อิทธิพลของความเข้มข้นของ KOH ต่อการเกิดเฟสคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ และสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

Influence of KOH Concentration on $ZnO/ZnAl_2O_4$ Composite Formation and Its Photocatalytic Activity

วรารัตน์ สมรักษา[1], พงศธร อมรพิทักษ์สุข[2] และ สุเมธา สุวรรณบูรณ์[1*]

Wararat Somraksa[1], Pongsaton Amornpitoksuk[2] and Sumetha Suwanboon[1*]

[1] *ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์*

[2] *ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์*

[1]*Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University*

[2]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkla University*

Received : 7 June 2019

Revised : 3 July 2019

Accepted : 9 July 2019

บทคัดย่อ

อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้สารละลาย KOH เป็นตัวตกตะกอน อนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ เกิดขึ้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล ในขณะที่อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ เกิดขึ้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล สารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องวัดการดูดกลืนแสงยูวี-วิสิเบิล ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นจาก 3.14 เป็น 3.21 และ 3.23 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อความเข้มข้นของ KOH เท่ากับ 0.04 0.05 และ 0.06 โมล ตามลำดับ อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ แสดงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงกว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่เตรียมจากสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล แสดงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงสูงสุด (100%) เมื่อฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 240 นาที

คำสำคัญ : ซิงค์อลูมิเนท, อนุภาคคอมพอสิท, การตกตะกอนร่วม, สมบัติทางแสง, การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

***Corresponding author. E-mail** : sumetha.s@psu.ac.th

Abstract

$ZnO/ZnAl_2O_4$ composite particles were synthesized by co-precipitation method by using KOH solution as precipitant. $ZnAl_2O_4$ spinel particles formed when precipitating with 0.04 mol KOH solution whereas $ZnO/ZnAl_2O_4$ composite particles formed when precipitating with 0.05 and 0.06 mol KOH solution. The calcined samples were characterized with powder X-ray diffraction (XRD) technique, scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The optical band gap of samples increased from 3.14 to 3.21 and 3.23 eV when concentration of KOH solution was 0.04, 0.05 and 0.06 mol, respectively. $ZnO/ZnAl_2O_4$ composite particles exhibited better photocatalytic efficiency than that of pure $ZnAl_2O_4$ spinel particles. $ZnO/ZnAl_2O_4$ composite particles prepared with 0.06 mol KOH solution showed the highest photocatalytic efficiency (100%) when illuminated with visible light for 240 min.

Keywords : zinc aluminate, composite, co-precipitation, optical property, photocatalytic activity

บทนำ

น้ำเสียจากอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมฟอกย้อม และอุตสาหกรรมกระดาษกลายเป็นปัญหาสำคัญที่ทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะมลภาวะทางน้ำ เนื่องจากน้ำทิ้งจากอุตสาหกรรมดังกล่าวมักมีสีย้อมตกค้าง และสีย้อมเหล่านี้สามารถดูดซับและสะท้อนแสงอาทิตย์ที่ส่องมาสู่น้ำ ส่งผลให้สิ่งมีชีวิตในน้ำที่ต้องการแสงเพื่อดำรงชีวิตไม่สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้ (Klubnuan *et al*., 2015; Intarasuwan *et al*., 2017) ดังนั้นการกำจัดสีย้อมจากน้ำทิ้งของโรงงานอุตสาหกรรมจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งก่อนที่โรงงานจะปล่อยน้ำทิ้งลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติ ปัจจุบันนักวิจัยพยายามพัฒนาวิธีต่าง ๆ ที่มีประสิทธิภาพเพื่อบำบัดน้ำเสียที่มีสีย้อมเป็นสารปนเปื้อน และกระบวนการสลายสีย้อมด้วยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับความนิยม เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวสามารถสลายสีย้อมให้กลายเป็นสารโมเลกุลเล็ก ๆ ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตที่อยู่ในน้ำ

กระบวนการสลายสีย้อมด้วยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต้องประกอบด้วยปัจจัยหลัก เช่น แสง ออกซิเจน ตัวทำละลาย และตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มักเป็นกลุ่มของโลหะซัลไฟด์ โลหะทังสเตท และโลหะออกไซด์ ซึ่งในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) (Li *et al*., 2019) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) (Suwanboon *et al*., 2019) และ ซิงค์อลูมิเนท ($ZnAl_2O_4$) (Chaudhary *et al*., 2018) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก ซึ่งในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาความสามารถในการสลายสีย้อมด้วย $ZnAl_2O_4$ ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติ $ZnAl_2O_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบสปิเนลปกติที่มีสูตรทั่วไป AB_2O_4 โดยที่ไอออน A ซึ่งเป็นโลหะที่มีประจุ 2+ จัดเรียงตัวอยู่บริเวณช่องเตตระฮีดรัล (tetrahedral site) และไอออน B ซึ่งเป็นโลหะที่มีไอออน 3+ จัดเรียงตัวอยู่บริเวณช่องออกตะฮีดรัล (octahedral site) (Sumathi & Kavipriya, 2017) $ZnAl_2O_4$ นิยมใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) และดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ของสารอินทรีย์ (Yuvasravana *et al*., 2017) $ZnAl_2O_4$ เป็นโลหะออกไซด์ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างประมาณ 3.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ทนต่อความร้อน เสถียรภาพทางเคมีสูง และความต้านทานเชิงกลสูง (Komahal *et al*., 2018)

ปัจจุบันการเตรียมอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ไมโครเวฟ–ไฮโดรเทอร์มอล (microwave–hydrothermal) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และโซล–เจล (sol–gel) (Stringhini *et al*., 2014; Kumari & Dwivedi, 2016) ในบรรดาวิธีเหล่านี้วิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีหนึ่งที่นักวิจัยนิยมใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น กระบวนการใช้อุณหภูมิต่ำ อนุภาคที่เกิดขึ้นมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ขนาดอนุภาคเล็กและบริสุทธิ์ และเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน (Kirankumar & Sumathi, 2017; Sumathi & Kavipriya, 2017) งานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการปรับปรุงสมบัติของ $ZnAl_2O_4$ ด้วยการสังเคราะห์ในรูปของคอมพอสิทระหว่าง $ZnO/ZnAl_2O_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นสารตกตะกอนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และ กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงถูกทดสอบโดยการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู (methylene blue, MB) ภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้แสงวิสิเบิลเพื่อใช้เป็นทางเลือกสำหรับการประยุกต์ใช้งานจริงในอนาคต

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมี

ซิงค์ไนเตรทเตตระไฮเดรท ($Zn(NO_3)_2.4H_2O$, Emsure®, Germany) อลูมิเนียมไนเตรทโนนาไฮเดรท ($Al(NO_3)_3.9H_2O$, Sigma-Aldrich, Germany) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, Emsure®, Germany) และ เมทิลีนบลู ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, Emsure®, Germany)

การเตรียมอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$

อนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม โดยการละลาย $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ จำนวน 0.005 โมล และ $Al(NO_3)_3.9H_2O$ จำนวน 0.01 โมล ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร ภายใต้การคนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นจึงหยดสารละลาย KOH ที่เตรียมจากการละลาย KOH จำนวน 0.04 0.05 หรือ 0.06 โมล ในน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร อย่างช้า ๆ ทีละหยดจนหมด และคนสารแขวนลอยสีขาวอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง ตามด้วยการกรองและอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

การเกิดเฟสอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD, X'Pert MPD, Philips) ลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, Quanta 400, FEI) พฤติกรรมทางแสงของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกวัดด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrophotometer, Shimadzu 2450) และความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-Vis spectrometer, Lambda 25, Perkin Elmer)

การทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกทดสอบภายใต้แสงวิสิเบิล โดยใช้หลอดไฟขนาด 35 วัตต์ กระบวนการทดสอบการสลายตัวของสีย้อมด้วยการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงทำได้โดยการเติมอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ หรืออนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ จำนวน 150 มิลลิกรัม ในสารละลาย

เมทิลีนบลู เข้มข้น $1x10^{-5}$ โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร และคนสารแขวนลอยในที่มืดเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้เกิดสมดุลระหว่างการดูดซับและการปลดปล่อยบริเวณผิวของตัวเร่ง หลังจากนั้นจึงทำการฉายแสงวิสิเบิลและเก็บสารละลายปริมาตร 3 มิลลิลิตร เมื่อทำการฉายแสงเป็นเวลา 60 120 180 240 300 และ 360 นาที และทำการหมุนเหวี่ยงสารละลายเพื่อแยกตัวเร่งออกจากสารละลาย หลังจากนั้นวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายเมทิลีนบลูด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 664 นาโนเมตร และวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การสลายสีย้อม (%degradation) จากความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้ (Nguyen *et al.*, 2018)

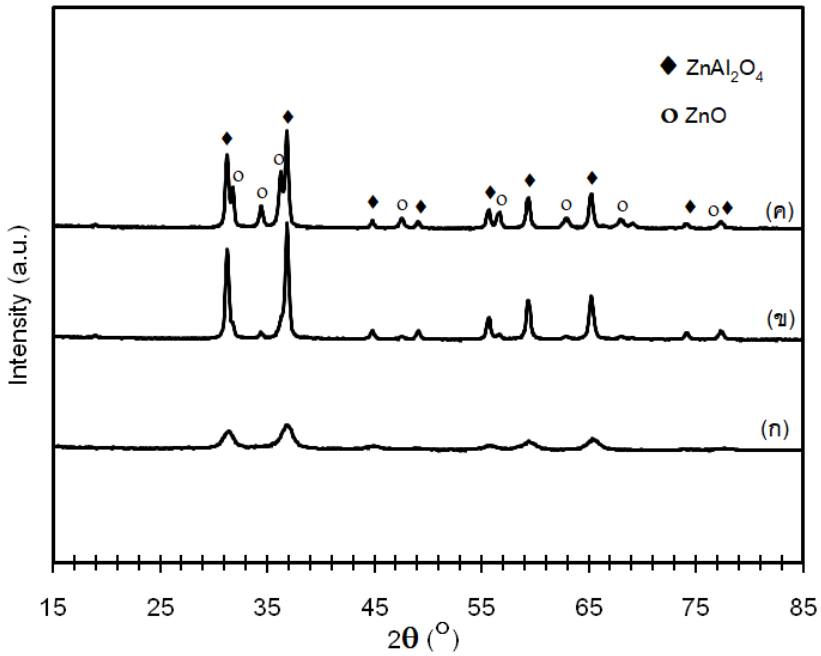
$$\%degradation = [(C_0-C_t)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ C_0 ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเมทิลีนบลู และ C_t คือ ความเข้มข้นของสารละลายเมทิลีนบลูที่เวลาใด ๆ

ผลการวิจัย

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติทางโครงสร้าง

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไปทดสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 1

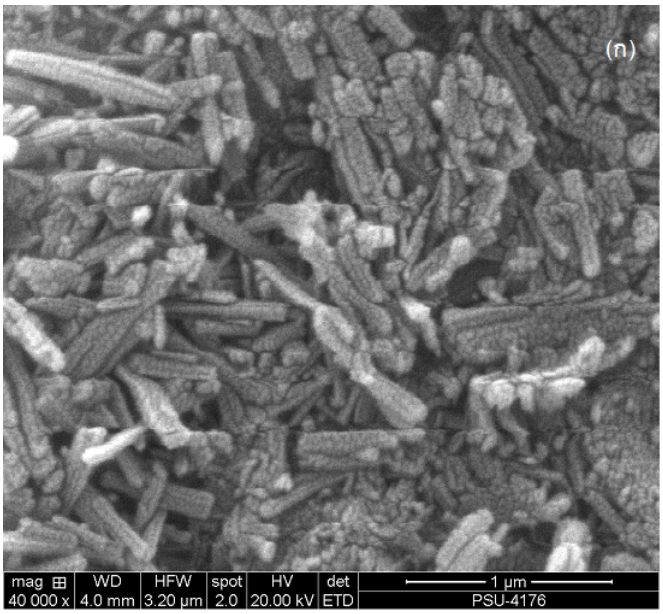


ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

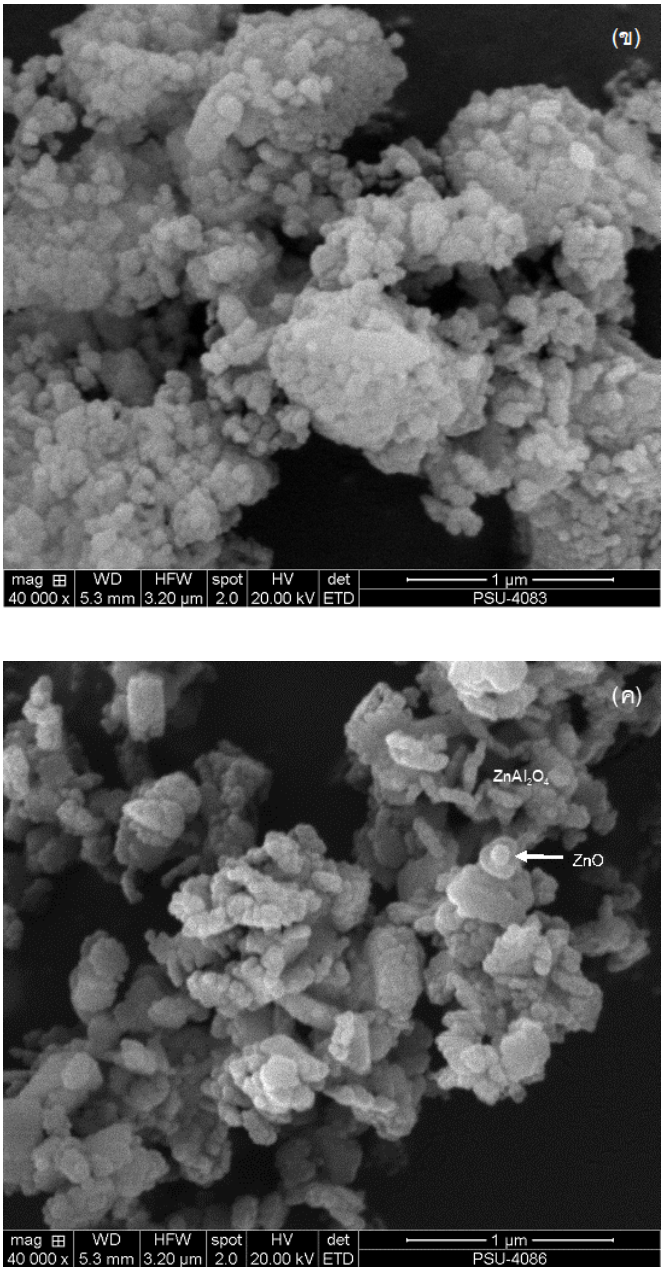
สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล แสดงเฟสของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ที่มีพีคการเลี้ยวเบนที่มีความกว้างและมีระนาบการเลี้ยวเบนประกอบด้วย (220) (311) (400) (331) (422) (551) (440) (620) และ

(533) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร $ZnAl_2O_4$ มาตรฐานหมายเลข JCPDS 05-0669 ในขณะที่สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล แสดงเฟสของสาร 2 เฟส ได้แก่ เฟสของอนุภาคสปิเนลที่มีพีคการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร $ZnAl_2O_4$ มาตรฐานหมายเลข JCPDS 05-0669 เช่นเดียวกับกรณีของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และเฟสของอนุภาค ZnO ที่มีระนาบการเลี้ยวเบนประกอบด้วย (100) (002) (101) (102) (110) (103) และ (112) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร ZnO มาตรฐานหมายเลข JCPDS 36-1451 นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 1 พบว่าพีคการเลี้ยวเบนของเฟสอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล มีความเข้มของพีคสูงกว่าและความกว้างของพีคแคบกว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า ในขณะเดียวกันพีคการเลี้ยวเบนของเฟส ZnO มีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้น นั่นคือสารตัวอย่างสามารถเกิดในรูปของอนุภาคคอมพอสิทระหว่าง $ZnO/ZnAl_2O_4$ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH มีความเข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล

นอกจากนี้เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไปศึกษารูปร่างอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้ผลการทดสอบดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ก) 0.04 โมล

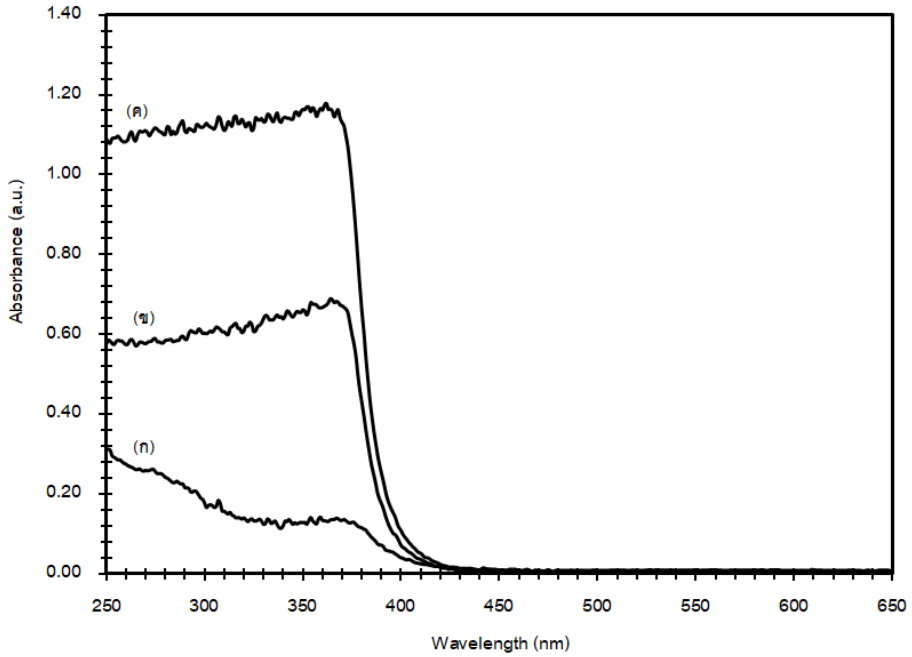


ภาพที่ 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

เมื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อลักษณะทางสัณฐานของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ พบว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ มีลักษณะเป็นแท่งสั้น ๆ ที่เกิดจากการประกอบตัวเองของอนุภาคนาโนทรงกลม เมื่อใช้สารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล เป็นตัวตกตะกอน (ภาพที่ 2 (ก))ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย KOH เป็น 0.05 และ 0.06 โมล เพื่อตกตะกอนตัวอย่าง พบว่าอนุภาคทรงกลมรวมตัวกันและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายฟองน้ำ (ภาพที่ 2 (ก) และ (ข))

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติทางแสง

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ผ่านการศึกษาการเกิดเฟสและลักษณะทางสัณฐานแล้วมาทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-650 นาโนเมตร ได้ผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล และ (ค) 0.06 โมล

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 3 พบว่า อนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ (ภาพที่ 3 (ก)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสั้นกว่า 400 นาโนเมตร แต่อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ (ภาพที่ 3 (ข) และ (ค)) แสดงขอบการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นยาวกว่า 400 นาโนเมตร โดยที่ขอบการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นยาวกว่าเล็กน้อยเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ สามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้นเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้น หรือเมื่อสารตัวอย่างถูกตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่มีความเข้มข้นสูงขึ้น

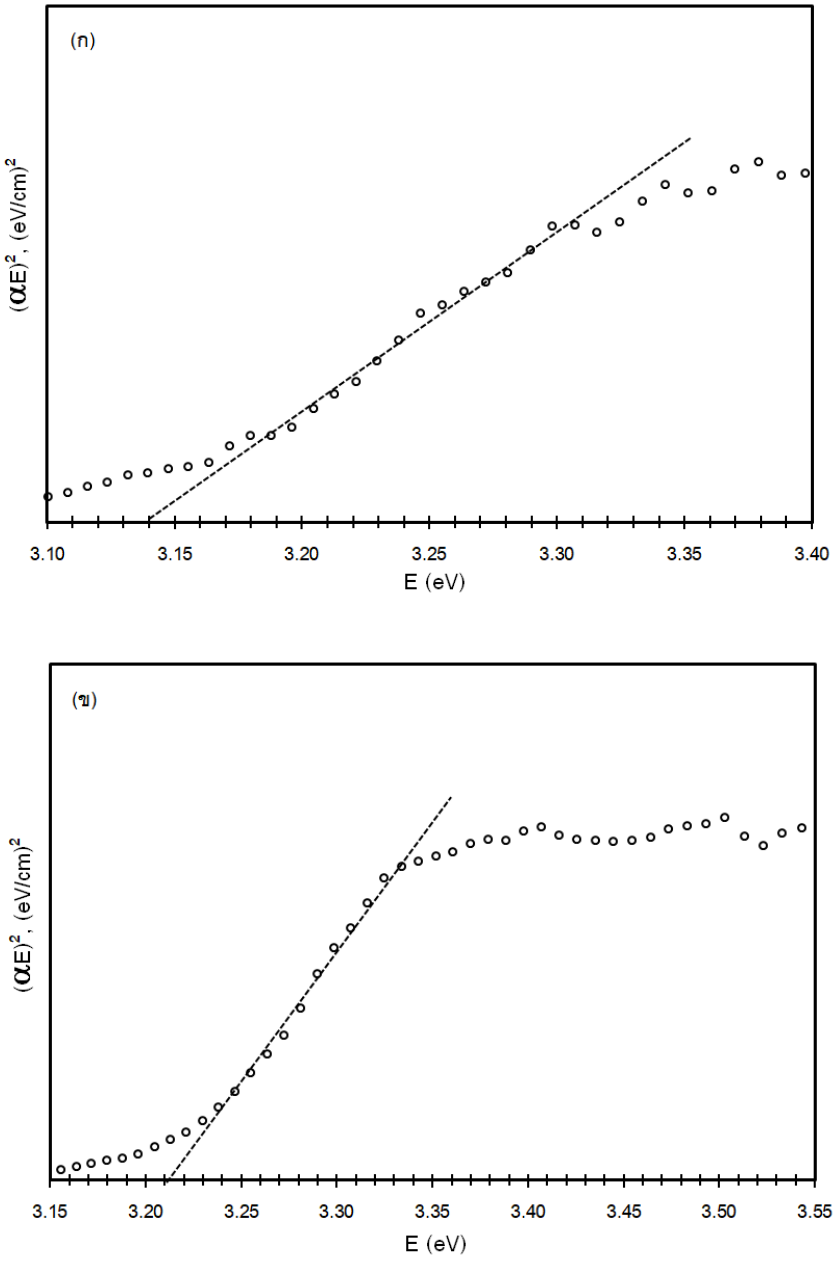
ในงานวิจัยนี้ ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยโมเดลของ Tauc ดังแสดงในสมการที่ (2) (Suwanboon *et al*., 2019)

$$(\alpha E) = B(E-E_g)^n \qquad (2)$$

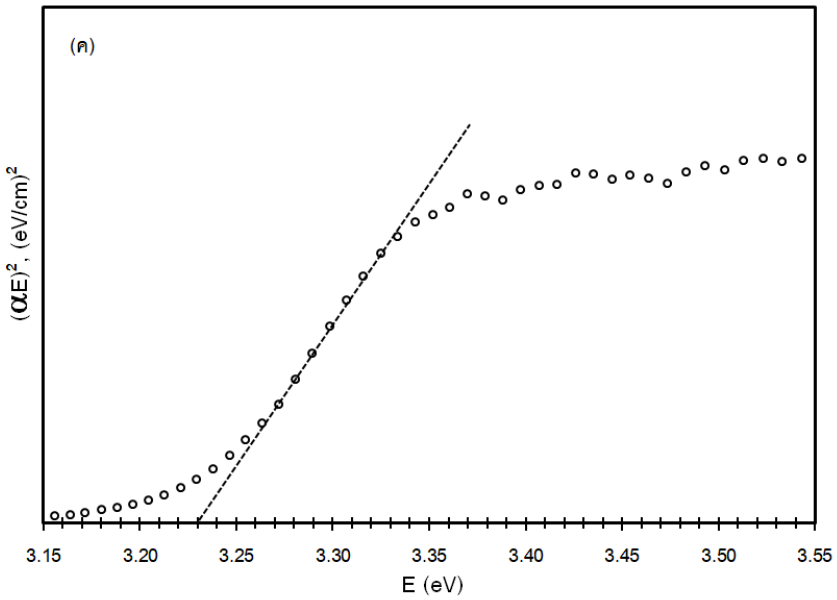
เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนแสง B คือ ค่าคงที่ E คือ พลังงานของโฟตอน n คือ ค่าคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.5 เนื่องจากสารตัวอย่างแสดงการทรานสิชันแบบตรง และ E_g คือ ช่องว่างพลังงาน สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสามารถหาได้จากสมการที่ (3) (Suwanboon *et al*., 2019)

$$\alpha = A/t \quad (3)$$

เมื่อ A คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นใด ๆ ของสารตัวอย่าง และ t คือ ความหนาของสารตัวอย่างหรือความหนาของเซลล์บรรจุตัวอย่าง



ภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ก) 0.04 โมล (ข) 0.05 โมล

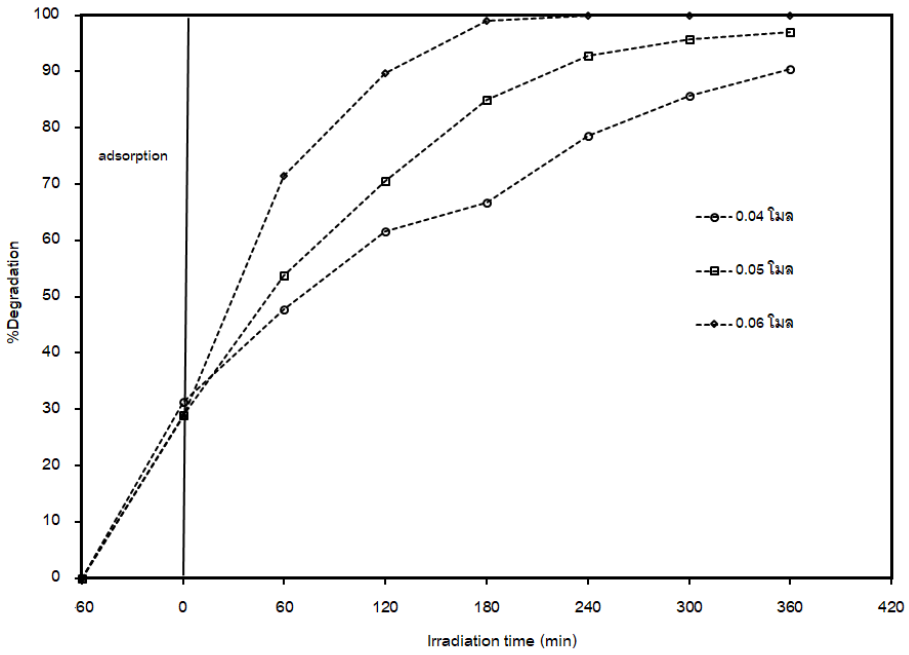


ภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ของสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น (ค) 0.06 โมล

ค่าช่องว่างพลังงานสามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha E)^2$ กับ E ดังแสดงในภาพที่ 4 โดยค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างสามารถหาได้จากการลากเส้นตรงตัดที่แกน y หรือ $(\alpha E)^2 = 0$ ดังนั้นจุดตัดแกน x คือค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง สำหรับค่าช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างจากภาพที่ 4 มีค่าเท่ากับ 3.14 3.21 และ 3.24 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อใช้สารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 0.05 และ 0.06 โมล เป็นตัวตกตะกอน ตามลำดับ

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ในงานวิจัยนี้ประเมินได้จากการสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 360 นาที ดังแสดงในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลูภายใต้การฉายแสงวิสิเบิลเมื่อใช้สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สารตัวอย่างอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล (ภาพที่ 5) แสดงเปอร์เซ็นต์การดูดซับสีย้อมบริเวณผิวของสารตัวอย่างใกล้เคียงกันประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การสลายสีย้อมเมทิลีนบลูเมื่อมีการฉายแสงวิสิเบิลจึงเป็นผลมาจากอิทธิพลของการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง จากการทดลองในครั้งนี้พบว่าอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่มีปริมาณสารโหลด ZnO มากกว่า ($ZnO/ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล) สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีกว่าอนุภาคคอมพอสิทที่มีปริมาณสารโหลด ZnO น้อยกว่า $ZnO/ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 โมล) และจากผลการทดลองพบว่าอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สมบูรณ์ภายในเวลา 240 นาที ในขณะที่ อนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 โมล และอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ซึ่งตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ประมาณ 93 และ 78 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อสารละลายถูกฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 240 นาที

วิจารณ์ผลการวิจัย

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติทางโครงสร้าง

วิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการหนึ่งที่นิยมใช้สำหรับเตรียมอนุภาคนาโนเนื่องจากวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อนและใช้ต้นทุนต่ำ นอกจากนี้ระบบสารละลายยังมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงทำให้ใช้อุณหภูมิสำหรับเกิดปฏิกิริยาต่ำ

โดยในการทดลองนี้เมื่อหยดสารละลาย KOH ลงในสารละลายผสมระหว่าง $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ และ $Al(NO_3)_3.9H_2O$ จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4 และเมื่อนำตะกอนที่เกิดขึ้นไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะเกิดเฟส $ZnAl_2O_4$ ดังสมการที่ 5 (Farhadi & Panahandehjoo, 2010)

$$Zn(NO_3)_{2(aq)} + Al(NO_3)_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \longrightarrow Zn(OH)_2.2Al(OH)_{3(s)} + H_2O_{(l)} \quad (4)$$

$$Zn(OH)_2.2Al(OH)_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} ZnAl_2O_{4(s)} + H_2O_{(g)} \quad (5)$$

อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาดังกล่าวให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น $ZnAl_2O_4$ บริสุทธิ์เมื่อใช้สารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล เท่านั้น แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้นเป็น 0.05 และ 0.06 โมล สารตัวอย่างจะปรากฏเป็น 2 เฟส คือ ZnO และ $ZnAl_2O_4$ เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลาย KOH ที่มากเกินพอทำให้สมดุลปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงและ $Zn(OH)_2$ ตกตะกอนได้เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อสารตัวอย่างถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จึงปรากฏเป็นเฟสผสมของ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ได้ง่าย

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติทางแสง

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 3 พบว่าอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ สามารถดูดกลืนแสงในย่านรังสียูวีได้มากกว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ เนื่องจาก ZnO มีสมบัติที่สามารถดูดกลืนแสงยูวีได้ดี ดังนั้นเมื่อปริมาณ ZnO ในระบบ $ZnO/ZnAl_2O_4$ มีปริมาณเพิ่มขึ้น สารตัวอย่างจึงสามารถดูดกลืนแสงในย่านยูวีได้ดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4 พบว่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ มีค่ามากกว่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และช่องว่างพลังงานของอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ มีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณ ZnO เพิ่มขึ้นหรือเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่มีความเข้มข้นมากขึ้น เนื่องจากปริมาณตำหนิ (defect concentration) เช่น ช่องว่างออกซิเจนในแลตทิซลดลง (Ahmed, 2017) ในงานวิจัยนี้ปริมาณของตำหนิที่หาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\alpha)$ กับ E มีค่า 0.159 0.098 และ 0.096 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อสารตัวอย่างถูกตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 0.05 และ 0.06 โมล ตามลำดับ จากผลการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างจะมีช่องว่างพลังงานแคบลงเมื่อปริมาณตำหนิในแลตทิซเพิ่มขึ้น เนื่องจากตำหนิที่ปรากฏสามารถสร้างชั้นพลังงานขึ้นภายในแถบต้องห้าม (forbidden band) ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง (Hassanien & Akl, 2016; Suwanboon *et al*., 2011)

อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลาย KOH ต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 5 พบว่าอนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.04 โมล และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.05 และ 0.06 โมล สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มขึ้น เมื่อสารละลายถูกฉายแสงเป็นเวลานานขึ้น เนื่องจากสารตัวอย่าง $ZnAl_2O_4$ และ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ได้รับพลังงานนานขึ้น ทำให้สปีชีส์ที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเกิดปฏิกิริยาได้ยาวนานขึ้นและโมเลกุลของสีย้อมเมทิลีนบลูถูกสลายเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ได้เพิ่มขึ้น สำหรับกลไกการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูที่อาจเป็นไปได้ในงานวิจัยนี้สามารถแสดงได้ดังปฏิกิริยาที่ 6-14 (Shahmirzaee *et al*., 2017)

$$ZnO/ZnAl_2O_4 + h\nu \longrightarrow ZnO/ZnAl_2O_4(e^-_{CB} + h^+_{VB}) \quad (6)$$

$$e^-_{CB} + O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (7)$$

$$h^+_{VB} + H_2O \longrightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (8)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + H_2O \longrightarrow H_2O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \quad (9)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (10)$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \longrightarrow O_2 + H_2O \quad (11)$$

$$H_2O_2 + e^-_{CB} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (12)$$

$${}^{\bullet}OH + MB \longrightarrow H_2O + CO_2 \quad (13)$$

$${}^{\bullet}O_2^- + MB \longrightarrow H_2O + CO_2 \quad (14)$$

สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นเพิ่มขึ้น สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้ดีขึ้น เนื่องจากสารตัวอย่างมีเฟส ZnO เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลไปยังผิวของ ZnO ส่งผลให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮลลดลง ดังนั้นประสิทธิภาพในการสลายสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยสารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้นสูง ๆ หรือ $ZnO/ZnAl_2O_4$ ดีขึ้น นอกจากนี้สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้นเพิ่มขึ้นยังมีช่องว่างพลังงานกว้างขึ้น ส่งผลให้การรวมตัวกันใหม่ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นและโฮล ลดลงเช่นกัน ส่งผลให้สารตัวอย่างที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้นสูง ๆ หรือ $ZnO/ZnAl_2O_4$ สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้เพิ่มขึ้น (Ma *et.al*., 2018; Che *et al*., 2019)

สรุปผลการวิจัย

อนุภาคสปิเนล $ZnAl_2O_4$ และอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้รูปร่างของอนุภาคเปลี่ยนแปลงจากแท่งสั้น ๆ เป็นอนุภาคที่รวมตัวกันคล้ายฟองน้ำเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย KOH เพิ่มขึ้น ช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารตัวอย่างมีปริมาณตำหนิภายในแลตทิซลดลง สารตัวอย่างอนุภาคคอมพอสิท $ZnO/ZnAl_2O_4$ ที่ตกตะกอนด้วยสารละลาย KOH เข้มข้น 0.06 โมล สามารถสลายสีย้อมเมทิลีนบลูได้สมบูรณ์เมื่อฉายแสงวิสิเบิลเป็นเวลา 240 นาที เนื่องจากสารตัวอย่างมีเฟสของ ZnO เพิ่มขึ้นและมีช่องว่างพลังงานที่กว้างขึ้น ส่งผลให้การรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอนกับโฮลลดลง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.หาดใหญ่ จ. สงขลา ภายใต้สัญญาเลขที่ SCI6202036S

เอกสารอ้างอิง

Ahmed, S.A. (2017). Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results in Physics, 7*, 604-610.

Chaudhary, A., Mohammad, A., & Mobin, S.M. (2018). Facile synthesis of pure $ZnAl_2O_4$ nanoparticles for effective photocatalytic degradation of organic dyes. *Materials Science & Engineering B, 227*, 136-144.

Che, H., Liu, L., Che, G., Dong, H., Liu, C., & Li, C. (2019). Control of energy band, layer structure and vacancy defect of graphitic carbon nitride by intercalated hydrogen bond effect of NO_3^- toward improving photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal, 357*, 209-219.

Farhadi, S., & Panahandehjoo, S. (2010). Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *Applied Catalysis: General, 382*(2), 293-302.

Hassanien, A.S., & Akl, A.A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures, 89*, 153-169.

Intarasuwan, K., Amornpitoksuk, P., Suwanboon, S., & Graidist, P. (2017). Photocatalytic dye degradation by ZnO nanoparticles prepared from $X_2C_2O_4$ (X = H, Na and NH_4) and the cytotoxicity of the treated dye solutions.*Separation and Purification Technology, 177*, 304-312.

Kirankumar, V.S., & Sumathi, S. (2017). Catalytic activity of bismuth doped zinc aluminate nanoparticles towards environmental remediation. *Materials Research Bulletin, 93*, 74-82.

Klubnuan, S., Amornpitoksuk, P., & Suwanboon, S. (2015). Structural, optical and photocatalytic properties of MgO/ZnO nanocomposites prepared by a hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing, 39*, 515-520.

Komahal, F.F., Nagabhushana, H., Basavaraj, R.B., Darshan, G.P., & Prasad, B.D. (2018). Solvothermal synthesis and luminescent properties of hierarchical flowerlike $ZnAl_2O_4$:Ho^{3+} microstructures. *Optical Materials, 84*, 536-544.

Kumari, P., & Dwivedi, Y. (2016). Structural and photophysical investigations of bright yellow emitting Dy:$ZnAl_2O_4$ nanophosphor. *Journal of Luminescence, 178*, 407-413.

Li, S., Li, Gen, Chen, Q., & Wang, F. (2019). Facile green synthesis of decorated-PVP coated TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 129*, 92-98.

Ma, L., Yang, C., Tian, X., Nie, Y., Zhou, Z., & Li, Y. (2018). Enhanced usage of visible light by $BiSe_x$ for photocatalytic degradation of methylene blue in water via the tunable band gap and energy band position. *Journal of Cleaner Production, 171*, 538-547.

Nguyen, C.H., Fu, C., & Juang, R. (2018). Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: efficiency and degradation pathways. *Journal of Cleaner Production*, *202*, 413-427.

Shahmirzaee, M., Afarani, M.S., Arabi, A.M., & Nejhad, A.I. (2017). In situ crystallization of $ZnAl_2O_4$/ZnO nanocomposite on alumina granule for photocatalytic purification of wastewater. *Research on Chemical Intermediates, 43*, 321-340.

Stringhini, F.M., Foletto, E.L., Salleta, D., Bertuol, D.A., Chiavone-Filho, O., & Nascimento. C.A.O. (2014). Synthesis of porous zinc aluminate spinel ($ZnAl_2O_4$) by metal-chitosan complexation method. *Journal of Alloys and Compounds, 588*, 305-309.

Sumathi, S., & Kavipriya, A. (2017). Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. *Solid State Sciences, 65*, 52-60.

Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., & Muensit, N. (2011). Dependence of photocatalytic activity on structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powders. *Ceramics International, 37*(7), 2247-2253.

Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., & Randorn, C. (2019). Effect of tartaric acid as a structure-directing agent on different ZnO morphologies and their physical and photocatalytic properties. *Ceramics International, 45*(2), 2111-2116.

Yuvasravana, R., George, P.P., & Devanna, N. (2017). Synthesis and characterization of spinel metal aluminate by a simple microwave assisted green synthesis. *Materials Today: Proceedings, 4*(10), 10664-10671.