

การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์/คิวปริกออกไซด์คอมโพสิตโดยวิธีไมโครเวฟ เพื่อใช้สลายโรดามีนบีด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์

Synthesis of ZnO/CuO Composite by Microwave Method for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

พงศ์เทพ จันทรสันเทียะ¹ อัจฉริยพร จันทรหงษ์^{2*} ชีรภัทร นพนรินทร์² และ เอมอน วันเอก³

Pongthep Jansanthea¹, Atchariyaporn Janhong^{2*}, Teerapat Nopnarin² and Aimon Wanaek³

Received: 4 November 2021, Revised: 24 October 2022, Accepted: 28 November 2022

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์/คิวปริกออกไซด์คอมโพสิต (ZnO/CuO) ที่มีความเป็นผลึกสูงและเฟสความบริสุทธิ์สูงโดยปราศจากสิ่งเจือปนด้วยวิธีไมโครเวฟ เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงในการสลายโรดามีนบี กระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ซิงค์อะซิเตตและคิวปริกอะซิเตตเป็นสารตั้งต้น ผสมให้เข้ากันและตกตะกอนจนเป็นสารแขวนลอย แล้วนำไปให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟ 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาทีตามด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก หนูฟังก์ชัน สัณฐานวิทยา และธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ (EDS) พบว่าผลึกของ ZnO/CuO เป็นเฟสผสมระหว่างเฮกซะโกนอลซิงค์ออกไซด์และโมโนคลินิกคิวปริกออกไซด์ หนูฟังก์ชันประกอบด้วยพันธะ Zn-O และ Cu-O สัณฐานวิทยามีลักษณะเป็นเม็ดจับตัวเป็นก้อนซึ่งมีขนาดอนุภาค 0.25 x 0.47 ไมโครเมตร มีธาตุองค์ประกอบได้แก่ซิงค์ ทองแดง และออกซิเจน ปริมาณร้อยละ 35.8, 32.6 และ 15.8 ตามลำดับ การสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟส่งผลให้เกิดสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่ดีสำหรับปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO เช่น เฟสที่มีความบริสุทธิ์สูง ความเป็นผลึกสูง และความสม่ำเสมอของอนุภาคสูง ส่วนการศึกษาประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO กระทำภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต การวิเคราะห์ความเข้มข้นของโรดามีนบี ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต -

¹ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ อำเภอเมือง จังหวัดอุดรดิตถ์ 53000

¹ Program in Chemistry, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Mueang, Uttaradit 53000, Thailand.

² สาขาวิชาเคมี คณะครุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ อำเภอเมือง จังหวัดอุดรดิตถ์ 53000

² Program in Chemistry, Faculty of Education and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Mueang, Uttaradit 53000, Thailand.

³ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ อำเภอเมือง จังหวัดอุดรดิตถ์ 53000

³ Program in Physics, Faculty of Science and Technology, Uttaradit Rajabhat University, Mueang, Uttaradit 53000, Thailand.

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (Corresponding author, e-mail): u61031520123@uru.ac.th

วิธีเบิลสเปกโตรโฟโตเมตรี พบว่า ZnO/CuO มีประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีร้อยละ 80.68 ในเวลา 240 นาที และมีค่าคงที่อัตราเท่ากับ 0.0065 ต่อนาที

คำสำคัญ: คิวปริกออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์, คอมโพสิต, ไมโครเวฟ, โรดามีนบี

ABSTRACT

Zinc oxide/cupric oxide (ZnO/CuO) composite with a high crystallinity and purity phase without impurity was successfully synthesized via a microwave method for use as a photocatalyst in the degradation of rhodamine B. The synthesis process used zinc acetate and cupric acetate as precursors. The suspensions were treated via microwave irradiation at 450 W for 10 min followed by a constant-temperature calcination process at 300°C for 3 h. The phase transitions, functional group, morphologies, and elemental compositions of the resulting synthesized powders were characterized via X-ray powder diffraction, Scanning Electron Microscopy, and Energy dispersive X-ray spectroscopy. ZnO/CuO crystals were found to be mixed phases of hexagonal zinc oxide and monoclinic cupric oxide. The functional group is composed of Zn-O and Cu-O bonds. The morphology is agglomerate granular with a particle size of 0.25 x 0.47 μm . The elemental compositions contain Zn, Cu, and O with 35.8%, 32.6%, and 15.8%, respectively. The experimental findings showed that the microwave method is the cause of favorable chemical and physical properties for the photocatalytic powder reaction, such as high purity phases, high crystallinity, and high uniformity of the ZnO/CuO powders. The photocatalytic degradation of rhodamine B using these ZnO/CuO powders under UV light illumination was studied. The rhodamine B concentration analysis was done using UV-Vis spectrophotometry. The highest rhodamine B degradation efficiency by the ZnO/CuO was 80.68 % in 240 min at a kinetic rate constant of 0.0065 min^{-1} .

Key words: cupric oxide, zinc oxide, composite, microwave, rhodamine B

บทนำ

ในปัจจุบันความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทำให้อุตสาหกรรมเติบโตขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากจะเป็นผลดีแล้วความก้าวหน้าทางเทคโนโลยียังส่งผลเสียคือ การปล่อยของเสียจากอุตสาหกรรมเสียของสิ่งของต่าง ๆ และอุตสาหกรรมอื่น ๆ ซึ่งถูกส่งไปยังระบบนิเวศโดยไม่ผ่านการบำบัดก่อน นับเป็นปัญหาสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ (Widiyandari *et al.*, 2018)

ปัจจุบันมีกระบวนการที่ใช้บำบัดน้ำเสียและกำจัดสารอินทรีย์ที่ทำให้น้ำมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น แต่บางกระบวนการมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ดังนั้นจึงมีการค้นหาวิธีการใหม่เพื่อใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำเสียดังกล่าว วิธีที่กำลังเป็นที่นิยมและเป็นทางเลือกใหม่ก็คือ ปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ (Photocatalytic) โดยอาศัย 2 องค์ประกอบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) และพลังงานแสง (Photo Energy) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทโลหะออกไซด์ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), เพอร์ไรต์ออกไซด์ (Fe_2O_3), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และคิวปริกออกไซด์ (CuO) เป็นต้น แต่สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ก็ยังมีข้อจำกัดบางประการในการใช้งาน (Vejjakul, 2012) เทคนิคการนำวัสดุมาประกอบกันเป็นวัสดุผสมหรือคอมโพสิต (Composite) เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ โดยช่วยลดช่องว่างแถบพลังงาน (Bandgap Energy) เพิ่มความเสถียรของปฏิกิริยา และเพิ่มปริมาณของอนุภาคที่ออกฤทธิ์ในปฏิกิริยา (Widiarti *et al.*, 2017)

ซิงค์ออกไซด์และคิวปริกออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เมื่อนำตัวเร่งทั้งสองชนิดมาผสมกันเป็นวัสดุผสม (ZnO/CuO) ทำให้ช่วยเสริมสมบัติที่ดีของสารแต่ละตัวทั้งสมบัติเชิงแสงและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งถือเป็นสมบัติที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง (Sakib *et al.*, 2019) โดยพื้นฐานโครงสร้างและสมบัติของ ZnO บริสุทธิ์ เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการออกซิเดชันสูง ราคาประหยัด และไม่เป็นพิษ มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ เหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการบำบัดมลพิษสิ่งแวดล้อม (Shekofteh-Gohari *et al.*, 2018) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสง CuO บริสุทธิ์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type ที่มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 1.2-1.4 อิเล็กตรอนโวลต์ มีสมบัติพิเศษทางเคมีและกายภาพที่หลากหลาย มีสมบัติการดูดกลืนแสงที่สูง มีเสถียรภาพในสภาวะอุณหภูมิสูง และมีราคาถูก จึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ (Srikosol and Mekkala, 2014) จากสมบัติของ ZnO และ CuO ที่กล่าวมานั้นการนำตัวเร่งทั้งสองชนิดมาผสมกันจะทำให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งวิธีในการสังเคราะห์ ZnO/CuO สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธี

ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล และไมโครเวฟ (Das and Srivastava, 2018) จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟมีข้อดีหลายประการ เช่น ให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างสั้น เป็นวิธีที่ง่าย ใช้พลังงานค่อนข้างต่ำ และทำให้ได้สารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูง (Jha, 2021)

สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ ZnO/CuO โดยวิธีไมโครเวฟเพื่อใช้สลายโรดามีนบีซึ่งเป็นตัวแทนสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ ZnO/CuO โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ ตลอดจนศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีทั้งหมดในการทดลองนี้เป็นรีเอเจนต์เกรดวิเคราะห์ ประกอบด้วยซิงค์อะซิเตต (Zn(AC)_2 , 99.5% v/v, Loba Chemie, India), คิวปริกอะซิเตต (Cu(AC)_2 , 98% v/v, Loba Chemie, India), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH , 99% v/v, Loba Chemie, India) และ โรดามีนบี ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%, Loba Chemie, India) สำหรับกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟ ใช้ซิงค์อะซิเตต 2.2 กรัม และคิวปริกอะซิเตต 2.0 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร ตามลำดับ จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน และนำไปกวนที่ 70 องศาเซลเซียส แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.016 โมลาร์ ลงไปที่ละหยดจนครบ 100 มิลลิลิตร ในเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที เพื่อให้เกิดตะกอนโดยสมบูรณ์ ขั้นตอนต่อมา นำสารแขวนลอยที่ได้ไปให้

ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทิ้งให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมากรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน ทำให้แห้งโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยกระบวนการเผาแคลไซน์นี้เพื่อให้แน่ใจว่าอนุภาคของสารตั้งต้นที่เหลือบางส่วนจะได้รับการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ และเพื่อกำจัดสารตั้งต้นส่วนเกินที่เหลือ (Jansanthea *et al.*, 2021b) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นผง ZnO/CuO ส่วนการสังเคราะห์ ZnO บริสุทธิ์ ดำเนินการสังเคราะห์โดยใช้ซิงค์อะซิเตต 2.2 กรัม เพียงตัวเดียวละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร และนำไปกวนที่ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการตกตะกอนให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ กรองและอบแห้ง โดยใช้สภาวะเดียวกับการสังเคราะห์ ZnO/CuO ส่วน CuO บริสุทธิ์ สามารถสังเคราะห์ได้ตามขั้นตอนการสังเคราะห์ ZnO บริสุทธิ์ โดยเปลี่ยนจากซิงค์อะซิเตต 2.2 กรัม เป็นคิวปริกอะซิเตต 2.0 กรัม จากนั้นนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจหาลักษณะเฉพาะโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD, Bruker, Advance D-8, USA), เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR, Perkin Elmer, Spectrum RXI, England), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JEOL/JSM-5410LV, Japan) และเครื่องวัดการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDS, Oxford/IncaPentaFETx3, UK) การศึกษาประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีโดยปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ ตรวจสอบโดยทำปฏิกิริยาในรีแอกเตอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ประกอบด้วยสารละลายโรดามีนบี 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 0.05 กรัม (1 กรัมต่อลิตร) โดยรีแอกเตอร์จะถูกเก็บไว้ในกล่องดำเพื่อป้องกันรังสี

จากภายนอก สำหรับแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ใช้หลอดฆ่าเชื้อ (UV-C germicidal lamps, Synrania, G6W, Japan) จำนวน 2 หลอด จัดวางในแนวตั้งทั้งสองด้านของกล่องดำ ในการทดสอบแต่ละครั้งรีแอกเตอร์จะนำไปปรับสมดุลการดูดซับ (Adsorption-Desorption Equilibrium) ด้วยการอัตราโชนิกเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทิ้งไว้ในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที ในการทำปฏิกิริยารีแอกเตอร์จะถูกกวนตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กและเก็บตัวอย่างปริมาตร 3 มิลลิลิตร ทุก ๆ 30 นาที และกรองผ่านตัวกรองไซริงค์ขนาดรูพรุน 0.22 ไมโครเมตร (MS® MCE Syringe, Membrane Solution, USA) เพื่อนำสารแขวนลอยออก ความเข้มข้นของโรดามีนบีวัดค่าโดยใช้เครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS, PG Instruments/T90+, UK) (Jansanthea *et al.*, 2021a)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีไมโครเวฟที่กำลังไฟ 450 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาศึกษาลักษณะเฉพาะและประสิทธิภาพการสลายสารโรดามีนบีได้ผลดังนี้

1. ลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา

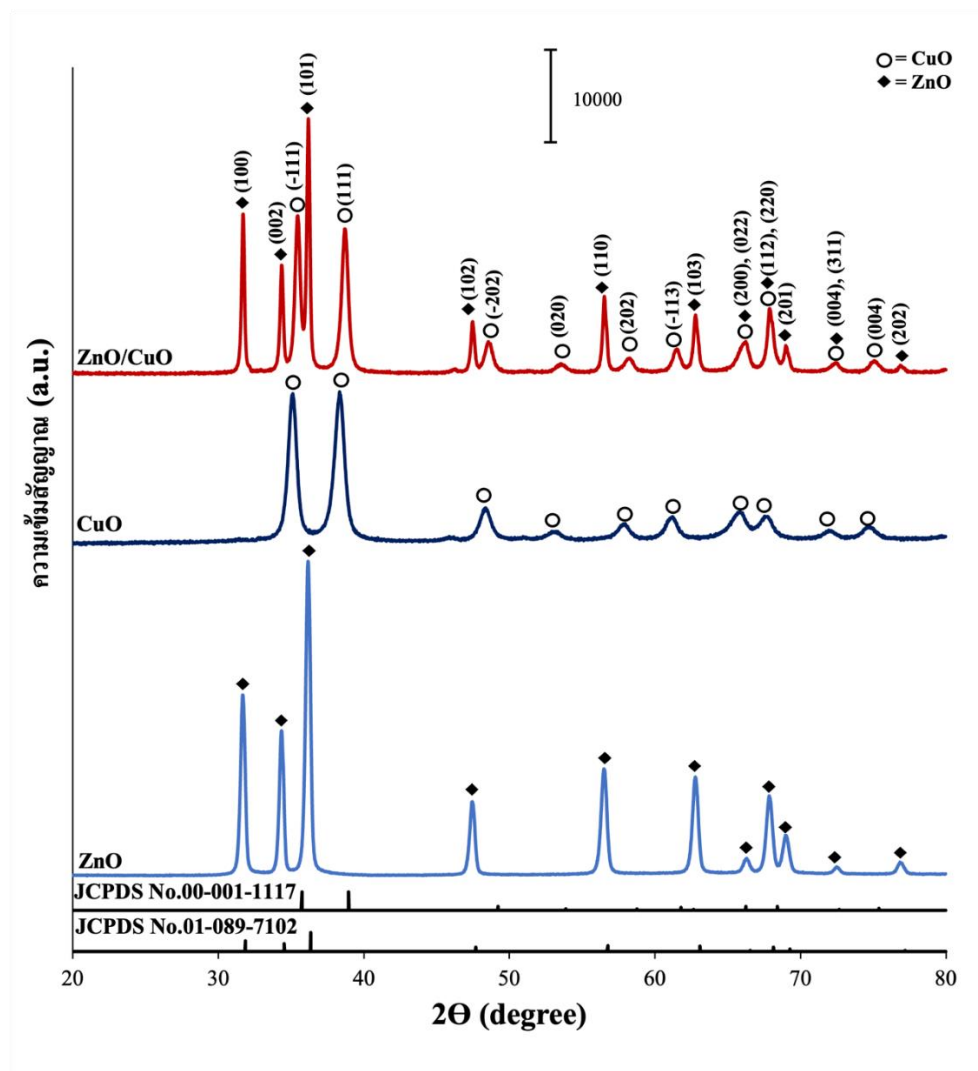
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟ ได้แก่ ZnO, CuO และ ZnO/CuO มีลักษณะทั่วไปเป็นผง เนื้อละเอียดสีขาว ดำ (Shinde *et al.*, 2021) และน้ำตาลดำ ตามลำดับ

2. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟ ผลแสดงดังภาพที่ 1 รูปแบบ XRD

ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO พบพีกหลักที่มีระนาบการเลี้ยวเบน (100), (002) และ (101) ที่ 31.85° , 34.552° และ 36.358° ตามลำดับ แสดงโครงสร้างผลึกของเฮกซะโกนอล ZnO เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 01-089-7102 (Yousaf *et al.*, 2021) รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CuO มีพีกหลักของโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก CuO แสดงระนาบการเลี้ยวเบน (-111), (111) และ (-202) ที่ 35.74° , 38.95° และ 49.21° ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 00-001-1117 (Nabila and Kannabiran, 2018) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา

ZnO/CuO พบว่าพีกการเลี้ยวเบนของตัวอย่างสอดคล้องกับระนาบผลึกเฮกซะโกนอล ZnO และโมโนคลินิก CuO ซึ่งให้ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chang *et al.* (2013) ที่สังเคราะห์ ZnO/CuO โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ยอดแหลมสูงของพีกแสดงว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกสูง และไม่พบพีกอื่น ๆ ของสารปนเปื้อน แสดงถึงความบริสุทธิ์ของเฟส ซึ่งสมบัติดังกล่าวส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ (Das and Srivastava, 2017)

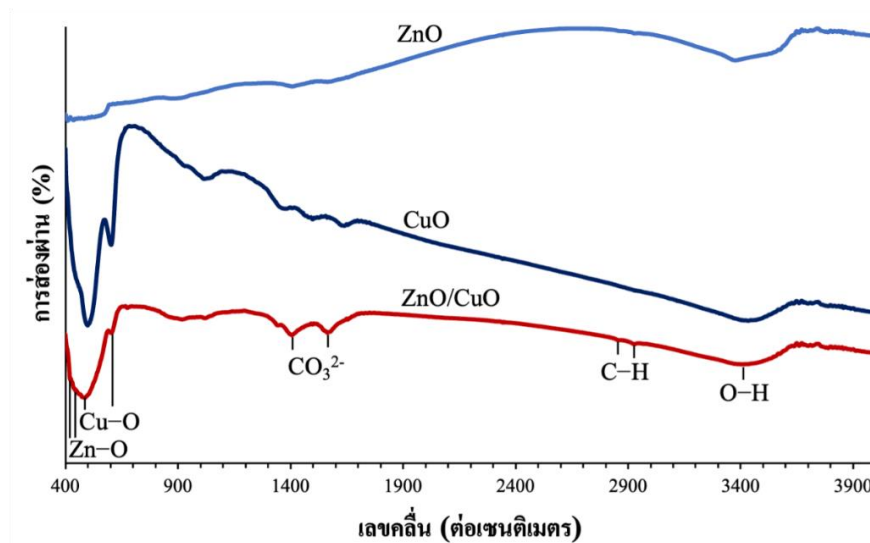


ภาพที่ 1 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอรัมอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอรัมอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในช่วง 400-4000 ต่อเซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ผลแสดงดังภาพที่ 2 ตัวอย่าง ZnO บริสุทธิ์ ปรากฏพีกหลักแสดงพันธะ Zn-O ที่ 419 และ 448 ต่อเซนติเมตร (Chitra and Annandurai, 2013) ส่วนตัวอย่าง CuO บริสุทธิ์ปรากฏพีกหลักแสดงพันธะ Cu-O ที่ 498 และ 602 ต่อเซนติเมตร (Karthik *et al.*, 2011) และตัวอย่าง ZnO/CuO ปรากฏพีกที่ 436, 450, 498, 602, 1406,

1562, 2859, 2929 และ 3414 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงพันธะของ Zn-O ที่ 436 และ 450 ต่อเซนติเมตร พันธะของ Cu-O ที่ 498 และ 602 ต่อเซนติเมตร นอกจากนี้ยังพบพันธะของ CO_3^{2-} ที่ 1406, 1562 ต่อเซนติเมตร ซึ่งมักจะปรากฏในสเปกตรัมเมื่อตัวอย่างของเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอรัมอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีถูกเตรียมและวัดในอากาศ (Sundar *et al.*, 2018) ส่วนพีกที่ 2859 และ 2929 ต่อเซนติเมตร แสดงหมู่ฟังก์ชัน C-H ซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดจากสารตั้งต้นที่เหลือ และหมู่ฟังก์ชัน -OH สามารถสังเกตได้ที่มีความถี่ 3000-3500 ต่อเซนติเมตร (Chitra and Annandurai, 2013)

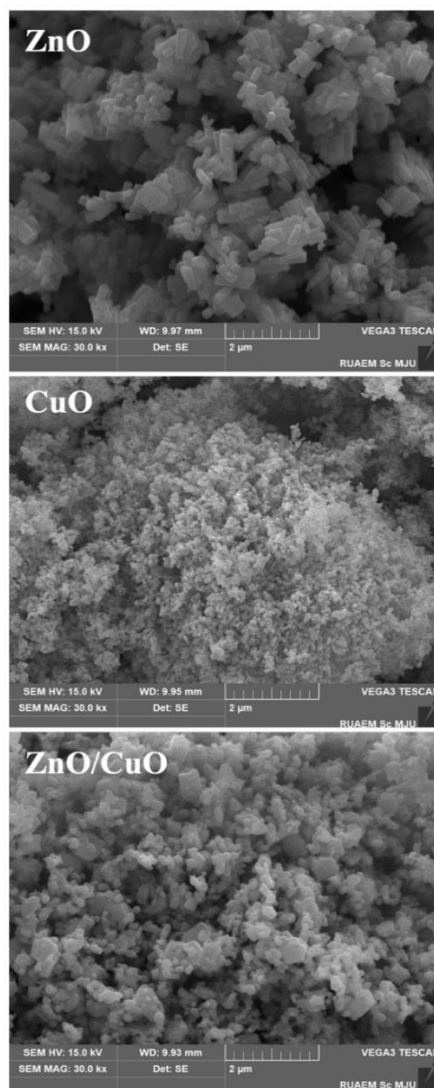


ภาพที่ 2 FTIR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 30000 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ ผลแสดงดังภาพที่ 3 อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO มีลักษณะคล้ายเมล็ดพืชจับตัวเป็นก้อน (Abdollahi *et al.*, 2021) มีขนาดอนุภาค 0.19 x 0.45 ไมโครเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

การรวมตัวทำให้มีช่องว่างขนาดเฉพาะ มีขนาดอนุภาคเป็นเกล็ดระดับนาโนเมตร (Hwa *et al.*, 2019) และตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO มีลักษณะอนุภาคเป็นเม็ดสม่ำเสมอเกาะกันเป็นก้อนขนาด 0.25 x 0.47 ไมโครเมตร ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Shinde *et al.* (2021) ที่สังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนและเผาแคล-ไซน์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

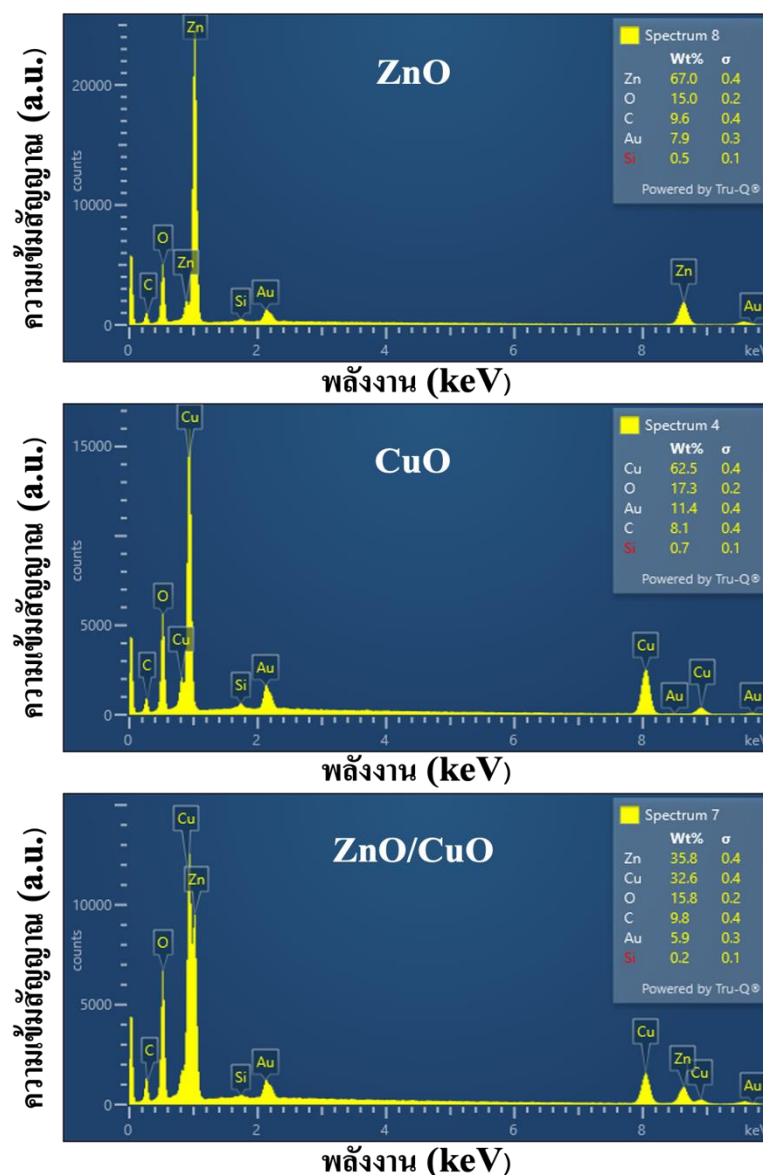


ภาพที่ 3 SEM ไมโครกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา

5. การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลแสดงดังภาพที่ 4 EDS สเปกตรัมของ ZnO แสดงให้เห็นว่ามีธาตุสังกะสี (Zn) และธาตุออกซิเจน (O) (Yang *et al.*, 2021) เป็นองค์ประกอบ ปริมาณร้อยละ 67.0 และ 15.0 ตามลำดับ โดยอัตราส่วน Zn:O เท่ากับ 1.03 : 0.93 หรือประมาณ 1:1 ตามทฤษฎี ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา CuO มีธาตุทองแดง

(Cu) และธาตุออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (Hwa *et al.*, 2019) ปริมาณร้อยละ 62.5 และ 17.3 ตามลำดับ ในอัตราส่วน 0.99 : 1.0 และตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO โดยมีองค์ประกอบของธาตุสังกะสี ทองแดง และออกซิเจน ปริมาณร้อยละ 35.8, 32.6 และ 15.8 ตามลำดับ นอกจากนี้จะพบธาตุทอง (Au) คาร์บอน (C) และซิลิกอน (Si) ซึ่งธาตุทองมาจากสารที่ใช้เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า ธาตุคาร์บอนมาจากเทปคาร์บอน และซิลิกอนอาจเป็นสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ ในกระบวนการวิเคราะห์

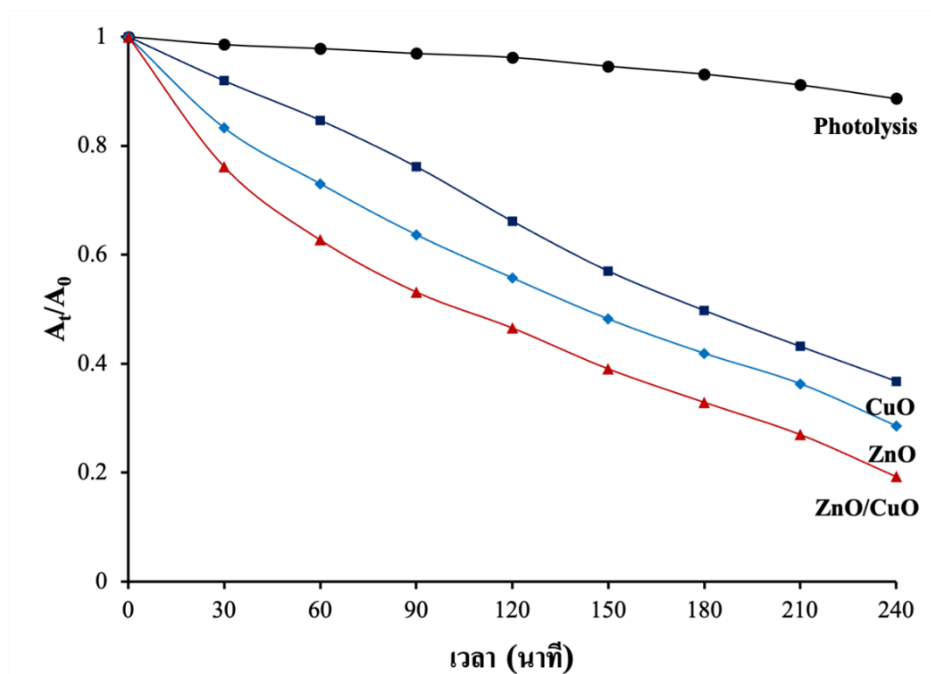


ภาพที่ 4 EDS สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

6. การทดสอบประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพการสลายโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นเริ่มต้นของโรดามีนบีเท่ากับ 5 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณตัวเร่ง

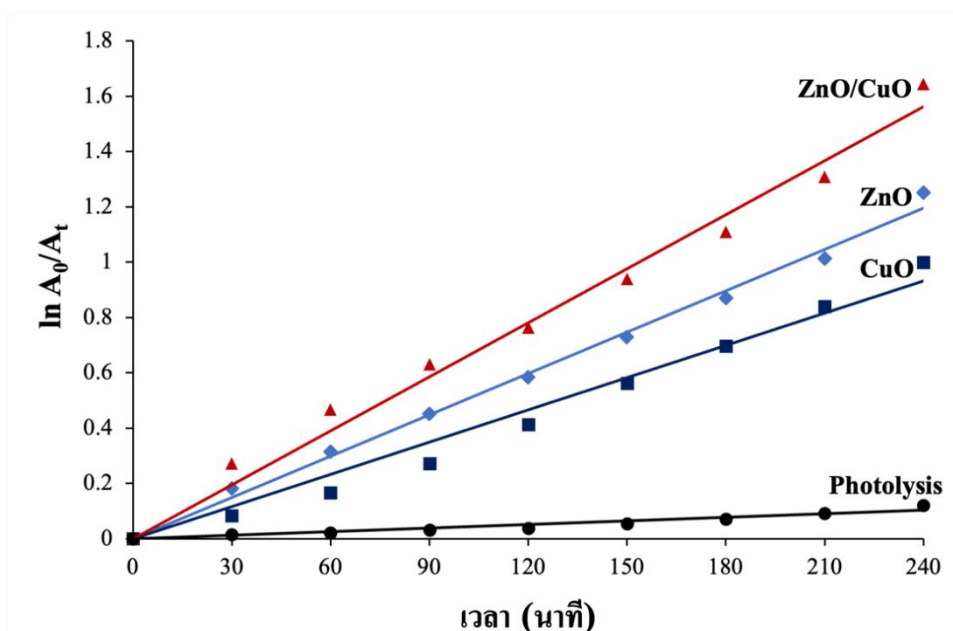
ปฏิกิริยา 1.0 กรัมต่อลิตร ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต แสดงโดยพล็อตระหว่าง A_t/A_0 กับเวลา (Sahu and Kar, 2019) โดย A_t คือค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาใด ๆ และ A_0 คือค่าการดูดกลืนแสงที่เวลาเริ่มต้น ผลแสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการย่อยสลายโรคาเหม็นปืของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการสลายโรคาเหม็นปืของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO, ZnO, CuO, และโฟโตไลซิส มีประสิทธิภาพการสลายอยู่ที่ร้อยละ 80.68, 71.4, 63.19 และ 11.4 ตามลำดับ ส่วนจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา (Kinetics) แสดงโดยการพล็อตระหว่าง $\ln A_0/A_t$ กับเวลา (Jin *et al.*, 2016) (ภาพที่ 6) อัตราการสลายโรคาเหม็นปืของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO, ZnO, CuO, และโฟโตไลซิส มีค่าคงที่อัตราการสลายเท่ากับ 0.0065, 0.0050, 0.0039 และ 0.0004 ต่อนาที ตามลำดับ จลนศาสตร์ของการย่อยสลายโรคาเหม็นปืเป็นไปตามกฎจลนศาสตร์อันดับที่ 1 (First Order) (Mukwevho *et al.*, 2019) ค่าคงที่อัตราจลนศาสตร์สูงสุดมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO โดยเรียงลำดับความสามารถของการเร่งปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

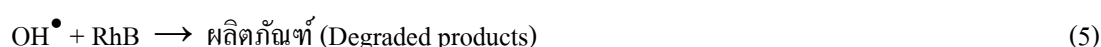
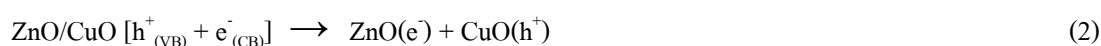
ZnO/CuO > ZnO > CuO > โฟโตไลซิส โดยจะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพการสลายโรคาเหม็นปืของ ZnO/CuO มีประสิทธิภาพมากกว่า ZnO และ CuO ร้อยละ 9.28 และ 17.49 ตามลำดับ และมีค่าคงที่อัตราการสลายคิดเป็น 16.25 เท่าของโฟโตไลซิส เหตุผลที่ประสิทธิภาพการย่อยสลายของ ZnO/CuO ดีกว่า ZnO และ CuO เพราะว่าการนำวัสดุมาคอมโพสิตกันจะช่วยลดอัตราการกลับมารวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอน-โฮล ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถ่ายโอนไปยังผิวหน้าของตัวเร่งและทำปฏิกิริยารีดอกซ์เพื่อสลายสารมลพิษอินทรีย์โดยสปีชีส์ที่ออกฤทธิ์ในการสลาย ได้แก่ อนุมูลไฮดรอกซิล และอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์ (Chen *et al.*, 2002; Li and Wang, 2010)

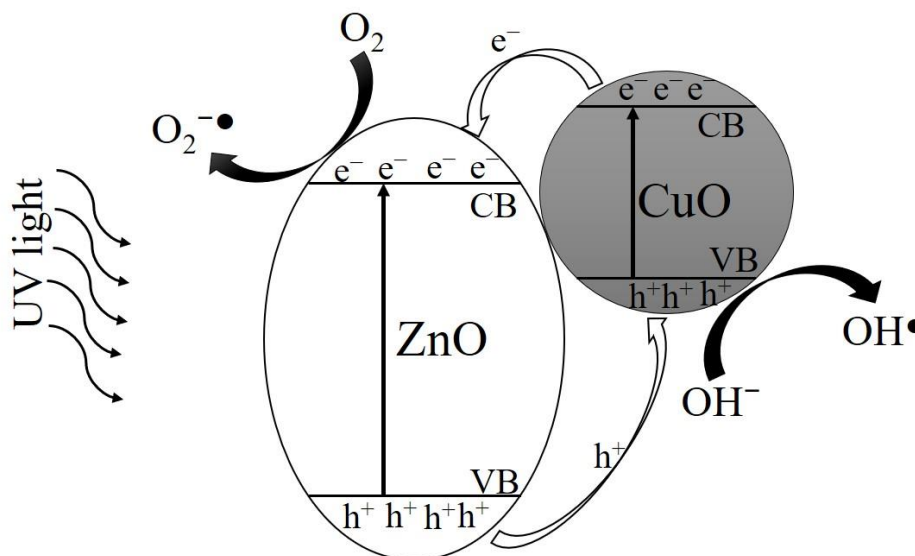


ภาพที่ 6 กราฟจลนศาสตร์การสลายโรดามีนบีของตัวเร่งปฏิกิริยา

แผนผังกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO/CuO แสดงดังภาพที่ 7 เริ่มจาก ZnO และ CuO สามารถถูกกระตุ้นด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเพื่อผลิตอิเล็กตรอนและโฮลในคอนดักชันแบนด์ (Conduction Band, CB) และวาเลนซ์แบนด์ (Valence Band, VB) ตามลำดับ การคอมโพสิตของ ZnO/CuO ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายจาก CB ของ CuO ไปยัง CB ของ ZnO ได้ ในขณะที่โฮลก็เคลื่อนย้ายจาก VB ของ ZnO ไปยัง VB ของ CuO ซึ่งส่งผลให้มีการแยกอิเล็กตรอนและโฮลในวัสดุ

เซมิคอนดักเตอร์อย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการนี้สามารถลดการกลับมารวมตัวกันใหม่ระหว่างอิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole Recombination) ดังนั้น อิเล็กตรอนใน CB ของ ZnO สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (O_2) ได้ผลิตกันต์เป็นอนุมูลซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน ($O_2^{\bullet-}$) ในขณะเดียวกันโฮลใน VB ของ CuO ก็สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำ ได้ผลิตกันต์เป็นอนุมูลไฮดรอกซิล ($OH^{\bullet}$) ซึ่งทั้ง 2 สปีชีส์มีฤทธิ์ในการสลายสารโรดามีนบี ปฏิกิริยาการสลายแสดงดังสมการ (1-5) (Fouda *et al.*, 2020)





ภาพที่ 7 กลไกการถ่ายเทประจุที่เป็นไปได้ของ ZnO/CuO ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

ความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ของเฟส และ ความสม่ำเสมอทางสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้อยู่ในระดับสูง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีสังเคราะห์อื่น ๆ เช่น วิธีโซล-เจล เพาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส (Widiarti *et al.*, 2017; Kavitha *et al.*, 2020) พบว่าวิธีไมโครเวฟที่ใช้ ร่วมกับการเพาแคลไซน์ที่ 300 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ ZnO/CuO ที่มีความเป็นผลึกสูงกว่า ข้อดีทั่วไปของการสังเคราะห์ด้วยไมโครเวฟ เหนือการให้ความร้อนแบบทั่ว ๆ ไป คือการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงเนื่องจากอัตราการให้ความร้อนสูง ทั้งยังใช้พลังงานต่ำและอุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ นอกจากนี้ยังเป็นวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว (Ambrozic *et al.*, 2011) สรุปได้ว่าประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับสมบัติเฉพาะและการคอมโพสิต กันของ ZnO/CuO ตัวอย่างเช่น Chang *et al.* (2013) กล่าวว่า ZnO/CuO มีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโต แคลทาไลติกส์เป็น 6 เท่าของ ZnO บริสุทธิ์ และ Sakib *et al.* (2019) รายงานว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยา โฟโตแคลทาไลติกส์ของ CuO/ZnO มากกว่า ZnO บริสุทธิ์ คิดเป็นร้อยละ 17 นอกจากนี้ การเพิ่ม

ประสิทธิภาพของ ZnO/CuO ในการสลายโรดามีนบี ด้วยปฏิกิริยาโฟโตแคลทาไลติกส์สามารถทำได้โดย การปรับค่า pH ของสารละลาย ปรับค่าความเข้มข้น ของสีย้อมโรดามีนบี และปรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ให้เหมาะสม (Kumaresan *et al.*, 2020) การต่อยอด ผลงานวิจัยนี้สามารถดำเนินการได้ดังเช่น การศึกษา ช่วงการดูดกลืนแสงของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบ ผลของการเผาต่อสมบัติและประสิทธิภาพในการเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาดำแสง การหาขนาดผลึกเฉลี่ย การศึกษาสภาวะที่ดีที่สุดของปฏิกิริยาโฟโตแคลทาไลติกส์และการทดสอบสมบัติอื่น ๆ เป็นต้น

สรุป

กล่าวโดยสรุป ZnO/CuO สามารถสังเคราะห์ ได้ด้วยวิธีไมโครเวฟร่วมกับการเพาแคลไซน์เพื่อช่วย เพิ่มความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ของเฟส และกำจัด สารตั้งต้นส่วนเกินเมื่อเทียบกับวิธีการไมเพาแคลไซน์ ผลจากงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าความเป็นผลึก ความ บริสุทธิ์ของเฟส และความสม่ำเสมอของสัณฐาน วิทยา มีผลต่อประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโต แคลทาไลติกส์ในการสลายสีย้อมโรดามีนบี โดยที่การ

วิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นถึงความ
เป็นผลึกสูงและความบริสุทธิ์ของเฟสสูง เทคนิค
ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปียืนยัน
หมู่ฟังก์ชันของพันธะระหว่าง Zn-O และ Cu-O ส่วน
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์
อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเทคนิคการกระจาย
พลังงานรังสีเอกซ์แสดงความสม่ำเสมอของสัณฐาน
วิทยาและธาตุองค์ประกอบของ ZnO/CuO อาจกล่าว
โดยสรุปได้ว่าการคอมโพสิตกันเป็นวัสดุผสมของ
ZnO/CuO ที่สังเคราะห์โดยวิธีไมโครเวฟทำให้มี
ประสิทธิภาพปฏิกิริยาโฟโตแคทาไลติกส์ในการ
สลายโรดามีนบี ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลต
และอาจใช้เป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้บำบัดสาร
มลพิษอื่น ๆ ในสิ่งแวดล้อม

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัย
จากกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัย และนวัตกรรม
(ววน.) Thailand Science Research and Innovation
(TSRI) ประจำปีงบประมาณ 2565 และขอขอบคุณ
หลักสูตรเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏอุดรดิตถ์ ในการสนับสนุน
เครื่องมือในการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Abdollahi, B., Najafidoust, A., Asl, E.A. and
Sillanpaa, M. 2021. Fabrication of ZIF-8
metal organic framework (MOFs)-based
CuO-ZnO photocatalyst with enhanced
solar-light-driven property for degradation
of organic dyes. **Arabian Journal of
Chemistry** 14(12): 103444.
- Ambrozic, G., Orel, Z.C. and Zigon, M. 2011.
Microwave-assisted non-aqueous synthesis
of ZnO nanoparticles. **Materials and
Technology** 45(3): 173-177.
- Chang, T., Li, Z., Yun, G., Jia, Y. and Yang, H. 2013.
Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO
nanocomposites synthesized by hydrothermal
method. **Nano-Micro Letters** 5(3): 163-168.
- Chen, C., Li, X., Ma, W., Zhao, J., Hidaka, H. and
Serpone, N. 2002. Effect of transition metal
ions on the TiO₂-assisted photodegradation
of dyes under visible irradiation: a probe for
the interfacial electron transfer process and
reaction mechanism. **Journal of Physical
Chemistry B** 106(2002): 318-324.
- Chitra, K. and Annandurai, G. 2013. Antimicrobial
activity of wet chemically engineered
spherical shaped ZnO nanoparticles on food
borne pathogen. **International Food Research
Journal** 20(1): 59-64.
- Das, S. and Srivastava, V.C. 2017. Synthesis and
characterization of ZnO/CuO nanocomposite
by electrochemical method. **Materials Science
in Semiconductor Processing** 57: 173-177.
- Das, S. and Srivastava, V.C. 2018. An overview of
the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite
for environmental and other applications.
Nanotechnology Reviews 7(3): 267-282.
- Fouda, A., Salem, S.S., Wassel, A.R., Hamza, M.F.
and Shaheen, T.I. 2020. Optimization of
green biosynthesized visible light active
CuO/ZnO nano-photocatalysts for the
degradation of organic methylene blue dye.
Heliyon 6(9): e04896.
- Hwa, K.Y., Karuppaiah, P., Gowthaman, N.S.K.,
Balakumar, V., Shankar, S. and Lim, H.N.

2019. Ultrasonic synthesis of CuO nanoflakes: A robust electrochemical scaffold for the sensitive detection of phenolic hazard in water and pharmaceutical samples. **Ultrasonics - Sonochemistry** 58: 104649.
- Jansanthea, P., Kanthabangharn, J., Chomkitichai, W., Ketwaraporn, J., Saovakon, C., Wansao, C., Wanaek, A., Kraivuttinun, P., Pookmanee, P. and Phanichphant, S. 2021a. Temperature-controlled synthesis and photocatalytic properties of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Journal of the Australian Ceramic Society** 57: 579-588.
- Jansanthea, P., Saovakon, C., Chomkitichai, W., Ketwaraporn, J., Maneeponga, S., Chaiwonga, N., Jaiseea, K., Wansao, C., Wanaeka, A. and Pookmanee, P. 2021b. Thiamethoxam insecticide degradation with a leaf-like cupric oxide monoclinic structure synthesized via the microwave method. **Russian Journal of Inorganic Chemistry** 66(5): 667-678.
- Jha, A. 2021. **Nanofibers Synthesis, Properties and Applications: Microwave assisted synthesis of organic compounds and nanomaterials**. IntechOpen, London.
- Jin, C., Ge, C., Jian, Z. and Wei, Y. 2016. Facile synthesis and high photocatalytic degradation performance of ZnO-SnO₂ hollow spheres. **Nanoscale Research Letters** 11: 526.
- Karthik, K., Jaya, N.V., Kanagaraj, M. and Arumugam, S. 2011. Temperature-dependent magnetic anomalies of CuO nanoparticles. **Solid State Commun** 151(7): 564-568.
- Kavitha, K., Rao, T.S. and Suvarna, R.P. 2020. Synthesis and characterization of ZnO-CuO nanocomposites. **AIP Conference Proceedings** 2269: 030078.
- Kumaresan, N., Sinthiya, M.M.A., Ramamurthi, K., Babu, R.R. and Sethuraman, K. 2020. Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation. **Arabian Journal of Chemistry** 13(2): 3910-3928.
- Li, B. and Wang, Y. 2010. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite. **Superlattices Microstructures** 47(5): 615-623.
- Mukwevho, N., Fosso-Kankeu, E., Waanders, F., Kumar, N., Ray, S.S. and Mbianda, X.Y. 2019. Photocatalytic activity of Gd₂O₃·ZnO-CuO nanocomposite used for the degradation of phenanthrene. **SN Applied Sciences** 1: 10.
- Nabila, M.I. and Kannabiran, K. 2018. Biosynthesis, characterization and antibacterial activity of copper oxide nanoparticles (CuO NPs) from actinomycetes. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** 15(1): 56-62.
- Sahu, K. and Kar, A.K. 2019. Morphological, optical, photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanoflowers with variation in hydrothermal temperature. **Materials Science in Semiconductor Processing** 104: 104648.

- Sakib, A.A.M., Masum, S.M., Hoinkis, J., Islam, R. and Molla, M.A.I. 2019. Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. **Journal of Composites Science** 3(3): 91.
- Shekofteh-Gohari, M., Habibi-Yangjeh, A., Abitorabi, M. and Rouhi, A. 2018. Magnetically separable nanocomposites based on ZnO and their applications in photocatalytic processes: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 48(10-12): 806-857.
- Shinde, R.S., More, R.A., Adole, V.A., Koli, P.B., Pawar, T.B., Jagdale, B.S., Desale, B.S. and Sarnikar, Y.P. 2021. Design, fabrication, antitubercular, antibacterial, antifungal and antioxidant study of silver doped ZnO and CuO nano candidates: A comparative pharmacological study. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry** 4: 100138.
- Srikosol, J. and Mekkala, W. 2014. Synthesis of copper oxide nanomaterials by hydrothermal method. **Graduate School Phichayatas** 9: 106-112. (in Thai)
- Sundar, S., Venkatachalam, G. and Kwon, S.J. 2018. Biosynthesis of copper oxide (CuO) nanowires and their use for the electrochemical sensing of dopamine. **Nanomaterials** 8(10): 823.
- Vejjakul, N. 2012. Titanium dioxide with photocatalysis to remove organic compounds in water. **Journal of Materials Technology** 67: 26-30. (in Thai)
- Widiarti, N., Sae, J.K. and Wahyuni, S. 2017. Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** 172: 012036.
- Widiyandari, H., Umiati, N.A.K. and Herdianti, R.D. 2018. Synthesis and photocatalytic property of zinc oxide (ZnO) fine particle using flame spray pyrolysis method. **Journal of Physics** 1025: 012004.
- Yang, D., Ramu, A.G., Lee, Y., Kim, S., Jeon, H., Sathishkumar, V.E., Al-Mohaimeed, A.M., Al-onazi, W.A., Algarni, T. and Choi, D. 2021. Fabrication of ZnO nanorods based gas sensor pattern by photolithography and lift off techniques. **Journal of King Saud University-Science** 33: 101397.
- Yousaf, S., Zulfiqar, S., Din, M.I., Agboola, P.O., Aboud, M.F.A., Warsi, M.F. and Shakir, I. 2021. Solar light irradiated photocatalytic activity of ZnO-NiO/rGO nanocatalyst. **Journal of Materials Research and Technology** 12: 999-1009.