al. [25] investigated the preparation of Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O ( $x=0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14$ , or  $0.20$ ) after milling at 400 rpm for 20 h. The secondary phase occurred with an increase of the La content and the absorption edge shifted to a lower wavelength when the La content was increased. We have found no reports that describe the preparation of La-doped ZnO powders at 1, 3, 5, and 7 mol% by mechanical milling. Therefore, we attempted to prepare Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O ( $x=0\text{--}0.10$ ) by mechanical milling. The effects of the accumulated milling time, milling speed, and La doping content on the crystallite size were examined. The dependence of the optical properties on the La content was investigated as well as its antibacterial activity towards *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. These bacteria were tested because there have been no reports about interactions between La-doped ZnO nanoparticles and microbes.

## 2. Experimental

### 2.1. Material and methods

The starting materials were ZnO (99%; Fluka Chemie, Buchs, Switzerland) with an initial crystallite size of 57.31 nm and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.98%; Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA) with an initial crystallite size of 45.26 nm. The La-doped ZnO powders were milled in a high-energy planetary mill (Pulverisette 7; Fritsch, Germany). The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vials and balls were selected because of their excellent mechanical properties such as strength and hardness. Therefore, any incorporation of impurities by the milling process could be ignored. The balls had a diameter of 10 mm and the BPR was 10:1. The La-doped ZnO powders were milled for sequentials of 10 min, alternating with a stop for 5 min to prevent overheating

and rapid engine wear. Stoichiometric quantities were weighed to obtain Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O compounds in the system where  $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ , or  $0.10$ . The milled powders were characterized by X-ray diffraction (XRD; X'Pert MPD; Philips, Netherland) with CuK $\alpha$  radiation in the range of 20–80°. The morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM; QUANTA 400; FEI, Czech Republic) and transmission electron microscopy (TEM; JEM-2010; JEOL, Japan). The elemental analysis was carried out by energy dispersive spectroscopy (EDS; Oxford ISIS 300, Japan). The diffuse reflectance spectra of the milled powders were recorded by a UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis 2450; Shimadzu, Japan).

### 2.2. Test of antibacterial activity

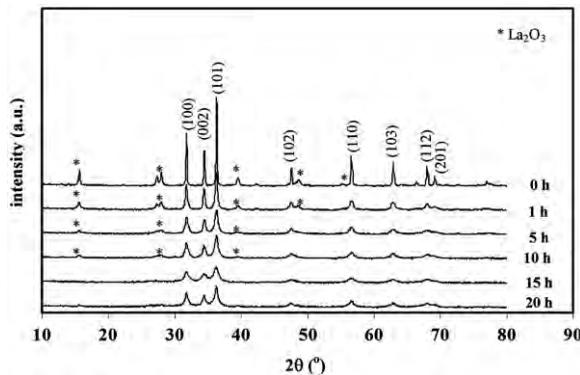
The minimum inhibitory concentration (MIC) of La-doped ZnO was determined by a broth microdilution method [26] against *E. coli* ATCC 25922 and *S. aureus* ATCC 25923. La-doped ZnO powders were suspended in sterile distilled water and sonicated for 20 min to prepare a stock solution of 50 mg/mL and the samples were diluted using the two-fold serial dilution method starting with 5000 and diluted to 2500, 1250, 625, 312.5, 156.25, and 78.125  $\mu$ g/ml. The bacterial suspension was prepared in normal saline solution (NSS), with an optical density equivalent to 0.5 McFarland standards, and diluted to 1:20 in NSS to obtain a final concentration of  $5 \times 10^6$  CFU/ml. Fifty microliters of each sample were placed in triplicate in a sterile 96-well microtiter plate. To each well, 10  $\mu$ l 0.675% (w/v) resazurin solution was added as an indicator and 30  $\mu$ l 3.3 strength Mueller Hinton Broth was added to each well. Finally, 10  $\mu$ l bacterial suspension ( $5 \times 10^5$  CFU/ml) was applied to achieve a concentration of  $5 \times 10^5$  CFU/ml. The plates were prepared in triplicate. After incubation at 37 °C for 20 h, the lowest concentration at which no color changed was taken as the MIC value.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Effect of accumulated milling time

It is well known that the accumulated milling time affects the reduction of the particle size due to the larger particles being fractured because of the impact forces. Moreover, the accumulated milling time also affects the formation of a solid solution. Generally, accumulated milling time is so chosen to achieve a steady state between the fracturing and cold working of the milled particles. The milling should not be longer than required to avoid the formation of any undesirable phase [13]. In this study, mixtures of ZnO with 10 mol% La were selected to investigate the formation of a Zn<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O solid solution during milling at 400 rpm. The Zn<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O system was chosen because this was the highest La content needed to study the effect of La for substituting into the ZnO lattice.

Considering the mechanism of the milling process, the mixtures of precursor particles were repeatedly flattened, cold welded, fractured, and rewelded. Whenever the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls collided, some precursor particles were trapped between the balls during the milling process and the



**Fig. 1.** XRD patterns of 10 mol% La-doped ZnO powder after different milling times.

impact force plastically deformed the precursor particles, leading to work hardening and fracture. Normally, particles were soft in the early stages of the milling, thus the milled particles tended to weld together. As further milling occurred, the milled particles were continuously deformed, so the particles became work hardened and fractured by a fatigue failure mechanism and/or by the fragmentation of the brittle flakes [13]. With this mechanism, a solid solution of  $Zn_{1-x}La_xO$  formed and the smallest crystallite size was obtained at an appropriate accumulated milling time. It was evident that heat was generated during the milling process, which can promote the diffusion of atoms and induce the formation of a solid solution.

The XRD patterns of powders milled for 0, 1, 5, 10, 15, and 20 h are presented in Fig. 1. The diffraction peaks of  $La_2O_3$  were still present even if the accumulated milling time was increased to 10 h, and these peaks only disappeared when the powders were milled for 15 h. This is because the powders were fractured into smaller particles until an amorphous structure occurred and La could then substitute into the Zn sites. When the accumulated milling time was further increased to 20 h, diffraction peaks with a low intensity of a  $La_2O_3$  secondary phase were observed again. This might have been due to very small particles being induced to turn into a crystalline phase because of the heat that was generated from collisions between the vial wall and the milling balls. In the present study, the crystallite size and lattice strains were estimated by the Williamson–Hall relation [12]:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + \frac{\eta \sin\theta}{\lambda} \quad (1)$$

where  $\beta$  is the full-width at half-maximum of the diffraction peak,  $\theta$  is the Bragg angle,  $\lambda$  is the wavelength of  $CuK_\alpha$  (0.15406 nm) radiation,  $D$  is a crystallite size, and  $\eta$  is a lattice strain. The results are given in Table 1.

From the XRD analysis, the lattice parameters were estimated from the following relation [27]:

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

where  $d$  is the lattice spacing;  $h$ ,  $k$ , and  $l$  are the Miller indices; and  $a$  and  $c$  are the lattice parameters calculated

**Table 1**

XRD analysis of 10 mol% La-doped ZnO powder after different milling times.

milling time (h)	$D$ (nm)	$\eta$ (unitless)	lattice parameters		
			$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$
0	57.31	0.52	0.3248(6)	0.5204(1)	1.6020
1	36.49	0.84	0.3251(4)	0.5210(3)	1.6025
5	31.28	1.06	0.3254(4)	0.5205(6)	1.5996
10	29.78	1.10	0.3249(4)	0.5206(4)	1.6024
15	28.55	1.42	0.3250(1)	0.5208(5)	1.6026
20	41.67	0.73	0.3252(2)	0.5209(3)	1.6018

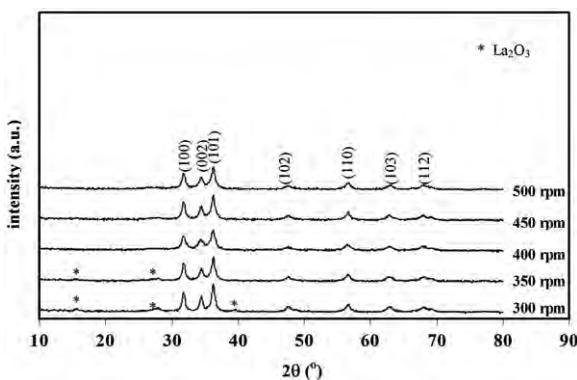
from the (1 0 0) and (0 0 2) planes, respectively. The calculated results are presented in Table 1.

From Table 1, it is evident that the lattice strain increased as a function of the accumulated milling time from 0 to 15 h because numerous lattice imperfections such as dislocations, vacancies, interstitial and substitutional atoms, and stacking faults were generated during the collision with high-impact energy between the balls and powders [13,28]. These imperfections might cause an increase in the broadening of the diffraction peaks and lattice strains. For the powders milled for 20 h, the lattice strain decreased because the temperature increased during the longer cumulative milling time used. This resulted in relaxation of the crystal lattice because of temperature occurred during the milling process-induced abnormal growth. In addition, it was also observed that the crystallite size was reduced inversely to the lattice strain when the cumulative milling time was increased from 0 to 15 h, because of the fracture of larger particles and smaller particles were formed, as previously mentioned. The crystallite size grew abnormally when milling for 20 h because of an increase in temperature occurred during the milling process. So, cold welding predominated the fracture when milling occurred for a long time and this led to an increase in crystallite size. The  $c/a$  ratio varied in the range 1.5996–1.6026, which is close to the ideal value for a hexagonal cell ( $c/a=1.633$ ) [29]. This indicated that the samples had a hexagonal wurtzite structure in the whole range of the La-doped content.

### 3.2. Effect of milling speed

The milling efficiency is also dependent on the milling speed because higher milling speeds produce higher impact energy. Therefore,  $ZnO$  doped with 10 mol% La or  $Zn_{0.9}La_{0.1}O$  was selected as a representative system to study the formation of a solid solution. The milling conditions were conducted as for the previous section, but the cumulative milling time was kept constant at 15 h while the milling speed was varied from 300 to 500 rpm. The crystal structure of the milled powders was identified by XRD and the results are displayed in Fig. 2.

When the mixture of  $ZnO$  and  $La_2O_3$  powders was milled at a speed of 300 and 350 rpm, the diffraction peaks of  $La_2O_3$  were still observed in the XRD pattern, but its intensity decreased. The La-doped  $ZnO$  powders were completely formed when the milling speed was  $\geq 400$  rpm



**Fig. 2.** XRD patterns of 10 mol% La-doped ZnO powder at various milling speeds after milling for 15 h.

**Table 2**  
XRD analysis of 10 mol% La-doped ZnO powder at various milling speeds after milling for 15 h.

speed (rpm)	$D$ (nm)	$\eta$ (unitless)	lattice parameters		
			$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$
300	30.73	0.99	0.3249(2)	0.5204(2)	1.6017
350	28.67	1.05	0.3251(8)	0.5210(1)	1.6022
400	28.56	1.42	0.3250(1)	0.5208(5)	1.6026
450	31.23	1.04	0.3251(5)	0.5206(8)	1.6014
500	31.28	0.95	0.3250(3)	0.5203(2)	1.6008

because the balls with faster speed produced higher kinetic or impact energy, as described by the following equation:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3)$$

where  $E$  is the kinetic or impact energy,  $m$  is the mass of a ball, and  $v$  is the velocity of a ball. Thus, when the mixture was milled with a higher speed, La ions occasionally diffused into the ZnO lattice. The faster the milling speed, the greater was the amount of heat generated. Therefore, La ions could diffuse more easily into the ZnO lattice and for this reason, a pure La-doped ZnO phase occurred. The crystallite size, lattice strain, and lattice parameters were estimated and the results are displayed in Table 2.

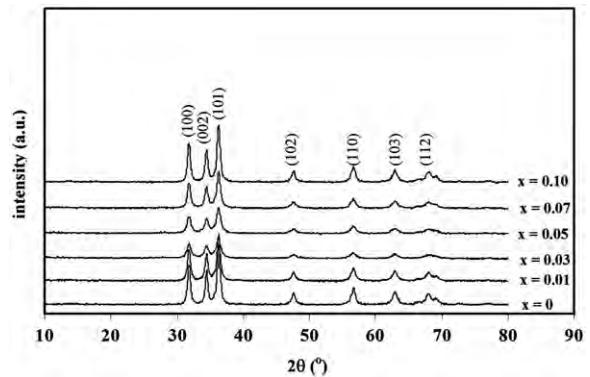
The crystallite size was slightly reduced but the lattice strain increased when the milling speed was increased from 300 to 400 rpm. This was due to the higher impact energy that influenced the fracture of the large particles. In contrast, when the milling speed was  $> 400$  rpm, the crystallite size increased with a decrease in the lattice strain due to the relaxation of the crystal lattice. This can be explained by an increase in temperature during the milling process, giving rise to growth of the crystal as described in the previous section. The  $c/a$  ratio of milled La-doped ZnO samples changed over the range 1.6008–1.6026 but this is still close to the ideal value for a hexagonal cell ( $c/a=1.633$ ), and indicated that all samples had a hexagonal wurtzite structure. Therefore, the optimum conditions for preparing La-doped ZnO powders are a milling speed of 400 rpm and cumulative milling time of 15 h.

### 3.3. Effect of the La doping content

The metal doping content is another important parameter that influences the properties of ZnO powders. Therefore, in this part, the effect of the La content on the ZnO properties was investigated by milling at 400 rpm for 15 h.

The XRD patterns of pure ZnO and ZnO doped with 1, 3, 5, 7, or 10 mol% La or  $Zn_{1-x}La_xO$  (where  $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ , and  $0.10$ ) are depicted in Fig. 3. It was evident that no diffraction peaks of  $La_2O_3$  were detected under the limitations of the XRD used in this study. The diffraction peaks for all samples indexed as a hexagonal structure in accordance with the diffraction peaks of the ZnO standard (36–1451). The influence of the La content on the crystallite size and lattice parameters is shown in Table 3.

Generally, nanomaterials have a high surface area and surface energy that result in the formation of an unstable or metastable phase. However, more stable nanomaterials can form through a relaxation of the crystal structure by either lattice expansion or lattice contraction [30]. For the  $Zn_{1-x}La_xO$  system, the crystal lattice expands if the substitutional solid solution is formed by substitution of the  $La^{3+}$  ion at the Zn site because of the bigger difference in the radii of the  $La^{3+}$  ( $r=0.106$  nm) and  $Zn^{2+}$  ( $r=0.074$  nm) ions. From Table 3, the lattice parameter expanded systematically as a function of  $x$  over the range 0–0.05. Thus, it could be said that the substitutional solid solution of  $Zn_{1-x}La_xO$  is formed where  $x=0.01$ –0.05 or it could be concluded that the solubility limit of La that can be substituted into the ZnO lattice was reached. This can be confirmed by heat treatment of the La-doped ZnO



**Fig. 3.** XRD patterns of  $Zn_{1-x}La_xO$  powders.

**Table 3**  
XRD analysis and optical band gap of  $Zn_{1-x}La_xO$  powders.

$x$	$D$ (nm)	lattice parameters		$E_g$ (eV)
		$a$ (nm)	$c$ (nm)	
0	30.74	0.3246(8)	0.5205(5)	3.12
0.01	30.38	0.3248(1)	0.5206(6)	3.11
0.03	23.46	0.3245(6)	0.5207(6)	3.14
0.05	23.58	0.3261(6)	0.5214(6)	3.09
0.07	28.65	0.3248(8)	0.5206(5)	3.09
0.1	28.55	0.3250(1)	0.5208(5)	3.09

nanoparticles at 600 °C because the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles can grow at this temperature and thus can be detected by XRD. However, the XRD patterns showed only the peaks of the hexagonal ZnO structure without any peaks of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at  $x < 0.5$  (data not shown). This means that no La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secondary phase formed at  $x < 0.05$ . As  $x = 0.07$ , the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed and was adsorbed on the surface of the samples. Hence, the crystal lattice was suppressed and gave rise to a contraction of the crystal lattice, as reported previously [31]. A further increase in the La content to  $x = 0.10$  led to an increase in the formation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and this La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase might coarsen and become interstitial in the ZnO lattice, so the lattice parameter expanded again [32]. The occurrence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be confirmed by annealing the Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O ( $x = 0.05$ , 0.07, and 0.10) nanoparticles at 600 °C for 1 h. The annealed La-doped ZnO nanoparticles, where  $x = 0.05$ , 0.07, and 0.10, showed small diffraction peaks of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (data not shown).

In this study, the crystallite size decreased when the La content increased from  $x = 0$  to 0.03. This can be explained by the effect of Zener pinning, that is, the La ion that became substituted into the Zn sites acted as an obstacle to prevent the growth of the crystal by obstructing the movement of the grain boundaries. From this point of view, the retarding force per unit area was generated as follows [10]:

$$F_r = \frac{3f_r\gamma_b}{2r_p} \quad (4)$$

where  $F_r$  is a retarding force per unit area,  $f_r$  is the number of obstacles per unit volume,  $\gamma_b$  is the grain boundary energy, and  $r_p$  is an obstacle radius. Under thermodynamic control, small crystals tend to grow, which reduces the total energy of the system and then a stable crystal is formed. In general, the driving force for crystal growth can be expressed by [10]:

$$F_d = \frac{\alpha\gamma_b}{r} \quad (5)$$

where  $F_d$  is a driving force,  $\alpha$  is a constant,  $\gamma_b$  is the grain boundary energy, and  $r$  is the radius of the grain or crystal. Under this possible system, if the retarding force can be generated more than the driving force, the crystal growth would be inhibited. Nevertheless, the efficiency of the pinning was reduced if the obstacles were coarsened. Based on this hypothesis, the coarsened La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> affected a change in the  $f_r/r_p$  ratio. When the  $r_p$  is large, the retarding force reduces and then the crystal grows [10]. This explains why the crystals of Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O grow at  $x > 0.03$ . The crystallite sizes of Zn<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>O and Zn<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>O were not different, which might be due to this point being an equilibrium point between the retarding and driving forces. The morphology of the starting materials and milled samples was characterized and the images are presented in Fig. 4.

We observed that the ZnO precursor was an irregular columnar-like, rod shape, and the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor appeared as a large aggregated plate-like shape (Fig. 4a, b). After the mixtures were milled for 15 h at 400 rpm, the La-doped ZnO powders changed their shape to become agglomerated to a spherical structure (Fig. 4c–h). The

milled La-doped ZnO powders preferred to agglomerate. The agglomeration reduced the total free energy of the system, resulting in the formation of a stable system. The TEM and SAED images of ZnO and the 10 mol% La-doped ZnO powders are displayed in Fig. 5 in order to study the particle size. For pure ZnO powders, the particle size was ~34.03 nm and appeared as a cluster. In a similar way, the particle size of the 10 mol% La-doped ZnO powders was ~30.90 nm. The SAED pattern of pure ZnO and 10 mol% La-doped ZnO powders revealed their polycrystalline ZnO wurtzite structure [32].

The elemental composition of all La-doped ZnO powders was analyzed by EDS. The La content that became substituted and interstitial in the ZnO lattice was 1.12, 2.45, 4.08, 5.64 and 8.92 at.% when the La concentration in the solution was 1, 3, 5, 7, and 10 mol%, respectively.

### 3.4. Evaluation of the band gap energy

The band gap energy ( $E_g$ ) of the ZnO powders was strongly dependent upon the particle size and defect concentration [33]. These parameters were also influenced by the metal doping content. So, the effect of the La content on  $E_g$  was evaluated from the absorbance data that were measured at a wavelength of 200–800 nm. The curves of  $(\alpha E)^2$  versus  $E$ , were first plotted as shown in Fig. 6.

It is known that the photon energy is related to the wavelength as follows:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

where  $E$  is the photon energy,  $h$  is the Planck constant ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s),  $c$  is the speed of light ( $3 \times 10^8$  m/s) and  $\lambda$  is the wavelength.

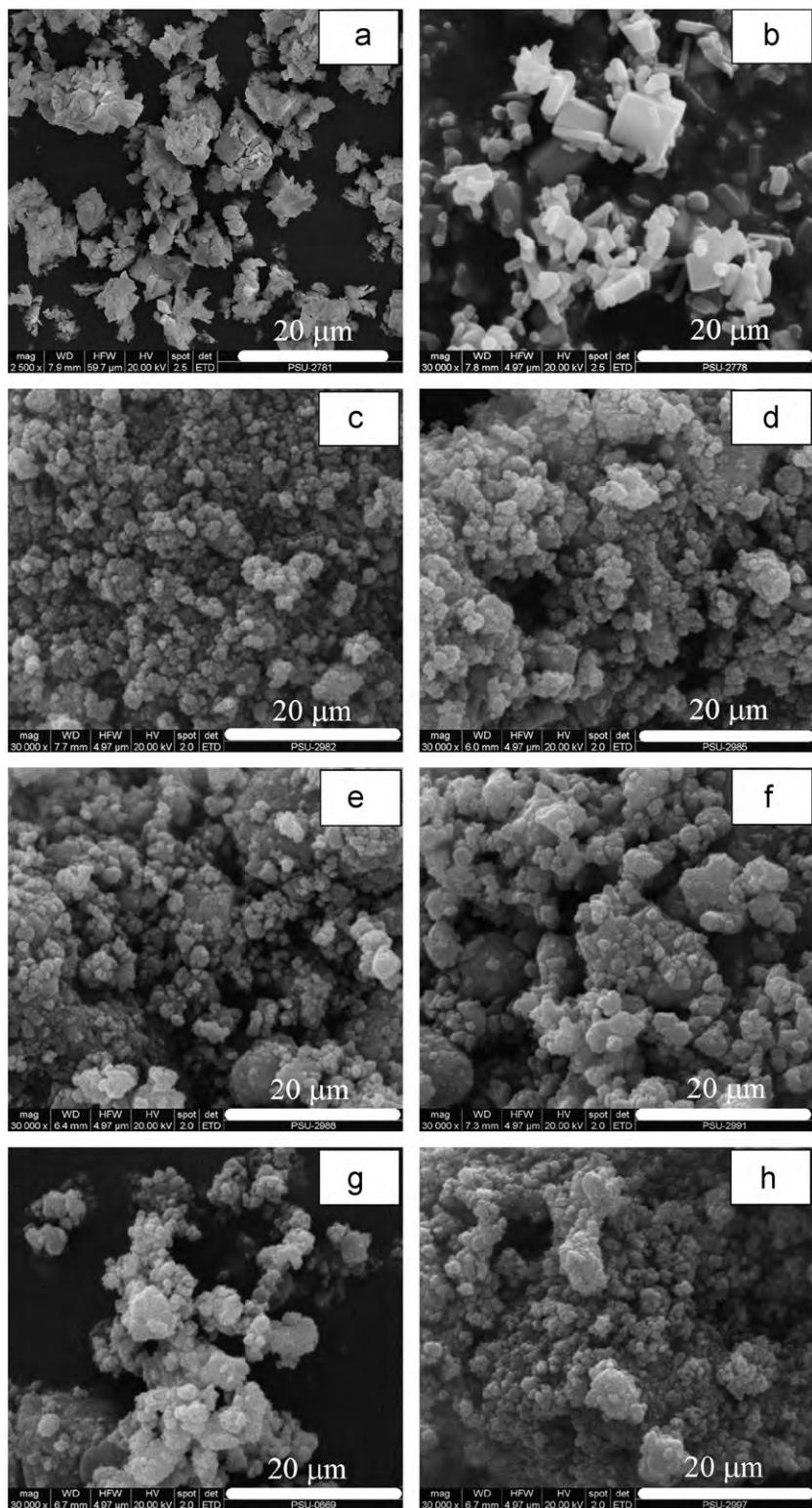
$$\alpha = \frac{A}{d^l} \quad (7)$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $A$  is the measured absorbance and  $d^l$  is the thickness of the sample holder [27].

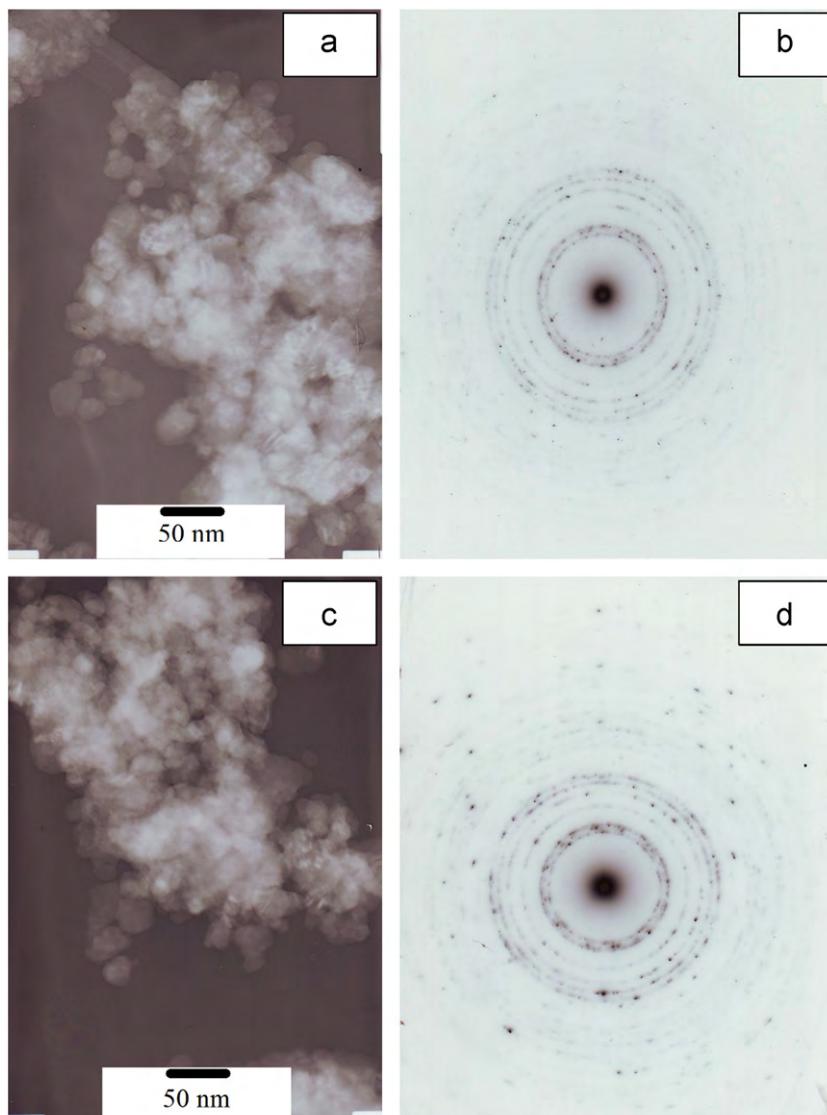
$E_g$  was calculated by extrapolation of the straight line down to zero on the  $x$  axis (where  $E = E_g$ ). The  $E_g$  values for all La-doped ZnO powders are given in Table 3. It was evident that the widest  $E_g$  value of about 3.14 eV was obtained from the Zn<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>O powder; this is because of its small crystallite size, as also occurs in the Zn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O system [12]. For the Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O where  $x > 0.03$ , the  $E_g$  values of the samples were about the same. This might be due to the secondary phase and the oxygen vacancies that created the energy level within a forbidden band and were located near the conduction band. The transition of an electron from a valence band to a defect energy level gave a narrower  $E_g$  value compared to transition of an electron between the valence and conduction bands [33].

### 3.5. Antibacterial activity

The MIC values of all prepared samples against *E. coli* and *S. aureus* are shown in Table 4. It can be clearly seen that all samples show better antibacterial activity against



**Fig. 4.** SEM images of starting precursors where (a) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) ZnO as well as milled Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O where (c) x=0, (d) x=0.01, (e) x=0.03, (f) x=0.05, (g) x=0.07, and (h) x=0.10.



**Fig. 5.** TEM images and selected area electron diffraction patterns of milled  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  where (a) and (b)  $x=0$  as well as (c) and (d)  $x=0.10$ .

*S. aureus* than *E. coli*. In this work, the antibacterial activities of all samples against *E. coli* were marked as no inhibition because these MIC values were  $> 5 \text{ mg/ml}$ . A much stronger antibacterial activity against *S. aureus* than *E. coli* for metal oxide powders has been reported in the literature [34,35]. The difference in activity against these two bacteria can be explained by the different structures and chemical composition of their surface. The outside rigid cell wall of *E. coli* is composed of lipopolysaccharides instead of phospholipids. The lipopolysaccharides generally form an extra physical barrier to protect the cell contents from damage. Nowadays, there have been many possible different antibacterial mechanisms proposed for  $\text{ZnO}$  powders such as the release of  $\text{Zn}^{2+}$  ions, penetration of  $\text{ZnO}$  nanoparticles into the cells, and production of reactive species from the surface of  $\text{ZnO}$  powders, but the actual mechanism is still not clearly understood.  $\text{ZnO}$  is a nonsoluble powder in neutral

solution and, in this study, the MIC did not depend on particle size, so the inhibition of bacterial growth by the release of  $\text{Zn}^{2+}$  ions or the penetration of  $\text{ZnO}$  nanoparticles was most probably negligible. The outer membrane wall of the bacteria being damaged by the reactive species, such as  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , has been described in many reports [35,36], but it is difficult to know what happens in the dark. Recently, Hirota et al. [37] also studied the antibacterial mechanism in the dark and they reported that the  $\cdot\text{O}_2^-$  radical could be produced from the surface of  $\text{ZnO}$ , which was confirmed by electron spin resonance (ESR). Thus, the  $\cdot\text{O}_2^-$  species does exhibit antibacterial activity in the dark. The results in Table 4 demonstrate that the MIC values of  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  powders decreased with an increase in La loadings until  $x=0.3$ . After that, when the La concentration was further increased, lower antibacterial activity was obtained because of the excess  $\text{La}_2\text{O}_3$  (as described in Section

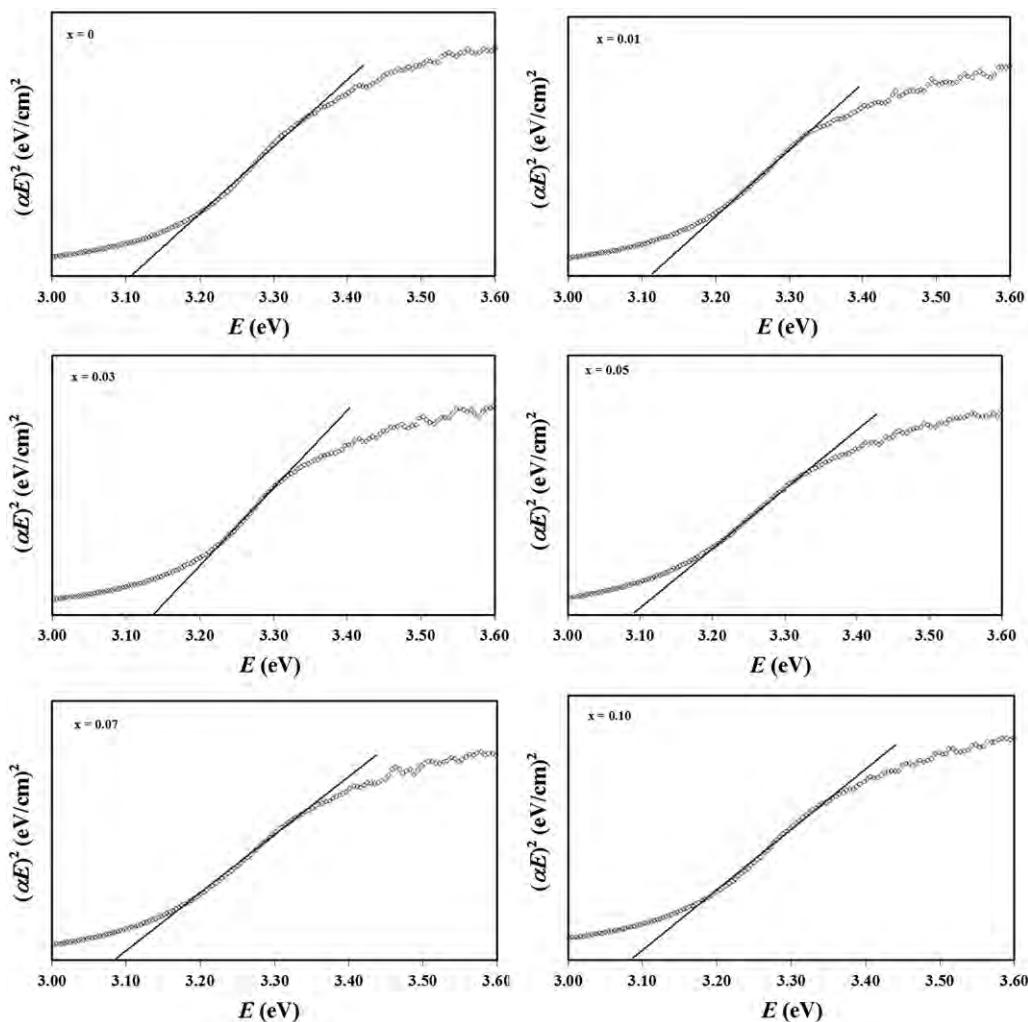


Fig. 6. Plots of  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  of the milled  $Zn_{1-x}La_xO$  powders for evaluating the  $E_g$  values.

**Table 4**  
Broth MIC values for  $Zn_{1-x}La_xO$  powders against *E. coli* and *S. aureus*.

$Zn_{1-x}La_xO$ ( $x$ )	minimum inhibitory concentration (MIC) ( $\mu\text{g/ml}$ )	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
0	312.5	–
0.01	156.25	–
0.03	156.25	–
0.05	312.5	–
0.07	312.5	–
0.1	625	–

3.3), probably covering the surface of the  $ZnO$ . This reduces the surface area of the  $ZnO$  powders and also inhibits the generation of  $\bullet O_2^-$  species.

#### 4. Conclusions

The La-doped  $ZnO$  powders in a single phase were fabricated by mechanical milling with a milling speed of

400 rpm for 15 h. Any longer milling time and higher speed produced a secondary phase because of the heat generated and induced the formation of  $La_2O_3$ . The lattice strain increased when the cumulative milling time was increased to 15 h, owing to the lattice imperfections that were created during the milling process, but the crystallite size decreased due to the larger particles being fractured. Under certain milling conditions, the La-doped  $ZnO$  was formed when the milling speed was  $\geq 400$  rpm because of the higher impact energy. In addition, the higher speeds induced more heating that increased the rate of diffusion of La into the  $ZnO$  lattice. The potential of the La pinning directly affected the crystallite size of the samples. In addition, when the obstacles became coarsened into a large cluster, the pinning efficiency was reduced. The widest  $E_g$  value of 3.14 eV obtained from  $Zn_{0.97}La_{0.03}O$  powder was that produced by the smallest crystallite size. The  $E_g$  value of  $Zn_{1-x}La_xO$  ( $x=0.05-0.10$ ) was equivalent to 3.09 eV, because of the transition between the valence band and the energy level of the oxygen vacancy that was created within the forbidden

zone. The  $Zn_{1-x}La_xO$  powders can inhibit only *S. aureus* growth because *E. coli* has a more rigid outer cell wall. The presence of the  $La_2O_3$  secondary phase reduces the efficiency of the bactericidal effect.

## Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) under the contract number MRG5480072, Office of the Higher Education Commission and Prince of Songkla University. The authors would like to acknowledge the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH–CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education and the authors would like to thank Dr. Brian Hodgson for his assistance with the English.

## References

- [1] J. Wang, W. Chen, M. Wang, Properties analysis of Mn-doped ZnO piezoelectric films, *J. Alloys Compd* 449 (2008) 44–47.
- [2] T. Yumak, F. Kuralay, M. Muti, A. Sinag, A. Erdem, S. Abaci, Preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles and their sensor applications for electrochemical monitoring of nucleic acid hybridization, *Colloids Surf. B* 86 (2011) 397–403.
- [3] R. Salehi, M. Arami, N.M. Mahmoodi, H. Bahrami, S. Khorramfar, Novel biocompatible composite (chitosan–zinc oxide nanoparticles): preparation, characterization and dye adsorption properties, *Colloids Surf. B* 80 (2010) 86–93.
- [4] T. Tsuji, M. Hirohashi, Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 47–51.
- [5] Y.J. Kim, D.W. Kim, S.J. Ahn, H.S. Kim, S. Ahn, Study on the nonlinear property of abnormally grown grain ZnO, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 410–413.
- [6] L. Lu, R. Li, K. Fan, T. Peng, Effects of annealing conditions on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with ZnO nanoparticles, *Sol. Energy* 84 (2010) 844–853.
- [7] J.H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.M. Moon, S. Kim, Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2797–2801.
- [8] D.T. Phan, G.S. Chung, The effect of post-annealing on surface acoustic wave devices based on ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4339–4343.
- [9] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanoparticles (M=Al, Mg, Ti), *Ceram. Int.* 37 (2011) 1359–1365.
- [10] T. Al-Harbi, Hydrothermal synthesis and optical properties of Ni doped ZnO hexagonal nanodisks, *J. Alloys Compd* 509 (2011) 387–390.
- [11] S. Suwanboon, Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method, *ScienceAsia* 34 (2008) 31–34.
- [12] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, Synthesis, characterization and optical properties of  $Zn_{1-x}Ti_xO$  nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique, *Ceram. Int.* 37 (2011) 333–340.
- [13] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [14] R. Jalai, E.K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow, ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 198–201.
- [15] L.C. Damonte, V. Donderis, S. Ferrari, J. Orozco, M.A. Hernández-Fenollosa, Al-doped ZnO mechanical milled powders for dye sensitized cells, *J. Alloys Compd* 495 (2010) 432–435.
- [16] R. Yousefi, A.K. Zak, M.R. Mahmoudian, Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2678–2682.
- [17] R. Yousefi, F.J. Sheini, M.R. Muhamad, M.A. More, Characterization and field emission properties of ZnMgO nanowires fabricated by thermal evaporation process, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1088–1093.
- [18] T. Rattana, S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, P. Limsuwan, Improvement of optical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO powders through precipitation method from citrate-modified zinc nitrate solution, *J. Alloys Compd* 480 (2009) 603–607.
- [19] Y. Bouznit, Y. Beggah, F. Ynaneb, Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2967–2971.
- [20] B. Xia, R. Zhang, H. An, Y. Zhao, X. Wang, Preparation of rare earth doped ZnO nanoparticles and investigation on their optical properties, *Adv. Mater. Res.* 230–232 (2011) 992–995.
- [21] S. Anandan, A. Vinu, K.L.P. Sheeba Lovely, N. Gokulkrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan, K. Ariga, Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotaphos in aqueous suspension, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 149–157.
- [22] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulkrishnan, P. Srinivasu, V. Murugesan, K. Ariga, Photocatalytic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol using lanthanum doped ZnO in aqueous suspension, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1377–1382.
- [23] C. Ge, C. Xie, M. Hu, Y. Gui, Z. Bai, D. Zeng, Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles, *Mater. Sci. Eng., B* 141 (2007) 43–48.
- [24] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires, *J. Alloys Compd* 484 (2009) 410–415.
- [25] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3515–3521.
- [26] S.D. Sarker, L. Nahar, Y. Kumarasamy, Microtitre plate-based antibacterial assay incorporating resazurin as an indicator of cell growth, and its application in the *in vitro* antibacterial screening of phytochemicals 42 (2007) 321–324.
- [27] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, J.C. Tedenac, Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature, *J. Alloys Compd* 462 (2008) 335–339.
- [28] Z.W. Zhao, K. Ouyang, M. Wang, Structural macrokinetics of synthesizing  $ZnFe_2O_4$  by mechanical ball milling, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 1131–1135.
- [29] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [30] B.F. Xu, C.L. Yang, M.S. Wang, X.G. Ma, The geometric structure and electronic properties of  $Fe_3O_3$  clusters, *Physica B* 406 (2011) 200–204.
- [31] W. Wang, X. Qiao, J. Chen, F. Tan, H. Li, Influence of titanium doping on the structure and morphology of MgO prepared by coprecipitation method, *Mater. Charact.* 60 (2009) 858–862.
- [32] O.D. Jayakumar, C. Sudakar, I.K. Gopalakrishnan, Surfactant-assisted synthesis of  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  and  $Zn_{0.85}Co_{0.05}Li_{0.10}O$  nanoparticles showing room temperature ferromagnetism, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3251–3255.
- [33] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, A. Sukolrat, The dependence of optical properties on the morphology and defects of nanocrystalline ZnO powders and their antibacterial activity, *J. Ceram. Process Res.* 11 (2010) 547–551.
- [34] L. Yang, J. Mao, X. Zhang, T. Xue, T. Hou, L. Wang, M. Tu, Preparation and characteristics of Ag/nano-ZnO composite antimicrobial agent, *Nanoscience* 11 (2006) 44–48.
- [35] M. Fang, J.H. Chen, X.L. Xu, P.H. Yang, H.F. Hildebrand, Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests, *Int. J. Antimicrob. Agents* 27 (2006) 513–517.
- [36] N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 035004.
- [37] K. Hirota, M. Sugimoto, M. Kato, K. Tsukagoshi, T. Tanigawa, H. Sugimoto, Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under the dark conditions, *Ceram. Int.* 36 (2010) 497–506.

# Optical, photocatalytic and bactericidal properties of $Zn_{1-x}La_xO$ and $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanostructures prepared by a sol–gel method

Sumetha Suwanboon<sup>a,e,\*</sup>, Pongsaton Amornpitoksuk<sup>b,e</sup>, Phuwadol Bangrak<sup>c</sup>,  
Nantakan Muensit<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>b</sup>Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>c</sup>School of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80161, Thailand

<sup>d</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>e</sup>Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

Received 18 October 2012; received in revised form 13 December 2012; accepted 19 December 2012

Available online 9 January 2013

## Abstract

Multifunctional  $Zn_{1-x}La_xO$  and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures were successfully synthesized through a sol–gel method. The crystal structure, morphology, specific surface area and thermal behavior were investigated by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and a thermogravimetric and differential thermal analyzer (TG–DTA), respectively. The optical properties were determined with a UV–vis spectrophotometer and a photoluminescent spectrometer. The crystallite size decreased when the La and Mg concentrations increased to  $x=0.05$ . The  $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$  nanostructure showed the widest  $E_g$  value of 3.30 eV. The  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  nanostructure exhibited the highest efficiency for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) with a rate constant ( $k$ ) of  $0.0440\text{ min}^{-1}$ . Both La- and Mg-doped ZnO nanostructures inhibited *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) and to a less extent *Escherichia coli* (*E. coli*).

© 2013 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** A. Sol–gel processes; C. Optical properties; D. ZnO; E. Functional applications

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a natural *n*-type II–VI semiconductor because it has deviations from stoichiometry due to the presence of intrinsic defects such as oxygen vacancies and zinc interstitials [1]. ZnO is a superior multifunctional material with broad applications in electronics [2], optoelectronics [3], dielectrics [3], sensing materials [3], as a photocatalyst [4] and as an antimicrobial agent [5]. Recently, many research groups have been interested in the synthesis of ZnO nanostructures using wet chemical methods such as precipitation [6], hydrothermal [7] and

sol–gel [8]. Among the wet chemical methods, sol–gel is perhaps the major method used to prepare ZnO nanostructures because this method has many advantages [9] such as (1) it requires a low temperature, (2) doping with other metals is straightforward, (3) nanocrystalline products can be prepared and (4) the structure of the product can be pre-determined by varying the experimental conditions such as by the use of a capping agent, or a change in pH and temperature. As a photocatalyst and antimicrobial agent, ZnO and metal-doped ZnO nanostructures have attracted interest because of their ability to be used for the remediation of certain environmental pollutants. Research has focused on its photocatalytic activities, for which the electrons in the valence band gain photon energy that is higher than its bandgap energy, so electrons are excited to conduction bands and holes are generated in the valence band. After being photo-excited, electrons and holes move

\*Corresponding author at: Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand. Tel.: +66 7428 8385; fax: +66 7428 8395.

E-mail address: [ssuwanboon@yahoo.com](mailto:ssuwanboon@yahoo.com) (S. Suwanboon).

to the surface of the catalyst where if there is water and oxygen, the super-oxide anion radicals ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) and hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) radicals are produced, and these degrade organic compounds [10]. In order to enhance the photocatalytic activity, the influence of various doping metals such as Ag, Co, Mn, Mg and Cu on the photocatalytic degradation of dyes has been investigated [10–13]. The doping metals incorporated into the ZnO lattice can either increase or decrease the efficiency of the photocatalytic degradation that is dependent on many key parameters such as the specific surface area, defects and the retardation of recombination of the photo-excited electrons and holes [10–13]. Recently, the influence of metal-doped ZnO nanostructures on its antimicrobial activity has been a major area of investigation because microbial contamination is a serious problem in healthcare. The antimicrobial activity has been tested by various methods. Nirmal and Anukaliani [14] reported that Co-doped ZnO powders had enhanced antibacterial activity and Co-doped ZnO powders exhibited excellent antibacterial activity towards *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Ghosh et al. [15] investigated the influence of Ag in a ZnO/Ag nanohybrid and they found that Ag improved the antibacterial activity against *S. aureus* and *Escherichia coli* (*E. coli*). Moreover, Karunakaran et al. [16] also reported that Ag-doped ZnO particles had enhanced antibacterial activity whereas Amornpitoksuk et al. [17] showed that Ag-doped ZnO powders were more effective against *S. aureus* than *E. coli* and the best antibacterial activity toward *S. aureus* was 0.5–0.8 mol% Ag, but the Ag concentration did not affect the inhibition of *E. coli*. Rekha et al. [18] reported that Mn-doped ZnO powders had better antibacterial activity than pure ZnO powders. Recently, the mechanism of antibacterial activity has mostly focused on the physical attack of nanoparticles on bacteria. However there have been no publications on the influence of La- and Mg-doped ZnO nanostructures prepared from poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-modified Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution by the sol-gel method. In this study, the effects of doping with La and Mg on the ZnO and the optical, photocatalytic and antibacterial properties were investigated.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Zinc acetate dihydrate (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (Analytical grade, Fluka, Germany), lanthanum chloride hydrate (LaCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) (Analytical grade, Fluka, Germany), magnesium chloride hexahydrate (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) (Analytical grade, Merck, Germany) were used as the zinc, lanthanum and magnesium sources, respectively. Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) (PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub>, MW 14,400) (Analytical grade, Fluka, USA) was used as a capping agent. Anhydrous sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Analytical grade, Riedel-de Haen, Germany) was used as a precipitating agent. Methylene

blue (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>CIS·2H<sub>2</sub>O) (Analytical grade, NILAB, Australia) was used as a representative dye. All chemicals were used without further purification.

### 2.2. Preparation of Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O and Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nanostructures

In order to investigate the effect of La and Mg concentrations on the properties of the ZnO nanostructure, the stoichiometric amounts of LaCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O were added separately into 100 mL of a PEO<sub>128</sub>-PPO<sub>54</sub>-PEO<sub>128</sub>-assisted Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution to obtain Zn<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O or Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ( $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  and 0.10). The Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (10.60 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 mL of distilled H<sub>2</sub>O) was then added slowly into the above solutions with vigorous stirring. A gel was formed during the addition of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution and the obtained gel was continuously stirred at 60 °C for 1 h. After being cooled to room temperature, the solvent was removed by filtration and the gel was then dried at room temperature until a xerogel was obtained. The xerogel was ground into a fine powder using an agate mortar, in addition, the powder was then calcined at 600 °C in air for 1 h to remove the organic compounds. The products were slowly cooled to room temperature in the furnace and the nanostructures of the La- and Mg-doped ZnO were determined. The procedure for the preparation of nanostructures is represented in Fig. 1.

### 2.3. Characterization

The thermal characteristics of the xerogel were studied using the thermogravimetric analyzer (TGA7, Perkin Elmer) and differential thermal analyzer (DTA7, Perkin Elmer) in the temperature range of 50–900 °C at a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen flux. The crystal

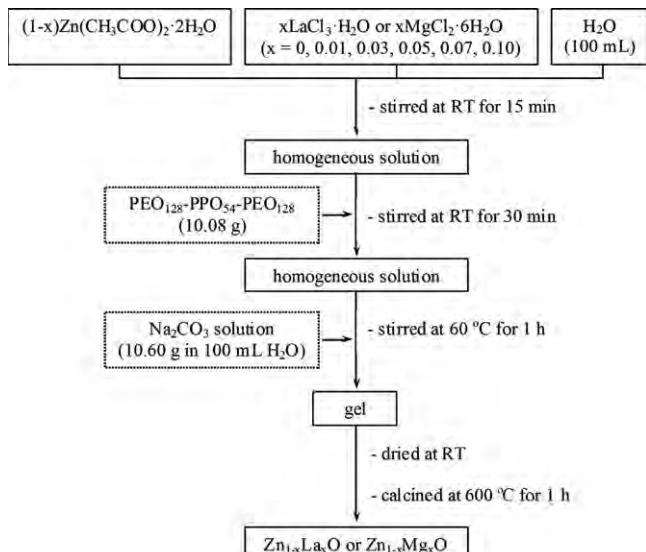


Fig. 1. Representation of the preparation of the products by a sol-gel technique.

structure of the samples was characterized by X-ray diffractometer (X'Pert MPD, Philips) with  $\text{CuK}\alpha$  radiation in the  $2\theta$  range of 20–80°. The morphology of the samples was characterized by scanning electron microscopy (SEM, QUANTA 400, FEI) and transmission electron microscopy (TEM, JEM-2010, JEOL). The diffuse reflectance spectra of the samples were recorded by a UV-vis spectrophotometer (UV-vis 2450, Shimadzu). The room temperature photoluminescence (PL) spectra were measured using a luminescence spectrometer (LS/55, Perkin Elmer). The total surface area of the samples was determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method using the surface area analyzer (Autosorb 1 MP, Quantachrome).

#### 2.4. Measurement of photocatalytic activity

The photocatalytic activities of  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  or  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x=0, 0.05$  and  $0.10$ ) nanostructures were evaluated by the degradation of an aqueous MB solution. The photocatalytic reaction system consisted of three Blacklight Blue lamps (18 W, Sylvania) located 15 cm away from the top of the reaction solution. 150 mg of each catalyst was put into 150 mL of the aqueous MB solution at a concentration of  $1 \times 10^{-5}$  M in a 250 mL beaker and the suspension was stirred for 30 min in the dark to attain an equilibrium of the adsorption–desorption process. After each given irradiation time (30 min), 3 mL of suspension was kept and separated by centrifuging for 2 min at a speed of 3000 rpm to remove the catalyst. The degradation process was followed by measuring the absorbance of the supernatant or the aqueous MB solution left, with a UV-vis spectrometer (Lambda 25, Perkin Elmer).

#### 2.5. Determination of antibacterial activity

The minimum inhibitory concentration (MIC) of representative samples was determined by a broth microdilution method [19]. *S. aureus* ATCC 25923 and *E. coli* ATCC 25922 were used as representative microorganisms for Gram-positive and Gram-negative bacteria, respectively. In order to examine the antibacterial activity of the representative samples,  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  or  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x=0, 0.05$  and  $0.10$ ) nanostructures were suspended in sterile distilled water and sonicated for 20 min to yield a stock solution of 50 mg/mL and the representative samples were diluted using the two-fold serial dilution method starting with 50 and diluting to 0.78 mg/mL. The bacterial suspensions were prepared in normal saline solution (NSS) with an optical density equivalent to the 0.5 McFarland standard, and diluted to 1:20 in NSS to obtain a final concentration of about  $5 \times 10^6$  CFU/mL. Then triplicate 50  $\mu\text{L}$  samples of each dilution were applied into a sterile 96-well microtiter plate. To each well was added 10  $\mu\text{L}$  of 0.675% (w/v) resazurin solution as an indicator and 30  $\mu\text{L}$  of 3.3 strength Mueller Hinton Broth (3.3  $\times$  MHB). Finally, 10  $\mu\text{L}$  of bacterial suspension ( $5 \times 10^5$  CFU/mL) was applied to achieve a concentration of  $5 \times 10^5$  CFU/mL. The microtiter plates were prepared in triplicate.

After incubation at 30 °C for 20 h, the lowest concentration at which no color change occurred was taken as the MIC value.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermal study

The TGA and DTA curves of the  $\text{ZnO}$  xerogel are shown in Fig. 2. Three weight loss steps were observed in the TGA curve at about 50–180, 180–280 and 280–530 °C and two large endothermic as well as small endothermic peaks were observed in the DTA curve at about 100, 212 and 326 °C. The first endothermic peak was attributed to an evaporation of the adsorbed water from the xerogel and was accompanied by a weight loss of about 25%. The second and third endothermic peaks were caused by the dehydration of the crystallized water and the decomposition of the  $\text{PEO}_{128}\text{--PPO}_{54}\text{--PEO}_{128}$  and other organic molecules [20] accompanied by a weight loss of about 19%. It was evident that no other weight losses in the TGA curve were observed at temperatures higher than 550 °C. Therefore, the xerogel had to be calcined at 600 °C in order to burn out any organic or other undesirable residues.

#### 3.2. Structural study

The typical XRD patterns of  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x=0\text{--}0.10$ ) nanostructures calcined at 600 °C for 1 h are presented in Fig. 3. Obviously, the diffraction peaks of  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  nanostructures can be indexed to the hexagonal wurtzite structure in agreement with the diffraction pattern of the  $\text{ZnO}$  standard (JCPDS card number of 36-1451).

To investigate the effect of La and Mg concentrations on the crystallinity, the crystallite size of the samples was evaluated by measuring the broadening of the XRD peaks

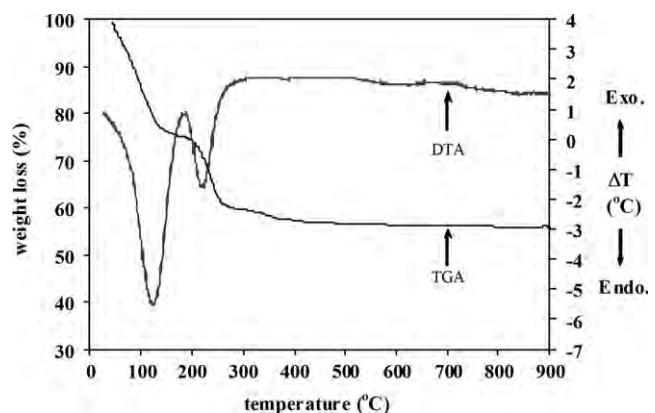


Fig. 2. TG–DTA curves of the  $\text{ZnO}$  xerogel at a specified heating rate of 10 °C/min.

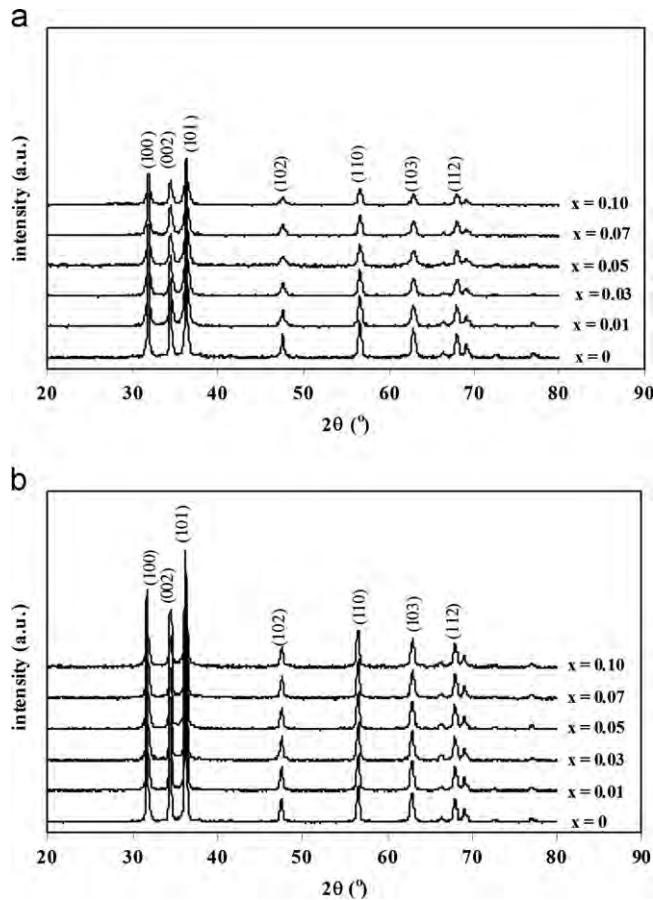


Fig. 3. XRD patterns of the calcined nanostructures (a)  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  and (b)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ .

using the Scherrer formula [21]:

$$D = \left( \frac{180}{\pi} \right) \left( \frac{K\lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta^2 - s^2}} \right) \quad (1)$$

where  $D$  is the crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of the  $\text{CuK}_\alpha$  radiation (0.15406 nm),  $K$  is a constant (0.9),  $s$  is the instrumental broadening,  $\beta$  is the full-width at half-maximum and  $\theta$  is the Bragg angle. The calculated crystallite size is given in Table 1. In this study, the lattice parameters  $a$  and  $c$  of the calcined samples were calculated via the relation below [22] and the results are presented in Table 1.

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (2)$$

where  $\theta$  is the Bragg angle,  $\lambda$  is the wavelength of the  $\text{CuK}_\alpha$  radiation (0.15406 nm) and  $h$ ,  $k$ ,  $l$  are Miller indices. Furthermore, the lattice volume was also evaluated by the formula below [23]:

$$V = 0.866a^2c \quad (3)$$

where  $V$  is the lattice volume,  $a$  and  $c$  are the lattice constant. The calculated results are presented in Table 1.

The effects of the La and Mg concentrations on the lattice parameters are presented in Table 1. Theoretically,

the substitutional solid solution can form easily if the solute and solvent atoms obey these conditions: (1) the difference in the ionic radius was not more than 15%, (2) the crystal structure of the solute and solvent atoms were the same, (3) the electronegativity of the solute atom was close to the solvent atom and (4) the valency was the same [24]. The ionic radius of  $\text{La}^{3+}$  (116 pm) was much larger than the ionic radius of  $\text{Zn}^{2+}$  (74 pm) with a valency difference of 1. Thus, it is very difficult for the  $\text{La}^{3+}$  ions to substitute for the  $\text{Zn}^{2+}$ . This is in good agreement with the lattice parameters of the La-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures obtained in Table 1. It is well known that the lattice parameters of  $\text{ZnO}$  have to expand if the  $\text{La}^{3+}$  ions, that have a larger ionic radius, were to substitute at the  $\text{Zn}^{2+}$  sites in the  $\text{ZnO}$  lattice, but the lattice parameters of the La-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures were contracted when compared with the pure  $\text{ZnO}$  nanostructures. Therefore, it can be concluded that the  $\text{La}^{3+}$  ions might be interstitial in the  $\text{ZnO}$  lattice and these  $\text{La}^{3+}$  ions formed a  $\text{La}-\text{O}-\text{Zn}$  structure on the surface of the  $\text{ZnO}$  nanostructures as reported previously [25]. This caused a decrease in the lattice parameters of the La-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures when the La concentration was varied over the range of  $x=0-0.05$ . With a further increase of the La concentration to  $x=0.10$ , the lattice parameter and the lattice volume increased. This is possibly due to the growth of a crystal [26]. For the Mg-doped  $\text{ZnO}$  nanostructure, the ionic radius of the  $\text{Mg}^{2+}$  (72 pm) was close to the ionic radius of the  $\text{Zn}^{2+}$  (74 pm). Moreover, the electronegativity of the Mg (1.31) was also closer to that of the Zn (1.65) than it was for the La (1.10) and in addition the valency was also equivalent. Therefore, the substitution of  $\text{Mg}^{2+}$  ion at the  $\text{Zn}^{2+}$  site can occur more easily than a substitution by a  $\text{La}^{3+}$  ion. With regard to Table 1, the lattice parameter  $a$  is almost constant except at  $x=0.10$ , when the lattice parameter  $a$  expanded again. This might be due to the presence of larger defects in the  $\text{ZnO}$  structure [27] and to crystal growth. This effect has also been observed in Al-doped  $\text{ZnO}$  powders [28]. The decrease in the lattice parameter  $c$  of the Mg-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures indicated that the  $\text{Mg}^{2+}$  ion could substitute at the  $\text{Zn}^{2+}$  site and form a substitutional solid solution.

When the influence of the La and Mg concentrations on the crystallite size were determined (Table 1), the dependence of the crystallite size on the La and Mg concentrations can be explained by the Zener pinning effect. The crystallite size of La- and Mg-doped  $\text{ZnO}$  nanostructure was slightly diminished when the La and Mg concentrations were increased to  $x=0.05$ . This is due to the dopant obstructing the movement of boundaries, and giving rise to an inhibition of the overall growth. On the other hand, the crystallite size of  $\text{ZnO}$  increased when being doping with  $x > 0.05$ , and this was caused by the coarsening of the dopant with a higher critical size, resulting in the reduction of the pinning efficiency. Therefore, the crystallite size could grow again [6].

To study the effect of La and Mg concentrations on a change of morphology, the samples were characterized by

Table 1  
The structural and optical properties of  $Zn_{1-x}La_xO$  and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures.

Dopant	Content ( $x$ )	$D$ (nm)	Lattice parameters			$V$ (nm) <sup>3</sup>	$E_g$ (eV)
			$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$		
La	0	32.91	0.3247(1)	0.5202(9)	1.6023	0.0475(1)	3.20
	0.01	30.38	0.3247(0)	0.5201(0)	1.6018	0.0474(9)	3.18
	0.03	29.78	0.3245(3)	0.5200(0)	1.6023	0.0474(3)	3.18
	0.05	25.10	0.3243(1)	0.5200(0)	1.6037	0.0473(6)	3.18
	0.07	28.47	0.3246(7)	0.5201(9)	1.6022	0.0474(9)	3.18
	0.10	29.78	0.3249(1)	0.5199(6)	1.6003	0.0475(4)	3.18
Mg	0	32.91	0.3247(1)	0.5202(9)	1.6023	0.0475(1)	3.20
	0.01	31.89	0.3246(8)	0.5200(0)	1.6016	0.0474(7)	3.21
	0.03	30.82	0.3246(7)	0.5198(1)	1.6010	0.0474(5)	3.23
	0.05	29.27	0.3247(3)	0.5197(4)	1.6005	0.0474(6)	3.27
	0.07	31.64	0.3246(5)	0.5192(9)	1.5995	0.0474(0)	3.25
	0.10	32.19	0.3249(3)	0.5193(8)	1.5984	0.0474(9)	3.30

SEM and the images are presented in Fig. 4. The La concentration did not affect the particle shape of ZnO because the  $La^{3+}$  cannot substitute at the  $Zn^{2+}$  sites as mentioned previously. However, the La concentration still affected the particle size. This evidence was in good agreement with the result of the crystallite size obtained from the XRD analysis. In this study, the agglomerated spherical particles formed over the whole range of the La concentrations used and the particle size of the pure ZnO nanostructure decreased from 65 nm to 25 nm when being doped with  $x=0.05$  as clearly observed in Fig. 4(g and h). As mentioned previously, the La produced a La–O–Zn on the surface of the ZnO nanostructures. This can be attributed to a provocation of isotropic growth, caused by the formation of a spherically shaped La-doped ZnO nanostructure. When Mg was used as a dopant, the particle shape altered from spherical to a rod structure with a diameter of about 100 nm when ZnO was doped with  $x=0.10$ . It was of interest that, the Mg concentrations influenced the growth mechanism of the ZnO nanostructure. The particle shape changed from a spherical to a nanorod structure when the Mg concentrations were increased (Fig. 5). This change was also observed in the Ni-doped ZnO nanostructure [29]. In this investigation, when the  $Zn^{2+}$  ions were substituted by  $Mg^{2+}$  ions this predominantly affected the lattice parameter  $c$  compared with the lattice parameter  $a$ . This might provide the driving force for anisotropic growth, as the ZnO nanorod formed when being doped with Mg. Moreover, the formation of Mg-doped ZnO nanorods can be explained by the Pechini process due to the addition of the  $PEO_{128}$ – $PPO_{54}$ – $PEO_{128}$ . This perhaps could lead to an esterification reaction or form a chelation with zinc acetate by the formed ester. After the calcination process, the ZnO nanorods were formed [30,31].

### 3.3. Optical study

The optical bandgap energy ( $E_g$ ) of the ZnO nanostructures is an important parameter that has to be considered

for use in special applications. It was evident that the  $E_g$  value may be dependent on the particle size, particle shape or defects [28] and these parameters strongly depended upon the synthetic method of the ZnO nanostructures. In this study, the absorbance of samples was recorded and the  $E_g$  value of the samples was determined by the following relation [29]:

$$(\alpha E) = B(E - E_g)^m \quad (4)$$

where  $B$  is an energy-independent constant,  $E_g$  is the direct bandgap energy,  $\alpha$  is the absorption coefficient,  $E$  is the photon energy and  $m$  is an index that characterizes the optical absorption process and it is theoretically equal to 2 and 1/2 for an indirect and direct transition, respectively.

In this study, the absorption coefficient ( $\alpha$ ) can be estimated by the following relationship [6]:

$$\alpha = \frac{A}{d^l} \quad (5)$$

where  $A$  is the measured absorbance and  $d^l$  is the cell thickness or sample thickness (0.4 cm) and the photon energy can be approximated by the following relationship [6]:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (6)$$

where  $\lambda$  is the wavelength in nanometers.

The  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  for all samples was plotted as shown in Fig. 6 and the  $E_g$  values are given in Table 1. For the La-doped ZnO nanostructures, the  $E_g$  values were almost the same even though the La concentrations increased. However, the  $E_g$  values of the La-doped ZnO nanostructure were smaller than the  $E_g$  value of the pure ZnO nanostructure. The decrease in the  $E_g$  value may be due to the increase in defects such as the oxygen vacancies and this was confirmed by the resultant PL spectra in Fig. 7. The oxygen vacancies can induce the formation of new recombination centers with a lower conduction band, that gives rise to a narrower  $E_g$  value [32]. For the Mg-doped ZnO nanostructures, in contrast, the  $E_g$  value increased

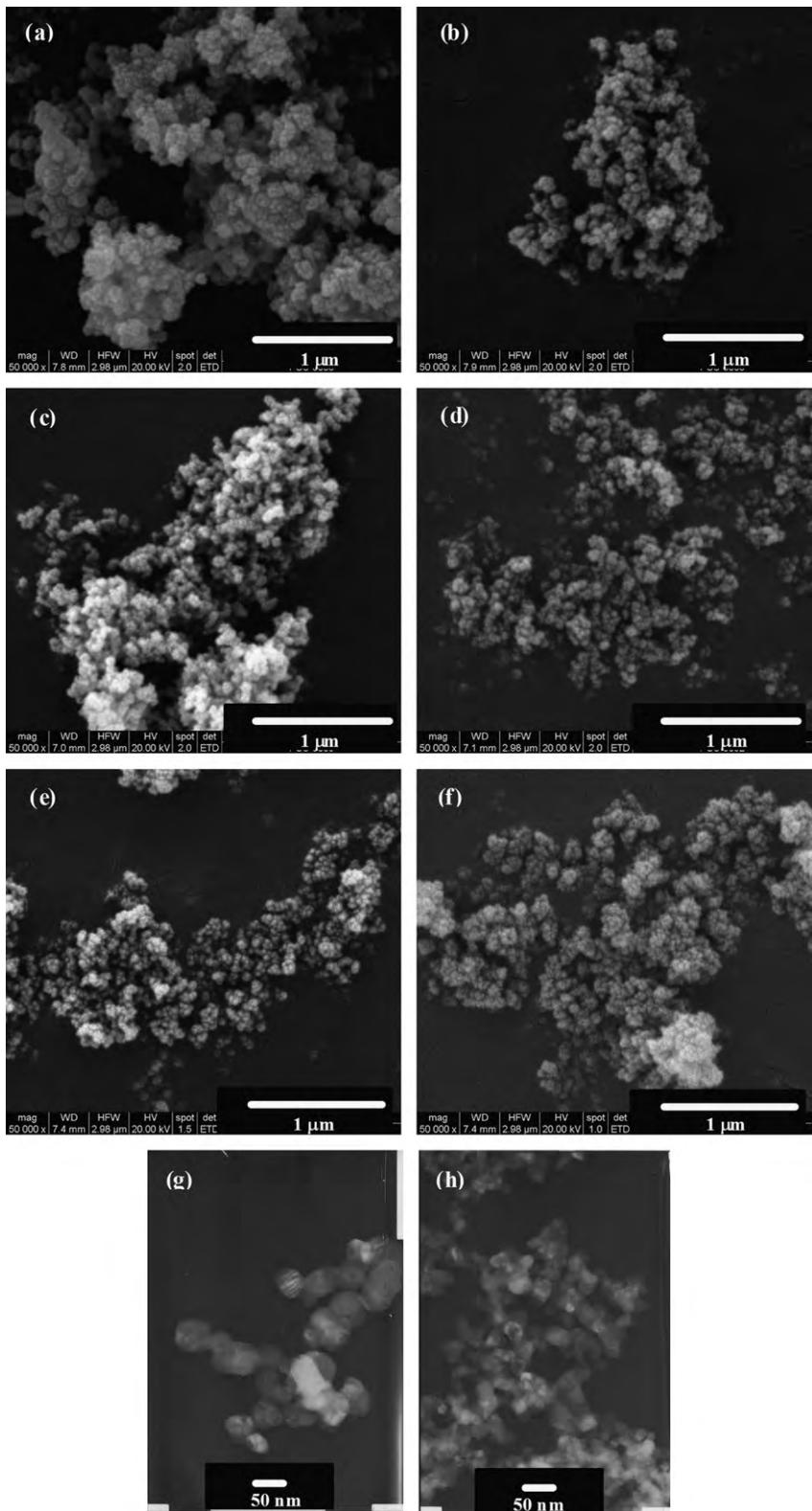


Fig. 4. SEM images of the calcined  $Zn_{1-x}La_xO$  nanostructures at various La concentrations where (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.03$ , (d)  $x=0.05$ , (e)  $x=0.07$  and (f)  $x=0.10$  as well as the TEM images where (g)  $x=0$  and (h)  $x=0.05$ .

systematically when the Mg concentrations were increased from  $x=0$  to 0.05, and this might be due to the decrease in the crystallite size. When the Mg concentration was further increased to  $x=0.07$ , the  $E_g$  value decreased because of an

increase in the crystallite size. However, the  $E_g$  value of  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$  increased again as there was then a complete change of the morphology [33]. This might be due to the formation of an amorphous MgO on the surface of the

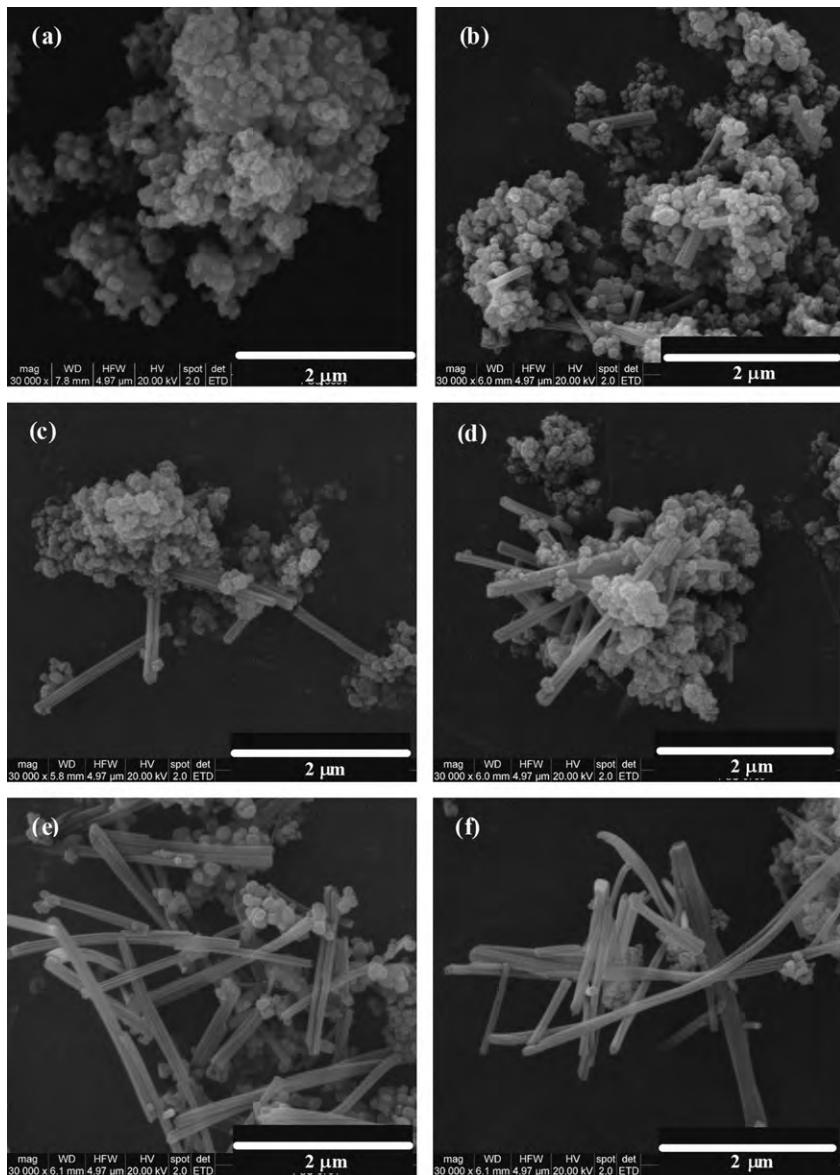


Fig. 5. SEM images of the calcined  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  nanostructures at various Mg concentrations where (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.03$ , (d)  $x=0.05$ , (e)  $x=0.07$  and (f)  $x=0.10$ .

catalyst and this  $\text{MgO}$  phase had a larger  $E_g$  value (5.4 eV) [12].

#### 3.4. Photocatalytic activities

In this work,  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x=0, 0.05$  and  $0.10$ ) were selected to be representative catalysts and an aqueous MB solution was used as the model pollutant with an initial concentration of  $1 \times 10^{-5}$  M. The evaluation of the photocatalytic activity was performed at ambient temperature and a pH of 6.5 under UV irradiation for different times.

Fig. 8 shows a temporal change of the absorption spectra of the aqueous MB solution in the presence of the  $\text{ZnO}$  catalyst. A decrease in the MB absorption at a wavelength of 664 nm was observed. This was due to the

breaking of the conjugated chromophore structure of the MB [34]. Fig. 9(a) and (b) shows the efficiency of the photocatalytic degradation of the aqueous MB solution by the La and Mg-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures. It was evident that the efficiency of photocatalytic degradation of the aqueous MB solution without any catalyst was almost constant over the whole range of irradiation times used. This indicated that the MB molecules were not degraded in the absence of catalyst. Therefore, it can be concluded that the photocatalytic property was activated by the catalysts in combination with the UV irradiation. In this study, it was observed that both La and Mg doping metals had enhanced photocatalytic activity. For the La-doped  $\text{ZnO}$  nanostructures, the efficiency of the photocatalytic degradation after UV irradiation for 1 h reached 83%, 93% and 90% for  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$  and  $\text{Zn}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{O}$ , respectively.

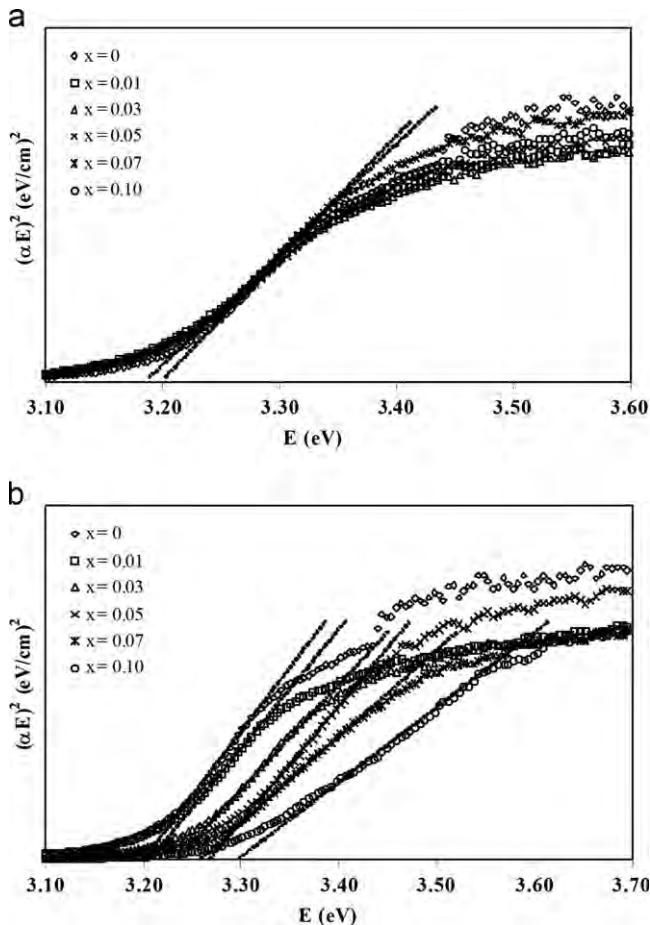


Fig. 6. Plots of  $(\alpha E)^2$  versus  $E$  of (a) the  $Zn_{1-x}La_xO$  nanostructures and (b) the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures.

The efficiency of the photocatalytic degradation for  $ZnO$ ,  $Zn_{0.95}La_{0.05}O$  and  $Zn_{0.90}La_{0.10}O$  nanostructures increased to 96% whereas the efficiency of the photocatalytic degradation of  $ZnO$  nanostructures reached 87% after UV irradiation for 2 h. When the Mg-doped  $ZnO$  nanostructure was used as a catalyst, the efficiency of photocatalytic degradation after UV irradiation for 1 h was about 83%, 92% and 88% for  $ZnO$ ,  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  and  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ , respectively. The MB degraded almost completely after UV irradiation for 2 h with an efficiency of photocatalytic degradation of about 99% and 98% for  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  and  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ , respectively. It is well known that the photocatalytic activity is influenced by crystallinity, particle shape, defect concentrations and specific surface area [10–13]. In this study, the specific surface area of the representative catalysts was determined and the results are presented in Table 2. In the case of the La-doped  $ZnO$  nanostructures, the  $Zn_{0.95}La_{0.05}O$  nanostructures had the highest specific surface area ( $29.89\text{ m}^2/\text{g}$ ). This gave rise to the highest efficiency of photocatalytic degradation of the MB solution because the catalyst had the most active sites in the photocatalytic process. In addition the  $Zn_{0.95}La_{0.05}O$  nanostructures had the biggest

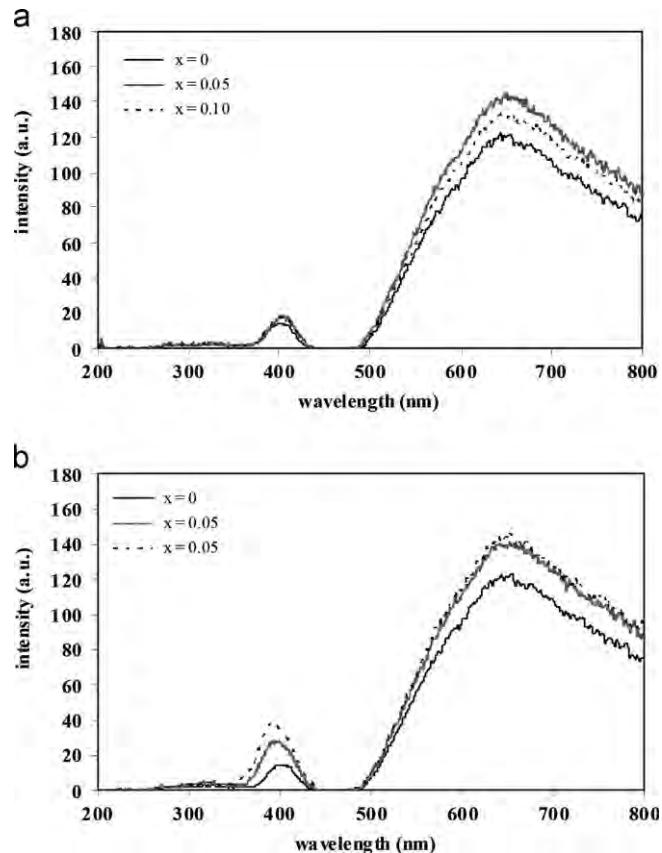


Fig. 7. Room temperature PL spectra of (a) the  $Zn_{1-x}La_xO$  nanostructures and (b) the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures.

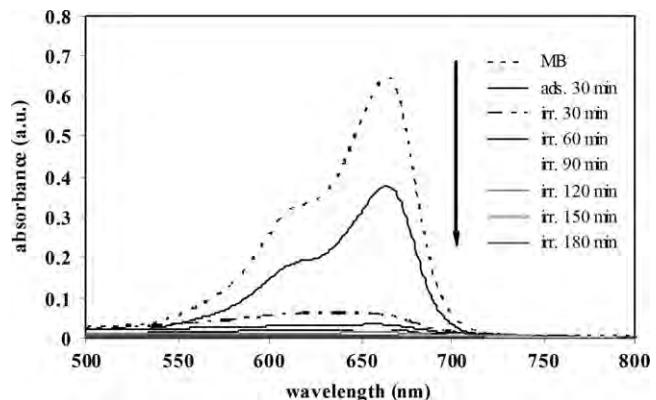


Fig. 8. The temporal change in the absorbance of the MB aqueous solution in the presence of the  $ZnO$  catalyst.

concentration of defects or oxygen vacancies and this also brought about an improvement of photocatalytic activity due to the catalyst having the most active centers [35]. For the Mg-doped  $ZnO$  nanostructures, the efficiency of the photocatalytic degradation of  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  and  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$  was similar; this is because the catalyst had the same amount of surface area and defect concentrations. In this study, Mg-doped  $ZnO$  nanostructures showed a larger efficiency for photocatalytic degradation compared to the

La-doped ZnO nanostructures although the Mg-doped ZnO nanostructures had a less specific surface area than the La-doped ZnO nanostructures. This again might result from the differences in particle shape [36,37].

The photocatalytic degradation of MB catalyzed by the La- and Mg-doped ZnO nanostructures fitted a pseudo first-order reaction as shown in Fig. 10 according to the relationship as follows [13].

$$-\frac{dC}{dt} = Kt \quad \text{or} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \quad (7)$$

where  $C_0$  is the initial concentration of MB,  $C$  is the actual concentration of MB,  $t$  is the irradiation time and  $K$  is the

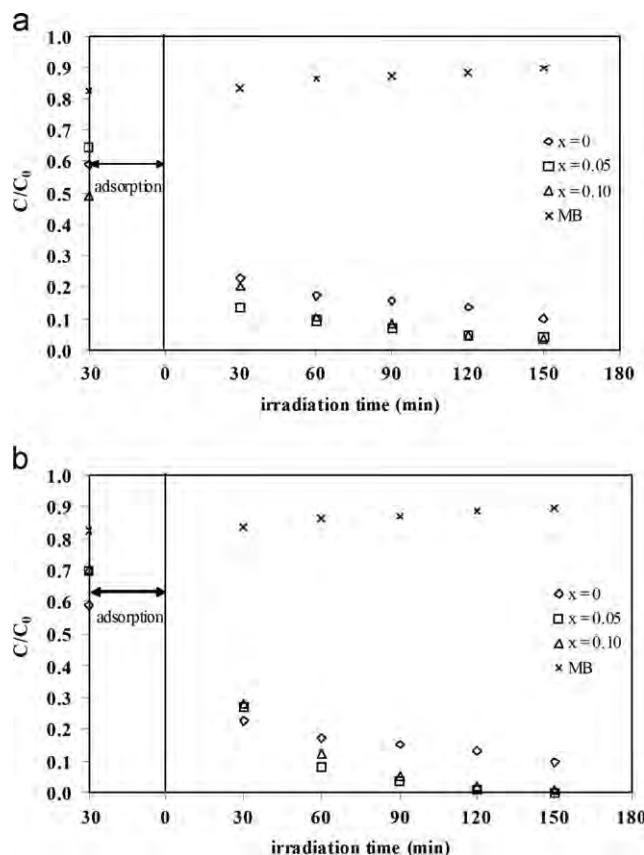


Fig. 9. A comparison of the photocatalytic degradation by the (a)  $Zn_{1-x}La_xO$  nanostructure and (b)  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructure.

apparent rate constant of the photocatalytic degradation. The apparent rate constants are presented in Table 2. It was evident that the  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  nanostructures exhibited the largest apparent rate constant and this corresponds to previous results. It was noticeable, that although the  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$  nanostructures had a larger specific surface area than the  $Zn_{0.95}Mg_{0.05}O$  nanostructures, the efficiency of photocatalytic degradation of the  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$  nanostructures is smaller. This might be due to the formation of an amorphous MgO on the surface of catalyst and this MgO phase had a larger  $E_g$  value (5.4 eV), so it is difficult to excite electrons and caused the reduction of the photocatalytic degradation of MB.

Considering the correlation of rate constant and  $E_g$  value, it was evident that the La-doped ZnO nanostructures had lower  $E_g$  value than the ZnO nanostructures because of the larger amount of oxygen vacancies. During the photocatalytic process, the electron–hole pairs were generated and the charge carriers were trapped before the recombination of the electrons and holes. This resulted in an increase of the rate constant or enhancement of photocatalytic activity as observed in the Cu-doped ZnO nanoparticles [38]. On the other hand, the rate constant of the Mg-doped ZnO nanostructures was higher than for the ZnO nanostructures. This might be due to the larger  $E_g$  value of Mg-doped ZnO nanostructures, thus the electron–hole recombination is reduced (the amount of defect is similar in the case of Mg-doped ZnO nanorods). Therefore, the photocatalytic efficiency enhanced as reported in the case of ZnO nanowires grown by the vapor transport technique [39]. Nevertheless, when the MgO formed and covered the surface of the ZnO nanostructures, the  $E_g$  value increased. In addition, the electrons in the valence band cannot be excited and transferred to the conduction band when the  $E_g$  value is too high because the tube efficiency emits UV at 315–400 nm only. Therefore, in this study the photocatalytic degradation for  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$  decreased.

The photocatalytic mechanism for ZnO can be expressed by the following reactions [40].

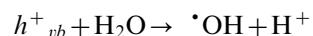


Table 2  
The photocatalytic and antibacterial activities of  $Zn_{1-x}La_xO$  and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanostructures.

Dopant	Content ( $x$ )	Surface area ( $m^2/g$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	MIC (mg/mL)	
					<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
La	0	11.62	0.0064	0.9713	12.5	–
	0.05	29.89	0.0161	0.9842	3.125	25
	0.10	27.52	0.0147	0.9733	6.25	25
Mg	0	11.62	0.0064	0.9713	12.5	–
	0.05	19.02	0.0440	0.9666	6.25	25
	0.10	19.66	0.0285	0.9993	0.78	25

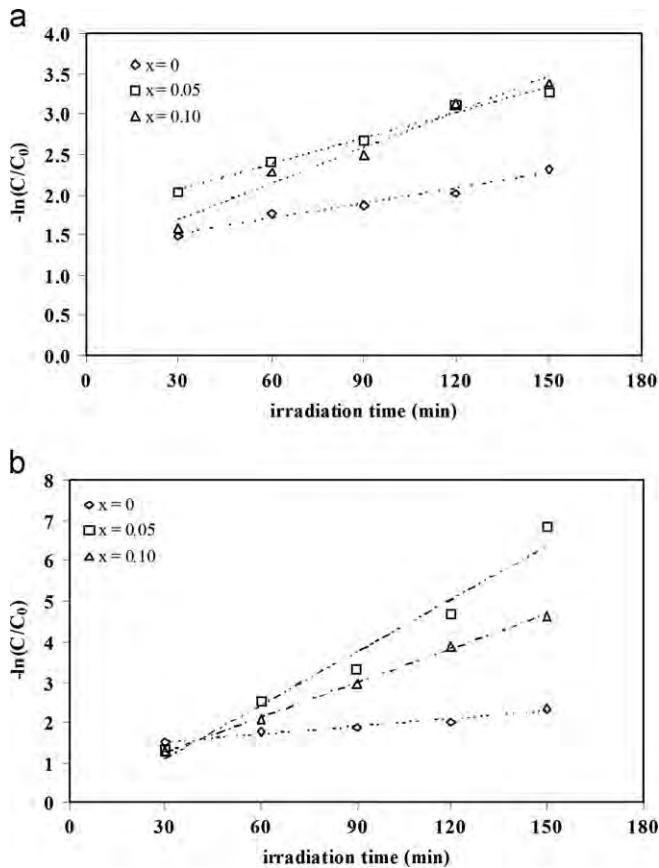
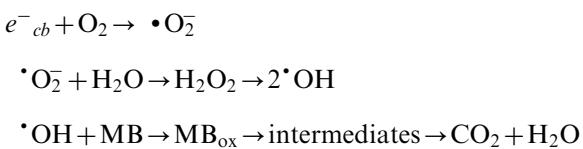


Fig. 10. Kinetic studies of the photocatalytic degradation of the MB solution by (a) the  $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  nanostructure and (b) the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  nanostructure.



### 3.5. Antibacterial activities

The MIC values of the representative samples against *S. aureus* and *E. coli* are presented in Table 2. Each sample exhibited better antibacterial activity against *S. aureus* than *E. coli*. Pure ZnO nanostructures were only active against *S. aureus* and both La- and Mg-doped ZnO nanostructures were also active against *S. aureus* at lower concentrations. This is because of the differences in cell wall structure, cell physiology, metabolism or degree of contact [41]. Up to the present time, it is difficult to identify which of the antibacterial mechanism operate in the dark. Hirota et al. [42] proposed that the antibacterial mechanism in the dark comes from the super-oxide anion radical ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) that is produced from the surface of the samples. It is well known that the super-oxide anion radicals are highly reactive oxygen species that can create oxidative stress in the cellular system. When the generated

super-oxide anion radicals overwhelmed the levels of the cellular antioxidant defense system, it brought about a state of oxidative stress, thereby leading to cell damage [43]. As we know, protein in the cell wall of *S. aureus* and *E. coli* contains many peptide linkages. So, when the super-oxide anion radical attacks the carbonyl carbon atom in the peptide linkages, eventually, the bacteria are destroyed. In this study, the destructive efficiency on the bacteria depended upon the surface area and the presence of oxygen vacancies. The samples that had a higher surface area and oxygen vacancies produced more super-oxide anion radicals, that resulted in a better destruction of bacteria [44]. This result corresponded to those for the efficiency of photocatalytic degradation. An exception, to the case of  $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$  nanostructures, was that *S. aureus* were the most sensitive organism, this might be due to the formation of a small MgO phase, but this cannot be detected by the XRD used [12] and this MgO nanoparticle supported the antibacterial mechanism. However, some research workers [45,46] reported that ZnO itself can inhibit *E. coli*, but in this work ZnO did not inhibit the *E. coli*. This might be due to the differences in the amount of reactive oxygen species on the ZnO surface and the differences in the particle size.

As we know, many articles [45,47] have reported that the ZnO nanostructures can be used not only as antibacterial agent, but also as potential anti-cancer agents. Therefore, the influence of the metal-doped ZnO nanostructures toward anti-cancer agent should be studied in detail in the near future because this might be another good candidate for an anti-cancer agent.

### 4. Conclusions

$\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x=0-0.10$ ) nanostructures were successfully synthesized by a sol-gel method. The nanostructured powders were structurally and thermally characterized by XRD, SEM, TEM and TG-DTA, respectively. The La-doped ZnO nanostructures had a spherical shape while the shape of Mg-doped ZnO nanostructures altered from spherical to nanorod as the Mg concentration increased. The crystallite size of the ZnO nanostructures decreased as the doping concentration was increased to  $x=0.05$  and the crystallite size increased with a further increase of the doping concentration. These results can be explained by the Zener pinning effect. Under certain conditions, only  $\text{Mg}^{2+}$  can easily substitute into the  $\text{Zn}^{2+}$  site and form a substitutional solid solution when the Mg concentration was varied between  $x=0$  and 0.07, this was confirmed by the reduction of lattice parameters and the lattice volume. The  $E_g$  value of the La-doped ZnO nanostructure depended on the defects in the structure while the  $E_g$  value of Mg-doped ZnO nanostructure changed because of the crystallite size and particle shape. La and Mg doping metals can improve the photocatalytic activity of MB and a pseudo-first order reaction fitted well with the range of the reaction time.

Moreover, the La and Mg doping metals did enhance the antibacterial activity especially against *S. aureus*.

## Acknowledgment

This research is supported by Thailand Research Fund (TRF) under the Contract number MRG5480072 and Prince of Songkla University. The authors would like to be thankful the Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Office of the Higher Education Commission, Ministry of Education and the authors would like to acknowledge Dr. Brian Hodgson for assistance with the English.

## References

- [1] H. Morkoç, Ü. Özgür, in: Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [2] S.M. Sultan, O.D. Clark, T.B. Masaad, Q. Fang, R. Gunn, M.M.A. Hakim, K. Sun, P. Ashburn, H.M.H. Chong, Remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZnO for thin film electronic applications, *Microelectronic Engineering* 97 (2012) 162–165.
- [3] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) R829–R858.
- [4] S.K. Asl, S.K. Sadrnezhad, M.K. Rad, The seeding effect on the microstructure and photocatalytic properties of ZnO nano powders, *Materials Letters* 64 (2010) 1935–1938.
- [5] M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles, *Materials Letters* 65 (2011) 1797–1800.
- [6] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M=Al, Mg, Ti), *Ceramics International* 37 (2011) 1359–1365.
- [7] Z. Guo, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, T. Sauvage, D.X. Zhao, Y.C. Liu, B. Yao, D.Z. Shen, X.W. Fan, Tuning the growth of ZnO nanowires, *Physica B* 406 (2011) 2200–2205.
- [8] S. Suwanboon, Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol–gel method, *ScienceAsia* 34 (2008) 31–34.
- [9] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, in: Sol–Gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, New York, 2001.
- [10] Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan, J. Chen, Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance, *Applied Catalysis B* 126 (2012) 298–305.
- [11] R. He, R.K. Hocking, T. Tsuzuki, Local structure and photocatalytic property of sol–gel synthesized ZnO doped with transition metal oxides, *Journal of Materials Science* 47 (2012) 3150–3158.
- [12] V. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar, Mg-doped ZnO nanoparticles for efficient sunlight-driven photocatalysis, *ACS Applied Materials and Interfaces* 4 (2012) 2717–2725.
- [13] M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong, Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1587–1591.
- [14] M. Nirmal, A. Anukaliani, Characterization of undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method, *Physica B* 406 (2011) 911–915.
- [15] S. Ghosh, V.S. Goudar, K.G. Padmalekha, S.V. Bhat, S.S. Indi, H.N. Vasan, ZnO/Ag nanohybrid: synthesis, characterization, synergistic antibacterial activity and its mechanism, *RSC Advances* 2 (2012) 930–940.
- [16] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag–ZnO and ZnO, *Solid State Sciences* 13 (2011) 923–928.
- [17] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, N. Muensit, J. Baltrusaitis, Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer, *Powder Technology* 219 (2012) 158–164.
- [18] K. Rekha, M. Nirmala, M.G. Nair, A. Anukaliani, Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles, *Physica B* 405 (2010) 3180–3185.
- [19] S.D. Sarker, L. Nahar, Y. Kumarasamy, Microtitre plate-based antibacterial assay incorporating resazurin as an indicator of cell growth, and its application in the *in vitro* antibacterial screening of phytochemicals, *Methods* 42 (2007) 321–324.
- [20] C. Ge, C. Xie, M. Hu, Y. Gui, Z. Bai, D. Zeng, Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles, *Materials Science and Engineering B* 141 (2007) 43–48.
- [21] S.S. Alias, A.B. Ismail, A.A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds* 499 (2010) 231–237.
- [22] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22 (2011) 751–756.
- [23] A. Khorsand Zak, W.H. Abd Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *Solid State Sciences* 13 (2011) 251–256.
- [24] W. Smith, J. Hashemi, Foundation of Material Science and Engineering, McGrawHill, New York, 2006.
- [25] S. Anandan, A. Vinu, K.L.P. Sheeba Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan, K. Ariga, Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266 (2007) 149–157.
- [26] T.M. Hammad, J.K. Salem, Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO hollow spheres, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 2205–2212.
- [27] T. Dhannia, S. Jayalekshmi, M.C.S. Kumar, T.P. Rao, A.C. Bose, Effect of iron doping and annealing on structural and optical properties of cerium oxide nanocrystals, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1020–1025.
- [28] M. Farbod, M.Z. Shoushtari, S. Parhodeh, Fabrication and characterization of  $Zn_{1-x}Al_xO$  nanoparticles by DC arc plasma, *Physica B* 406 (2011) 205–210.
- [29] L. Yanmei, W. Tao, S. Xia, F. Qingqing, L. Qingrong, S. Xueping, S. Zaoqi, Structural and photoluminescent properties of Ni doped ZnO nanorod arrays prepared by hydrothermal method, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6540–6545.
- [30] F.K. Masoud, F. Zeinab, R.L.E. Mohammad, S.R. Reza, Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol–gel method: synthesis and characterization, *Journal of Sol–Gel Science and Technology* 64 (2012) 193–199.
- [31] F. Ejehi, S.P.H. Marashi, M.R. Ghaani, D.F. Haghshenas, The synthesis of NaSICON-type  $ZrNb(PO_4)_3$  structure by the use of Pechini method, *Ceramics International* 38 (2012) 6857–6863.
- [32] M. Vafaei, M.S. Ghamsari, S. Radiman, Highly concentrated zinc oxide nanocrystals sol with strong blue emission, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 155–158.
- [33] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, J. Wudtipan, K. Srijan, S. Kaewtaro, Synthesis, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO particles modified by diblock copolymer, *Powder Technology* 212 (2011) 432–438.
- [34] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, N. Muensit, Dependence of photocatalytic activity on structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powders, *Ceramics International* 37 (2011) 2247–2253.
- [35] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolra, N. Muensit Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via

precipitation and mechanical milling method, *Ceramics International* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.050>, in press.

- [36] D. Li, H. Haneda, Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis, *Chemosphere* 51 (2003) 129–137.
- [37] L. Song, S. Zhang, X. Wu, Q. Wei, Controllable synthesis of hexagonal, bullet-like ZnO microstructures and nanorod arrays and their photocatalytic property, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 4922–4926.
- [38] R. Mohan, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods, *Solid State Communications* 152 (2012) 375–380.
- [39] R. Mohan, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, Diameter dependent photocatalytic activity of ZnO nanowires grown by vapor transport technique, *Chemical Physics Letters* 539–540 (2012) 83–88.
- [40] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, N. Muensit, Morphology, photocatalytic and antibacterial activities of radial spherical ZnO nanorods controlled with a diblock copolymer, *Superlattices and Microstructures* 51 (2012) 103–113.
- [41] Z. Emami-Karvani, P. Chehrazi, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria, *African Journal of Microbiology Research* 5 (2011) 1368–1373.
- [42] K. Hirota, M. Sugimoto, M. Kato, K. Tsukagoshi, T. Tanigawa, H. Sugimoto, Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions, *Ceramics International* 36 (2010) 497–506.
- [43] K. Krishnamoorthy, J.Y. Moon, H.B. Hyun, S.K. Cho, S.J. Kim, Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 24610–24617.
- [44] K. Krishnamoorthy, G. Manivannan, S.J. Kim, K. Jeyasubramanian, M. Premanathan, Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1–10.
- [45] M. Premanathan, K. Krishnamoorthy, K. Jeyasubramanian, G. Manivannan, Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 7 (2011) 184–192.
- [46] Y. Liu, L. He, A. Mustapha, H. Li, Z.Q. Hu, M. Lin, Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7, *Journal of Applied Microbiology* 107 (2009) 1193–1201.
- [47] M. Ahamed, M.J. Akhtar, M. Raja, I. Ahmad, M. Kaleem, J. Siddiqui, M.S. AlSalhi, S.A. Alrokayan, ZnO nanorod-induced apoptosis in human alveolar adenocarcinoma cells via p53, surviving and bax/bcl-2 pathways: role of oxidative stress, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 7 (2011) 904–913.

# Synthesis, characterization and optical properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared by precipitation method

Sumetha Suwanboon<sup>1,4,a</sup>, Pongsaton Amornpitoksuk<sup>2,4,b</sup> and Nantakan Muensit<sup>3,4,c</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand

<sup>4</sup>Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>a</sup>ssuwanboon@yahoo.com, <sup>b</sup>ampongsa@yahoo.com, <sup>c</sup>nantakan.m@psu.ac.th

**Keywords:** La-doped ZnO; nanoparticles; precipitation; optical properties.

**Abstract.** ZnO and La-doped ZnO nanoparticles were synthesized by precipitation method by using  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $(CH_2)_6N_4$ ,  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  and  $LaCl_3 \cdot H_2O$  as zinc source, precipitating agent, capping agent and dopant, respectively. The calcined samples exhibited a hexagonal wurtzite structure. The smallest particle size of pure ZnO nanoparticles of about 88 nm was obtained when 0.7 mmol  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  was used. The particle size of La-doped ZnO nanoparticles increased when La concentrations increased. The La-doped ZnO nanoparticles showed the energy band gap between 3.159-3.222 eV.

## Introduction

ZnO is an n-type semiconductor due to a deviation from a stoichiometry that come from the defects such as oxygen vacancies and zinc interstitials [1]. ZnO can be synthesized easily by chemical solution methods such as sol-gel [2], hydrothermal [3] and precipitation [4]. Among them, precipitation is one of a popular method due to this method is simple and the morphology can be controlled by capping agents such as polyvinylpyrrolidone [2], cetyltrimethylammonium bromide [4] and copolymer [5] and doping metals such as Ag [5] and Al [6] etc. In this study, we studied the influence of  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  and lanthanum chloride hydrate concentrations on morphological control and we also studied the dependence of crystallite size on optical properties of La-doped ZnO nanoparticles.

## Experimental

To investigate the effect of  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  (Fluka, M.W. 14400) concentrations, the 0, 0.3, 0.5 or 0.7 mmol  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$  was introduced into 100 mL of 0.1 M zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Fluka). After that,  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$ -modified  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  solution was continuously stirred at room temperature for 15 min. Then, the 100 mL of 1 M hexamethylene tetramine ( $(CH_2)_6N_4$ , Fluka) was slowly dropped into each  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$ -modified  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  solution. The obtained precipitants were continuously stirred at 60 °C for 1 h. The reaction was stopped and cooled to room temperature and then filtered, rinsed with distilled water and absolute ethanol, dried and calcined at 700 °C in air for 1 h.

To study the effect of  $La^{3+}$  concentrations on the properties of ZnO nanoparticles, 1, 5 or 10 mol% lanthanum chloride hydrate ( $LaCl_3 \cdot H_2O$ , Fluka) was added into each  $(PEO)_{128}-(PPO)_{54}-(PEO)_{128}$ -modified ZnO solution.

(PEO)<sub>128</sub>-modified Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution and the solution was stirred at room temperature for 15 min. The other processes were followed as the preparation of pure ZnO nanoparticles.

In this study, the crystal structure of the samples was carried out by the X-ray diffraction method (X'Pert MPD, Philips). The morphology was observed by the scanning electron microscope (SEM, QUANTA 400, FEI). The diffuse reflectance spectra of the samples were measured by the UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis 2450, Shimadzu) and room temperature photoluminescence (PL) spectra were recorded by luminescence spectrometer (LS/55, Perkin Elmer).

## Results and Discussion

### Structural Study

The effect of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentrations on the crystal structure and crystallite size of the samples was studied by XRD method. The XRD patterns of the samples are presented in Fig. 1.

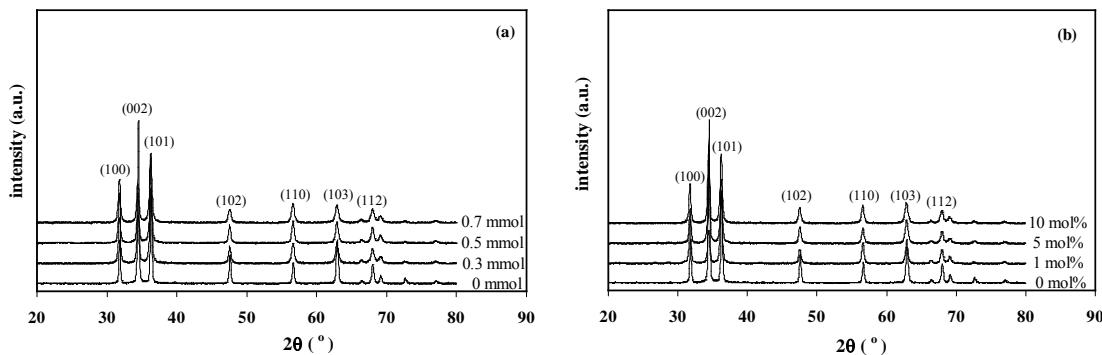


Fig. 1. XRD patterns of (a) ZnO nanoparticles prepared with different (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentrations and (b) La-doped ZnO nanoparticles prepared with different La concentrations.

From Fig. 1 (a), it was observed that the diffraction peaks of all samples exhibited a hexagonal ZnO wurtzite structure according to the JCPDS card number of 36-1451. In this study, the crystallite size was calculated by the Scherer's formula [6]. The crystallite sizes are 38.05, 33.40, 32.92 and 28.76 nm when the (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> concentration increased from 0 to 0.3, 0.5 and 0.7 mmol, respectively.

The (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> is an amphiphilic polymer that can form a micelle as its concentration is higher than a critical micelle concentration. When the concentration of (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> increased, the nucleation rate of micelle formation was faster. Therefore, a number of small micelles occurred and the small ZnO particles were generated.

Fig. 1 (b) shows the XRD patterns of 0, 1, 5 and 10 mol% La-doped ZnO nanoparticles. It was evident that no diffraction peaks of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were detected under the limitation of XRD used. The XRD patterns of all La-doped ZnO nanoparticles exhibited a hexagonal ZnO wurtzite structure corresponding to the JCPDS standard card number of 36-1451. The crystallite size and lattice parameters that calculated from the relationship of (hkl) plane and *d*-spacing [6] of La-doped ZnO nanoparticles are presented in Table 1.

Considering the ratio of *c/a*, it was found that the value of *c/a* was about 1.602. This is in good agreement with the value of *c/a* of ZnO standard. In this study, it was also observed that the lattice parameters were contracted when doping with La, this can indicate that the La<sup>3+</sup> (*r* = 116 pm) cannot substitute the Zn<sup>2+</sup> (*r* = 74 pm) in the ZnO lattice, but La<sup>3+</sup> might interstitial in the ZnO lattice [7]. The crystallite size of La-doped ZnO nanoparticles increased as a function of La concentrations. This can be explained by the Zener pinning and Ostwald ripening effect [5].

Table 1. XRD analysis of La-doped ZnO nanoparticles prepared from 0.7 mmol (PEO)<sub>128</sub>-(PPO)<sub>54</sub>-(PEO)<sub>128</sub> modified-Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution.

La contents [mol%]	D [nm]	lattice parameters		
		a [nm]	c [nm]	c/a
0	28.76	0.3250	0.5207	1.602
1	32.95	0.3250	0.5207	1.602
5	33.57	0.3248	0.5200	1.602
10	33.35	0.3247	0.5201	1.602

To investigate the effect of La concentrations on morphology of ZnO nanoparticles, the La-doped ZnO nanoparticles were studied by SEM and the SEM images are displayed in Fig. 2.

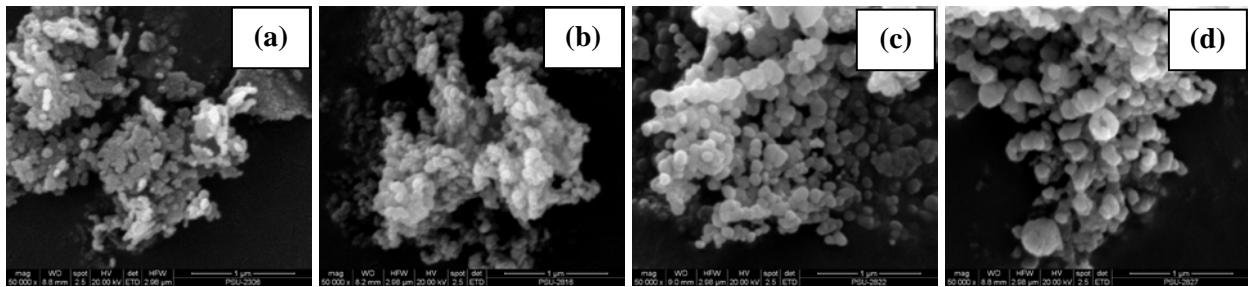


Fig. 2. SEM images of La-doped ZnO nanoparticles at different La concentrations (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 5 mol% and (d) 10 mol%

The La-doped ZnO formed a spherical shape when the La concentration increased and the particle size also increased as a function of La concentrations. This is in good agreement with the result of XRD analysis.

### Optical Study

To investigate the effect of La concentrations on optical properties of ZnO nanoparticles, the absorbance of La-doped ZnO nanoparticles was measured in the wavelength of 200-800 nm. The La-doped ZnO nanoparticles showed a good transparency in the visible region. The absorption edge of La-doped ZnO nanoparticles shifted to the higher wavelength (red-shift) compared to pure ZnO nanoparticles (the results are not shown here). This might be due to the increase in particle size and oxygen vacancies [4].

The optical band gap (E<sub>g</sub>) of La-doped ZnO nanoparticles, as shown in Fig. 3(a), was estimated from the linear portion of  $(\alpha E)^2$  versus E curves using the relation as presented in [4]:

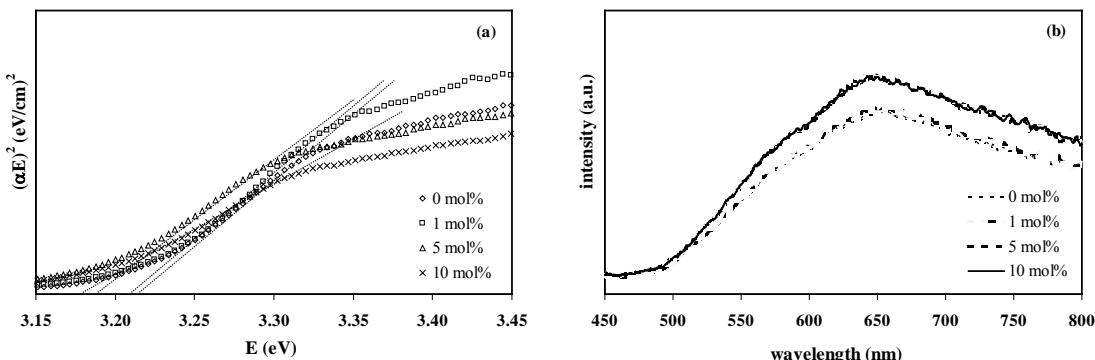


Fig. 3. (a) plots of  $(\alpha E)^2$  vs. E for evaluating the E<sub>g</sub> value and (b) room temperature PL spectra of La-doped ZnO nanoparticles.

The  $E_g$  values of La-doped ZnO nanoparticles were 3.213, 3.207, 3.186 and 3.176 eV when doping with 0, 1, 5 and 10 mol% La, respectively. It was evident that the  $E_g$  value decreased as the La concentration increased. As a matter of fact, the  $E_g$  value depended upon many parameters such as particle size, particle shape and defect concentration [4]. However, the particle shape of La-doped ZnO nanoparticles is quite similar, so the effect of particle shape was ignored. In this study, we explained the change in  $E_g$  value with particle size and defect concentration. From this point of view, the  $E_g$  value decreased as particle size increased. Moreover, the 5 and 10 mol% La-doped ZnO nanoparticles exhibited the highest emission intensity as shown in Fig. 3 (b), so these samples had more oxygen vacancies, giving rise to a reduction of  $E_g$  value [4].

## Summary

The spherical ZnO and La-doped ZnO nanoparticles were successfully synthesized by precipitation method. The  $(\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$  copolymer can be used as a capping agent and this capping agent can reduce the particle size of ZnO as well as produce the spherical ZnO nanoparticles. The La concentration influenced the increase of particle size that can be explained by the Zener pinning and Ostwald ripening effects. The  $E_g$  value decreased as La concentration increased due to the particle size increased and the ZnO doped with higher La concentration had more oxygen vacancies in the lattice.

## Acknowledgements

This work is supported by Thailand Research Fund (TRF) and Prince of Songkla University under the contract number MRG5480072.

## References

- [1] U. Morkoc, U. Ozgur, Fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009.
- [2] S. Suwanboon, Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder from sol-gel method, *ScienceAsia* Vol. 34 (2008) 31-34.
- [3] E. Pal, V. Hornok, R. Kun, T. Seemann, I. Dekany, M. Busse, Hydrothermal synthesis and humidity sensing property of ZnO nanostructures and ZnO-In(OH)<sub>3</sub> nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.* 378 (2012) 100-109.
- [4] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, A. Sukolrat, N. Muensit, The dependence of optical properties on the morphology and defects of nanocrystalline ZnO powders and their antibacterial activity, *J. Ceram. Process Res.* 11 (2010) 547-551.
- [5] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, N. Muensit, J. Baltrusaitis, Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activity of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer, *Powder Technol.* 219 (2012) 158-164.
- [6] T. Ratana, P. Amornpitoksuk, T. Ratana, S. Suwanboon, The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 408-412.
- [7] S. Anandan, A. Vinu, K.L.P. Sheeja Lovely, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, T. Mori, V. Murugesan, V. Sivamurugan, K. Ariga, Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension, *J. Mol. Catal. A* 266 (2007) 149-157.