



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย
แลนทานัมต่อความสามารถในการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ และคณะ

มิถุนายน 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย
แลนทานัมต่อความสามารถในการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ผู้วิจัย

สังกัด

ผศ.ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
รศ.ดร.นันทกาญจน์ มุรติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์เป็นอย่างสูงที่ได้สนับสนุนงบประมาณตามสัญญาเลขที่ MRG5480072 เพื่อดำเนินการวิจัยทั้งหมดในโครงการวิจัยนี้ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ และภาควิชาเคมี ที่ได้ให้การสนับสนุนและเอื้อเฟื้อสถานที่รวมทั้งอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัย นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นันทกาญจน์ มุรติต ที่ได้ให้คำปรึกษาให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้วิจัย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5480072

ชื่อโครงการ: ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแลนทานัมต่อความสามารถในการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน: ผศ.ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ์
ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

ผง ZnO ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน คือ NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 โดยใช้ $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ เป็นสารแคป และ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งของสังกะสี สารตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจหาลักษณะเฉพาะด้วยเครื่องมือต่างๆ เช่น TG-DTA, XRD, SEM และ EDS ผง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมีโครงสร้างแบบเวิร์ทไซด์ ขนาดผลึกของ ZnO เล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ เพิ่มขึ้น ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมขึ้นกับตัวตกตะกอนและปริมาณแลนทานัม ผง ZnO มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของ ZnO ลดลงเมื่อความเข้มข้นของ $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ เพิ่มขึ้น ในขณะที่ช่องว่างพลังงานของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมขึ้นกับชนิดของตัวตกตะกอนและปริมาณแลนทานัม ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเพิ่มขึ้นเมื่อฉายแสงเป็นระยะเวลาเพิ่มขึ้น และประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น

คำหลัก: ซิงค์ออกไซด์; การตกตะกอน; $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$; สมบัติทางแสง; การย่อยสลายสีย้อม

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 Na₂CO₃. PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈ acted as a capping agent and Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 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 PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈ 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 PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈ 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; PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈; optical properties; dye degradation

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานของอาจารย์รุ่นใหม่

1. ชื่อโครงการ: ลักษณะทางโครงสร้างและทางแสงของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วย
แลนทานัมต่อความสามารถในการสลายสีย้อมด้วยปฏิกิริยาการเร่งด้วยแสง

2. หน้าหน้าโครงการ:

ชื่อหัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร.สุเมธา สุวรรณบุรณ

หน่วยงานที่สังกัด: ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

โทรศัพท์: 074 28 83 85

โทรสาร: 074 28 83 95

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

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย: วัสดุศาสตร์

5. ระยะเวลาดำเนินงาน: 2 ปี

6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วนเพื่อขอทุนต่อแหล่งอื่นที่ใดบ้าง

☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

7. ปัญหาที่ทำการวิจัยและความสำคัญของปัญหา:

การพัฒนาด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีส่งผลต่อการผลิตวัสดุชนิดใหม่หรือการผลิตวัสดุเดิมแต่มีสมบัติที่พิเศษและโดดเด่นกว่าวัสดุเดิม ซึ่งในปัจจุบันนักวิจัยกลุ่มหนึ่งได้มุ่งเน้นการสร้างหรือการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยที่อนุภาคนั้นมีมิติใดมิติหนึ่งในช่วง 1-100 นาโนเมตร รวมถึงการออกแบบหรือจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการซึ่งส่งผลให้สมบัติและพฤติกรรมต่างๆ เช่น สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันแต่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีสัดส่วนของอะตอมที่ผิวต่ออะตอมภายในโครงสร้างมากกว่าปกติหรืออาจจะเป็นผลมาจากขนาดควอนตัมของอนุภาค

ในช่วงเวลาที่ผ่านมางานวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการพัฒนาหรือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ให้มีขนาดเล็กและมีรูปร่างอนุภาคแบบต่างๆ

เนื่องจากอนุภาค ZnO ที่มีขนาดเล็กและมีรูปร่างที่หลากหลายสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวาง เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอโอดีนเปล่งแสงและเลเซอร์ไอโอดีน ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วาริสเตอร์และทรานซิสเตอร์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อกำจัดสารมลพิษต่างๆ แบบไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ และใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษและแก๊สอันตราย เป็นต้น

ปัจจุบันการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นสิ่งที่ต้องใส่ใจและตระหนักเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งการกำจัดสารมลพิษหรือการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมและโรงงานหมักพิมพ์ ฯลฯ ด้วยกระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการทางฟิสิกส์และเคมีนั้นมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนัก อีกทั้งต้องเติมสารเคมีที่มีความเป็นพิษหรือยากต่อการกำจัดและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้จะต้องทำการบำบัดสารเคมีที่เติมก่อนปล่อยน้ำทิ้งอีกครั้ง ดังนั้นการใช้ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเพื่อสลายสีย้อมจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากและถ้าสามารถสังเคราะห์อนุภาค ZnO ที่อาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นจะสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและประหยัดพลังงานได้เป็นอย่างมาก

ในบรรดาโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น ZnO เป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZnO มีขนาดช่องว่างพลังงานที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่นิยมใช้ในปัจจุบันและ ZnO มีราคาถูกกว่า ปัจจุบันการสังเคราะห์ ZnO สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล การตกตะกอนและการบดเชิงกล เป็นต้น ซึ่งการเตรียม ZnO แต่ละวิธีมีค่าใช้จ่ายและความซับซ้อนแตกต่างกัน และการเตรียม ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำเพราะอุปกรณ์ที่ใช้เป็นอุปกรณ์อย่างง่ายและเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณมากในแต่ละครั้งซึ่งเหมาะแก่การพัฒนาเพื่อนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยวิธีตกตะกอนเนื่องจากการเตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคนี้ยังมีน้อยมากและการศึกษาครั้งนี้ใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารเพิ่มความเสถียรหรือสารเคลือบเนื่องจากไม่มีรายงานการใช้สารดังกล่าวเพื่อเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมาก่อน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMTA) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นตัวตกตะกอน และใช้แลนทานัมเป็นสารเจือ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและรูปร่างอนุภาคต่อสมบัติทางแสงและความสามารถในการสลายสีย้อมจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งการศึกษาต่างๆ เหล่านี้ล้วนเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจและการสร้างองค์ความรู้ต่อการพัฒนาวัสดุนาโนในระบบโลหะออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

8. วัตถุประสงค์:

1. เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน คือ ชนิดของตัวตกตะกอน ความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) และความเข้มข้นของแลนทานัม
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
4. เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสลายสีของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

9. ระเบียบวิธีวิจัย:

ปีที่ 1

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาผลของตัวตกตะกอนต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
3. ศึกษาผลของ $\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$ ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
4. ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาเคลือบ
5. ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO
6. ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและเฟสด้วยเครื่อง XRD
7. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM
8. วิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วย EDS

ปีที่ 2

1. ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง
2. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานต่อการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน
3. ศึกษาความสามารถในการสลายสีของ Methylene blue
4. ศึกษาความสามารถในการสลายสีของกลูโคสและแอสไพริน
5. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับความสามารถในการสลายสี
6. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
Executive summary	ง
สารบัญ	ช
สารบัญภาพ	ฅ
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	4
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย	4
1.5 ขอบเขตการวิจัย	8
บทที่ 2 ทฤษฎี	11
2.1 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)	11
2.2 เทคโนโลยีการผลิตระดับนาโน	12
2.2.1 กระบวนการจากบนลงล่าง	12
2.2.2 กระบวนการจากล่างขึ้นบน	13
2.3 กระบวนการตกตะกอน	13
2.3.1 การเกิดนิวเคลียส	13
2.3.2 การโตของนิวเคลียส	18
2.4 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก	20
2.4.1 องค์ประกอบของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	20
2.4.2 ชนิดของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	20
2.4.3 ชนิดของตัวเร่ง	20
2.4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส	21
บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	24
3.1 สารเคมี	24

3.2 อุปกรณ์	24
3.3 เครื่องมือ	25
3.4 วิธีการทดลอง	25
3.4.1 อิทธิพลของปริมาณ (PEO) ₁₂₈ -(PPO) ₅₄ -(PEO) ₁₂₈ copolymer	25
3.4.2 อิทธิพลของปริมาณแลนทานัม	25
3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสลายสีย้อม (Methylene blue, Rhodamine B และ Reactive orange)	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	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
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	48
5.1 สรุปผลการทดลอง	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
เอกสารอ้างอิง	49
Output	52
ภาคผนวก	53

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเวิร์ทไซด์ของ ZnO เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจนและทรงกลมเล็กแทนสังกะสี	12
รูปที่ 2.2 การลดพลังงานอิสระของกิบส์ทั้งหมดของสารละลายอิมัลชันด้วยยั้งโดยการเกิดเฟสของแข็งและรักษาความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย	14
รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเชิงปริมาตร ($\Delta\mu_v$) พลังงานที่ผิว ($\Delta\mu_s$) และพลังงานอิสระทั้งหมด (ΔG) ที่เป็นฟังก์ชันกับปริมาตรของนิวเคลียส	15
รูปที่ 2.4 การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์	16
รูปที่ 2.5 การเกิดนิวเคลียสและการโตของอนุภาค	19
รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการโตของอนุภาคกับความเข้มข้นของอนุภาคที่จะโต	19
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ	21
รูปที่ 4.1 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่างที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	28
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เตรียมจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ (PEO) ₁₂₈ -(PPO) ₅₄ -(PEO) ₁₂₈ ต่าง ๆ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	30
รูปที่ 4.3 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ (PEO) ₁₂₈ -(PPO) ₅₄ -(PEO) ₁₂₈ ต่างๆ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	33
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	35
รูปที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมปริมาณต่างๆ ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	39
รูปที่ 4.6 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของอนุภาค ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากระบบที่มีการใช้ (PEO) ₁₂₈ -(PPO) ₅₄ -(PEO) ₁₂₈ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	40
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH จากระบบที่มีการใช้ (PEO) ₁₂₈ -(PPO) ₅₄ -(PEO) ₁₂₈ ที่ความเข้มข้นต่างๆ	41
รูปที่ 4.8 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	42
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม	

ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na ₂ CO ₃	44
รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Methylene blue ของ Zn _{1-x} La _x O เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย (a) NaOH และ (b) Na ₂ CO ₃	46
รูปที่ 4.11 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Rhodamine B ของ Zn _{1-x} La _x O	47
รูปที่ 4.12 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Reactive orange ของ Zn _{1-x} La _x O	47

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงาน	7
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซที่เตรียมจากตัวตกตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ในปริมาณที่แตกต่างกัน	32
ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ปริมาณ 0.7 มิลลิโมล	36
ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารในระบบ $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลายที่แตกต่างกัน	44

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การพัฒนาด้านนาโนศาสตร์และนาโนเทคโนโลยีส่งผลต่อการผลิตวัสดุชนิดใหม่หรือการผลิตวัสดุเดิมแต่มีสมบัติที่พิเศษและโดดเด่นกว่าวัสดุเดิม ซึ่งในปัจจุบันนักวิจัยกลุ่มหนึ่งได้มุ่งเน้นการสร้างหรือการสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยที่อนุภาคดังกล่าวมีมิติใดมิติหนึ่งในช่วง 1-100 นาโนเมตร รวมถึงการออกแบบหรือจัดเรียงอะตอมหรือโมเลกุลในตำแหน่งที่ต้องการซึ่งส่งผลให้สมบัติและพฤติกรรมต่างๆ เช่น สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง แตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันแต่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กจะมีสัดส่วนของอะตอมที่ผิวต่ออะตอมภายในโครงสร้างมากกว่าปกติหรืออาจจะเป็นผลมาจากขนาดควอนตัมของอนุภาค

ในช่วงเวลาที่ผ่านมานักวิจัยส่วนหนึ่งมุ่งเน้นการพัฒนาหรือการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ให้มีขนาดเล็กและมีรูปร่างอนุภาคแบบต่างๆ เนื่องจากอนุภาค ZnO ที่มีขนาดเล็กและมีรูปร่างที่หลากหลายสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอโอดเปล่งแสงและเลเซอร์ไอโอด [Hosono E, et al. (2004)] ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วาริสเตอร์และทรานซิสเตอร์ [Look DC (2001)] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อกำจัดสารมลพิษต่างๆ แบบไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม [Viswanatha R, et al. (2004)] ใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ [Sahoo S, et al. (2006)] และใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษและแก๊สอันตราย [Liang JY, et al. (2003)] เป็นต้น

ปัจจุบันการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นสิ่งที่ต้องใส่ใจและตระหนักเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งการกำจัดสารมลพิษหรือการบำบัดน้ำทิ้งจากโรงงานฟอกย้อมและโรงงานหมักพิมพ์ ฯลฯ ด้วยกระบวนการทางกายภาพ กระบวนการทางชีวภาพและกระบวนการทางฟิสิกส์และเคมีนั้นมีประสิทธิภาพไม่สูงมากนัก อีกทั้งต้องเติมสารเคมีที่มีความเป็นพิษหรือยากต่อการกำจัดและไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [Toor AP, et al. (2004)] นอกจากนี้อาจจะต้องทำการบำบัดสารเคมีที่เติมก่อนปล่อยน้ำทิ้งอีกครั้ง ดังนั้นการใช้ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการเพื่อสลายสีย้อมจึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากและถ้าสามารถสังเคราะห์อนุภาค ZnO ที่อาศัยพลังงานแสงอาทิตย์เป็นตัวกระตุ้นจะสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและประหยัดพลังงานได้เป็นอย่างมาก

ในบรรดาโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ ZnO เป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZnO มีขนาดช่องว่างพลังงานที่ใกล้เคียงกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการที่นิยมใช้ในปัจจุบันและ ZnO มีราคาถูกกว่า ปัจจุบันการสังเคราะห์ ZnO สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล การตกตะกอนและการบดเชิงกล เป็นต้น ซึ่งการเตรียม ZnO แต่ละวิธีมีค่าใช้จ่ายและความซับซ้อนแตกต่างกัน และการเตรียม ZnO ด้วยวิธีตกตะกอนเป็นกระบวนการที่ใช้ต้นทุนต่ำเพราะอุปกรณ์ที่ใช้เป็นอุปกรณ์อย่างง่ายและเป็น

กระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณมากในแต่ละครั้งซึ่งเหมาะแก่การพัฒนาเพื่อนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยวิธีตกตะกอนเนื่องจากการเตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคนี้ยังมีน้อยมากและการศึกษาครั้งนี้ใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารเพิ่มความเสถียรหรือสารแคปเนื่องจากไม่มีรายงานการใช้สารดังกล่าวเพื่อเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมาก่อน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMTA) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นตัวตกตะกอน และใช้แลนทานัมเป็นสารเจือ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและรูปร่างอนุภาคต่อสมบัติทางแสงและความสามารถในการสลายสีย้อมจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ซึ่งการศึกษาต่างๆ เหล่านี้ล้วนเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจและการสร้างองค์ความรู้ต่อการพัฒนาวัสดุนาโนในระบบโลหะออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรมต่อไปในอนาคต

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ZnO เป็นวัสดุในกลุ่มสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่มีความสนใจศึกษาเป็นอย่างมากเนื่องจาก ZnO มีช่องว่างพลังงานที่กว้างและมีสมบัติทางแสงที่ดี ดังนั้นการควบคุมรูปร่างและขนาดอนุภาค ZnO ให้มีมิติใดมิติหนึ่งอยู่ในช่วงนาโนเมตรหรือ 1-100 นาโนเมตร จะทำให้ ZnO มีสมบัติต่างๆ แตกต่างจากอนุภาค ZnO ที่มีขนาดโตกว่า การควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาค ZnO ให้มีลักษณะตามที่ต้องการนั้นขึ้นกับปัจจัยหลายประการ เช่น ชนิดของตัวตกตะกอน ชนิดของสารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) หรือสารแคป (capping agent) สารตั้งต้นและสารเจือ เป็นต้น

ตัวตกตะกอนเป็นปัจจัยหลักปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดรูปร่างของอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน เช่น Jang และคณะ [Jang ES, et al. (2010)] เตรียมอนุภาค ZnO โดยใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้นและใช้เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (hexamethylenetetramine, HMTA) เป็นตัวตกตะกอนด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6-60 ชั่วโมง ได้โครงสร้าง ZnO แบบ porous nanobelt แต่เมื่อใช้โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นตัวตกตะกอน ZnO ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างแบบ nanobelt และเมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวตกตะกอน ZnO ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างคล้ายดอกไม้ ในขณะที่ Music และคณะ [Music S, et al. (2008)] เตรียมอนุภาค ZnO โดยใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น พบว่าอนุภาค ZnO มีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อใช้ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน แต่อนุภาค ZnO มีรูปร่างเป็นแท่งเมื่อใช้ซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้นและใช้ HMTA เป็นตัวตกตะกอน

สารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) หรือสารลดแรงตึงผิว (surfactant) หรือสารแคป (capping agent) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาค ZnO เช่น อนุภาค ZnO มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาด 50-150 นาโนเมตร เมื่อใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นและใช้ Span 80 เป็นสารลดแรงตึงผิว แต่เมื่อใช้ 1,2-ethandiol (EG) ไดเอทานอลเอมีน (diethanolamine, DEA) เป็นสารเพิ่มความเสถียรและใช้กรดออกซาลิกเป็นตัวตกตะกอน อนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายลวดที่

เกิดจากการประกอบตัวเองของอนุภาคทรงกลม แต่เมื่อใช้ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) เป็นสารตั้งต้นและใช้ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (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 ($\text{PEO}_{80}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{80}$) เป็นสารเพิ่มความเสถียร พบว่า อนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างของอนุภาคแบบ nanobundle และเมื่อใช้ L64 ($\text{PEO}_{13}\text{PPO}_{30}\text{PEO}_{13}$) เป็นสารเพิ่มความเสถียร อนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างแบบ nanobundle เช่นกันแต่มีขนาดเล็กลง ในขณะที่ Bai และคณะ [Bai P, et al. (2007)] เตรียมอนุภาค ZnO โดยใช้ P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) เป็นสารเพิ่มความเสถียร อนุภาค ZnO ที่เกิดขึ้นมีรูปร่างแบบ clew-like sphere และอนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อใช้ปริมาณ P123 เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการศึกษาผลของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ยังมีไม่มากนัก นอกจากนี้ Samaele และคณะ [Samaele N, et al. (2010)] ศึกษาผลของโคพอลิเมอร์ PEO-b-PPO (น้ำหนักโมเลกุล 1,000 กรัม/โมล) 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

นอกจากนี้สารเจือก็จะเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค 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 และมีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้วเมื่อเจือด้วย Mg ส่วน Talaat และคณะ [Talaat M, et al. (2010)] ศึกษาผลของปริมาณ Mg ต่อขนาดผลึกของ ZnO พบว่าเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 เปอร์เซ็นต์อะตอม ขนาดผลึกจะเล็กลงจาก 12 นาโนเมตร เป็น 5 นาโนเมตร และช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้น ในขณะที่ Chunqiao และคณะ [Chunqiao G, et al. (2007)] ศึกษาผลของปริมาณ La ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ 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 นอกจากสามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์เชิงแสงแล้วยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสงได้อีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้อนุภาค ZnO ที่เจือด้วยโลหะต่างๆ เช่น Ag [Wang R, et al. (2004)], Cu, Mn [Donkova B, et al. (2010)] และ La [Aanandan S, et al. (2007)] เป็นต้น อย่างไรก็ตามความสามารถในการสลายสีย้อมขึ้นกับปัจจัยหลายประการ เช่น วิธีการสังเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาค ขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาคและปริมาณของสารเจือ เป็นต้น ซึ่ง Jia และคณะ [Jia T, et al. (2009)] เตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วย La ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) พบว่าเมื่อใช้

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

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน คือ ชนิดของตัวตกตะกอน ความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) และความเข้มข้นของแลนทานัม
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้
4. เพื่อศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสลายสีย้อมของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วย($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) ด้วยวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น น้ำเป็นตัวทำละลาย F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารแคป เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของตัวตกตะกอนต่อเกลือซิงค์อะซิเตตเท่ากับ 10 ตลอดจนการทดลอง และทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานดังนี้

1.4.1 ชนิดของตัวตกตะกอน

เนื่องจากตัวตกตะกอนแต่ละชนิดมีพฤติกรรมหรือความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน

- 1) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{NaOH}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1
- 2) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{HMTA}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1
- 3) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1

1.4.2 ความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$)

เนื่องจาก F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถใช้เป็นสารแคปสำหรับเตรียมอนุภาค ZnO ได้แต่ในปัจจุบันไม่พบรายงานการใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) สำหรับเตรียม ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนี้

1) กรณิ NaOH เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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) กรณิ HMTA เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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) กรณิ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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 ZnO ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้อาจจะมีสารปนเปื้อนหรือโมเลกุลสารบางชนิดดูดซับบนผิวอนุภาค ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเผาสารที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อไล่สารเจือปนหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากผง ZnO และทำให้ผง ZnO ที่ได้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

1.4.4 ความเข้มข้นของแลนทานัม

เนื่องจากความเข้มข้นของสารเจือส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของปริมาณแลนทานัมในสารละลาย เนื่องจากไม่มีข้อมูลรายงานเกี่ยวกับการเตรียม ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม เมื่อใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารแคป โดยจะทำการศึกษาดังนี้

1) กรณิ NaOH เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมเมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 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) กรณิ HMTA เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมเมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 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) กรณิ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมเมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 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 เจ็อนไซที่ศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง EDS

1.4.7 ศึกษาการดูดกลืนแสง

เนื่องจากอนุภาค ZnO มีสมบัติการส่องผ่านแสงที่ดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร พร้อมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับพฤติกรรมการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน

1.4.8 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue

เนื่องจากปริมาณโลหะเจือส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสลายสีย้อม Methylene Blue ที่ความเข้มข้น 1×10^{-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 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคตไอออนิกและแอนไอออนิก

เนื่องจากสีย้อมที่ใช้งานมีหลายประเภท ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคตไอออนิก คือ Rhodamine B และสีย้อมในกลุ่มแอนไอออนิก คือ Reactive orange ด้วยแสง โดยเลือกศึกษาจากตัวอย่างที่สามารถสลายสีย้อม Methylene Blue ได้ดีที่สุด โดยใช้เงื่อนไขในการทดลองเช่นเดียวกับกรณีศึกษา 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	เดือนที่ 23-24
1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2. ศึกษาผลของตัวตกตะกอนต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO	✓	✓	✓									
3. ศึกษาผลของ F108 ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO	✓	✓	✓									
4. ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์	✓	✓										
5. ศึกษาผลของความเข้มข้นของแลนทานัมต่อลักษณะทางสัณฐานของ ZnO				✓	✓	✓						
6. ศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟสด้วยเครื่อง XRD		✓	✓	✓	✓	✓						
7. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM				✓	✓	✓						
8. วิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วย EDS				✓	✓	✓						
9. ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง							✓	✓	✓			
10. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานต่อการดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน							✓	✓	✓			
11. ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue								✓	✓			

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	เดือนที่ 23-24
12. ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคตไอออนิกและแอนไอออนิก										✓		
13. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับความสามารถในการสลายสีย้อม										✓	✓	
14. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน												✓

1.5 ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมนุภาคนาโน ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ด้วยวิธีการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น น้ำเป็นตัวทำละลาย F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารแคป เมื่อใช้อัตราส่วนต่อโมลของตัวตกตะกอนต่อเกลือซิงค์อะซิเตตเท่ากับ 10 ตลอดจนการทดลอง และทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานดังนี้

1.5.1 ชนิดของตัวตกตะกอน

เนื่องจากตัวตกตะกอนแต่ละชนิดมีพฤติกรรมหรือความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ที่แตกต่างกัน

- 1) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{NaOH}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1
- 2) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{HMTA}/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1
- 3) ผลของอัตราส่วนต่อโมล $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ 10:1

1.5.2 ความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$)

เนื่องจาก F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถใช้เป็นสารแคปสำหรับเตรียมนุภาค ZnO ได้แต่ในปัจจุบันไม่พบรายงานการใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) สำหรับเตรียมนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนี้

1) กรณิ NaOH เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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) กรณิ HMTA เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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) กรณิ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาอัตราส่วนต่อโมลของ 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

1.5.3 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเผาแคลไซน์

เนื่องจากอนุภาค ZnO เตรียมได้ด้วยเทคนิคนี้อาจจะมีสารปนเปื้อนหรือโมเลกุลสารบางชนิดติดอยู่บนผิวอนุภาค ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเผาสารที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อไล่สารเจือปนหรือสิ่งที่ไม่ต้องการออกจากผง ZnO และทำให้ผง ZnO ที่ได้มีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น

1.5.4 ความเข้มข้นของแลนทานัม

เนื่องจากความเข้มข้นของสารเจือส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของปริมาณแลนทานัมในสารละลาย เนื่องจากไม่มีข้อมูลรายงานเกี่ยวกับการเตรียม ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม เมื่อใช้ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{PPO}_{54}\text{PEO}_{128}$) เป็นสารแคปในปริมาณที่เหมาะสม โดยจะทำการศึกษาดังนี้

1) กรณิ NaOH เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมเมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 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) กรณิ HMTA เป็นตัวตกตะกอน

ศึกษาความเข้มข้นของแลนทานัมเมื่อต้องการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 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) กรณิ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

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

1.5.5 ศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟส

เนื่องจากโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นมีผลต่อสมบัติที่ศึกษา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD จากทุกๆ เงื่อนไขที่ศึกษา

1.5.6 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานและวิเคราะห์ปริมาณสารเจือ

เนื่องจากขนาดและรูปร่างหรือลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ส่งผลต่อสมบัติที่ศึกษาโดยตรง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างด้วยเครื่อง SEM จากทุกๆ เจ็อนไซที่ศึกษา และวิเคราะห์ปริมาณสารเจือด้วยเครื่อง EDS

1.5.7 ศึกษาการดูดกลืนแสง

เนื่องจากอนุภาค ZnO มีสมบัติการส่องผ่านแสงที่ดี ดังนั้นงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-800 นาโนเมตร พร้อมทั้งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานกับพฤติกรรมดูดกลืนแสงและช่องว่างพลังงาน

1.5.8 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue

เนื่องจากปริมาณโลหะเจือส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสลายสีย้อมด้วยแสง ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการสลายสีย้อม Methylene Blue ที่ความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ภายใต้หลอด black-light โดยใช้สารตัวอย่างปริมาณ 150 มิลลิกรัม ในการสลายสีย้อม Methylene Blue ปริมาตร 150 มิลลิลิตร โดยจะทำการเก็บสารละลายทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อดิตตามความสามารถในการสลายสีย้อม Methylene Blue ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

1.5.9 ศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคตไอออนิกและแอนไอออนิก

เนื่องจากสีย้อมที่ใช้งานมีหลายประเภท ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมกลุ่มแคตไอออนิก คือ Rhodamine B และสีย้อมในกลุ่มแอนไอออนิก คือ Reactive Orange ด้วยแสง โดยเลือกศึกษาจากตัวอย่างที่สามารถสลายสีย้อม Methylene Blue ได้ดีที่สุด โดยใช้เงื่อนไขในการทดลองเช่นเดียวกับกรณีศึกษา Methylene Blue

บทที่ 2

ทฤษฎี

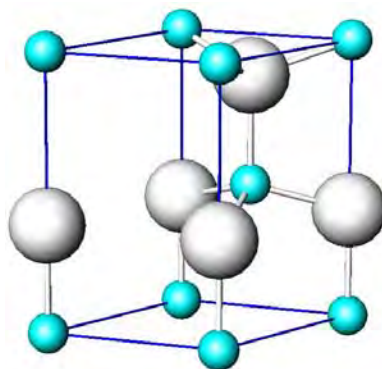
2.1 สังกะสีออกไซด์ (ZnO)

ZnO มีลักษณะเป็นผงสีขาว เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ที่มีแถบช่องว่างพลังงาน (band gap energy) เท่ากับ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอนที่อุณหภูมิต่ำ (exciton binding energy) เท่ากับ 60 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้น ZnO จึงเป็นสารที่มีสมบัติพิเศษทางแสงและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไอโอดเปล่งแสงและเลเซอร์ไดโอด ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalyst) ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สที่มีความไวสูง ใช้เป็นวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตและใช้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น วาริสเตอร์และทรานซิสเตอร์ 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	เฮกซะโกนอล
ค่าคงที่แลตทิซที่อุณหภูมิห้อง	
a	3.2495 อังสตรอม
c	5.2069 อังสตรอม
c/a	1.633
	(โครงสร้างเฮกซะโกนอลในอุดมคติ)

ZnO มีสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (amphoteric) ซึ่งละลายน้ำได้น้อยมากแต่สามารถละลายได้ดีในกรดและเบส โครงสร้างผลึกของ ZnO ที่อุณหภูมิต่ำและความดันปกติจะเป็นแบบเวิร์ทไซด์ (wurtzite) หรือเฮกซะโกนอล (hexagonal) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบเวิร์ทไซด์ของ ZnO เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจนและทรงกลมเล็กแทนสังกะสี

(ที่มา : http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/ZnO_Wurtzite_bond.JPG)

ลักษณะที่สำคัญของโครงสร้างแบบเวิร์ทไซด์หรือเฮกซะโกนอลคือเป็นโครงสร้างสมมาตรที่ขาดอะตอมกลางและเป็นโครงสร้างแบบมีขั้ว โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลในอุดมคติมีค่าคงที่แลตทิซ (lattice parameter) a เท่ากับ 0.32495 นาโนเมตร และค่าคงที่แลตทิซ c เท่ากับ 0.52069 นาโนเมตร โดยมีอัตราส่วนระหว่าง c/a เท่ากับ 1.633

โครงสร้างโลหะออกไซด์เกิดจากการยึดกันของอะตอมโลหะ (ประจุบวก) กับอะตอมของออกซิเจน (ประจุลบ) ด้วยพันธะไอออนิก โดยอะตอมของออกซิเจนจัดเรียงตัวแบบชิดกันแน่นมากที่สุดแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal close packing) โดยมีอะตอมของโลหะแทรกอยู่ในช่องว่างเพียงครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องว่างทั้งหมด สำหรับโครงสร้างของ ZnO นั้นประกอบด้วยไอออนบวก (Zn^{2+}) ที่โคออร์ดิเนตกับไอออนลบ (O^{2-}) โดยไอออนชนิดหนึ่งจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนตรงข้ามเป็นแบบเตตระฮีดรอล

2.2 เทคโนโลยีการผลิตระดับนาโน

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

2.2.1 กระบวนการจากบนลงล่าง

การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการจากบนลงล่างเป็นกระบวนการทำให้วัสดุที่มีขนาดใหญ่แตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ หรือกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร สำหรับวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง ได้แก่ การบดธรรมดา (conventional ball mill) และการบดด้วยพลังงานสูง (high energy ball mill) เป็นต้น [สุเมธา สุวรรณบุรณ์, (2555)]

2.2.2 กระบวนการจากล่างขึ้นบน

การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการจากล่างขึ้นบนเป็นการทำให้วัสดุที่มีขนาดเล็กๆ ในระดับอะตอมหรือโมเลกุลรวมตัวกันกลายเป็นวัสดุหรืออนุภาคนาโนขนาดใหญ่ วิธีที่นิยมใช้เตรียมอนุภาคนาโน เช่น กระบวนการโซล-เจล (sol-gel) กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) และการตกตะกอน (precipitation) เป็นต้น

การเตรียมวัสดุหรืออนุภาคนาโนด้วยกระบวนการจากบนลงล่างและกระบวนการจากล่างขึ้นบนนั้น มีวัตถุประสงค์เพื่อให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงในระดับนาโนเมตรและมีคุณภาพสูง โดยทั่วไปลักษณะของอนุภาคที่ต้องการมีลักษณะต่างๆ ดังนี้

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

2.3 กระบวนการตกตะกอน

การตกตะกอนเป็นวิธีทางเคมีสารละลายที่นิยมใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างออกไซด์ของโลหะ เนื่องจากวิธีการตกตะกอนสามารถทำได้ง่าย กระบวนการไม่ซับซ้อน อุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพง และสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ได้ปริมาณมาก การเตรียมออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีตกตะกอนอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะที่ต้องการกับไฮดรอกไซด์ดังต่อไปนี้



เมื่อ M คือ โลหะที่ต้องการเตรียมเป็นออกไซด์ เช่น สังกะสี ไททาเนียม และ ดีบุก เป็นต้น X คือ ไฮดรอกไซด์ร่วม 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

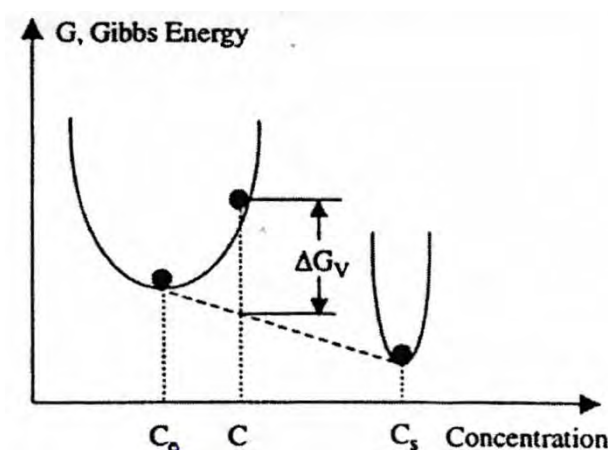
2.3.1 การเกิดนิวเคลียส (nucleation)

1) การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (homogeneous nucleation)

นิวเคลียสของสารตัวอย่างเกิดขึ้นหลังจากระบบหรือสารละลายเกิดสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด หรือ สารละลายมีปริมาณตัวถูกละลายมากเกินไปจนเกิดการละลายที่อุณหภูมิและความดันปกติซึ่งสภาวะ

ดังกล่าวทำให้พลังงานทั้งหมดของระบบสูงขึ้น การทำให้ระบบเข้าสู่สภาวะอิมิตัวดยังสามารถทำได้ โดยการเติมสารเคมีบางชนิดหรือตัวตกตะกอน

นิวเคลียสแบบเอกพันธ์เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายในตัวทำละลายใดๆ มีค่าเกินความสามารถในการละลายที่สภาวะสมดุลหรือเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transformation) ซึ่งทำให้เฟสใหม่แยกตัวออกมาเพื่อลดพลังงานทั้งหมดของระบบให้ต่ำลง โดยการกลับเข้าสู่สภาวะสมดุลใหม่อีกครั้งดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การลดพลังงานอิสระของกิบส์ทั้งหมดของสารละลายอิมิตัวดยังโดยการเกิดเฟสของแข็งและรักษาความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย

การลดลงของพลังงานอิสระของกิบส์เป็นแรงผลักดัน (driving force) สำหรับการเกิดนิวเคลียสและการโตของนิวเคลียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของเฟสของแข็ง (ΔG_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 Ω คือ ปริมาตรเชิงอะตอม (atomic volume) σ คือ ความอิมิตัวดยังซึ่งมีค่าเท่ากับ $(C - C_0)/C_0$

ถ้าระบบไม่เกิดการอิมิตัวดยัง ($\sigma = 0$) การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือ $\Delta G_v = 0$ ดังนั้นนิวเคลียสจะไม่เกิดขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่ามากกว่าความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหรือ $C > C_0$ แล้ว $\Delta G_v < 0$ นิวเคลียสจะเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous nucleation)

พิจารณาระบบซึ่งประกอบด้วยนิวเคลียสทรงกลมรัศมี r การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ 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

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

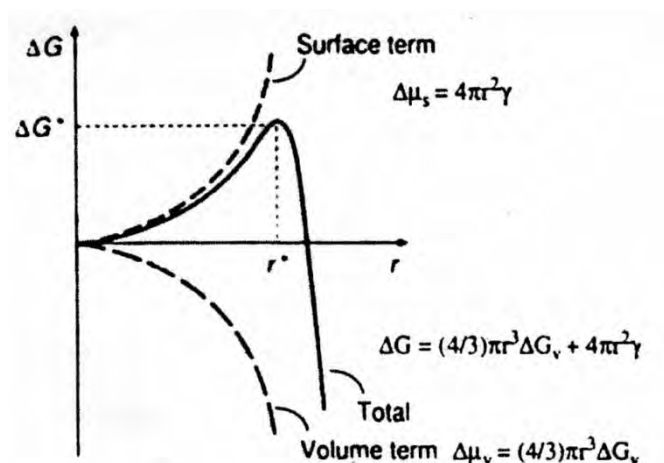
เมื่อ γ คือ พลังงานที่ผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงศักย์เคมีทั้งหมด (chemical potential) หรือพลังงานทั้งหมดของระบบ (ΔG) เมื่อมีนิวเคลียสใหม่เกิดขึ้นจึงมีค่าเท่ากับ

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

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 (ΔG) ขึ้นกับขนาดของนิวเคลียสดังรูปที่ 2.3



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

นิวเคลียสใหม่ที่เกิดขึ้นจะเสถียรก็ต่อเมื่อนิวเคลียสที่เกิดขึ้นมีรัศมี (r) โตกว่ารัศมีวิกฤต (r^*) แต่ถ้านิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่มีรัศมีเล็กกว่ารัศมีวิกฤตแล้วนิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่จะไม่เสถียรและจะละลายกลับสู่สารละลายเพื่อลดพลังงานของระบบ ถ้านิวเคลียสที่เกิดขึ้นใหม่มีขนาดโตกว่ารัศมีวิกฤต นิวเคลียสจะเสถียรและจะโตในขั้นตอนต่อไปเพื่อลดพลังงานของระบบเช่นกัน

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

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

ดังนั้นขนาดของรัศมีวิกฤต (r^*) และพลังงานวิกฤตของระบบ (ΔG^*) จะมีค่าเท่ากับ

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

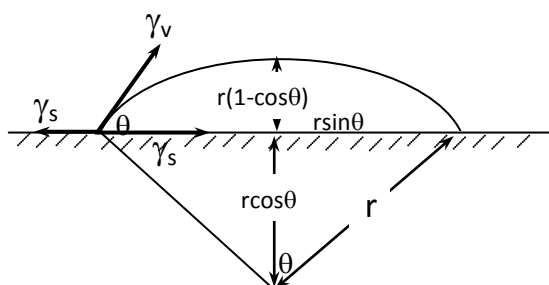
และ

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

เมื่อ ΔG^* คือ กำแพงพลังงาน (energy barrier) ที่นิวเคลียสต้องเอาชนะเพื่อเกิดเป็นนิวเคลียสใหม่และ r^* คือ ขนาดนิวเคลียสทรงกลมที่เล็กที่สุดที่ยังคงเสถียรในระบบ

2) การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous nucleation)

การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์เป็นการเกิดเฟสใหม่บนผิวของวัสดุชนิดอื่น ๆ ถ้าพิจารณาการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์บนผิวของแข็งที่เรียบและสมมติว่าอนุภาคนิวเคลียสที่อยู่ในเฟสของไอเกิดการฝังตัวบนผิวรองรับและอนุภาคนิวเคลียสที่โตเหล่านี้นำมาเกิดการแพร่และรวมตัวเป็นนิวเคลียสรูปหมวก ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์

การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ทำให้พลังงานอิสระของกิบส์ลดลงและพลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวรอยต่อเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ แต่การเปลี่ยนแปลงของพลังงานทั้งหมด (ΔG) ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะเท่ากับ

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

เมื่อ r คือ ขนาดนิวเคลียสเฉลี่ย $\Delta \mu_v$ คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร γ_{vf} คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวรอยต่อระหว่างเฟสของไอกับนิวเคลียส γ_{fs} คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวรอยต่อระหว่างนิวเคลียสกับผิวรองรับ γ_{sv} คือ พลังงานที่ผิวหรือพลังงานที่ผิวรอยต่อระหว่างผิวรองรับกับเฟสของไอ 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 θ คือ มุมสัมผัส (contact angle) ซึ่งขึ้นกับสมบัติที่ผิวของผิวรองรับและนิยามได้ด้วยความสัมพันธ์ของยังส์ (Young's equation) ดังนี้

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

การเกิดนิวเคลียสหรือเฟสใหม่ส่งผลให้พลังงานอิสระของกิบส์ลดลง 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 (ΔG^*) 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) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ดังนี้

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

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

เมื่อพิจารณาสมการที่ (2.16) กับสมการที่ (2.7) พบว่าเทอมแรกคือค่ากำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ และเทอมที่สองคือแฟกเตอร์การเปียกผิว (wetting factor)

ถ้ามุมสัมผัสมีค่าเท่ากับ 180 องศาหรือเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นไม่เปียกผิวรองรับ แฟกเตอร์การเปียกผิวจะเท่ากับ 1 หรือกำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะเท่ากับกำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ แต่ถ้ามุมสัมผัสมีค่าน้อยกว่า 180 องศา กำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะน้อยกว่ากำแพงพลังงานวิกฤตของการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ ซึ่งกรณีนี้การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์จะเกิดได้ง่ายกว่าการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ และถ้ามุมสัมผัสเป็น 0 องศา แฟกเตอร์การเปียกผิวจะเท่ากับศูนย์ด้วย นั่นคือนิวเคลียสเกิดขึ้นโดยไม่มีกำแพงพลังงานขวางกั้นเลย ตัวอย่างเช่น การเคลือบผิววัสดุบนผิวรองรับที่เป็นวัสดุชนิดเดียวกัน

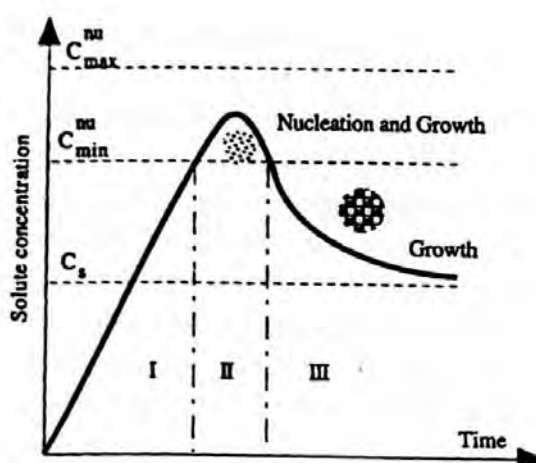
การสังเคราะห์อนุภาคนาโนหรือหมุดควอนตัม (quantum dot) บนผิวรองรับใด ๆ โดยทั่วไป $\theta > 0$ และสมการของยังส์สามารถแสดงได้ด้วยสมการที่ (2.17)

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

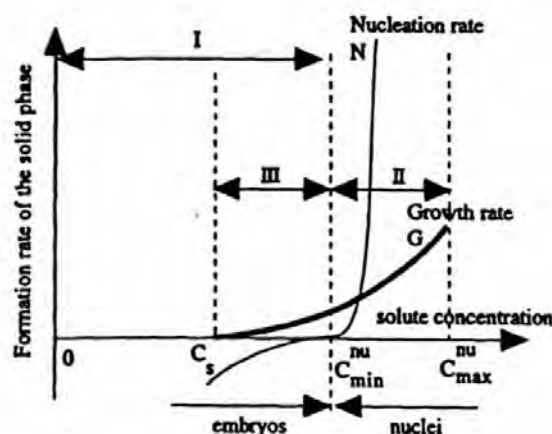
2.3.2 การโตของนิวเคลียส (subsequent growth of nuclei)

การโตของนิวเคลียสเกิดขึ้นหลังจากนิวเคลียสมีความเข้มข้นถึงระดับที่เหมาะสม โดยทั่วไปตัวถูกละลายจะละลายได้มากขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นแต่นิวเคลียสไม่เกิดขึ้นทันทีแม้ว่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล (equilibrium solubility) นิวเคลียสจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลายมีค่าที่เหมาะสมและมีพลังงานที่สอดคล้องกับกำแพงพลังงานดังแสดงด้วยสมการที่ (2.7) หลังจากนิวเคลียสเริ่มต้น (initial nucleation) เกิดขึ้นแล้ว ความเข้มข้นของตัวถูกละลายหรือความอิ่มตัวยิ่งยวดของสปีซีที่โตจะลดลงและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์จะลดลงด้วย

เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายลดลงถึงจุดที่ต่ำกว่าความเข้มข้นเฉพาะหรือความเข้มข้นที่เริ่มเกิดนิวเคลียส การโตของนิวเคลียสจึงเริ่มเกิดขึ้นและการโตจะดำเนินต่อไปจนความเข้มข้นของตัวถูกละลายลดลงถึงความเข้มข้นที่สภาวะสมดุลหรือขีดความสามารถในการละลายของตัวถูกละลาย การโตของนิวเคลียสจึงหยุดลงดังแสดงในรูปที่ 2.5 และ 2.6 โดยการโตของนิวเคลียสจะเกิดผ่านกลไกใดกลไกหนึ่ง ดังนี้



รูปที่ 2.5 การเกิดนิวเคลียสและการโตของอนุภาค



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการโตของอนุภาคกับความเข้มข้นของอนุภาคที่จะโต

(1) การโตที่ควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ (growth controlled by diffusion)

เมื่อความเข้มข้นของสปีชีส์ที่โตลดลงต่ำกว่าความเข้มข้นต่ำสุดของการเกิดนิวเคลียส การเกิดนิวเคลียสจึงถูกยับยั้ง ในขณะที่การโตของนิวเคลียสจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ถ้าการโตของนิวเคลียสถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพร่ของสปีชีส์ที่โตจากสารละลายไปยังผิวของอนุภาค

(2) การโตที่ควบคุมด้วยกระบวนการที่ผิว (growth controlled by surface process)

เมื่อการแพร่ของอนุภาคที่โตจากสารละลายไปยังผิวของอนุภาคที่โต (growth surface) มีความเร็วเพียงพอหรือเมื่อความเข้มข้นบนผิวอนุภาคมีค่าเท่ากับความเข้มข้นในสารละลายแล้วอัตราการโตจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการที่ผิว

2.4 กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก (photocatalytic process)

กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก เป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการกระตุ้นด้วยแสง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของการเกิดปฏิกิริยา [ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์, (2554)]

2.4.1 องค์ประกอบของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส

การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งโดยการกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดขึ้นได้เมื่อระบบประกอบด้วยสิ่งต่างๆ ดังนี้

- ตัวเร่ง (catalyst) เช่น สารกึ่งตัวนำ
- พลังงานแสง ซึ่งมีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานโฟตอนของตัวเร่ง
- น้ำ
- ออกซิเจน หรือตัวออกซิแดนท์ (oxidants) อื่นๆ

2.4.2 ชนิดของปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสสามารถจำแนกได้ 2 ประเภทโดยอาศัยสถานะของตัวเร่งเป็นเกณฑ์ ดังนี้

1) ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะเดียว (homogeneous photocatalysis)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะเดียวเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2,4 dinitrofluorene ด้วย UV/H₂O₂

2) ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะต่าง (heterogeneous photocatalysis)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสแบบสถานะต่างเป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งที่มีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัด เช่น การย่อยสลาย 2-chlorophenol ด้วย UV/TiO₂ เป็นต้น

2.4.3 ชนิดของตัวเร่ง

สารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส ได้แก่ โลหะทรานสิชัน (transition metal) เช่น ทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล เป็นต้น และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เช่น TiO₂, CdS และ ZnO เป็นต้น

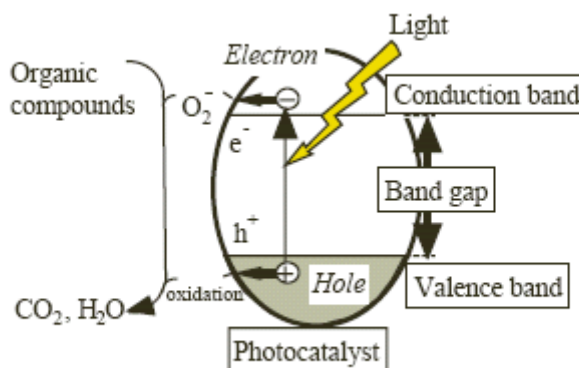
โลหะตัวนำและสารกึ่งตัวนำประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) โดยโลหะตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะอยู่ชิดกัน แต่สารกึ่งตัวนำแถบวาเลนซ์และแถบการนำจะถูกกั้นด้วยช่องว่างพลังงาน (energy band gap) เมื่ออิเล็กตรอน (electron, e⁻) ซึ่งอยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานโฟตอนจากแสง อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำ ในขณะที่เดียวกันที่แถบวาเลนซ์จะเกิดช่องว่างขึ้น (hole, h⁺) ซึ่งช่องว่างจะเป็นประจุบวกและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในแถบวาเลนซ์ ส่วนในแถบการนำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเช่นกัน ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวจะทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (electron-hole pairs, e⁻/h⁺) ที่สามารถเคลื่อนที่ไป

มาระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ e^-/h^+ รวมตัวกันใหม่ได้ง่ายในโลหะตัวนำ แต่ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ การรวมตัวกันใหม่ของ e^-/h^+ จะเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากมีช่องว่างพลังงานกั้นอยู่

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสในน้ำประกอบด้วยแสงที่ส่องผ่านน้ำไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสงดังกล่าวมีพลังงานโฟตอนมากกว่าช่องว่างพลังงานของตัวเร่ง ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำและทำให้เกิด e^-/h^+ ซึ่งวิ่งอยู่บนผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่แถบการนำและในสารละลายจะเกิดดังนี้ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบการนำไปยังตัวรับอิเล็กตรอน (electron acceptor) ในสารละลายและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่วนที่แถบวาเลนซ์ซึ่งมี h^+ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (electron donor) ในสภาวะปกติความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กตรอนที่แถบการนำไม่มีศักยภาพพอที่จะบำบัดสารอินทรีย์ได้ แต่เนื่องจากในระบบบำบัดมีออกซิเจนละลายอยู่ ซึ่งออกซิเจนนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็น superoxide radical ($\cdot O_2^-$) ซึ่งเป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงมาก จึงสามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ ในขณะที่ h^+ ที่แถบวาเลนซ์ก็เป็นตัวออกซิเดนต์ที่แรงเช่นกัน

2.4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิส (mechanism of photocatalysis)

ปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสในการบำบัดสารอินทรีย์ต่าง ๆ มีกลไกดังแสดงในรูปที่ 2.7



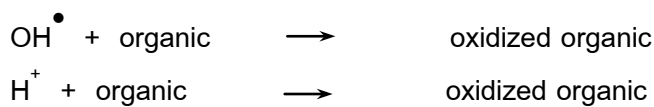
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไลซิสบนผิววัสดุกึ่งตัวนำ

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

บริเวณผิวสารกึ่งตัวนำที่มี h^+ จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัลและเรดิคัลอื่นๆ ส่วนบริเวณผิวสารกึ่งตัวนำซึ่งมีอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ดูดติดบนผิวสารกึ่งตัวนำเกิดเป็นซูเปอร์ออกไซด์ ไอออนเรดิคัลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ในขณะที่สภาวะการทดลองมีออกซิเจนไม่เพียงพอ โฟตอนที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำ จะเข้ามามีบทบาทโดยการเข้ารับอิเล็กตรอนแทน เกิดเป็นไฮโดรเจนเรดิคัล (hydrogen radical, H^\cdot) ไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารออกซิเดนต์หลักในปฏิกิริยาโฟโตแคตตาไล

ซิส เพราะไฮดรอกซิลเรดิคัลเป็นสารที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่รบกวนจาก F^- แต่สูงกว่า Cl^- และสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้ทุกชนิด สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนต่าง ๆ สามารถแสดงได้ดังนี้

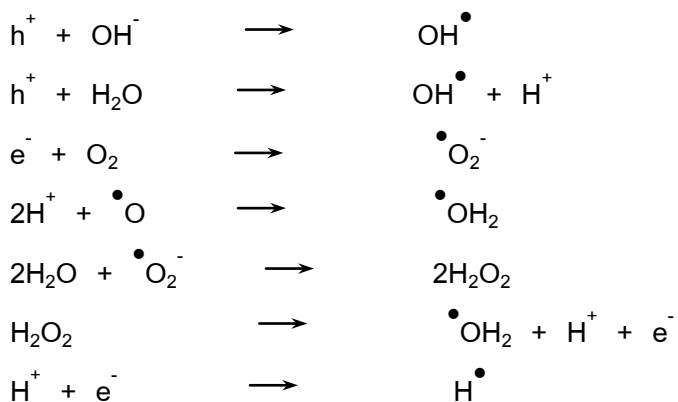
การบำบัดสารอินทรีย์



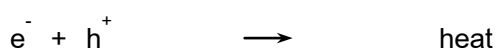
การกระตุ้น



การเกิดเรดิคัล



การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนและโฮล (electron-hole recombination)



h^+ คือ โฮลที่แถบวาเลนซ์ (valence band hole)

e^- คือ อิเล็กตรอน (electron)

OH^\bullet คือ ไฮดรอกซิลเรดิคัล (hydroxyl radical)

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

$\bullet OH_2$ คือ เปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคัล (perhydroxyl radical)

H^\bullet คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล (hydrogen radical)

เนื่องจากไฮดรอกซิลเรดิคอลและ h^+ ที่ผิวของตัวเร่งมีประจุเป็นบวก การออกซิไดซ์ของ h^+ กับไฮดรอกไซด์ไอออนได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล ขณะเดียวกัน h^+ เกิดจากการออกซิไดซ์กับสารอินทรีย์ด้วย ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเกิดขึ้นได้ 2 ทาง คือ

- 1) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ h^+ กับไฮดรอกไซด์ไอออนหรือน้ำ ได้ไฮดรอกซิลเรดิคอล และปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนกับออกซิเจนหรือไฮโดรเจนไอออนได้ซูเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอลเปอร์ไฮดรอกซิลเรดิคอล หรือ ไฮโดรเจนเรดิคอล
- 2) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของสารอินทรีย์ที่ดูดติดบนผิวตัวเร่งกับ h^+ ซึ่งความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีมากกว่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวตัวเร่ง

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

1. ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)
2. พอลิ(เอทิลีนออกไซด์)-พอลิ(พรอพิลีนออกไซด์)-พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) $((\text{PEO})_{128}-(\text{PPO})_{54}-(\text{PEO})_{128}$ copolymer, Fluka)
3. แลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรต ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fluka)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH , Sigma-Aldrich)
5. เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Fluka)
6. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 , Riedel-deHaen)
7. Methylene blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Unilab)
9. Rhodamine B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, Sigma-Aldrich)
10. Reactive orange 16 ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$, Sigma-Aldrich)
11. กรดไนตริก (65% HNO_3 , RCI Labscan)
12. เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, RCI Labscan)

3.2 อุปกรณ์

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

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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈) copolymer

1. ละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต 0.01 โมล (2.1950 กรัม) ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เติม (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ copolymer ปริมาณ 0.3, 0.5 และ 0.7 มิลลิโมล (4.32, 7.2 และ 10.08 กรัม) ในสารละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตแต่ละขวด และคนจนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ เฮกซะเมทิลีนเตตระมิน หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณ 0.1 โมล ที่ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ในสารละลายข้างต้น หลังจากนั้นจึงคนสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
4. ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง กรอง และล้างด้วยเอทานอล และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
5. วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ

3.4.2 อิทธิพลของปริมาณแลนทานัม

1. ละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรตปริมาณ 2.173, 2.129, 2.085, 2.041 หรือ 1.975 กรัม ในน้ำกลั่นจำนวน 100 มิลลิลิตร ละคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
2. เติมแลนทานัมคลอไรด์เฮปตะไฮเดรตปริมาณ 0.024, 0.073, 0.123, 0.172 หรือ 0.245 ในสารละลายละลายซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (เพื่อเตรียมสารในระบบ Zn_{1-x}La_xO เมื่อ x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.10) และคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เติม (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ copolymer ปริมาณ 0.7 มิลลิโมล (10.08 กรัม) ในสารละลายแต่ละขวด และคนจนสารละลายอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
4. หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ เฮกซะเมทิลีนเตตระมิน หรือ โซเดียมคาร์บอเนต ปริมาณ 0.1 โมล (แล้วแต่กรณี) ที่ละลายในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร ใน

สารละลายข้างต้นหลังจากนั้นจึงคนสารละลายที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

5. ล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง กรอง และล้างด้วยเอทานอล และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
6. วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ

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

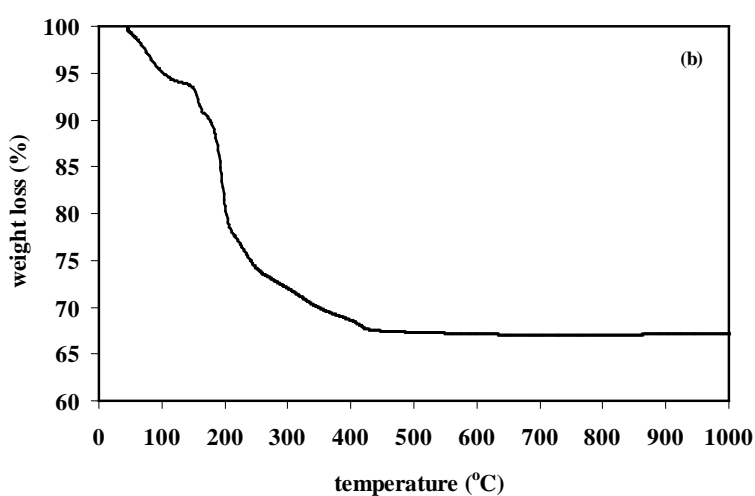
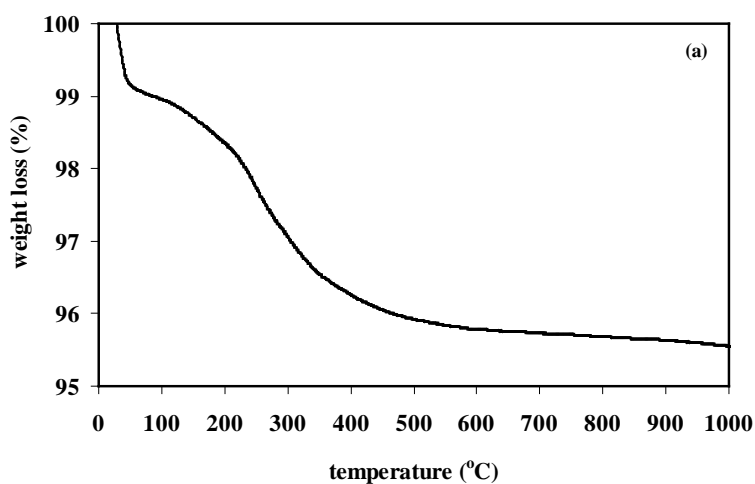
1. เตรียมสารละลายสีย้อมเข้มข้น 1×10^{-3} โมลาร์
2. เจือจางสารละลายสีย้อมให้มีความเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์
3. ชั่งสารตัวอย่างจำนวน 150 มิลลิกรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายสีย้อมเข้มข้น 1×10^{-5} โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร และคนสารละลายในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที
4. หลังจากหยุดคนสารแขวนลอยเป็นเวลา 2 นาที จึงดูดสารละลายส่วนบนปริมาตร 3 มิลลิลิตร นำไปหมუნเหวี่ยง และเก็บสารละลายใส ไว้ทดสอบการดูดกลืนแสง
5. ฉายแสงยูวีเป็นเวลา 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที ตามลำดับ โดยหลังจากฉายแสงในแต่ละช่วงเวลาให้ทำตามข้อ 4
6. ทดสอบการดูดกลืนแสงของสารละลายสีย้อม

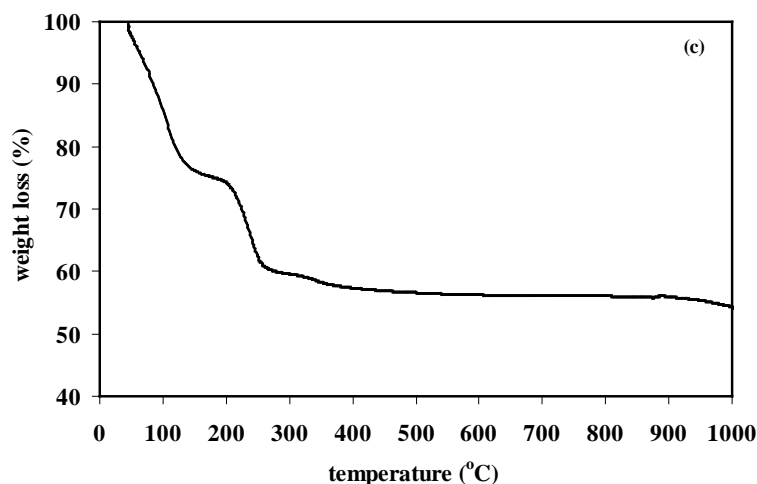
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (thermal behavior)

เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการใช้ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น นำเป็นตัวทำละลายและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, HMTA) และ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เป็นตัวตกตะกอน ในสภาวะที่มีการใช้ $(\text{PEO})_{128}$ -(PPO) $_{54}$ -(PEO) $_{128}$ เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือสารแคปหรือสารเพิ่มความเสถียร มาศึกษาการสูญเสียน้ำหนักด้วยเทคนิค TGA ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยให้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาสารตัวอย่างให้บริสุทธิ์ ได้ผลการศึกษาดังแสดงในรูปที่ 4.1





รูปที่ 4.1 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่างที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na_2CO_3

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH ในรูปที่ 4.1 (a) พบว่าสารตัวอย่างจะมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง คือ สารตัวอย่างจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักประมาณ 0.6 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 100-210 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสูญเสียน้ำผลึก และการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 2.9 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สาม 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 ส่งผลให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักเพียงเล็กน้อยของช่วงที่สามในกราฟการวิเคราะห์ทางความร้อน [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนด้วยสารละลาย HMTA ในรูปที่ 4.1 (b) พบว่าสารตัวอย่างจะมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วงเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH คือ สารตัวอย่างจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักประมาณ 3.5 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 147-180 องศาเซลเซียส เนื่องจากการสูญเสียน้ำผลึก และการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 13.9 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงที่สาม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิระหว่าง 185-500 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยการตกตะกอนด้วยสารละลาย Na_2CO_3 ในรูปที่ 4.1 (c) พบว่าสารตัวอย่างสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วงเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA คือ สารตัวอย่างสูญเสียน้ำหนักประมาณ 24.6 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของความชื้นที่ดูดซับบนผิวของสารตัวอย่างซึ่งมีลักษณะเป็นเซ-

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

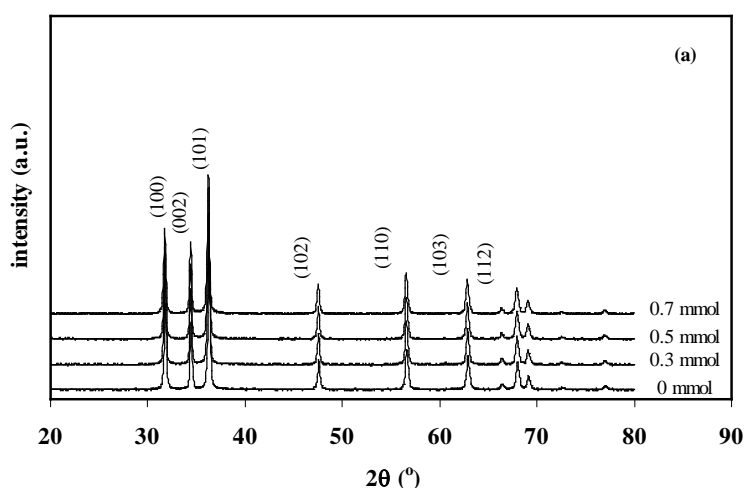
จากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 พบว่า สารอินทรีย์และสารตกค้างอื่นๆ จะสลายตัวหมดที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นการเผาแคลไซน์จึงเลือกเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยจะทำการเผาในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

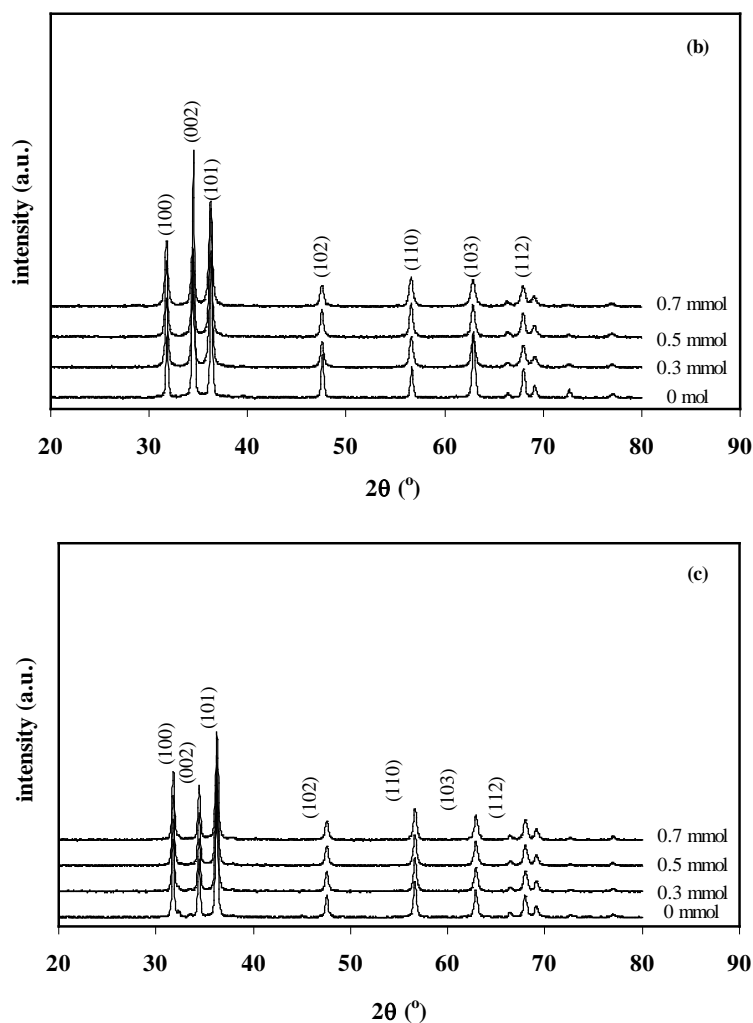
4.2 สมบัติทางโครงสร้าง (structural properties)

4.2.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร

โครงสร้างและสัณฐานของอนุภาค เช่น โครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ขนาดอนุภาค รูปร่างอนุภาค และการกระจายตัวของอนุภาค ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุโดยตรง ดังนั้นการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของตัวอย่างจึงมีความสำคัญ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวตกตะกอน คือ สารละลาย NaOH, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ หรือ HMTA และ Na_2CO_3 ต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานของอนุภาค ZnO ในสภาวะที่ปราศจากและมีการเติมสาร $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ และใช้ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งของสังกะสี

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 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 และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na_2CO_3

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกันภายหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ตามมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ a และ c เท่ากับ 3.2498 และ 5.2066 อังสตรอม ตามลำดับ โดยไม่มีฟิสิกของสารเจือปนหรือสารที่เป็นเฟสที่สอง เช่น $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ปน แสดงว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากการศึกษาทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลหรือแบบเวิร์ทไซด์ และสารตัวอย่างทั้งหมดมีความเข้มของฟิสิกการเลี้ยวเบนที่สูงแสดงว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกสูง [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อนำข้อมูลต่างๆ 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)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีตกกระทบ (0.15406 นาโนเมตร)
 β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (เรเดียน)
 θ คือ มุมของแบรกก์ (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
 hkl คือ ดัชนีมิลเลอร์
 a คือ ค่าคงที่แลตทิซตามแนวแกน a
 c คือ ค่าคงที่แลตทิซตามแนวแกน c

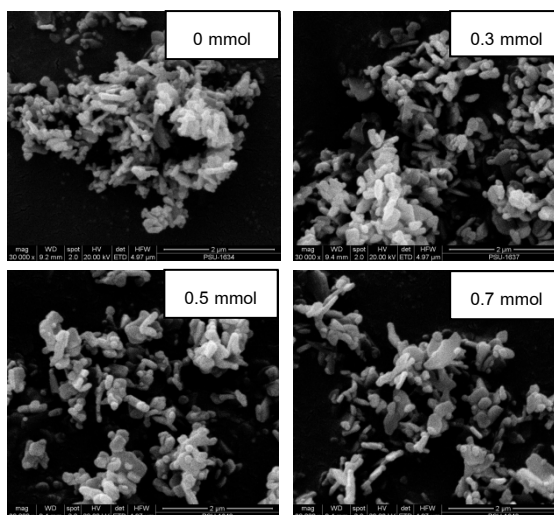
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซที่เตรียมจากตัวตกตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ตัวตกตะกอน	F108 (mmol)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ		
			a (nm)	c (nm)	c/a
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

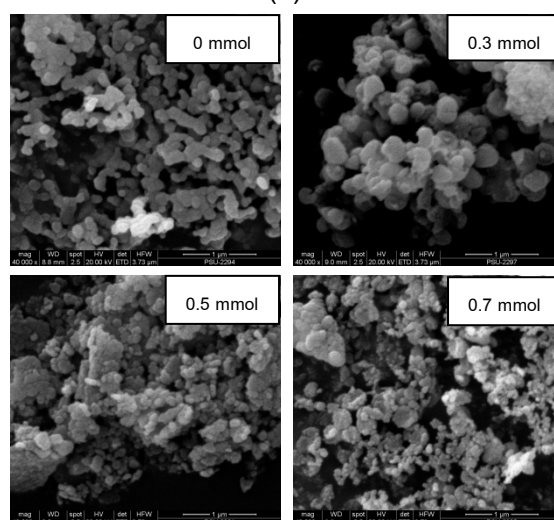
เนื่องจาก $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เป็นแอมฟิฟิลิกพอลิเมอร์ (amphiphilic polymer) ที่สามารถประกอบตัวเองและเกิดเป็นไมเซลล์ได้ในน้ำเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ มีค่าสูงกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration) ดังนั้น $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ จึงสามารถใช้เป็นเทมเพลตสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโน ZnO ได้ จากผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าขนาดผลึกเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้น ในทุกตัวตกตะกอนที่เลือกใช้ เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสของไมเซลล์จะเร็วขึ้น ทำให้เกิดไมเซลล์ขนาดเล็กๆ จำนวนมาก ดังนั้นอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นภายในไมเซลล์จึงมีขนาดเล็กเมื่อใช้ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ความเข้มข้นสูง [Suwanboon S. et al (2012)]

เมื่อพิจารณาค่าคงที่แลตทิซของสารตัวอย่างพบว่า อัตราส่วนค่าคงที่แลตทิซ c/a มีค่าประมาณ 1.602 ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้จาก ZnO มาตรฐาน ค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้นหรือแลตทิซมีการยืดตัวในกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA เป็นตัวตกตะกอน แต่ค่าคงที่แลตทิซ a และ c มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้นหรือแลตทิซมีการหดเมื่อใช้สารละลาย Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

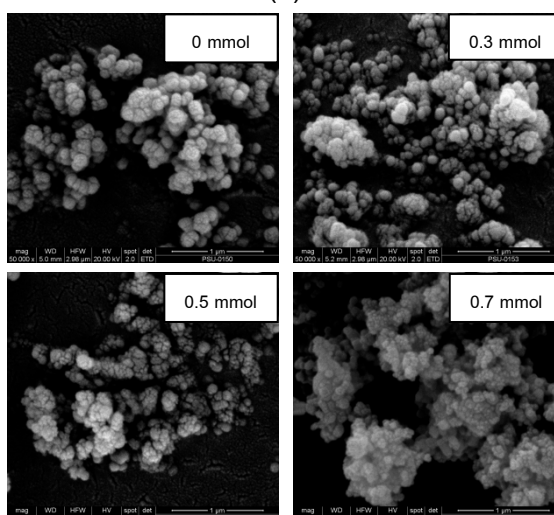
เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคูณสร้างด้วยเครื่อง XRD มาศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.3



(a)



(b)



(c)

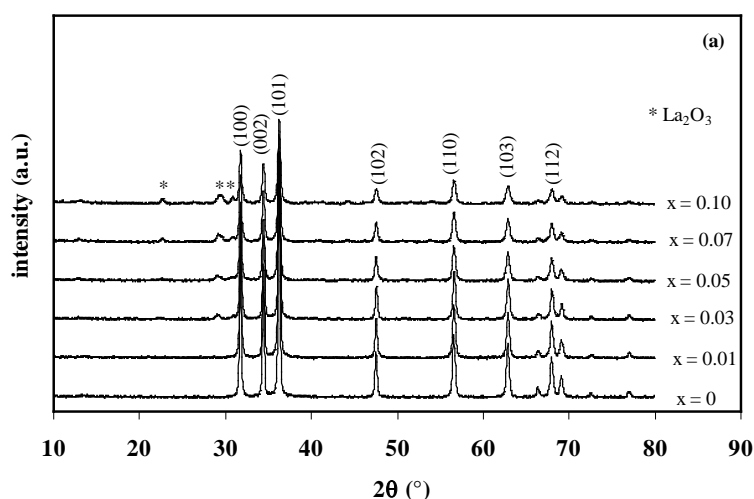
รูปที่ 4.3 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เตรียมจากจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}$ - $(\text{PPO})_{54}$ - $(\text{PEO})_{128}$ ต่างๆ และตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na_2CO_3

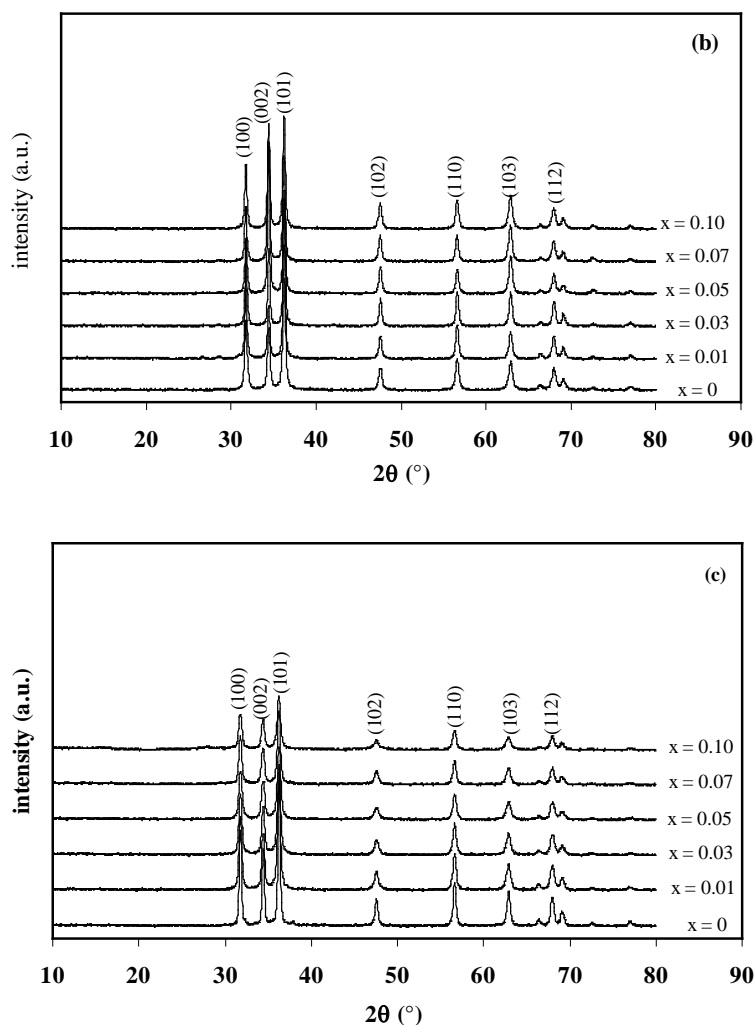
เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานของอนุภาค ZnO ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่า อนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH (รูปที่ 4.3 (a)) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ เป็นลักษณะคล้ายแผ่น (platelet) เมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้น ส่วนอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย HMTA (รูปที่ 4.3 (b)) มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากลักษณะเป็นแท่งสั้นๆ เป็นทรงกลม เมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้น และอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย Na_2CO_3 (รูปที่ 4.3 (c)) มีรูปร่างเป็นทรงกลมทั้งหมด การมีรูปร่างที่แตกต่างกันเป็นผลจากการใช้ตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาขนาดอนุภาค ZnO ที่เตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน พบว่า 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 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของแลนทานัมที่ความเข้มข้น 1, 3, 5, 7 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ 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 มิลลิโมล และใช้สารละลาย NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาทดสอบด้วยเครื่อง XRD ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.4





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

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมปริมาณต่างๆ ซึ่งเตรียมด้วยตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในอากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า สารตัวอย่างที่เตรียมจากทุกๆ เจือปนไฮแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO ตามฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 แสดงว่าสารตัวอย่างที่เจือด้วยแลนทานัมมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลหรือแบบเวิร์ทไซด์ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอนนั้นเมื่อปริมาณแลนทานัมมีค่ามากกว่า 5 โมลเปอร์เซ็นต์ จะเกิดเฟสที่สองขึ้น ซึ่งเป็นเฟสของแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) และเฟสที่สองจะปรากฏชัดเจขึ้นเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย HMTA และ Na_2CO_3 ไม่แสดงเฟสที่สองภายใต้ข้อจำกัดของเครื่อง XRD ที่ใช้ทดสอบ

เมื่อนำข้อมูลที่ได้อจากการวิเคราะห์ด้วย XRD มาคำนวณขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซโดยอาศัยความสัมพันธ์ที่ (4.1) และ (4.2) ได้ผลการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมที่เตรียมจากตัวตกตะกอนต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ปริมาณ 0.7 มิลลิโมล

ตัวตกตะกอน	ปริมาณ La (x)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ		
			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 ของโครงสร้างเฮกซะโกนอล นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าคงที่แลตทิซ a และ c พบว่า ค่าคงที่แลตทิซของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมีค่าน้อยกว่าค่าคงที่แลตทิซของ ZnO บริสุทธิ์ แสดงว่าไอออน La^{3+} ไม่สามารถแทนที่ตำแหน่งของไอออน Zn^{2+} ในโครงสร้างได้ แต่ไอออน La^{3+} จะแทรกอยู่ภายในแลตทิซหรืออาจจะอยู่ในรูปของเฟสที่สอง เช่น La_2O_3 เนื่องจาก La^{3+} (116 พิโคเมตร) มีรัศมีไอออนที่โตกว่ารัศมีไอออนของ Zn^{2+} (74 พิโคเมตร) มาก [Suwanboon S. et al. (2013)]

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกที่คำนวณได้ในตารางที่ 4.2 พบว่า ขนาดผลึกของ ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย NaOH มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.07 หลังจากนั้นเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกจะโตขึ้น ส่วน ZnO ที่

เตรียมจากสารละลาย HMTA มีขนาดผลึกโตขึ้นเมื่อเจือด้วยแลนทานัมแต่ปริมาณแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกมากนัก และ ZnO ที่เตรียมจากสารละลาย Na_2CO_3 มีขนาดผลึกที่เล็กลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 5 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.05 หลังจากนั้นเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นอีกขนาดผลึกจะโตขึ้น ซึ่งการลดลงหรือการโตขึ้นของผลึก ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมสามารถอธิบายได้ด้วยอิทธิพลของการฝังตัว (Zener pinning effect) ของไอออนแลนทานัมหรือเฟสที่สองที่เกิดขึ้นและทำหน้าที่เป็นสิ่งที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของขอบเกรน กล่าวคือ สิ่งกีดขวางจะทำให้เกิดแรงหน่วง (retarding force) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ [สุเมธา สุวรรณบุรณ์ (2555)]

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

เมื่อ F_r คือ แรงหน่วง f_r คือ จำนวนสิ่งกีดขวางต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร γ_b คือ พลังงานที่ขอบเกรน และ r_p คือ รัศมีของสิ่งกีดขวาง

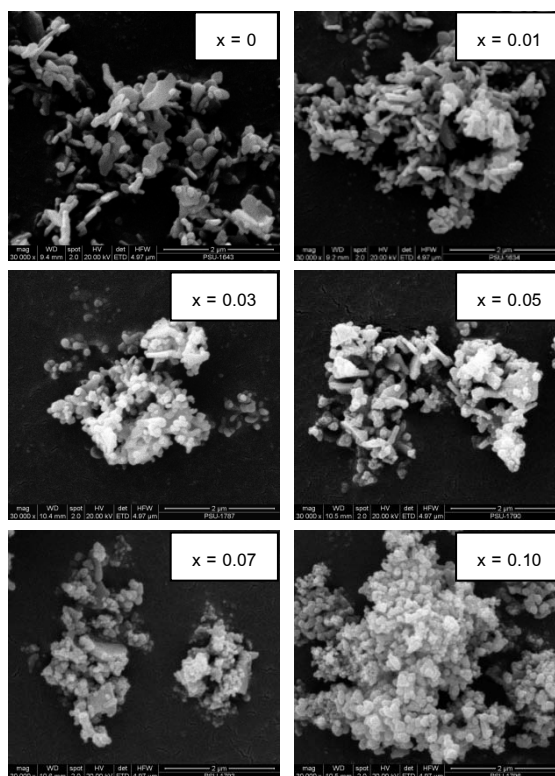
โดยทั่วไปอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะโตขึ้นเพื่อลดพลังงานที่ผิวโดยมีแรงผลักดัน (driving force) ที่ทำให้เกิดการโตของอนุภาคเท่ากับ

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

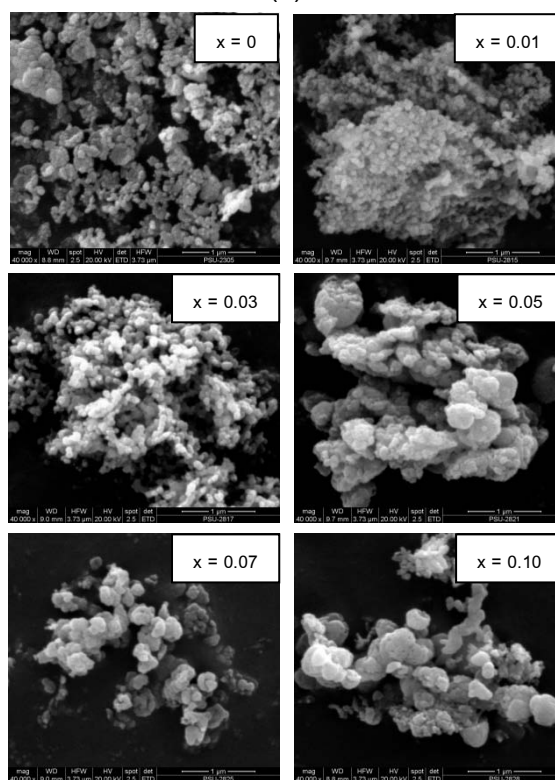
เมื่อ F_d คือ แรงผลักดัน α คือ ค่าคงที่ γ_b คือ พลังงานที่ขอบเกรน และ r คือ รัศมีของเกรน

ในระบบใดๆ ก็ตามถ้าแรงหน่วงมีค่ามากกว่าแรงผลักดัน ขนาดผลึกจะเล็กลง อย่างไรก็ตาม ถ้าไอออนของแลนทานัมหรือเฟสที่สองเกิดการรวมตัวกันมากเกินไปทำให้รัศมีของสิ่งกีดขวาง (r_p) มีค่ามากกว่าค่าวิกฤต ทำให้อัตราส่วนระหว่าง f_r/r_p ลดลง หรือประสิทธิภาพในการฝังตัวลดลง ดังนั้นแรงหน่วงที่เกิดขึ้นจะลดลง และหากแรงหน่วงมีค่าน้อยกว่าแรงผลักดัน ผลึกจะโตขึ้นอีกครั้ง

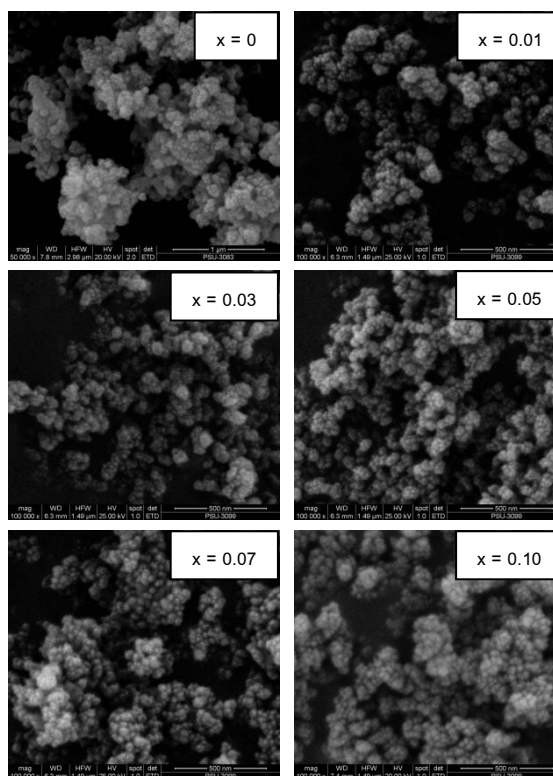
เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาคูณโครงสร้างด้วยเครื่อง XRD มาศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยเครื่อง SEM ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.5



(a)



(b)



(c)

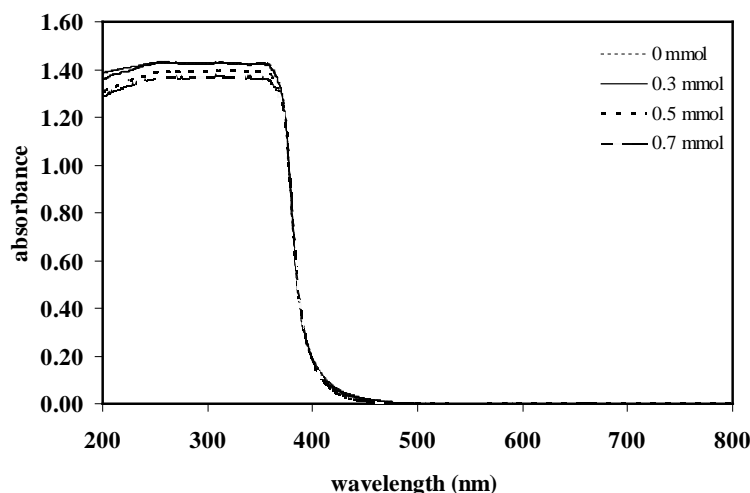
รูปที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมปริมาณต่าง ๆ ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na_2CO_3

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.5 พบว่า ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลาย NaOH มีลักษณะรูปร่างเป็นแท่งสั้นๆ และทรงกลมผสมกัน การกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ซึ่งการมีรูปร่างที่แตกต่างกันนี้อาจจะเกิดจากอิทธิพลของเฟสที่สองที่เกิดขึ้น ส่วนอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลาย HMTA มีลักษณะเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณแลนทานัมสูงขึ้น และอนุภาคจะโตขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณแลนทานัมสูงขึ้นซึ่งอาจจะเป็นผลจากกลไก Ostwald ripening และอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมซึ่งเตรียมจากสารละลาย Na_2CO_3 มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาผ่านกระบวนการโซล-เจล ทำให้อนุภาคโตขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งแตกต่างจากกรณีที่ใช้สารละลาย NaOH และ HMTA ที่เกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว

4.3 สมบัติทางแสง (optical properties)

4.3.1 ผลของสารเพิ่มความเสถียร

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



รูปที่ 4.6 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของอนุภาค ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จากระบบที่มีการใช้ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีพฤติกรรมการส่องผ่านสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO สามารถคำนวณขนาดช่องว่างพลังงานโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับช่องว่างพลังงาน 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 ค่าคงที่ของพลังค์ c คือ ความเร็วแสง และ λ คือ ความยาวคลื่น) A คือ ค่าคงที่ E_g คือ ช่องว่างพลังงาน และ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

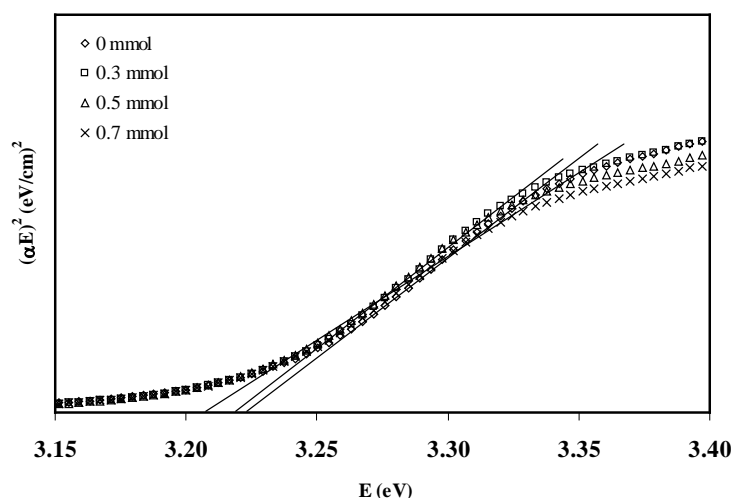
$$\alpha = A/d \quad (4.6)$$

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

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

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นที่วัดการดูดกลืนแสงในหน่วยนาโนเมตร

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



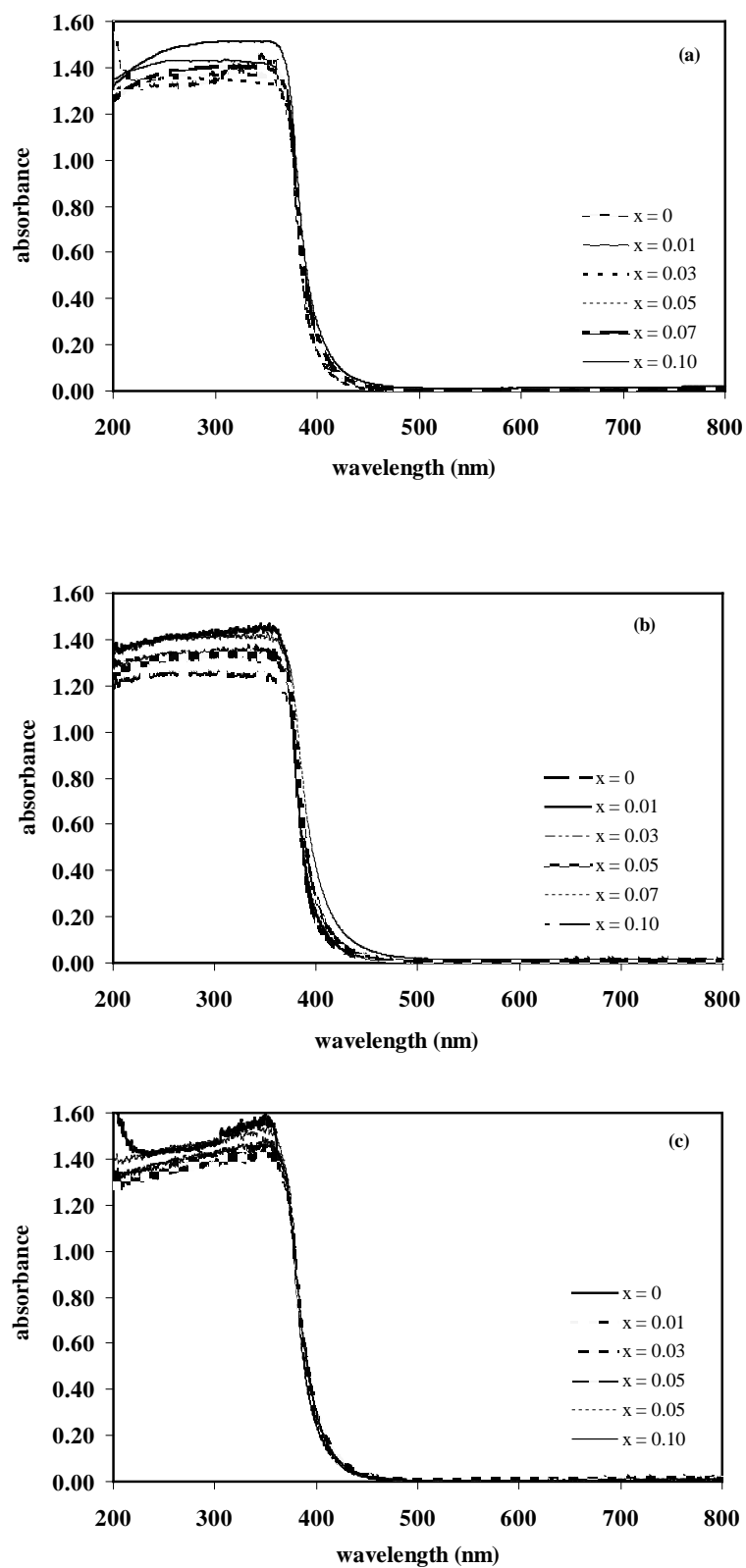
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของตัวอย่าง ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH จากระบบที่มีการใช้ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.7 สามารถหาขนาดช่องว่างพลังงานได้โดยการลากเส้นตรงผ่านช่วงความชันตัดแกน x จากผลการวิเคราะห์ พบว่าสารตัวอย่างหรือ ZnO มีค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.228, 3.224, 3.220 และ 3.216 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อใช้ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0, 0.3, 0.5 และ 0.7 มิลลิโมล ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าขนาดช่องว่างพลังงานแคบลงเมื่อความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เพิ่มขึ้น หรือเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการปรากฏของตำหนิในโครงสร้าง ZnO เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง [Suwanboon S. et al (2012)]

เนื่องจากสารตัวอย่างมีช่องว่างพลังงานแคบและปริมาณตำหนิ เช่น ช่องว่างออกซิเจนสูง ส่งผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินไปด้วยแสง ดังนั้นในกรณีอื่นๆ จะตกตะกอนด้วยสารละลาย Na_2CO_3 และ HMTA จากระบบที่มีการเจือปนทาน้ำมะนาวที่ความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ ที่ 0.7 มิลลิโมล เท่านั้น

4.3.2 ผลของปริมาณสารเจือ

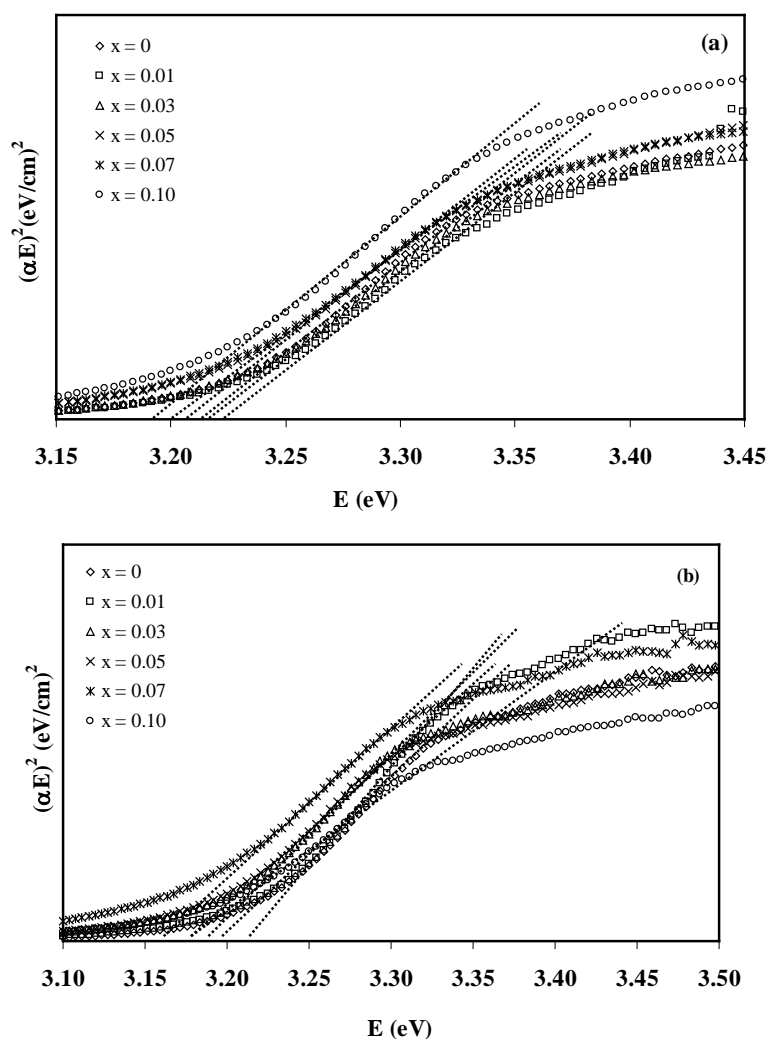
เมื่อนำสารตัวอย่างที่เตรียมจากการตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 จากระบบที่มีความเข้มข้นของ $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ เท่ากับ 0.7 มิลลิโมล และความเข้มข้นของเลนทาน้ำแตกต่างกันมาศึกษาการดูดกลืนแสง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8

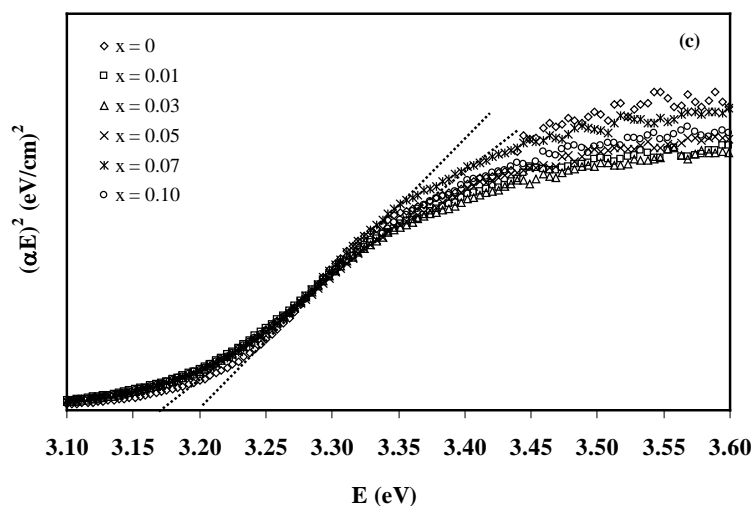


รูปที่ 4.8 พฤติกรรมการดูดกลืนแสงของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ซึ่งเตรียมจากตัวตกตะกอนที่แตกต่างกัน (a) NaOH, (b) HMTA และ (c) Na_2CO_3

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีพฤติกรรมการส่องผ่านสูงในช่วงวิสิเบิล โดยสารตัวอย่างทั้งหมดแสดงขอบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร และขอบการดูดกลืนมีแนวโน้มเลื่อนไปด้านความยาวคลื่นสูงหรือเลื่อนไปด้านพลังงานต่ำ เมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น

จากข้อมูลการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม สามารถคำนวณขนาดช่องว่างพลังงานได้ดังแสดงในรูปที่ 4.9





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

จากรูปที่ 4.9 ช่องว่างพลังงานของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานของสารในระบบ $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลายที่แตกต่างกัน

ตัวตกตะกอน	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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลายที่แตกต่างกัน (ต่อ)

ตัวตกตะกอน	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

เมื่อใช้สารละลาย NaOH เป็นตัวตกตะกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะกว้างขึ้นเมื่อเจือด้วยแลนทานัมไม่เกิน 3 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ $x < 0.03$ เนื่องจากขนาดผลึกที่เล็กลง แต่เมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมมากกว่า 5 โมลเปอร์เซ็นต์ หรือ $x > 0.05$ ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มแคบลง ถึงแม้ว่าขนาดผลึกจะเล็กลงก็ตาม ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดเฟสที่สองหรือการมีปริมาณตำหนิเพิ่มขึ้น

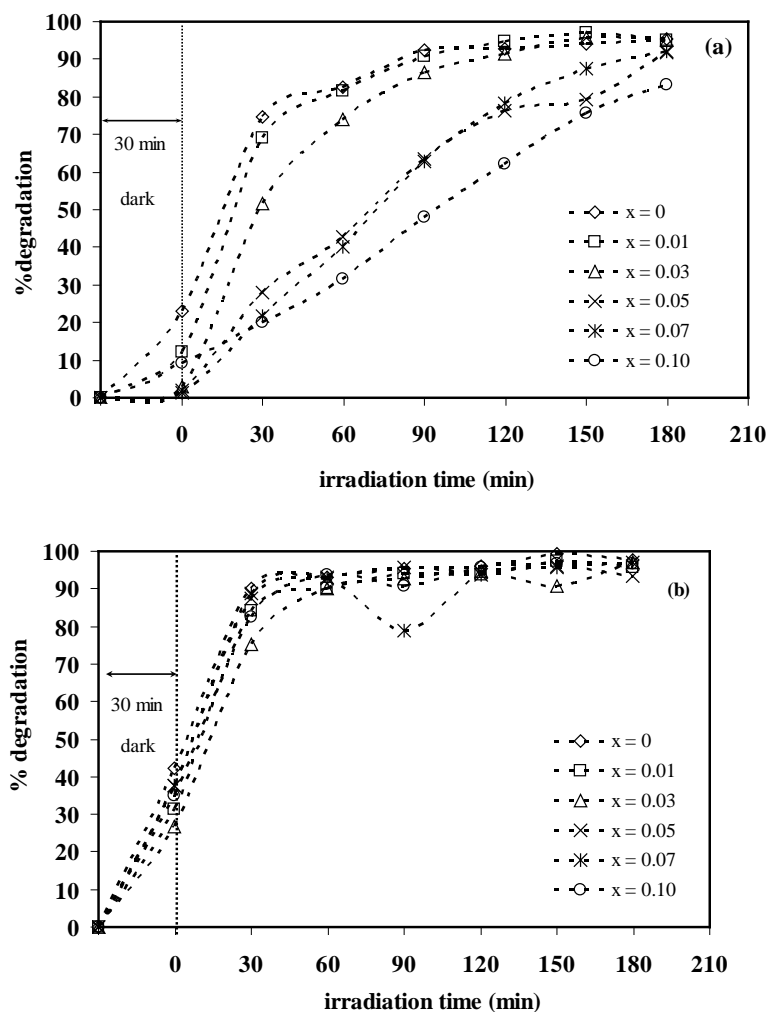
เมื่อใช้สารละลาย HMTA เป็นตัวตกตะกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะแคบลงเมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากขนาดผลึกที่ขึ้นและปริมาณตำหนิเพิ่มขึ้น

เมื่อใช้สารละลาย Na_2CO_3 เป็นตัวตกตะกอน พบว่าขนาดช่องว่างพลังงานจะแคบลงเมื่อเทียบกับสาร ZnO บริสุทธิ์ ถึงแม้ว่าขนาดผลึกจะเล็กลงก็ตาม ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดเฟสที่สองหรือการมีปริมาณตำหนิเพิ่มขึ้น [Suwanboon S. et al. (2013)]

4.4 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic properties)

ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางแสง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของลักษณะทางสัณฐานและขนาดช่องว่างพลังงานต่อประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมภายใต้เงื่อนไขที่มีการฉายแสงยูวี

เมื่อนำตัวอย่าง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH และ Na_2CO_3 (ตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วย HMTA มีปริมาณน้อยมาก จึงไม่ทำการศึกษา) มาทดสอบการสลายสีย้อมได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.10



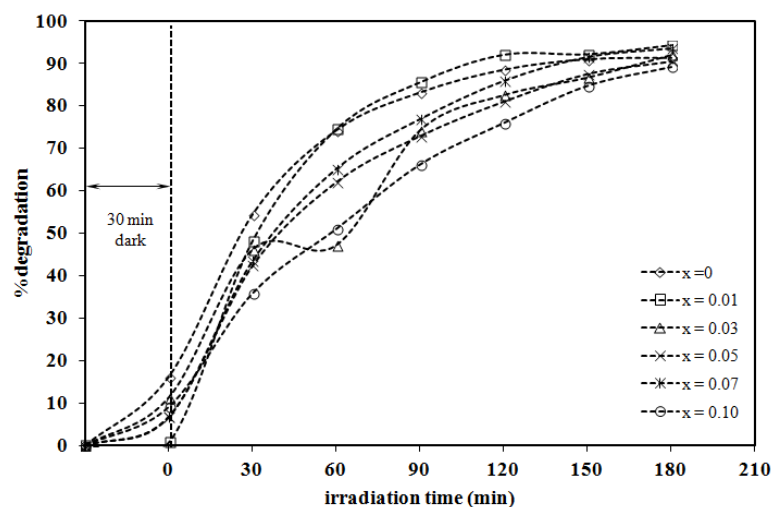
รูปที่ 4.10 ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อม Methylene blue ของ $Zn_{1-x}La_xO$ เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย (a) NaOH และ (b) Na_2CO_3

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการสลายสีย้อม พบว่าเมื่อเวลาฉายแสงเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมก็จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกของพันธะไพ (breaking of conjugated π -system) ของโมเลกุล Methylene blue ทำให้หมู่ auxochromic เกิดการสลายตัว [Suwanboon S. et al. (2013)]

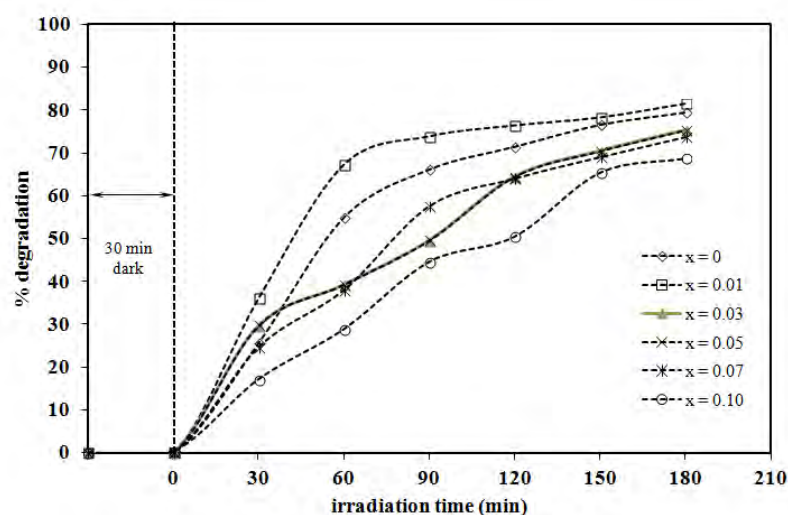
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม พบว่า ประสิทธิภาพของการสลายสีย้อมลดลง เมื่อความเข้มข้นของแลนทานัมเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการลดลงของช่องว่างออกซิเจนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอิเล็กตรอนระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการสลายสีย้อมลดลง [Suwanboon S. et al. 2013]

สำหรับการศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อม 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 ซึ่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับการสลายสีย้อม Methylene blue แต่กรณีของสารตัวอย่าง ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม $x = 0.01$ นั้นที่สภาวะการทดสอบอาจจะทำให้บริเวณผิวเกิดเรดิคอลที่สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลสีได้มาก ส่งผลให้การสลายสีย้อมเกิดขึ้นได้ดี

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. สารตัวอย่าง ZnO ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 ต้องทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน
2. ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมมีโครงสร้างผลึกแบบเวอร์ทไซด์หรือเฮกซะโกนอล
3. ขนาดผลึก ZnO ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH, HMTA และ Na_2CO_3 เล็กลงเมื่อความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$) เพิ่มขึ้น ในขณะที่ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH เล็กลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 7 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย HMTA โตขึ้นเมื่อเจือด้วยแลนทานัม และขนาดผลึกของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย Na_2CO_3 มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 5 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยการลดลงหรือโตขึ้นของขนาดผลึกสามารถอธิบายด้วยอิทธิพลของ Zener pinning
4. อนุภาค ZnO มีรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น
5. ช่องว่างพลังงานของอนุภาค ZnO ลดลงเมื่อความเข้มข้นของ F108 ($\text{PEO}_{128}\text{-PPO}_{54}\text{-PEO}_{128}$) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณตำหนิภายในโครงสร้างของ ZnO
6. ขนาดช่องว่างพลังงานของ ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัม 1 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย NaOH มีขนาดกว้างที่สุดเท่ากับ 3.221 อิเล็กตรอนโวลต์
7. ประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมสูงขึ้นเมื่อฉายแสงเป็นเวลานานขึ้น และประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณสารเจือหรือแลนทานัมเพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาปัจจัยอื่นๆ ต่อการสลายสีย้อมเพิ่มเติม เช่น pH และปริมาณตัวเร่ง เป็นต้น
2. ศึกษาการสลายสีย้อมของอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยธาตุอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม และ อินเดียม เป็นต้น
3. ศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมอนุภาค ZnO ที่เจือด้วยแลนทานัมด้วยเทคนิคอื่นๆ เช่น ไฮโดรเทอร์มอล
4. ทดสอบสมบัติการยับยั้งแบคทีเรียของอนุภาค ZnO

เอกสารอ้างอิง

- ภูริวัฒน์ จิตติอาภรณ์. การสังเคราะห์และการใช้งานของนาโนซิงค์ออกไซด์ในทางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์สำหรับการศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. 2554
- สุเมธา สุวรรณบุรณ์. การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน. โรงพิมพ์ดีดิตอล 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)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, Nantakan M. Optical, photocatalytic and bactericidal properties of Zn_{1-x}La_xO and Zn_{1-x}Mg_xO 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/TiO₂ 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

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 $(\text{PEO})_{128}$ - $(\text{PPO})_{54}$ - $(\text{PEO})_{128}$ 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 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.

ภาคผนวก

Influence of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ triblock copolymer on ZnO morphological control and its optical properties

Sumetha Suwanboon^{a,d,*}, Pongsaton Amornpitoksuk^{b,d} and Nantakan Muensit^{c,d}

^aDepartment of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

^bDepartment of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

^cDepartment of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

^dCoE 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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈) triblock copolymer, through a precipitation and sol-gel method using Zn(CH₃COO)₂·2H₂O as the zinc source with NaOH or Na₂CO₃ as a precipitating agent, respectively. The change of particle shape was dependent on the use of NaOH or Na₂CO₃. The crystallite size diminished when the concentration of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ was increased. The energy gap varied in the range of 3.216–3.225 eV and 3.202–3.222 eV when NaOH and Na₂CO₃ 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 SnO₂ [1], TiO₂ [2], ZnO₂ [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)₁₃-(PPO)₃₀-PEO₁₃ (L64) and (PEO)₈₀-(PPO)₃₀-PEO₈₀ (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)₂₀-(PPO)₇₀-PEO₂₀ (P123). However, we have not seen any article to report the effect of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-PEO₁₂₈ (F108) on ZnO formation by precipitation and sol-gel methods. In this study, we have therefore reported the influence of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-PEO₁₂₈ (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)₁₂₈-(PPO)₅₄-PEO₁₂₈ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ triblock copolymer on the control of morphology, 2.1950 g (0.1 M) of zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ (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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -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 Haën) 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -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 Kminute⁻¹ 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⁻¹. The crystal structure of the powders was characterized by X-ray diffractometry (X'Pert MPD, Philips) with CuK_α 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ were still exhibited. This

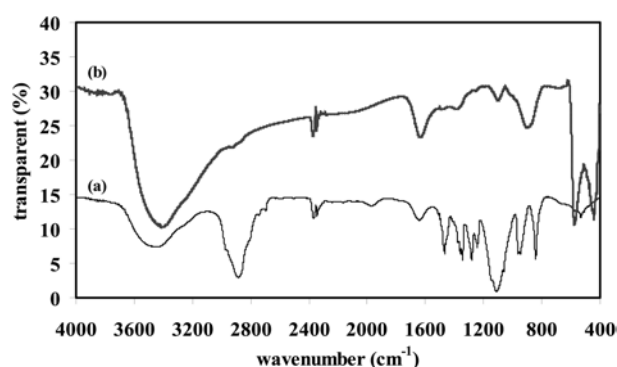


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ and (b) the as-prepared ZnO powders obtained from precipitation with NaOH solution.

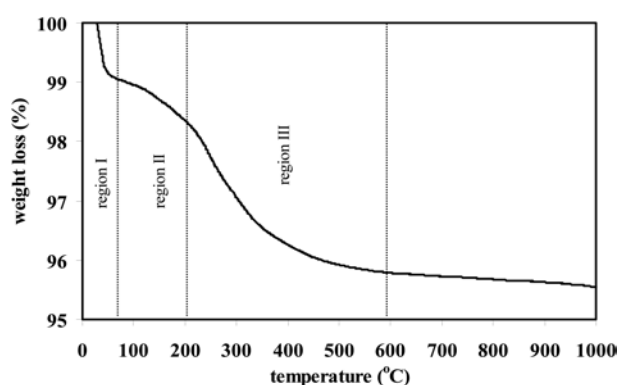


Fig. 2. TGA curve of the as-prepared ZnO powders obtained from precipitation with NaOH solution.

indicated that some $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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⁻¹ and 440 cm⁻¹ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ molecules. As the $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ molecules can dissolve in water, most $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ molecules were eliminated in the washing process and only a small amount of $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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

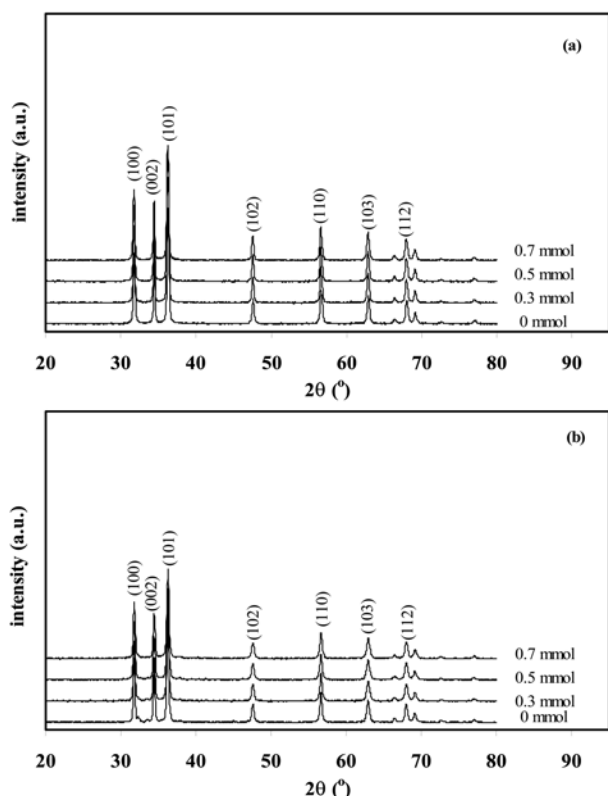


Fig. 3. XRD patterns of calcined ZnO powders synthesized with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b) Na₂CO₃ solution.

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 Na₂CO₃ 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, λ is the wavelength of CuK α radiation (0.15604 nm), β is the full-width at half-maximum, θ 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 Na₂CO₃ 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_0 (eV)	lattice constant (Å)		Strain ($\times 10^{-4}$)	
					a	c	ϵ_x	ϵ_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 ₂ CO 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

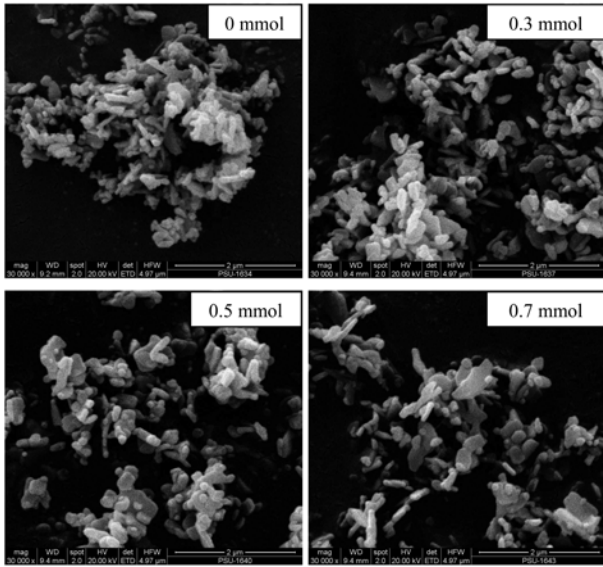


Fig. 4. SEM images of ZnO powders synthesized with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations by using the NaOH solution.

investigation, we observed that both crystallite size and particle size obtained by using aqueous Na₂CO₃ 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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈-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 Na₂CO₃ solution was added into (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈-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 ($a_0 = 3.2498$ Å and $c_0 = 5.2066$ Å) as the (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentration was increased,

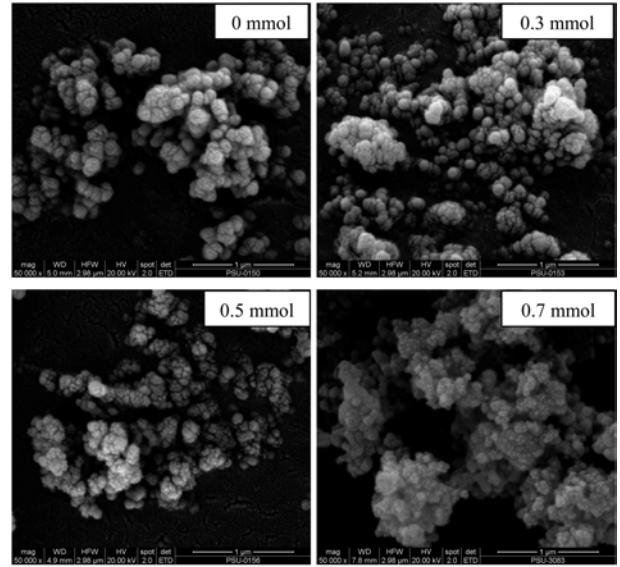


Fig. 5. SEM images of ZnO powders synthesized with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations by using the Na₂CO₃ solution.

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 ε_x and ε_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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ was increased, and vice versa, the tensile strain decreased as a function of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ when the Na₂CO₃ 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 (α) 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

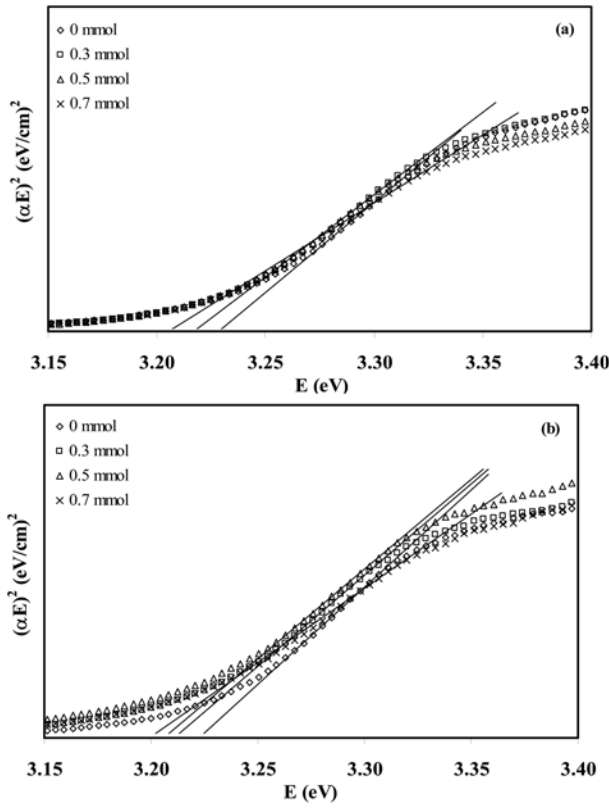


Fig. 6. Plots of $(\alpha E)^2$ vs. E for evaluating the E_g value of the ZnO powders synthesized with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b) Na₂CO₃ solution.

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 λ 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,

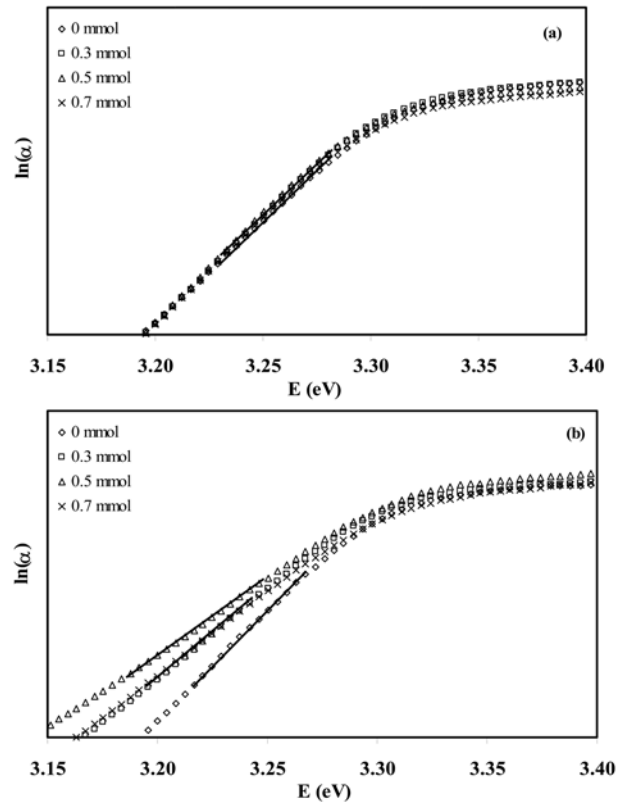


Fig. 7. Plots of $\ln(\alpha)$ vs. E for evaluating the E_0 value of ZnO powders synthesized with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations and precipitating agents (a) NaOH solution and (b) Na₂CO₃ solution.

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 Na₂CO₃ 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_2CO_3 was used. The crystallite size decreased as a function of the concentration of $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ because the nucleation rate of the micelles was accelerated at higher $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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_2CO_3 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ compound semiconductor



Sumetha Suwanboon^{a,*}, Pongsaton Amornpitoksuk^b, Phuwadol Bangrak^c,
Nantakan Muensit^{d,e}

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

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

^c School of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat, 80161, Thailand

^d Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112, Thailand

^e 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ 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 $\text{Zn}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{O}$ powder due to this sample having the smallest crystallite size. The $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ 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 (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_2O_3 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^{3+} 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^{3+} concentration had a remarkable effect on the degradation of rhodamine B. Suwanboon et al. [25] investigated the preparation of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x=0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, \text{ or } 0.20$) 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x=0\text{--}0.10$) 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_2O_3 (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_3N_4 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ compounds in the system where $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, \text{ or } 0.10$. The milled powders were characterized by X-ray diffraction (XRD; X'Pert MPD; Philips, Netherland) with CuK_α 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 $\mu\text{g/mL}$. 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 5×10^6 CFU/mL. Fifty microliters of each sample were placed in triplicate in a sterile 96-well microtiter plate. To each well, 10 μL 0.675% (w/v) resazurin solution was added as an indicator and 30 μL 3.3 strength Mueller Hinton Broth was added to each well. Finally, 10 μL bacterial suspension (5×10^6 CFU/mL) was applied to achieve a concentration of 5×10^5 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 $\text{Zn}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}$ solid solution during milling at 400 rpm. The $\text{Zn}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}$ 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_3N_4 balls collided, some precursor particles were trapped between the balls during the milling process and the

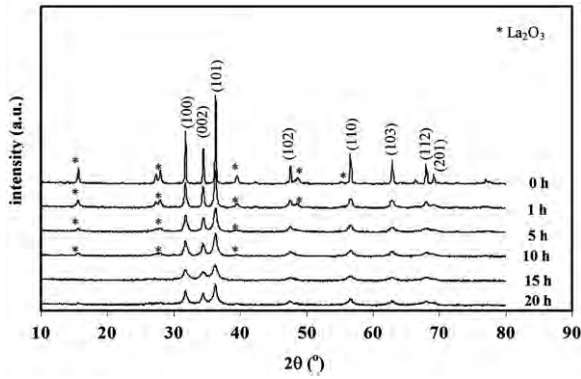


Fig. 1. XRD patterns of 10 mol% La-doped ZnO powder after different milling times.

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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ 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 β is the full-width at half-maximum of the diffraction peak, θ is the Bragg angle, λ is the wavelength of $\text{CuK}\alpha$ (0.15406 nm) radiation, D is a crystallite size, and η 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)	η (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 (100) and (002) 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 $\text{Zn}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}$ 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 ≥ 400 rpm

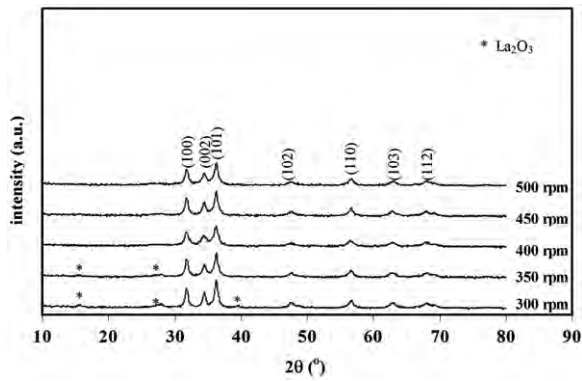


Fig. 2. XRD patterns of 10 mol% La-doped ZnO powder at various milling speeds after milling for 15 h.

Table 2

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

speed (rpm)	<i>D</i> (nm)	η (unitless)	lattice parameters		
			<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>c/a</i>
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 La₂O₃ 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 La³⁺ ion at the Zn site because of the bigger difference in the radii of the La³⁺ (*r*=0.106 nm) and Zn²⁺ (*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

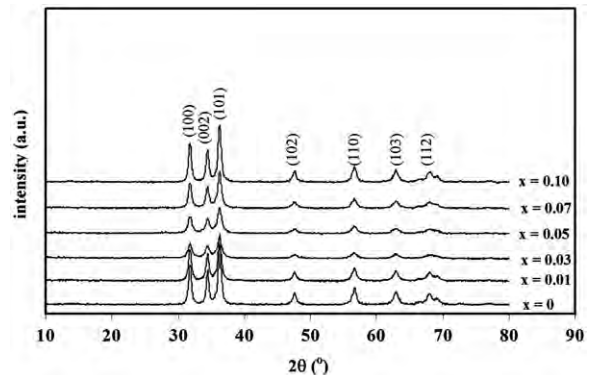


Fig. 3. XRD patterns of Zn_{1-x}La_xO powders.

Table 3

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

<i>x</i>	<i>D</i> (nm)	lattice parameters		<i>E_g</i> (eV)
		<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (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 La₂O₃ 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 La₂O₃ at $x < 0.5$ (data not shown). This means that no La₂O₃ secondary phase formed at $x < 0.05$. As $x = 0.07$, the La₂O₃ 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 La₂O₃, and this La₂O₃ phase might coarsen and become interstitial in the ZnO lattice, so the lattice parameter expanded again [32]. The occurrence of La₂O₃ can be confirmed by annealing the Zn_{1-x}La_xO ($x = 0.05, 0.07$, 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 La₂O₃ (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, γ_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, α is a constant, γ_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 La₂O₃ 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_{1-x}La_xO grow at $x > 0.03$. The crystallite sizes of Zn_{0.97}La_{0.03}O and Zn_{0.95}La_{0.05}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 La₂O₃ 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 (6.626×10^{-34} J.s), c is the speed of light (3×10^8 m/s) and λ is the wavelength.

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

where α is the absorption coefficient, A is the measured absorbance and d' 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_{0.97}La_{0.03}O powder; this is because of its small crystallite size, as also occurs in the Zn_{1-x}Ti_xO system [12]. For the Zn_{1-x}La_xO 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

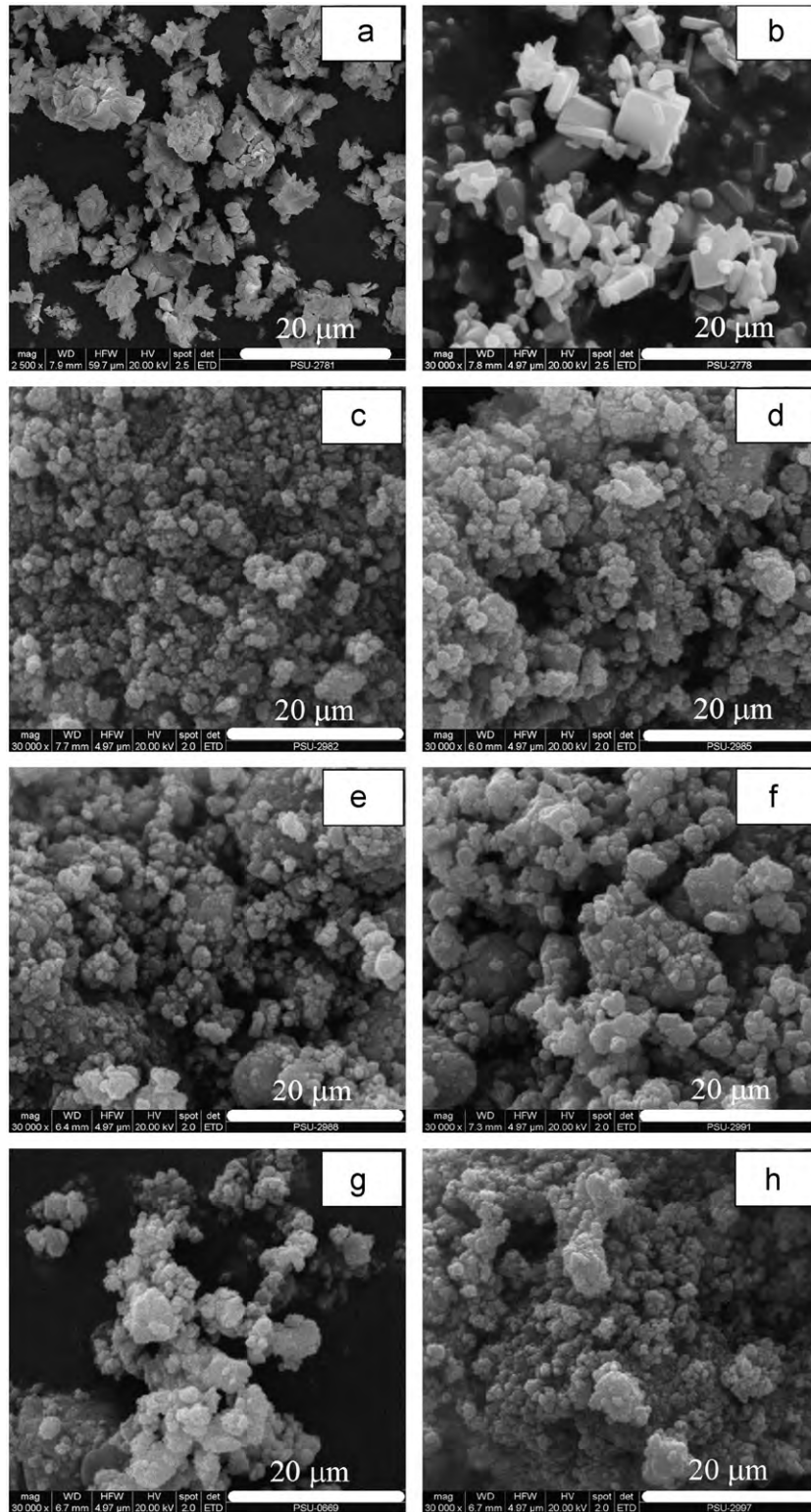


Fig. 4. SEM images of starting precursors where (a) La_2O_3 and (b) ZnO as well as milled $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ where (c) $x=0$, (d) $x=0.01$, (e) $x=0.03$, (f) $x=0.05$, (g) $x=0.07$, and (h) $x=0.10$.

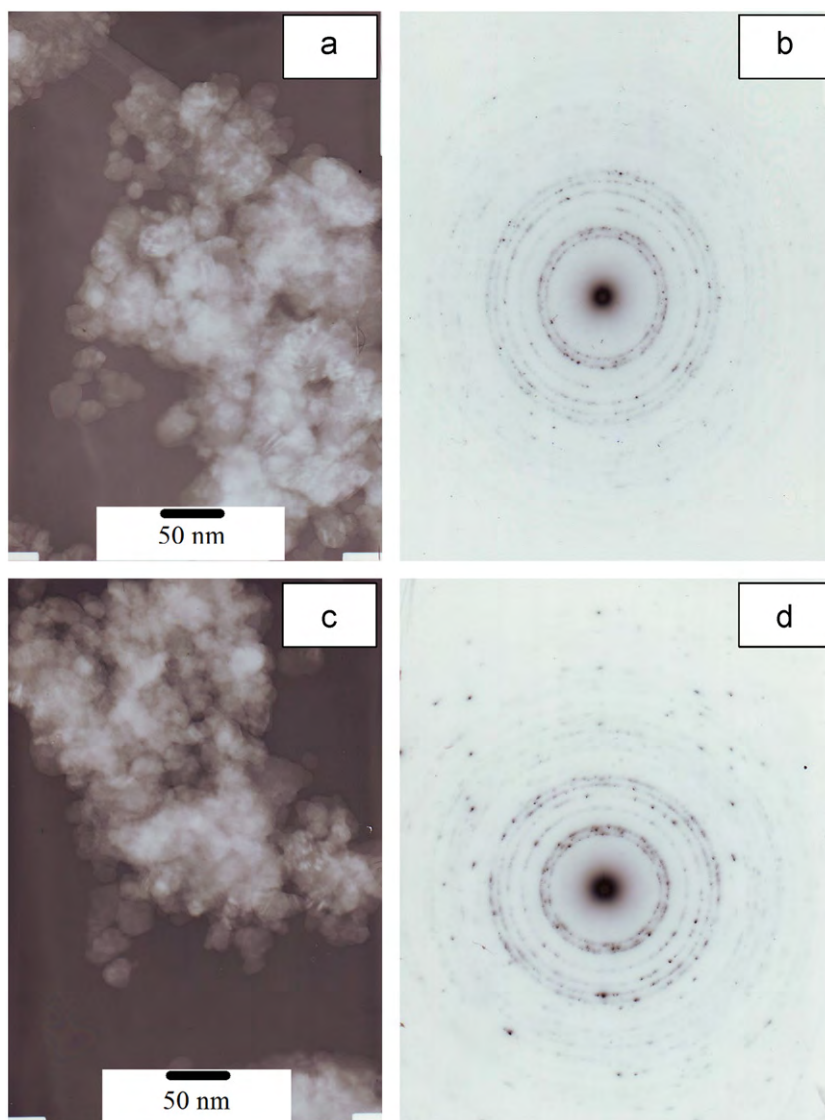


Fig. 5. TEM images and selected area electron diffraction patterns of milled $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ where (a) and (b) $x=0$ as well as (c) and (d) $x=0.10$.

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 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 ZnO powders such as the release of Zn^{2+} ions, penetration of ZnO nanoparticles into the cells, and production of reactive species from the surface of ZnO powders, but the actual mechanism is still not clearly understood. 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 Zn^{2+} ions or the penetration of ZnO nanoparticles was most probably negligible. The outer membrane wall of the bacteria being damaged by the reactive species, such as $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ and H_2O_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 $\bullet\text{O}_2^-$ radical could be produced from the surface of ZnO, which was confirmed by electron spin resonance (ESR). Thus, the $\bullet\text{O}_2^-$ 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 La_2O_3 , (as described in Section

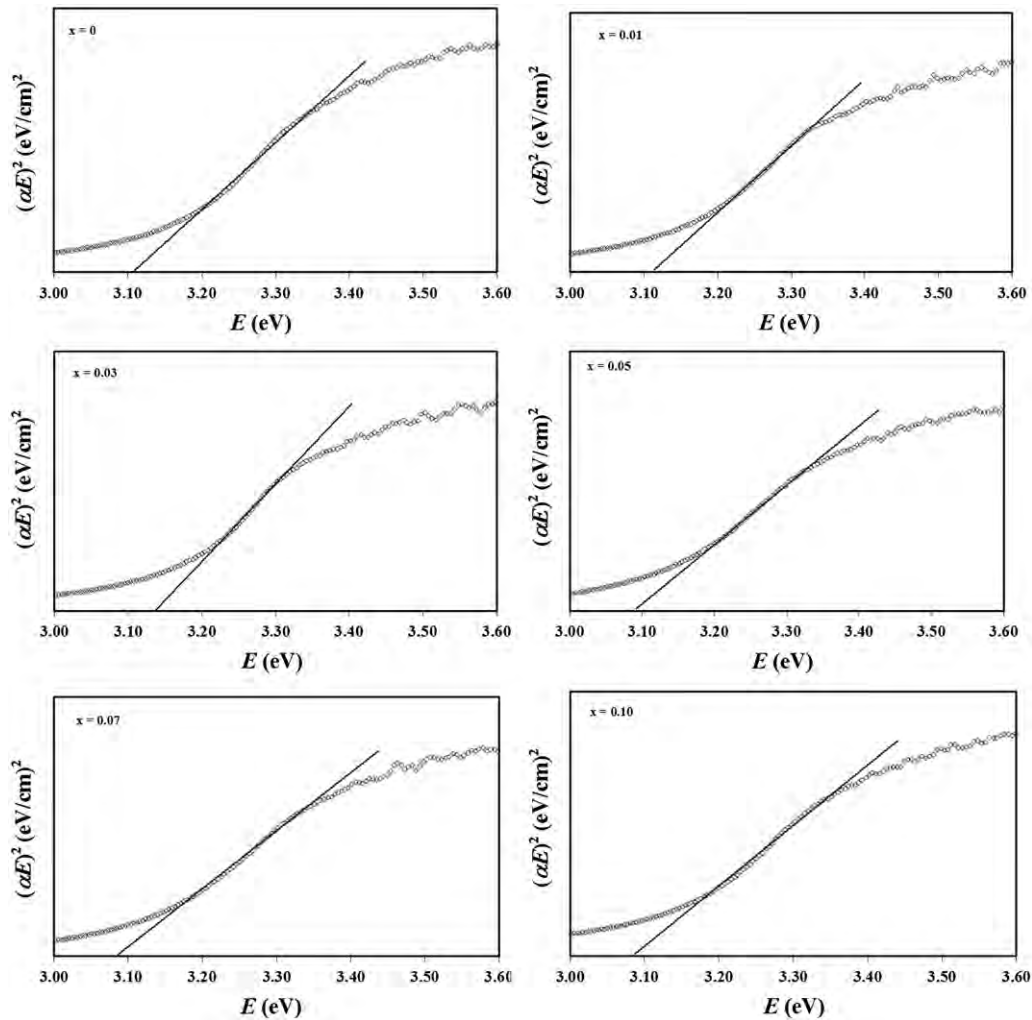


Fig. 6. Plots of $(\alpha E)^2$ versus E of the milled $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ powders for evaluating the E_g values.

Table 4
Broth MIC values for $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ powders against *E. coli* and *S. aureus*.

$\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ (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 $\bullet\text{O}_2^-$ 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 ≥ 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 $\text{Zn}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{O}$ powder was that produced by the smallest crystallite size. The E_g value of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ ($x=0.05\text{--}0.10$) 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ 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 non-linear 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 photo-detectors 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ 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. Ynineb, 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. 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: Chem* 266 (2007) 149–157.
- [22] S. Anandan, A. Vinu, T. Mori, N. Gokulakrishnan, 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_4 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 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Li}_{0.10}\text{O}$ 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. Antimicro. 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures prepared by a sol–gel method

Sumetha Suwanboon^{a,c,*}, Pongsaton Amornpitoksuk^{b,e}, Phuwadol Bangrak^c,
Nantakan Muensit^{d,e}

^aDepartment of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^bDepartment of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^cSchool of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80161, Thailand

^dDepartment of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^eCenter 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 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 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ nanostructure showed the widest E_g value of 3.30 eV. The $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ nanostructure exhibited the highest efficiency for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) with a rate constant (k) of 0.0440 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 (S. Suwanboon).

to the surface of the catalyst where if there is water and oxygen, the super-oxide anion radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Analytical grade, Fluka, Germany), lanthanum chloride hydrate ($\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Analytical grade, Fluka, Germany), magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (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) (PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈, MW 14,400) (Analytical grade, Fluka, USA) was used as a capping agent. Anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3) (Analytical grade, Riedel-de Haën, Germany) was used as a precipitating agent. Methylene

blue ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Analytical grade, NILAB, Australia) was used as a representative dye. All chemicals were used without further purification.

2.2. Preparation of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures

In order to investigate the effect of La and Mg concentrations on the properties of the ZnO nanostructure, the stoichiometric amounts of $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added separately into 100 mL of a PEO₁₂₈-PPO₅₄-PEO₁₂₈-assisted $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution to obtain $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ or $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ and 0.10). The Na_2CO_3 solution (10.60 g Na_2CO_3 in 100 mL of distilled H_2O) was then added slowly into the above solutions with vigorous stirring. A gel was formed during the addition of the Na_2CO_3 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

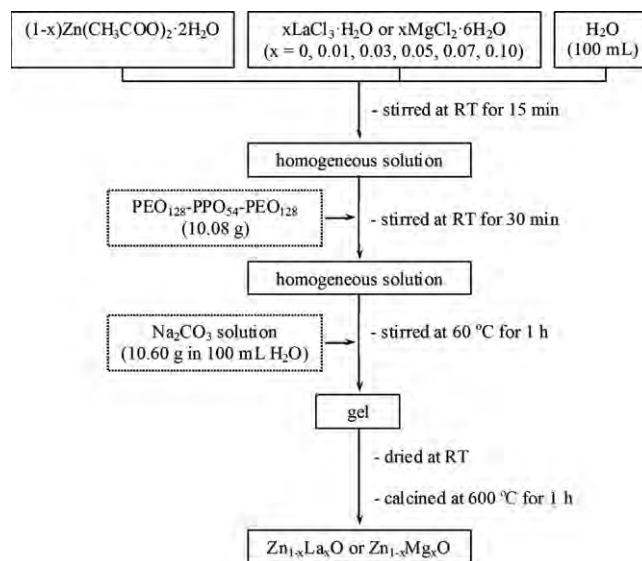


Fig. 1. Representation of the preparation of the products by a sol-gel technique.

structure of the samples was characterized by X-ray diffractometer (X'Pert MPD, Philips) with CuK_α radiation in the 2θ range of $20\text{--}80^\circ$. 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 1×10^{-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 5×10^6 CFU/mL. Then triplicate 50 μL samples of each dilution were applied into a sterile 96-well microtiter plate. To each well was added 10 μL of 0.675% (w/v) resazurin solution as an indicator and 30 μL of 3.3 strength Mueller Hinton Broth ($3.3 \times \text{MHB}$). Finally, 10 μL of bacterial suspension (5×10^5 CFU/mL) was applied to achieve a concentration of 5×10^5 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 ZnO xerogel are shown in Fig. 2. Three weight loss steps were observed in the TGA curve at about $50\text{--}180$, $180\text{--}280$ and $280\text{--}530^\circ\text{C}$ 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 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

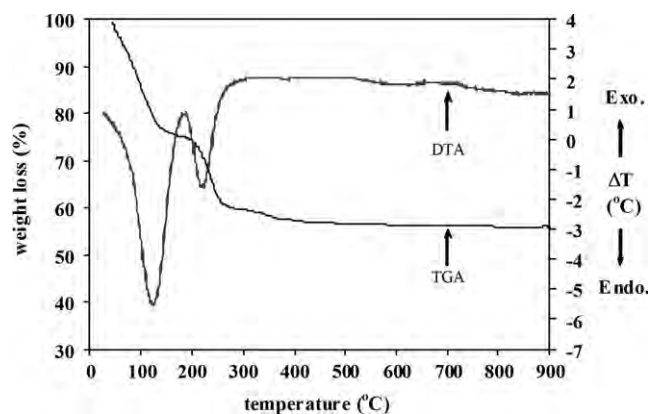


Fig. 2. TG–DTA curves of the ZnO xerogel at a specified heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

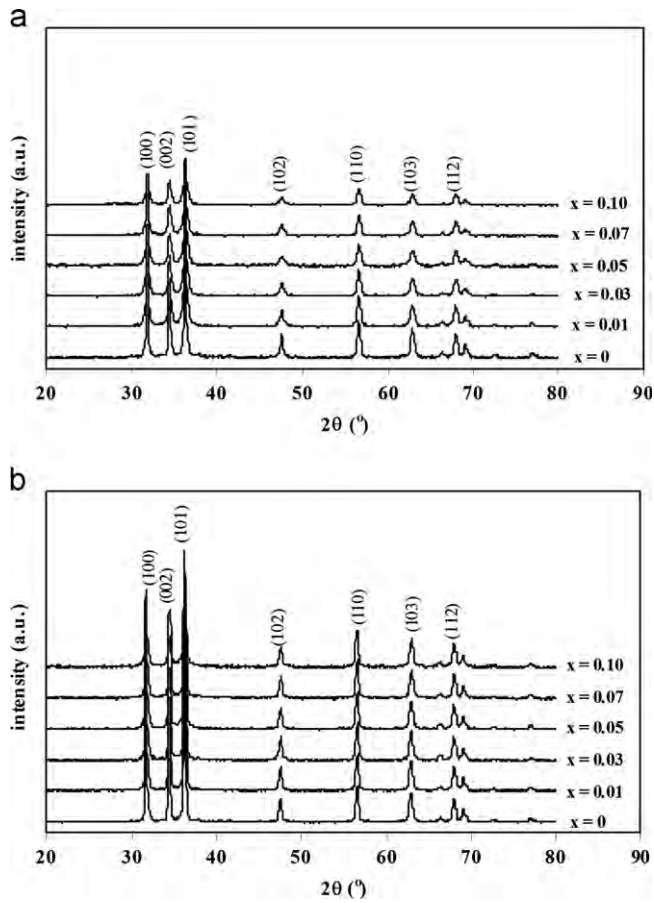


Fig. 3. XRD patterns of the calcined nanostructures (a) $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and (b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

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, λ is the wavelength of the CuK_α radiation (0.15406 nm), K is a constant (0.9), s is the instrumental broadening, β is the full-width at half-maximum and θ 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 θ is the Bragg angle, λ is the wavelength of the CuK_α 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 La^{3+} (116 pm) was much larger than the ionic radius of Zn^{2+} (74 pm) with a valency difference of 1. Thus, it is very difficult for the La^{3+} ions to substitute for the Zn^{2+} . This is in good agreement with the lattice parameters of the La-doped ZnO nanostructures obtained in Table 1. It is well known that the lattice parameters of ZnO have to expand if the La^{3+} ions, that have a larger ionic radius, were to substitute at the Zn^{2+} sites in the ZnO lattice, but the lattice parameters of the La-doped ZnO nanostructures were contracted when compared with the pure ZnO nanostructures. Therefore, it can be concluded that the La^{3+} ions might be interstitial in the ZnO lattice and these La^{3+} ions formed a La–O–Zn structure on the surface of the ZnO nanostructures as reported previously [25]. This caused a decrease in the lattice parameters of the La-doped 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 ZnO nanostructure, the ionic radius of the Mg^{2+} (72 pm) was close to the ionic radius of the 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 Mg^{2+} ion at the Zn^{2+} site can occur more easily than a substitution by a 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 ZnO structure [27] and to crystal growth. This effect has also been observed in Al-doped ZnO powders [28]. The decrease in the lattice parameter c of the Mg-doped ZnO nanostructures indicated that the Mg^{2+} ion could substitute at the 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 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 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 $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures.

Dopant	Content (x)	<i>D</i> (nm)	Lattice parameters			<i>V</i> (nm) ³	<i>E_g</i> (eV)
			<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>c/a</i>		
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, α 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 (α) can be estimated by the following relationship [6]:

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

where *A* is the measured absorbance and *d'* 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 λ 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

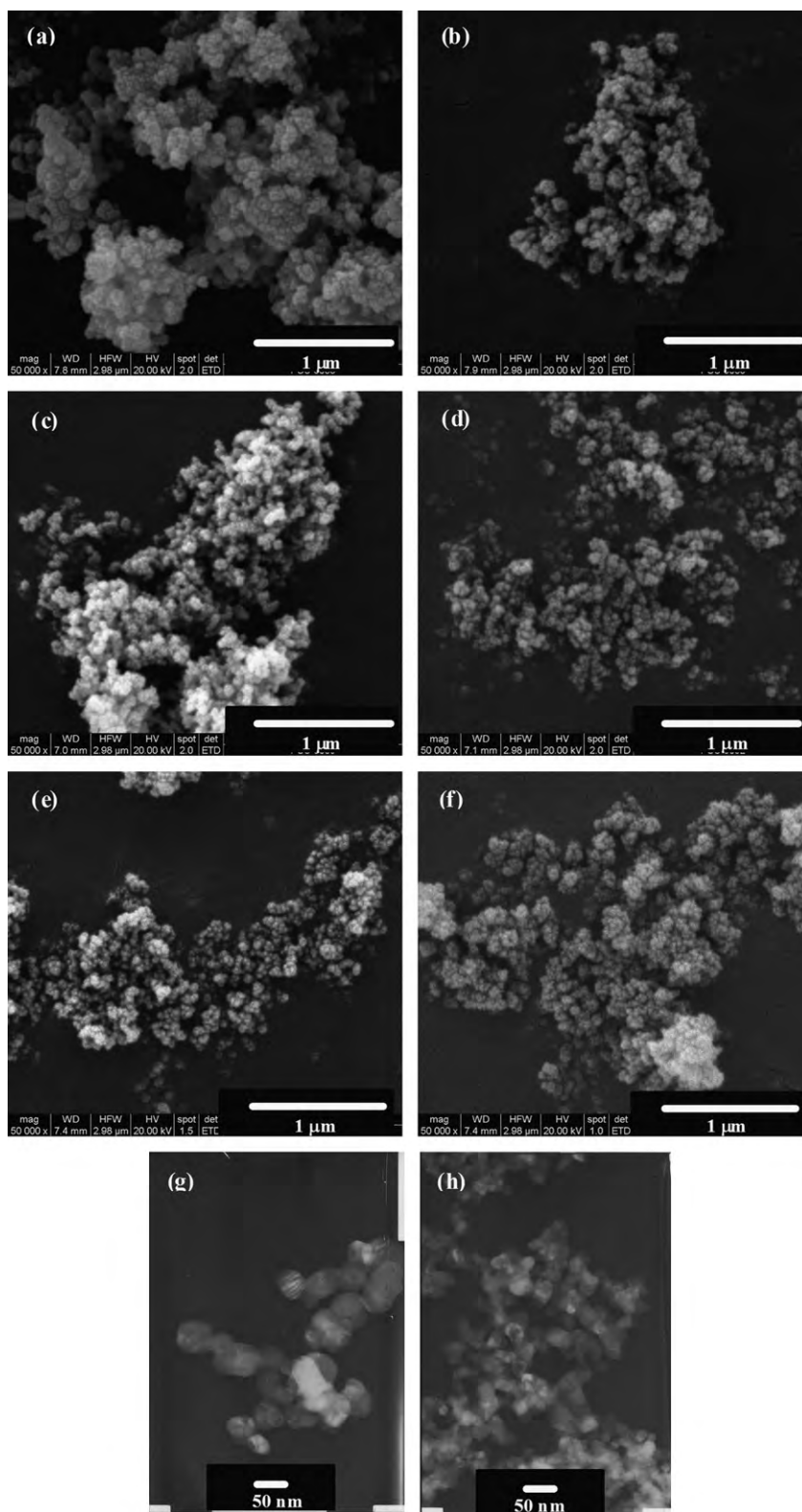


Fig. 4. SEM images of the calcined $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ nanostructures at various La concentrations where (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.05$, (e) $x=0.07$ and (f) $x=0.10$ as well as the TEM images where (g) $x=0$ and (h) $x=0.05$.

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 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$ 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

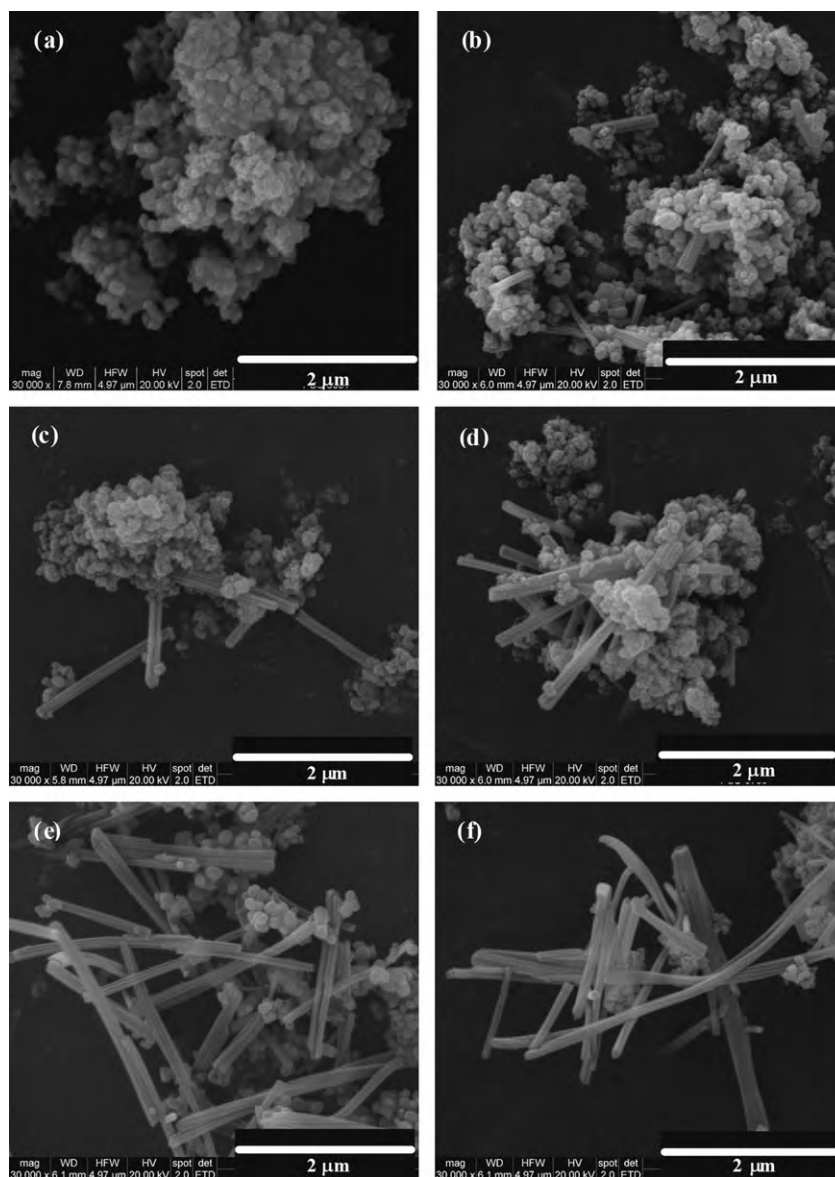


Fig. 5. SEM images of the calcined $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures at various Mg concentrations where (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$, (d) $x=0.05$, (e) $x=0.07$ and (f) $x=0.10$.

catalyst and this 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 1×10^{-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 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 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 ZnO nanostructures, the efficiency of the photocatalytic degradation after UV irradiation for 1 h reached 83%, 93% and 90% for ZnO, $\text{Zn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{O}$, respectively.

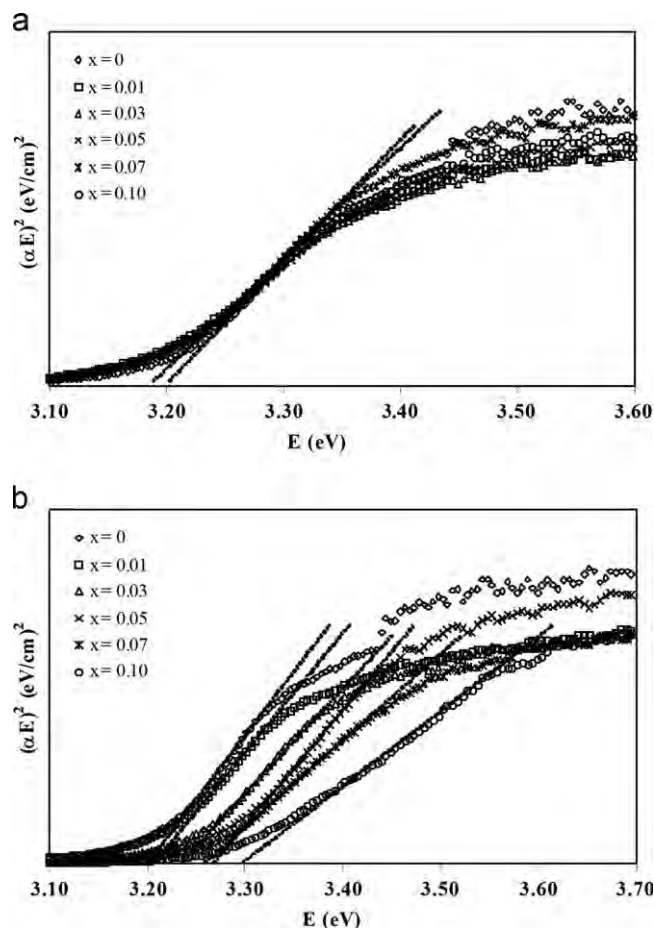


Fig. 6. Plots of $(\alpha E)^2$ versus E of (a) the $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ nanostructures and (b) the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures.

The efficiency of the photocatalytic degradation for ZnO , $\text{Zn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{O}$ 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 , $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$, respectively. The MB degraded almost completely after UV irradiation for 2 h with an efficiency of photocatalytic degradation of about 99% and 98% for $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$, 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 $\text{Zn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$ 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 $\text{Zn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$ nanostructures had the biggest

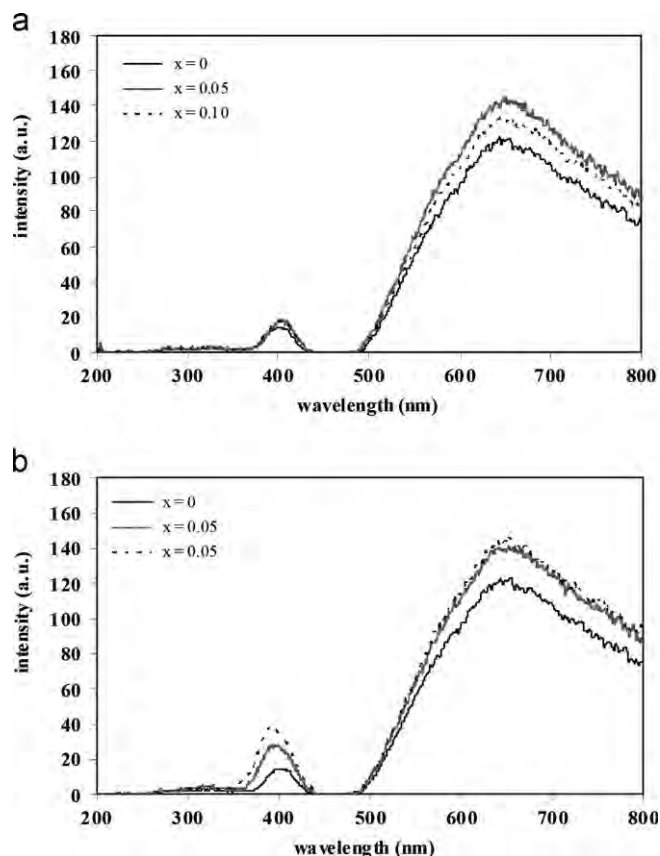


Fig. 7. Room temperature PL spectra of (a) the $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ nanostructures and (b) the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures.

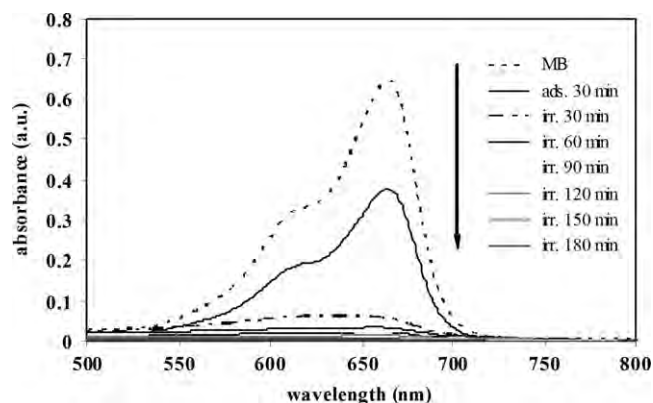


Fig. 8. The temporal change in the absorbance of the MB aqueous solution in the presence of the ZnO catalyst.

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 $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$ 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

apparent rate constant of the photocatalytic degradation. The apparent rate constants are presented in Table 2. It was evident that the $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ nanostructures exhibited the largest apparent rate constant and this corresponds to previous results. It was noticeable, that although the $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$ nanostructures had a larger specific surface area than the $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ nanostructures, the efficiency of photocatalytic degradation of the $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$ 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 observing 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 $\text{Zn}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}$ decreased.

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

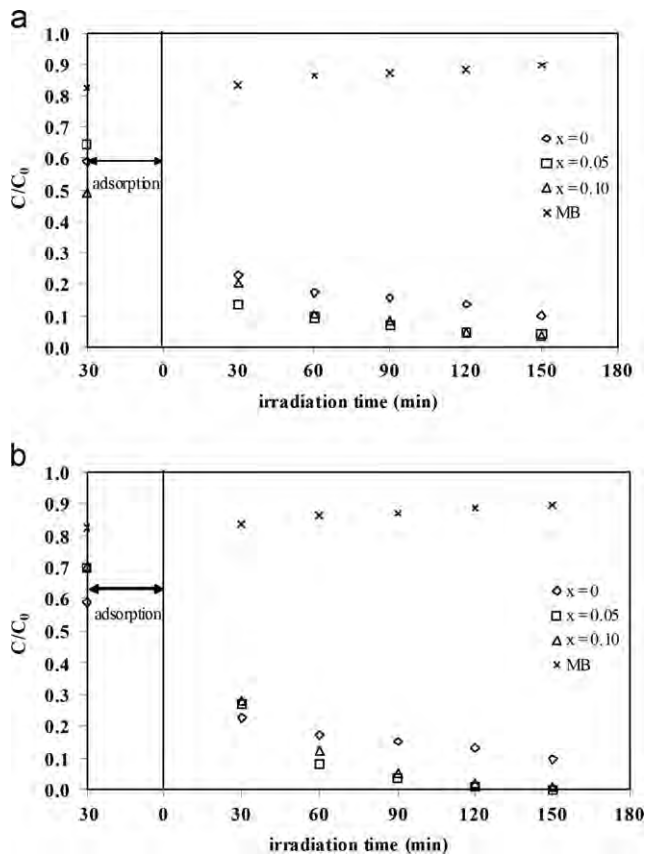
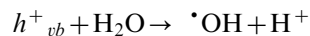
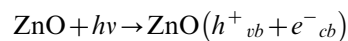


Fig. 9. A comparison of the photocatalytic degradation by the (a) $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ nanostructure and (b) the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructure.

Table 2

The photocatalytic and antibacterial activities of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures.

Dopant	Content (x)	Surface area (m^2/g)	k (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

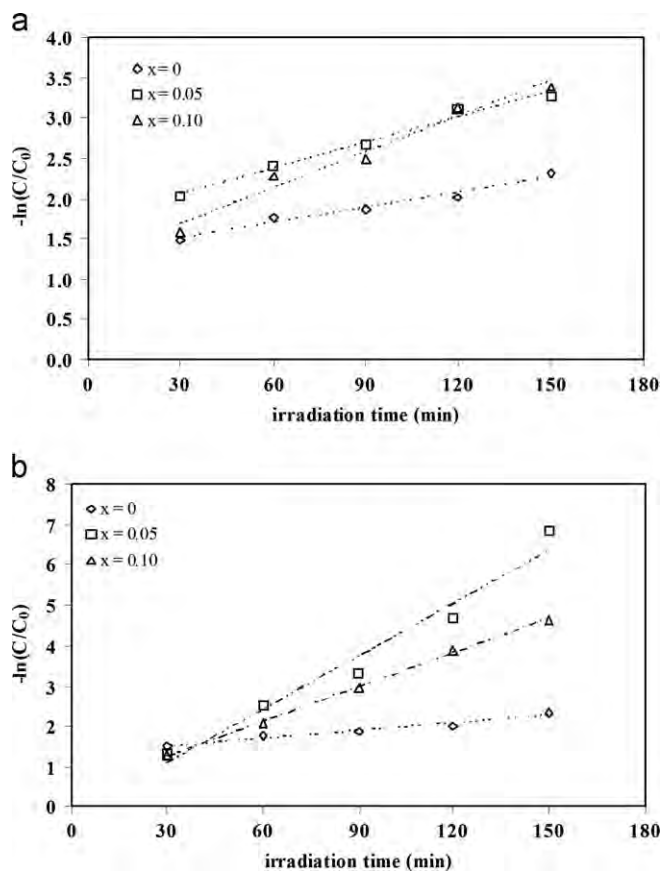
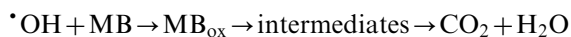
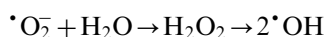
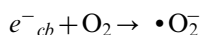


Fig. 10. Kinetic studies of the photocatalytic degradation of the MB solution by (a) the Zn_{1-x}La_xO nanostructure and (b) the Zn_{1-x}Mg_xO nanostructure.



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 ($\cdot O_2^-$) 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 Zn_{0.90}Mg_{0.10}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

Zn_{1-x}La_xO and Zn_{1-x}Mg_xO ($x=0-0.10$) 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 Mg²⁺ can easily substitute into the Zn²⁺ 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. Masaud, 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. 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, *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. Parhoodeh, Fabrication and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ 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. Haghsheenas, The synthesis of NaSICON-type $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ 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. Chehrizi, 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^{1,4,a}, Pongsaton Amornpitoksuk^{2,4,b} and
Nantakan Muensit^{3,4,c}

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

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

³Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, 90112 Thailand

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

^assuwanboon@yahoo.com, ^bampongsa@yahoo.com, ^cnantakan.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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ and $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ 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 $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ (Fluka, M.W. 14400) concentrations, the 0, 0.3, 0.5 or 0.7 mmol $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ was introduced into 100 mL of 0.1 M zinc acetate dihydrate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Fluka). After that, $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -modified $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution was continuously stirred at room temperature for 15 min. Then, the 100 mL of 1 M hexamethylene tetramine $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Fluka) was slowly dropped into each $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -modified $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka) was added into each $(\text{PEO})_{128}\text{-(PPO)}_{54}\text{-(PEO)}_{128}$ -

(PEO)₁₂₈-modified Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ 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.

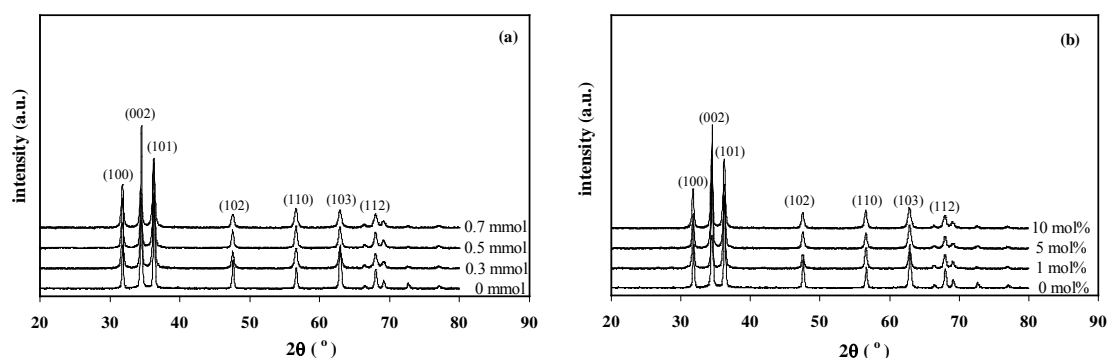


Fig. 1. XRD patterns of (a) ZnO nanoparticles prepared with different (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentrations and (b) La-doped ZnO nanoparticles prepared with different La concentrations.

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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ concentration increased from 0 to 0.3, 0.5 and 0.7 mmol, respectively.

The (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ is an amphiphilic polymer that can form a micelle as its concentration is higher than a critical micelle concentration. When the concentration of (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ 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 La₂O₃ 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 La³⁺ (*r* = 116 pm) cannot substitute the Zn²⁺ (*r* = 74 pm) in the ZnO lattice, but La³⁺ 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)₁₂₈-(PPO)₅₄-(PEO)₁₂₈ modified-Zn(CH₃COO)₂·2H₂O solution.

La contents [mol%]	D [nm]	lattice parameters		
		<i>a</i> [nm]	<i>c</i> [nm]	<i>c/a</i>
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.

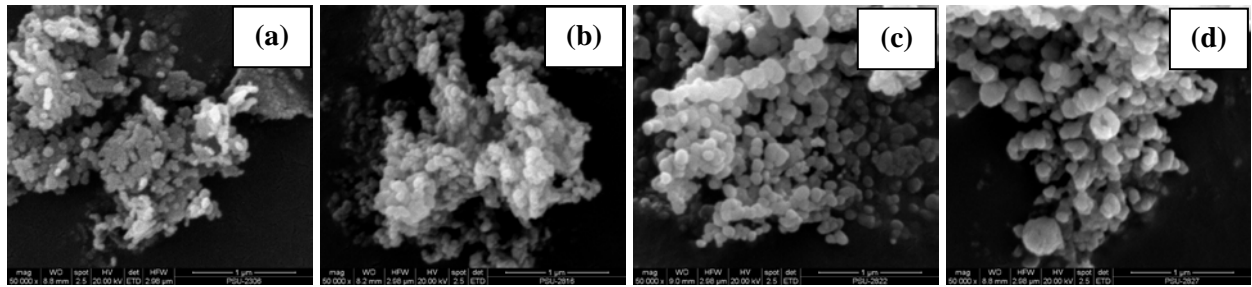


Fig. 2. SEM images of La-doped ZnO nanoparticles at different La concentrations (a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 5 mol% and (d) 10 mol%

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_g) 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]:

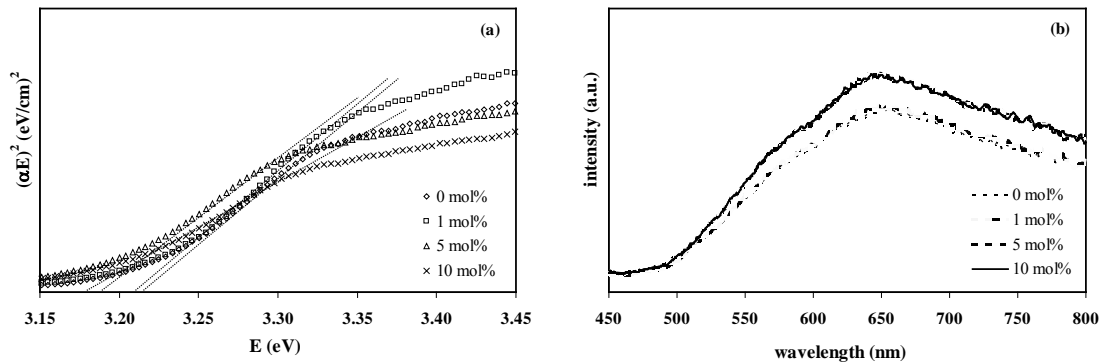


Fig. 3. (a) plots of $(\alpha E)^2$ vs. E for evaluating the E_g value and (b) room temperature PL spectra of La-doped ZnO nanoparticles.

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 (PEO)₁₂₈-(PPO)₅₄-(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)₃ 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.