Research Article

Received: August 18, 2018; Accepted: August 31, 2018

ผลของความเข้มข้นสารตั้งต้นต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Effects of Precursor Concentration on Morphology and Photocatalytic Property of ZnO Nanorod Prepared by Hydrothermal Method

สุคนธ์ กาละสังข์ และมติ ห่อประทุม

ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สานักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ฉันทนา เอี่ยมพนากิจ

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ตำบลคลองหก อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12110

กมล เอี่ยมพนากิจ*

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Sukon Kalasung and Mati Horprathum

National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Chantana Aiempanakit

Division of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Khlong Hok, Khlong Luang, Pathum Thani 12110

Kamon Aiempanakit*

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZNRs) ถูกปลูกลงบนวัสดุรองรับแผ่นซิลิกอนโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยความเข้มข้นที่ต่างกันของสารตั้งต้น (ซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเตรทต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน) คือ 5-30 มิลลิโมลาร์ พบว่า

***ผู้รับผิดชอบบทความ :** akamon@tu.ac.th **doi:** 10.14456/tstj.2020.19

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นส่งผลต่อลักษณะสัณฐานของ ZNRs โดยความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ผลของลักษณะสัณฐานเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับระนาบของผลึก ซึ่งเข้าใจได้ในเทอมของความเข้มข้นวิกฤติที่ต่างกันระหว่างระนาบ (0001) และ (1010) โดยสัมพันธ์กับพลังงานพื้นผิวที่ต่างกันระหว่างระนาบผลึก โครงสร้างที่ดีของ ZNRs ที่มีค่าอัตราส่วนของค่าความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางที่สูงและเตรียมสำเร็จได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จ ณ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 10 มิลลิโมลาร์ โดยตัวอย่างที่ดีที่สุดนี้แสดงสมบัติความชอบน้ำอย่างยิ่งยวดภายหลังจากการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

คำสำคัญ : แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์; ความเข้มข้นของสารตั้งต้น; ไฮโดรเทอร์มอล; การเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

Abstract

ZnO nanorods (ZNRs) were grown onto silicon wafer substrates by hydrothermal method from different concentrations of precursors (zinc nitrate hexahydrate: hexamethylenetetramine) between 5-30 mM. It was found that the precursor concentrations affected the morphologies of ZNRs by increasing the length and diameter when the precursor concentrations were increased. These resulted morphologies depend on the crystal plane as understood in terms of the difference of critical concentrations between (0001) and (1010) planes, which related to the different surface energies between the crystal planes. The well-defined structures of ZNRs with high aspect ratio (AR) were successfully fabricated by hydrothermal method for precursor concentration of 10 mM. This best sample showed the superhydrophilic property after UV irradiation for 1 hour.

Keywords: ZnO nanorod; precursor concentration; hydrothermal; photocatalysis

1. บทนำ

ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) เป็นสารประกอบที่น่าสนใจและได้รับการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจาก ZnO แสดงสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่นเหนือกว่าวัสดุอื่น ๆ โดยเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้างประมาณ 3.34 eV [1] ทำให้แสดงสมบัติทางแสงที่ดี มีความโปร่งแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งเมื่อนำมาเตรียมให้มีโครงสร้างในระดับนาโนแล้ว พบว่าจะช่วยเพิ่มศักยภาพสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น อุปกรณ์เชิงแสง ได้แก่ ไดโอดเปล่งแสง และเซลล์แสงอาทิตย์ [2] นอกจากนั้นยังสามารถเตรียมเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ตรวจรู้แก๊ส [3] และใช้เป็นวัสดุเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง [4] เป็นต้น อุปกรณ์ต่าง ๆ เหล่านี้จะเกิดขึ้นได้ต้องมีการศึกษาถึงวิธีการเตรียม ZnO ให้มีโครงสร้างระดับนาโน โดยปัจจุบันสามารถเตรียมโครงสร้างนาโนได้หลายรูปแบบ เช่น แท่งนาโน (nanorod) เส้นลวดนาโน (nanowire) ท่อนาโน (nanotube) ฯลฯ ซึ่งแต่ละโครงสร้างมีลักษณะเฉพาะที่โดดเด่นต่างกัน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods, ZNRs) โดยในการสร้างวัสดุให้มีโครงสร้างระดับนาโนแบ่งเป็น 2 กระบวนการใหญ่ ๆ คือ การสร้างวัสดุจากชิ้นใหญ่ให้มีโครงสร้างเล็กลงในระดับนา

โน (top-down) ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดี คือ ทำให้วัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนมีความเป็นระเบียบสูงทั่วทั้งบริเวณที่ต้องการเตรียม ควบคุมตำแหน่งการสร้างได้ดี และมีประสิทธิภาพสูง แต่ข้อเสียของกระบวนการเตรียมนี้ คือ มีความซับซ้อนและยุ่งยาก นอกจากนั้นยังมีต้นทุนในการเตรียมที่สูงด้วย เช่น การสร้างวัสดุให้มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีลิโทกราฟี (lithography) [5] ส่วนอีกกระบวนการหนึ่ง คือ การสร้างวัสดุจากชิ้นเล็กในระดับอะตอมหรือโมเลกุลให้มีลักษณะโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้น (bottom-up) โดยมีข้อดีของการสร้างด้วยกระบวนการนี้ คือ ทำได้ง่ายและสามารถควบคุมพารามิเตอร์ต่าง ๆ มีต้นทุนในการเตรียมต่ำ แต่พบข้อเสีย คือ ไม่สามารถควบคุมตำแหน่งในการสร้างวัสดุเหล่านั้น เช่น กระบวนการทางเคมี ได้แก่ วิธีโซลเจล [6] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [7,8] เป็นต้น วิธีการเตรียมต่าง ๆ เหล่านี้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลถือได้ว่าเป็นกระบวนการสร้างผลึกเดี่ยวด้วยวิธีการทางเคมีอย่างหนึ่งที่ง่ายและได้รับความนิยมสูง โดยการเกิดโครงสร้างของวัสดุนี้จะขึ้นอยู่กับความ สามารถในการละลายของเนื้อสารที่ต้องการเตรียมด้วยการให้ความร้อนและความดันที่สูง ในการเตรียม ZNRs ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจึงถือได้ว่าเป็นการ ศึกษาบนพื้นฐานของปฏิกิริยาทางเคมีและผลึกวิทยาของวัสดุที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิทธ์ไซท์ อย่างไรก็ตาม ปัจจัยที่ยอมรับกันว่าเป็นตัวแปรที่สำคัญส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของโครงสร้าง ZNRs คือ ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม

การศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการปรับความความเข้มข้นของสารละลายจะส่งผลต่อระนาบการเกิดผลึกของ ZnO [9] เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อการผลิตซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ซึ่งซิงค์ไอออนนี้จะส่งผลต่อการก่อตัวของซิงค์ไฮดรอกไซด์ [$Zn(OH)_2$] เกิดเป็นโครงสร้าง ZNRs ได้ ทำให้นอกจากจะมีการเติบโตของผลึกในทิศที่ตั้งตรงกับวัสดุรองรับหรือระนาบซี (c-plane) แล้วซิงค์ไอออนที่ผลิตออกมาจำนวนมากยังส่งผลต่อการเติบโตของผลึกในระนาบอื่นอีกด้วย (a-plane) นอกจากนี้การปรับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นสามารถกำหนดทิศการเติบโตของระนาบผลึก ZnO ที่ต่างกัน เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายเป็นตัวควบคุมการเกิดนิวเคลียสของผลึกซึ่งจะส่งผลต่อการเติบโตของแต่ละระนาบเนื่องจากพลังงานพื้นผิวที่ต่างกัน

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นต่อลักษณะ ZNRs เพื่อการควบคุมให้มีค่าอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) ของ ZNRs ที่ให้ค่าสูงสุด นั่นคือ แสดงให้เห็นถึงพื้นที่ผิวสัมผัสของ ZNRs ที่มากสุด ที่เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ โดยโครงสร้าง ZNRs ที่เตรียมนอกจากนำมาตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างแล้วยังตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำที่อาศัยหลักการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงซึ่ง ZNRs สามารถแสดงสมบัติความชอบน้ำ [10,11] ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเลต โดยจะพิจารณาจากค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำต่ำสุดเพื่อพิจารณาถึงเงื่อนไข ZNRs ที่เหมาะสม

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การเตรียมชั้นแรกเริ่ม

ฟิล์มบาง ZnO ถูกเคลือบจากเป้าซิงค์ที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ลงบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (100) ขนาด 2 x 2 ตารางเซนติเมตร เพื่อใช้เป็นชั้นแรกเริ่ม (seed layer) ที่มีความหนา 80 นาโนเมตร ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ที่กำลังไฟฟ้า 80 วัตต์ และมีความดันขณะเคลือบ 5 มิลลิทอร์ โดยใช้อัตราการป้อนแก๊สอาร์กอนและออกซิเจน 10 และ 15 sccm (standard cubic centimeters per

minute) ตามลำดับ ก่อนการเคลือบชั้นแรกเริ่มจะทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนด้วยพลาสมา (plasma cleaning) ที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 30 วัตต์ ด้วยอัตราการป้อนแก๊สอาร์กอน 50 sccm ความดัน 10 มิลลิทอร์ เคลือบเป็นเวลา 9 นาที ฟิล์ม ZnO ที่เตรียมได้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่ามีความเป็นผลึกที่ดี แสดงพีคหลักที่ระนาบ (002) ที่มุม 34.8 องศา [12] ซึ่งมีความเหมาะสมสำหรับการนำมาใช้เป็นชั้นแรกเริ่ม

2.2 การเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

โครงสร้าง ZNRs ถูกเตรียมลงบนชั้นแรกเริ่มด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีเงื่อนไขของการเตรียมแสดงดังตารางที่ 1 โดยผสมสารซิงค์ไนเตรท เฮกซะไฮเตรท ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$) กับเฮกซะเมทิลีน เตตระมีน ($C_6H_{12}N_4$, HMTA) ให้มีความเข้มข้นในอัตราส่วนต่อโมลเท่ากัน และน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ใช้ HMTA เพื่อรักษาค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของสารละลายเพื่อให้สารละลายมีค่า pH 7 กวนสารละลายที่เตรียมไว้ด้วยอัตรา 300 รอบต่อนาที เป็นระยะเวลา 45 นาที เพื่อใช้เป็นสารละลายสำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA โดยเลือกเงื่อนไขที่ต่างกัน คือ 5, 10, 15, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ ซึ่งสามารถส่งผลต่อลักษณะทางโครงสร้างของ ZNRs โดยในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้น แผ่นชั้นแรกเริ่มได้นำไปติดลงบนแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเทปกาวติดบริเวณขอบ แล้วจุ่มลงไปในสารละลายที่เตรียมไว้และปิดฝาขวด จากนั้นนำขวดที่ใส่ชิ้นงานเข้าตู้อบปรับอุณหภูมิไว้ที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการสามารถเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อให้ความร้อนและความดันที่เหมาะสมกับระบบ

Table 1 Parameters of ZNRs preparation

Parameters	Conditions
Thickness of seed layer	80 nm
Hydrothermal temperature	90 °C
Growth time	6 hours
Precursor concentration ($Zn(NO_3)_2$: HMTA)	5, 10, 15, 20, and 30 mM

การอธิบายปฏิกิริยาการเกิดโครงสร้าง ZNRs แสดงดังรูปที่ 1a-c เริ่มต้นจากการละลายของ ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$) และ HMTA ที่ละลายได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นดังสมการ (1) และ (2) หลัง จากนั้นจะเกิดการแตกตัวของน้ำภายในสารละลายได้สารไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ดังสมการ (3) และเหนี่ยวนำด้วยซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ภายในสารละลายเกิดเป็นกลุ่มคอลลอยด์ของซิงค์ไฮดรอกไซด์ [$Zn(OH)_2$] ดังสมการที่ (4) และรูปที่ 1b ซึ่งจะแยกออกจากสาร ละลาย เกิดเป็นโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลไอออน (tetrahedral ion) ตกผลึกลงบนพื้นผิวชั้นแรกเริ่ม ส่วนนี้พบว่าเริ่มเกิดเป็นนิวคลีไอสำหรับการเติบโตเป็น ZNRs เมื่อความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนและซิงค์ไอออนเข้าถึงสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดทำให้เกิด ปฏิกิริยาเป็น ZnO ด้วยการเหนี่ยวนำของไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งเป็นไอออนประจุลบอะตอมคู่ที่ระนาบ (0001) หรือเรียกว่าเป็นระนาบเชิงขั้ว (polar plane) จะก่อตัวเกิดเป็นผลึกอย่างต่อเนื่องในสารละลาย เพื่อเป็นการลดพลังงานอิสระภายใน เนื่องจากบริเวณพื้นผิวโมเลกุลมีความเสถียรน้อยกว่า และด้านบนระนาบ (0001) ของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลมีความเป็นสมมาตร (C_{6v}) ที่สูงกว่าด้านอื่น ดังนั้นการปลูกจึงเป็นไปตามแนวแกนซี [ทิศทาง (0001)] ซึ่งเป็นรูปแบบระนาบการปลูกโดยทั่วไป และสุดท้ายจะเกิดการรวมเข้าด้วยกันภายในยูนิตเซลล์ที่ตำแหน่งแลตทิซเกิดเป็นโครงสร้าง ZNRs ด้วยปฏิกิริยาการคายน้ำ ดังสมการที่ (5)

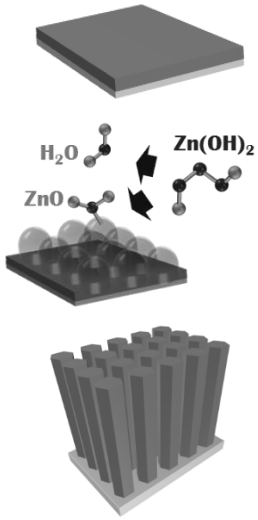

Figure 1 Schematic diagram of ZNRs growth mechanism by hydrothermal process (a) seed layer, (b) crystal nucleus formation of ZnO on seed layer, and (c) ZNRs structure formation.

การเข้าใจถึงกลไกการตกผลึกของสารสามารถอธิบายได้ด้วยกระบวนการที่สำคัญ 2 กระบวนการคือ การเกิดนิวเคลียส (nucleation) ของผลึกและการเติบโตของผลึก (crystal growth) เมื่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลดำเนินไปจนครบ 6 ชั่วโมง ชิ้นงานถูกนำออกมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและปล่อยทิ้งไว้ให้แห้งซึ่งจะได้โครงสร้าง ZNRs ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลต่อไป

$$Zn(NO_3)_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^- \quad (1)$$

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \longrightarrow CHO + 4NH_3 \quad (2)$$

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (3)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Zn(OH)_2 \quad (4)$$

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O \quad (5)$$

2.3 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของ ZNRs นั้น จะพิจารณาถึงลักษณะสัณฐานทั้งด้านบนและด้านข้างของ ZNRs โดยนำตัวอย่างในทุกเงื่อนไขมาตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM, field emission scanning electron microscope บริษัท Hitachi รุ่น S4700) เพื่อวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA กับความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของ ZNRs เพื่อนำไปคำนวณหาค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางต่อไป ส่วนการทดสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้น ตัวอย่าง ZNRs ในทุกเงื่อนไขจะนำไปตรวจวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำทั้งก่อนและภายหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลตเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความเข้ม 33 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

รูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายด้านบนและด้านข้างลักษณะสัณฐานของ ZNRs ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเมื่อพิจารณาความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA ที่ต่างกันจะส่งผลต่อลักษณะสัณฐานของ ZNRs ที่ต่างกันด้วย โดยที่ความเข้มข้นของสารละลายมีค่าต่ำ 5 มิลลิโมลาร์ จะพบจำนวนของ ZNRs เกิดขึ้นน้อยและยังมีลักษณะรูปร่างที่ไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล เนื่องจากการขาดแคลนอนุภาคของซิงค์ไอออนภายในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 2a แต่เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายขึ้นเป็น 10-30 มิลลิโมลาร์ จะพบว่าพื้นผิวด้านบนของ ZNRs แสดงลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอลอย่างสมบูรณ์ และมีความยาวของแท่งเพิ่มมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย 15 มิลลิโมลาร์ จะได้ ZNRs ที่เติบโตขึ้นทางด้านข้าง มีความยาวของแท่งที่น้อยกว่าที่

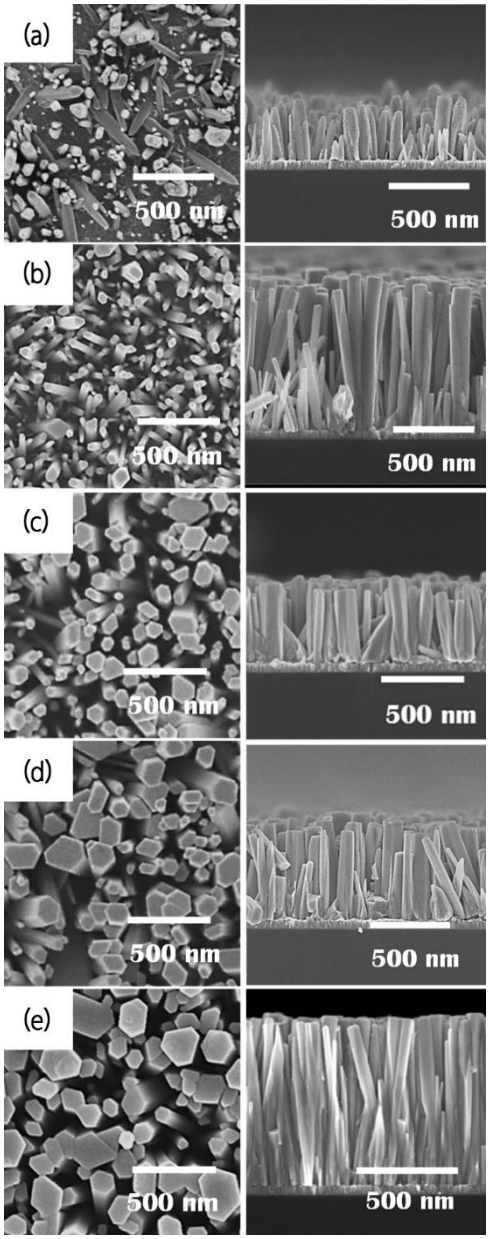

Figure 2 SEM images of ZNRs structure for precursor concentrations of (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, and (e) 30 mM.

ความเข้มข้นของสารละลายเป็น 10 มิลลิโมลาร์ ส่วนที่ความเข้มข้นของสารละลาย 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ จะได้ ZNRs มีขนาดกว้างและยาวขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2b-e

โดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ ZNRs อธิบายได้จากการเติบโตของระนาบผลึกซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 3 เนื่องจากผลึกซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติต่างกันขึ้นอยู่กับทิศทาง ดังนั้นการเติบโตของผลึกซิงค์ออกไซด์จะประกอบด้วย 2 ระนาบหลัก คือ ระนาบที่มีการจัดวางอะตอมภายในโครงสร้างผลึกไปในทิศทางที่ตั้งฉากกับวัสดุรองรับหรือระนาบซี (c-plane) และระนาบที่มีการจัดวางอะตอมภายในโครงสร้างผลึกไปในทิศทางด้านข้างหรือระนาบเอ (a-plane) ของนิวเคลียสผลึก โดยเกณฑ์ในการตัดสินการเติบโตของระนาบผลึกจะสัมพันธ์กับพลังงานพื้นผิว (surface energy) ที่ต่างกันของทั้ง 2 ระนาบ นี้ โดยพลังงานพื้นผิวของระนาบซีมีค่า 2.0 จูลต่อตารางเมตร ซึ่งมีค่าสูงกว่าพลังงานพื้นผิวของระนาบเอที่มีค่า 1.16 จูลต่อตารางเมตร [13] พลังงานพื้นผิวที่สูงนี้บ่งบอกถึงพื้นผิวของระนาบมีขั้ว (ระนาบซี) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีพื้นผิวกับสารละลายได้มากกว่าระนาบไม่มีขั้ว (ระนาบเอ) ของผลึกซิงค์ออกไซด์ โดยที่ขนาดนิวเคลียสของผลึกจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายในระบบที่มีผลต่อความเข้มข้นวิกฤต (C*) ที่เกิดนิวเคลียสของผลึกได้ ซึ่งเป็นความเข้มข้นของสารละลายที่น้อยที่สุดที่เริ่มเกิดนิวเคลียสขึ้น

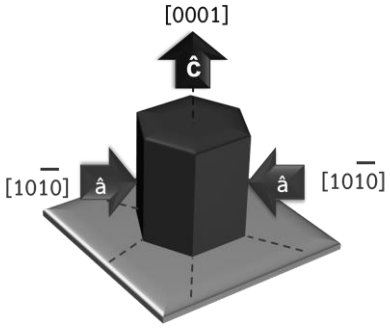

Figure 3 Schematic diagram of growth mechanism of ZNRs crystal plane.

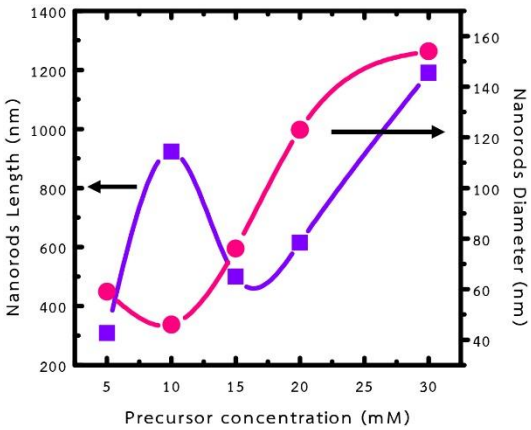

Figure 4 Relation of nanorod length and diameter of ZNRs at different precursor concentrations.

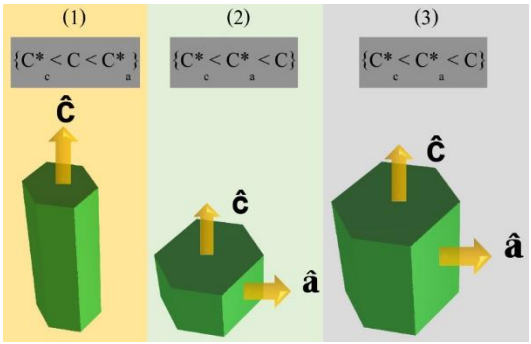

Figure 5 Schematic diagram of ZNRs growth for a and c planes at different precursor concentrations (C) compared with critical concentrations of a (C^*_a) and c (C^*_c) planes.

เมื่อวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของ ZNRs พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลาย 5, 10, 15, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง โดยมีค่า 60, 48, 72, 122 และ 150 นาโนเมตร และความยาวของ ZNRs มีค่า 300, 910, 500, 620 และ 1200 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4 เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางของ ZNRs พบว่าสามารถแบ่งเป็น 3 ช่วง ดังรูปที่ 5 ดังนี้

ช่วงที่ (1) ความเข้มข้นของสารละลาย (C) ในช่วง 5-10 มิลลิโมลาร์ ($C^*_c < C < C^*_a$) โครงสร้างของ ZNRs มีการเปลี่ยนแปลงเส้นผ่านศูนย์กลางเพียงเล็กน้อย ขณะที่ความยาวเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายต่ำกว่าจุดวิกฤตของระนาบเอ (C^*_a) ในการก่อเกิดนิวเคลียสผลึก ทำให้นิวเคลียสผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็ก ไอออนของซิงค์จึงทำปฏิกิริยาพื้นผิวที่ระนาบซีได้มาก ส่งผลต่อความยาวของ ZNRs ที่เพิ่มขึ้น

ช่วงที่ (2) ความเข้มข้นของสารละลาย (C) ในช่วง 10-15 มิลลิโมลาร์ ($C^*_c < C^*_a < C$) โครงสร้างของ ZNRs มีความยาวลดลงจากช่วงที่ (1) แต่เส้นผ่านศูนย์กลางเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของซิงค์ในสารละลายที่มากขึ้น ทำให้จุดวิกฤตในการก่อเกิดนิวเคลียสผลึกสูง นิวเคลียสผลึกจึงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่ ส่งผลให้ความยาวลดลง

ช่วงที่ (3) ความเข้มข้นของสารละลาย (C) มากกว่า 15 มิลลิโมลาร์ ($C^*_c < C^*_a < C$) โครงสร้างของ ZNRs จะมีความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากไอออนของซิงค์ในสารละลายที่มากนี้จะส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสผลึกขนาดใหญ่ ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่และในขณะเดียวกันจะมีการเติบโตทางระนาบซีที่สูง ทำให้ความยาวของ ZNRs เพิ่มมากขึ้นด้วย

เมื่อวิเคราะห์ความหนาแน่นของจำนวน ZNRs ที่เกิดขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA ที่ต่างกัน 5, 10, 15, 20 และ 30 มิลลิโมลาร์ พบว่าความหนาแน่นของ ZNRs จะสัมพันธ์กับขนาด

เส้นผ่านศูนย์กลาง ดังรูปที่ 6 โดยผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าลดลง 4×10^{8}, 11×10^{8}, 7×10^{8}, 5×10^{8} และ 4.2×10^{8} ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับของความเข้มข้นของสารละลายที่เพิ่มขึ้น

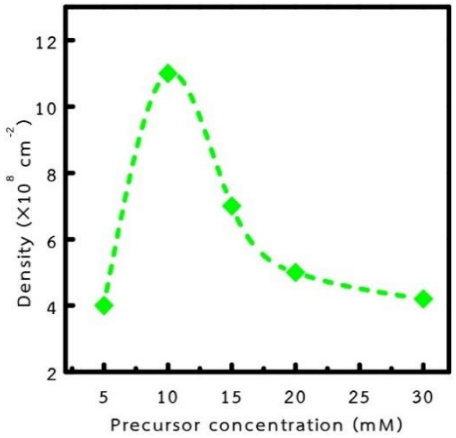

Figure 6 Relation between density of ZNRs and precursor concentration.

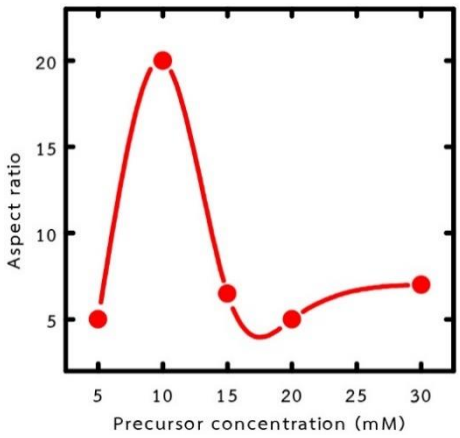

Figure 7 Relation between aspect ratio of ZNRs and precursor concentration.

ปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA ที่ต่างกันทำให้ทราบว่าจำนวนของซิงค์ไอออนในระบบจะส่งผลต่อลักษณะทางโครงสร้างของ ZNRs ทั้งความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่น ดังนั้นเมื่อพิจารณาค่าจากอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางพบว่าที่ค่าความเข้มข้นของสารละลาย 10 มิลลิโมลาร์ จะให้ค่าสูงสุด มีค่า 20 ดังรูปที่ 7 ซึ่งบ่งบอกว่า ZNRs มีอัตราการเติบโตในแนวระนาบซีที่สูงและส่งผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวของ ZNRs ให้มีค่าสูงด้วยเช่นกัน

การตรวจสอบสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของโครงสร้าง ZNRs นั้น นำตัวอย่างทั้งหมดมาวัดมุมสัมผัสหยดน้ำทั้งก่อนและภายหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของ ZnO ทำให้เกิดการสร้างอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ดังสมการที่ (6)

$$ZnO + h\upsilon \longrightarrow e^- + h^+ \qquad (6)$$

บนพื้นผิวของ ZNRs สามารถดักจับอิเล็กตรอน (surface trapped e^-) ที่เกิดขึ้นด้วยซิงค์ไอออน ดังสมการที่ (7)

$$Zn^{2+} + e^- \longrightarrow Zn^+_s \qquad (7)$$

ส่วนพื้นผิวของ ZNRs สามารถดักจับโฮล (surface trapped hole) ที่เกิดขึ้นด้วยออกซิเจนไอออน ดังสมการที่ (8)

$$O^{2-} + h^+ \longrightarrow O^- \qquad (8)$$

โดยที่ออกซิเจนสามารถขาดหายไป (oxygen vacancy, V_O) บนพื้นผิวของ ZNRs ได้เมื่อ O^- ทำปฏิกิริยากับโฮลเพิ่มขึ้น ดังสมการที่ (9)

$$O^- + h^+ \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O \qquad (9)$$

นอกจากนั้น ถ้าพิจารณาถึงพื้นผิว ZNRs ที่สร้าง Zn^+_s ดังสมการที่ (7) สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจนได้ผลผลิตเป็นซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอล (superoxide ion radical, $O_2^{\cdot-}$) ดังสมการที่ (10)

$$Zn^+_s + O_2 \longrightarrow Zn^{2+}_s + O_2^{\cdot-} \qquad (10)$$

เมื่อหยดน้ำลงบนพื้นผิว ZNRs โมเลกุลของน้ำจะถูกดูด

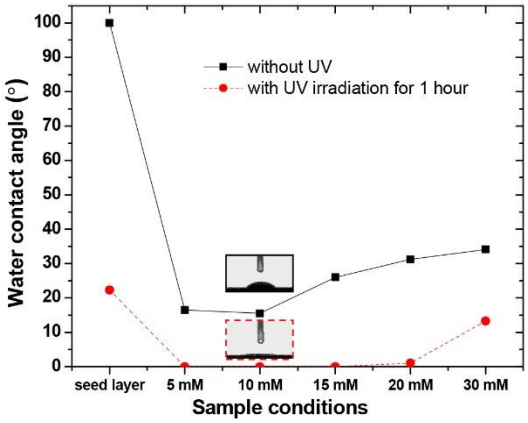

Figure 8 Relation between water contact angle on seed layer and ZNRs at different precursor concentrations with and without UV irradiation.

ซับตรงตำแหน่ง V_O นอกจากนั้นซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอลสามารถเข้าทำปฏิกิริยาทำให้เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) ของน้ำที่หยด ส่งผลให้หยดน้ำบนพื้นผิวทำมุมสัมผัสที่ต่ำลง แสดงถึงพื้นผิวเปียกน้ำสูง นั่นคือ แสดงสมบัติความชอบน้ำเมื่อมีการฉายแสงอัลตราไวโอเลต ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 8 โดยพบว่าก่อนการฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่เงื่อนไขการเตรียม ZNRs ด้วยความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2$: HMTA เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้มีแนวโน้มของมุมสัมผัสของหยดน้ำเพิ่มขึ้น อาจเกิดจากพื้นผิวที่มีความขรุขระที่ต่างกัน และถ้าพิจารณาที่ชั้นแรกเริ่ม ZnO เพียงอย่างเดียวจะมีมุมสัมผัสหยดน้ำที่สูง อย่างไรก็ตาม ภายหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเลตพบว่ามุมสัมผัสหยดน้ำจะมีค่าลดลงอย่างมาก แสดงให้เห็นถึงการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guo และคณะ [14] โดยเฉพาะเงื่อนไขการเตรียมที่ความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2$: HMTA เท่ากับ 5-15 มิลลิโมลาร์ มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเข้าใกล้ศูนย์องศา เมื่อพิจารณาถึงผลการวิเคราะห์ที่ผ่านมาจึงสรุปได้ว่า ZNRs ที่เตรียมได้ด้วยความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2$: HMTA เท่ากับ 10 มิลลิโมลาร์ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดด้วยค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุด นั่นคือ มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง ส่งผลให้มีการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงดีที่สุด

4. สรุปผลการทดลอง

โครงสร้าง ZNRs เตรียมโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่ความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA ค่าต่าง ๆ ในช่วง 5-30 มิลลิโมลาร์ บนชั้นแรกเริ่ม ZnO หนา 80 นาโนเมตร เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงลงบนแผ่นซิลิกอนขนาด 2 x 2 ตารางเซนติเมตร โดยความเข้มข้นของสารละลาย $Zn(NO_3)_2$: HMTA จะส่งผลกระทบโดยตรงต่อลักษณะของ ZNRs เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มสูงขึ้นจาก 5 เป็น 10 มิลลิโมลาร์ โครงสร้าง ZNRs จะมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเฮกซะโกนอลที่สมบูรณ์ขึ้นและมีการเติบโตทางระนาบซีอย่างชัดเจน ที่ความเข้มข้นสารละลายในช่วง 15-30 มิลลิโมลาร์ ส่งผลต่อโครงสร้าง ZNRs มีการเติบโตทั้งทางระนาบเอและซีโดยมีความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายมีค่าสูงเกินกว่าความเข้มข้นวิกฤตสำหรับการก่อให้เกิดนิวเคลียสผลึกที่เติบโตไปตามระนาบเอและซี โดยพบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลาย 10 มิลลิโมลาร์ โครงสร้างของ ZNRs จะมีค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุด นั่นคือ มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงสุด และสามารถแสดงสมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงได้ดีที่สุด โดยมีมุมสัมผัสของหยดน้ำต่ำสุด ซึ่งแสดงถึงสมบัติของพื้นผิวชอบน้ำอย่างยิ่งยวด

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559-2560 ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่

ห้องปฏิบัติการฟิล์มบางทางแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องเคลือบฟิล์มบางและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในการวิจัยครั้งนี้

6. References

[1] Wang, H., Ma, Nui, H., Mao, X., Wan, L., Xu, J. and Miao, S. , 2013, Hydrothermal growth of aligned ZnO nanorods along the seeds prepared by magnetron sputtering and its applications in quantum dots sensitized photovoltaic cells, J. Nanomater. Mol. Nanotechnol. 2: 678-689.

[2] Katayama, J., Ito, K., Matsuoka, M. and Tamaki, J., 2004, Performance of Cu_2O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition, J. Appl. Electrochem. 34: 687-692.

[3] Ahn, M.W., Park, K.S., Heo, J.H., Park, J.G., Kim, D.W., Choi, K.J., Lee, J.H. and Hong, S.H., 2008, Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor, Appl. Phys. Lett. 93: 263103.

[4] Tian, C., Zhang, Q., Wu, A., Jiang, M., Liang, Z., Jiang, B. and Fu, H., 2012, Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent perfor mance for dye photodegradation, Chem. Commun. 48: 2858-2860.

[5] Yang, K.Y., Yoon, K.M., Choi, K.W. and Lee, H., 2009, The direct nano-patterning of ZnO using nanoimprint lithography with ZnO-sol and thermal annealing, Micro electron. Eng. 86: 2228-2231.

[6] Wahab, H.A., Salama, A.A., El-Saeid, A.A., Nur, O., Willander, M. and Battisha, I.K., 2013, Optical, structural and morpholo gical studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique, Results Phys. 3: 46-51.

[7] Kim, M.S., Yim, K.G., Choi, H.Y., Cho, M.Y., Kim, G.S., Jeon, S.M., Lee, D.Y., Kim, J.S., Kim, J.S., Son, J.S., Lee, J.L. and Leem, J.Y., 2011, Thermal annealing effects of MBE-seed-layers on properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method, J. Cryst. Growth 326: 195-199.

[8] Polsongkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G. and Schulte, A., 2008, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, Phys. B Condens. Matter. 403: 3713-3717.

[9] He, Y., Yanagida, T., Nagashima, K., Zhuge, F., Meng, G., Xu, B., Klamchuen, A., Rahong, S., Kanai, M., Li, X., Suzuki, M., Kai, S. and Kawai, T., 2013, Crystal-plane dependence of critical concentration for nucleation on hydrothermal ZnO nanowires, J. Phys. Chem. 117: 1197-1203.

[10] Ashraf, M., Champagne, P., Campagne, C., Perwuelz, A., Dumont, F. and Leriche, A., 2016, Study the multi self cleaning characteristics of ZnO nanorods functionalized polyester fabric, J. Ind.

Text. 45: 1440-1456.

[11] Sun, L., Zhao, D., Song, Z., Shan, C., Zhang, Z., Li, B. and Shen, D., 2011, Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity, J. Colloid Interface Sci. 363: 175-181.

[12] Kalasung, S., Kopwitthaya, A., Horprathum, M., Kaewkhao, J., Tuscharoen, S., Eiamchai, P., Witit-anun, N. and Aiempanakit, K., 2016, Functionalization of Au nano particles on ZnO nanorods through low-temperature synthesis, Key Eng. Mat. 675-676: 45-48.

[13] Shaziman, S., Ismail@rosdi, A.S., Mamat, M.H. and Zoolfakar, A.S., 2015, Influence of growth time and temperature on the morphology of ZnO nanorods via hydrothermal, Mater. Sci. Eng. 99: 12-16.

[14] Guo, M., Diao, P. and Cai, S., 2007, Highly hydrophilic and superhydrophobic ZnO nanorod array films, Thin Solid Films 515: 7162-7166.